43ème Colloque

du

Groupe Français de Rhéologie

Palaiseau

20 au 22 octobre 2008

« Rhéologie et Thermodynamique »

les matériaux dans tous leurs états

EXPOSANTS

- METRAVIB (http://www.01db-metravib.com/)
- THERMOFISCHER (http://www.thermofisher.com/global/en/home.asp)
- DEFI SYSTEMES (http://www.defisystemes.fr/)
- MALVERN (http://www.malverninstruments.com/)
- SODEXIM (http://www.sodexim.com/)
- ANTON-PAAR (http://www.anton-paar.com/)
- TA INSTRUMENTS (http://www.tainstruments.com/)

43ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Lundi 20 octobre 2008

08h30 – Accueil des participants
09h30 – 10h00 – Discours
10h00 – 10h45 – Conférence invitée **Nicole HEYMANS**
« Enchevêtrements, structure moléculaire et modélisation »

10h45 – 11h00 – Pause café

11h00 – 12h20 – Produits polymères

- **Stéphane ANDRE**
  « *Rhéologie solide* : *Modèle thermodynamique de loi de comportement appliqué à des mesures thermomécanique couplées* »
- **Ahmed ALLAL**
  « *Comportement thermomécanique PMMA : relation entre T_a et T_g* »
- **René FULCHIRON**
  « *Nano-structuration sous contraintes de polyuréthanes segmentés thermoplastiques* »
- **Laurence NOIREZ**
  « *Nouvelles frontières liquide-solide dans les fondus de polymères* »

12h20 – 12h30 – présentation succincte de posters

12h30 – 14h00 – déjeuner

14h00 – 14h45 – Conférence invitée **Guy DELLA VALLE**
« *Elaboration et comportement de matériaux à base d'amidon et autres produits céréaliers* **»**
14h45 – 15h45 – Produits alimentaires

- **Pierre AYMARD**
  « titre »
- **Clément de LOUBENS**
  « *Rhéologie et étalement du bol alimentaire dans la cavité buccale* »
- **Sandrine DOMENEK**
  « *Structuration de l'interface air/eau par la gélatine : effet de la composition du solvant* »

15h45 – 16h00 – Pause café

16h00 – 16h45 – Conférence invitée **Stéphane ROUX**
« *De la corrélation d'images numériques à l'identification en mécanique des solides* **»**
16h45 – 17h30 – séance poster
17h30 – 18h30 – assemblée générale du GFR
18h30 – 20h00 – cocktail buffet « salon d'honneur de l'école Polytechnique »

43ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Mardi 21 octobre 2008

09h00 – 09h45 – Conférence invitée **Michel GUERINET**
« A propos des bétons »

09h45 – 10h45 – Produits cimentaires

- **Christophe LANOS –**
  « *Etalement de pâtes de sulfates de calcium adjuvantes* »
- **Faber FABBRIS**
  « *Mesures en état quasi stationnaire sur pâtes de ciment : liaison entre modèles thixotropiques, relaxations en vitesse contrôlée, fluages en contrainte contrôlée* »
- **Sandrine GARRAULT**
  « *Apports de la rhéométrie dynamique et du couplage rhéométrie-microcalorimétrie pour l'étude de la cohésion des pâtes de ciment* »

10h45 – 11h00 – Pause café

11h00 – 12h20 –

- **Christophe BARAVIAN**
  « *Transitions de phase et propriétés mécaniques des argiles* »
- **Adel BENCHABANE**
  « *Rhéologie du système « eau-argile-CMC » Aapplication à une bentonite algérienne de forage* »
- **Pierre CARREAU**
  « *Influence du pré-cisaillement et de la température sur les propriétés rhéologiques et la structure de suspensions modèles d'argile en milieu organique* »
- **Denis ROUX**
  « *Vieillissement et transition solide/liquide dans une phase lyotrope de bicouches interconnectées* »

12h20 – 12h30 – présentation succincte de posters

12h30 – 14h00 – déjeuner

14h00 – 15h00 – séance poster
15h00 – 17h30– Visite au Synchrotron Soleil
17h30 – 22h30 – Soirée banquet « La Benerie »

43ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie

Mercredi 22 octobre 2008

09h00 – 09h45 – Conférence invitée (Lauréat du prix Maurice COUETTE)

09h45 – 10h45 –

- **Alain PONTON**
  « *Thermo –rhéologie et microcalorimétrie de solutions de copolymères tri blocs de morphologie différente* »
- **Philippe MARCHAL**
  « *Rhéologie des milieux granulaires appliquée à l'étude de l'imprégnation de particules poreuses par un polymère* »
- **Ghalia BOUKELLAL**
  « *Détermination des paramètres non linéaires constitutifs de lois de comportement viscoélastique par mesures de champ dans des écoulements complexes* »

10h45 – 11h00 – Pause café

11h00 – 12h20 –

- **Jana DLOUHA**
  « *Modélisation du vieillessement physique dans le bois vert* »
- **Fabien MAHAUT**
  « *Suspensions Of Noncolloidal Particles In Yield Stress Fluids : Experimental And Micromechanical Approaches* »
- **BENYAHIA Lazhar**
  « *Mémoire de déformation d'une goutte dans une émulsion de Pickering* »
- **Pierre BEREST**
  « *Fluage du sel gemme sous très faible charge* »

12h30 – 14h00 – déjeuner

14h00 – 14h45 – Conférence invitée **Laurent ARBARET**
« *Rhéologie et structures des suspensions magmatiques déformées en torsion* »

14h45 – 16h05– matériaux géologiques

- **B GUESLIN**
  « *Panaches thermiques dans des fluides à seuil* »
- **Olivier CASTELNAU**
  « *Modélisation micromécanique de la rhéologie du manteau supérieur terrestre, et implications géodynamiques* »
- **Paul RATTERON**
  « *Déformation expérimentale de monocristaux d'olivine en conditions extrêmes de pression et température* »
- **Alexandre DIMANOV**
  « *Rhéologie à haute température de silicates biphasés hétérogènes représentatifs de la croûte terrestre profonde* »

– Clôture

N. Heymans 17
Enchevêtrements, structure moléculaire et modélisation

N. Renault, S. André, C. Cunat 21
Rhéologie Solide : Modèle thermodynamique de loi de comportement appliqué à des mesures thermomécaniques couplées

A. Allal, F. Leonardi, G. Marin 25
Comportement thermomécanique des PMMA : relation entre T_a et T_g

E. Mourier, R. Fulchiron et F. Méchin 29
Nano-structuration sous contraintes de polyuréthanes segmentés thermoplastiques

NOIREZ Laurence 33
Nouvelles frontières liquide-solide dans les fondus de polymères

A. Ponton, L.C. Pham Trong, M. Djabourov 37
Thermo-rhéologie et microcalormétrie de solutions de copolymères tri-blocs de morphologie différente

C. Peiti, B. Vergnes et J.M. Haudin 41

Cristallisation du polyéthylène basse densité : mesures rhéologiques et calorimétriques

J-P. Vassal, O. Guiraud, L. Orgéas, P.J.J. Dumont, D.Favier 45
Rhéologie de suspensions modèles transparentes et très concentrées de fibres : analyse par un rhéomètre transparent de compression en déformation plane

P.J.J. Dumont, S. Le Corre, L. Orgéas, D. Favier 49
Modélisation de l'écoulement et des évolutions de microstructures des suspensions très concentrées de fibres

H. Boudhani, R. Fulchiron et Ph. Cassagnau 53
Modélisation du comportement rhéologique de suspensions évolutives

H. Mahjoud, G. Ducouret, T. Narita et F. Lequeux 57
Structure et dynamique de suspensions colloïdales en cours de floculation

T. Reiss, S. Laribi, J.-F. Tassin et J.-M. Fleureau 59
Synthèse, caractèrisation et propriétés électro-rhéologiques du fluide kaolinite / CMS / huile de silicone

Khalid Lamnawar 63
Rhéologie aux interfaces et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion

C. Loux, B. Triki, R. Muller, M. Bouquey, G. Bouchet 67
Modélisation d'un nouveau type de mélangeur

Ian R. Jenkison 71
Biorhéologie de l'hydrosphère

C. Raufaste, I. Cheddadi, P. Marmottant, P. Saramito et F. Graner 73
Rhéologie et imagerie des écoulements 2D de mousse : de la bulle au milieu continu

N. Huang 77
Cinétique de formation d'une interface eau / huile

G. Della Valle, L. Chaunier, H. Chiron, S. Guessasma, D. Lourdin 79

Elaboration et comportement de matériaux à base d'amidon et autres produits céréaliers

S. Mossaz, P. Jay, A. Magnin, M. Panouillé, C. De Loubens, A. Juteau, A. Saint-Eve, I. Déléris, I. Souchon 83
Rhéologie et étalement du bol alimentaire dans la cavité buccale

S. Domenek, D. Dessert, N. Brambati, S. Guedj et C. Michon 87
Structuration de l'interface air/eau par la gélatine : effet de la composition du solvant

G. Agoda, S. Durand, C. Garnier et J.-L. Doublier 91
Propriétés rhéologiques des suspensions de cellulose et comportement en présence de pectines

Le. Benatallah, C. Michon, A. Agli et M. N. Zidoune, B. Launay 95
Caractérisation de pâtes à pain sans gluten par l'étude de elur propriétés rhéologiques et structurales

C. de Loubens, O. Monnoye, I. Souchon, M. Panouillé, A. Magnin 99
Libération des stimuli sensoriels en 'bouche" approche rhéologique et biomécanique du pharynx

J.-N. Périé, F. HILD, S. Roux 103
De la corrélation d'images numériques à l'identification en mécanique des solides

M. Barraco, S. Laforgue, M.D. Vlad, R. Torres, J. López, E. Fernández 107
Application de la dynamique des fluides computationnelle à l'étude des ciments oseux de phosphate de calcium utilisés en cyphoplastie

M. Guerinet 111
A propos des bétons

C.Baux, C. Lanos, P. Estellé 115
Etalement de pâtes de sulfates de calcium adjuvantées

F. Fabbris 119
Mesures en état quasi stationnaire sur pâtes de ciment : liaison entre modèles thixotropiques, relaxations en vitesse contrôlée, fluages en contrainte contrôlée

S. Garrault, M. Zajak, H. Minard et A. Nonat 123
Apports de la rhéométrie dynamique et du couplage rhéométrie-microcalorimétrie pour l'étude de la cohésion des pâtes de ciment

A. Benmounah, M. Samar, R. Kheribet, M. Debiane, M. Saidi 127
Influence de la nature des superplastifiants sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires : application à la formulation des bétons autoplaçants

F. Zibouche, H. Kerdjoudj 131
Comportement rhéologique d'un coulis de géopolymères

P. Estellé, C. Lanos, T.P. Duc 139
Caractérisation de l'écoulement du béton frais

S. Bouharoun, Y. Vanhove, C. Djelal, L. Dubois 143
Etude du frottement béton/paroi : Influence du volume de pâte

P. Estellé, C. Lanos 147
Courbes d'écoulement dans les systèmes de mélange : vers une approche simplifiée

S. Amziane, A. Perrot, et T. Lecompte 151
Une nouvelle méthode de mesures pour la sédimentation et la structuration des pâtes

B. Safi et A. Benmounah 155
Effet des additions minérales et de superplastifiant sur les propriétés rhéologiques des pâtes du béton autoplaçant BAP

X. Clain, C. Chevalier, J. Canou, J.-C. Dupla, P. Coussot 161
Injection de fluides non-newtoniens en milieu poreux

S. Mokéddem, Ch. Lanos, B. Cazacliu, B. Guieysse 165
Propriétés d'écoulement des coulis de ciment, influence du mode de mélange, de l'adjuvantation et du rapport eau/ciment

M. S. Mansour, M.T. Abadlia, K. Bekkour 169

Comportement en fluage et recouvrance des pâtes cimentaires contenant le métakaolin

L. Martinie, P. Rossi et N. Roussel 173
Rhéologie des matériaux cimentaires renforcés en fibres : classification et prédiction

W. de Carvalho 177
Caractérisation rhéologique de pâtes à base de liant hydraulique à haute viscosité et à contrainte seuil élevée, à l'aide de la technique de l'écoulement en compression en mode lubrifié

N. Challamel, C. Lanos et C. Casandjian 181
Une approche de transition solide-fluide utilisant la mécanique de l'endommagement

S. Amziane, B. Boulekbache, M. Chemrouk 183
Influence de la rhéologie des bétons renforcés de fibres métalliques sur leurs propriétés mécaniques

S. Kaci, F. Amiar, S. Drizi et R. Bouras, J.C. Roth 187
Modélisation du fluage propre du béton de fibres

V. Picandet et C. Ferraris 193
Etude de la mesure de la contrainte seuil à l'aide d'une plaque mobile : application aux pâtes de ciment

G. Ovarlez, X. Château et N. Roussel 197
Influence of the Shear Stress Applied during Flow Stoppage and Rest on the Mechanical Properties of Thixotropic Suspensions

C. Baravian, L. Michot, I. Bihannic, P. Levitz, P. Davidson, M. Impéror, C. Moyne, J. Duval 201
Transitions de phase et propriétés mécaniques des argiles

A. Benchabane, K. Benouynes 205

Rhéologie du système "eau-argile-CMC" Application à une bentonite algérienne de forage

C. Mobuchon, P. J. Carreau et M.-C. Heuzey 209
Influence du pré-cisaillement et de la température sur les propriétés rhéologiques et la structure de suspensions modèles d'argile en milieu organique

Y Auffret, D.C.D. Roux, N. EL Kissi, F. Caton 213
Vieillissement et transition solide/liquide dans une phase lyotrope de bicouches interconnectée

K. W. Ebagninin, A. Benchabane, K. Bekkour 215
Relations structure microscopique-comportement rhéologique de suspensions bentonitiques en présence de poly éthylène oxyde (PEO)

K. Ben Azouz, D. Dupuis, K. Bekkour 219
Propriétés viscoélastiques de dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de polymère

L. F. Madariaga, Ph. Marchal, C. Castel, E. Fabre, L. Choplin 223
Rhéologie des milieux granulaires appliquée à l'étude de l'imprégnation de particules poreuses par un polymère

G. Oukaci-Boukellal, A. Durin, J.F. Agassant, R. Valette 227
Détermination des paramètre non linéaires constitutifs de lois de comportements viscoélastiques par mesures de champ dans des écoulements complexes

J. Dlouha, B. Clair et J. Gril 231
Modélisation du vieillessement physique dans le bois vert

F. Mahaut, S. Mokéddem, F. Bertrand, Ph. Coussot, N. Roussel, X. Château et G. Ovarlez 235
Suspensions Of Noncolloidal Particles In Yield Stress Fluids : Experimental And Micromechanical Approaches

L. Bécu et L. Benyahia 239
mémoire de déformation d'une goutte dans une émulsion de Pickering

P. Berest, P.A. Blum, J.P. Charpentier, H. Gharbi, F. Valès 243
Fluage du sel gemme sous très faible charge

ARBARET Laurent 247
Rhéologie et structures des suspensions magmatiques déformées en torsion

B. Gueslin et A. Davaille 251
Panaches thermiques dans de fluides à seuil

O. Castelnau, P. Raterron, P. Cordier 255
Modélisation micromécanique de la rhéologie du manteau supérieur terrestre, et implications géodynamiques

P. Ratteron 257
Déformation expérimentale de monocristaux d’olivine en conditions extrêmes de pression et température

A Dimanov - J. Raphanel et G. Dresen, E. Rybacki 259
Rhéologie à haute température et pression de silicates biphasés hétérogènes représentatifs de la croûte terrestre profonde

J. Chauchat, M. Ouriemi, P. Aussillous, M. Médale et E. Guazzelli 263
Modélisation diphasique du transport par charriage en écoulements cisaillés laminaires

C. Cruz, A. Ma, F. Chinesta, M. Mackley et G. Régnier 267
Comportement rhéologique des suspensions de nanotubes de carbone mono feuillets fonctionalises

A. Dimanov, J. Huang et G. Dresen 271
Rhéologie à haute température d'une vitrocéramique silicatée

H. Chemani 277
Valorisation des déchets de masses argileuses crues pour obtenir des suspensions stables, destinées à la fabrication de plinthes céramiques

D. Picard, L. Arbaret, M. Pichavant, R. Champallier et P. Launeau 285
Structures et rhéologie de suspensions magmatiques déformées et torsion à haute pression - haute température

Fatma-Zohra Ouerdane 287
Etude expérimentale de l'écoulement d'un fluide viscoélastique dans un changement brusque de section

L. Thais, G. Mompean, A. E. Tejada-Martinez, T.B. Gatski 289
Simulations numériques de la réduction de traînée turbulente

Enchevêtrements, structure moléculaire et modélisation

N. Heymans

Université Libre de Bruxelles

Résumé : Le concept d'enchevêtrements est d'abord apparu en relation avec la rhéologie du fondu. L'importance primordiale des enchevêtrements pour la ténacité des polymères vitreux est connue depuis trente ans. Nous aborderons ici l'influence de la structure de l'unité de répétition sur la densité d'enchevêtrement, et la modélisation du comportement rhéologique au moyen de relations constitutives d'ordre non entier.

Mots-clé : Viscoélasticité, enchevêtrements, structure, dérivées fractionnaires

1. Introduction

Le concept d'enchevêtrement dans les polymères linéaires est apparu en 1932 lorsque Busse a attribué la décroissance au cours du temps de la capacité de récupération d'un caoutchouc non vulcanisé sous contrainte à la présence d'interactions fortes localisées, analogues aux points de vulcanisation. Ces « liaisons temporaires » permettent de rendre compte à la fois de l'élasticité du fondu, de nature caoutchoutique, et de son comportement visqueux aux temps longs. Par la suite, Ferry et al. ont modifié le modèle de Rouse afin de tenir compte de l'augmentation des temps de relaxation les plus longs, lorsque les chaînes polymères sont suffisamment longues pour entraîner les chaînes voisines dans leurs déplacements.

Si l'analogie entre les interactions dues aux enchevêtrements et les points de vulcanisation des caoutchoucs est utile pour comprendre la phénoménologie du comportement des fondus, une différence essentielle apparaît : la masse molaire entre enchevêtrements dépend fortement de la propriété mesurée. En désignant M_e celle obtenue à partir du module au plateau, M_c celle obtenue par mesures de viscosité et M'_c celle obtenue à partir de la complaisance limite, on a en moyenne

$$M_c \cong 2M_e, \quad M'_c \cong 5M_c$$

(Voir Graessley [1] pour l'historique des premiers travaux).

L'importance des enchevêtrements dans la détermination de la tenue mécanique n'a été reconnu qu'une trentaine d'années plus tard, lorsque Golden et al. [2] et Haward et Thackray [3] ont observé la corrélation existant entre la masse molaire entre enchevêtrements M_e, et la masse molaire critique à la transition ductile-fragile, M_f.

L'importance primordiale de la densité d'enchevêtrement dans la résistance au craquelage est connue depuis une trentaine d'années ; toutefois cette densité a été longtemps traitée comme une simple donnée expérimentale. Il y a une vingtaine d'années divers travaux ont montré l'influence prépondérante de la conformation moléculaire sur la densité d'enchevêtrement. (Voir [4] pour un compte rendu détaillé). Les données expérimentales de Fetters et al. [5] obtenues sur un grand nombre de polymères ont permis de faire le tri parmi les différents modèles et de résoudre certains paradoxes et contradictions apparentes.

Les caractéristiques rhéologiques des polymères sont fréquemment obtenues à partir de courbes maîtresses, et interprétées en termes de distribution de temps de relaxation. Cela suppose que le matériau soit thermorhéologiquement simple, ce qui est rarement le cas. Le traitement des données à l'aide de relations constitutives d'ordre non entier permet d'éviter le recours à une distribution de temps de relaxation, de même qu'à une superposition fréquence-température, et de décrire valablement les données expérimentales à l'aide d'un nombre réduit de paramètres ajustables.

Dans cette présentation, nous comparerons différents modèles d'enchevêtrement, et montrerons comment il convient d'en tenir compte dans la description d'ordre non entier.

2. Enchevêtrements et conformation

Si la densité d'enchevêtrement a longtemps été considérée comme une simple propriété expérimentale propre à chaque polymère, Graessley [1] émet déjà l'hypothèse que la masse molaire entre enchevêtrements pourrait dépendre des propriétés conformationnelles du polymère. Graessley et Edwards [6] ont montré que le module du fondu

dépend de deux longueurs caractéristiques : le segment de Kuhn et la longueur de contour par unité de volume. Les développements ci-dessous seront exprimés plutôt en termes de deux paramètres adimensionnels, le rapport d'aspect de l'unité de répétition a_0 et le rapport caractéristique C_∞. (Voir [4] pour les détails et références.)

2.1 Contacts binaires par chaîne

Selon le modèle d'Edwards et de Gennes, il y a enchevêtrement dès que les chaînes sont suffisamment longues pour que le nombre de contacts binaires entre segments de Kuhn d'une chaîne témoin et des chaînes voisines dépasse une valeur critique. Le nombre de segments de Kuhn par unité de volume est

$$c_K = \rho N_A / M_0 C_\infty \qquad (1)$$

La probabilité de présence d'un deuxième segment de Kuhn est $c_K \ell_K^3$. Les nombres de contacts binaires et de longueurs d'enchevêtrement par unité de volume sont respectivement

$$n_b \propto c_K^2 \ell_K^3 \quad \text{et} \quad n_c = \rho N_A / M_c \qquad (2)$$

Le nombre de contacts binaires par longueur d'enchevêtrement est donc

$$\mu_{bc} = \frac{n_b}{n_c} \propto \frac{\rho N_A}{M_0} \frac{\ell_K^3}{C_\infty^2} \frac{M_c}{M_0} = \frac{\ell_0^2}{S_0} C_\infty \frac{M_c}{M_0} \qquad (3)$$

où M_c est la masse molaire critique d'enchevêtrement, ℓ_0, S_0 et M_0 sont respectivement la longueur, la section et la masse molaire de l'unité de répétition. Si ce nombre de contacts est universel, le membre de droite doit être indépendant de la nature du polymère.

2.2 Chaînes partageant le même volume

Plusieurs auteurs ont proposé simultanément qu'un chaînon est enchevêtré s'il partage le même volume avec un nombre suffisant de voisins. Le volume occupé par un chaînon de masse molaire M_c est $V_O = M_c/\rho$ tandis que le volume balayé par la pelote statistique défini sur ce chaînon est $V_b = (C_\infty M_c / M_0)^{3/2} \ell_0^3$.

Le nombre de chaînons partageant le même volume de pelote est donc

$$N_c = \frac{\rho \ell_0^3}{M_0^{3/2}} \left(C_\infty^3 M_c\right)^{1/2} = \frac{C_\infty^{3/2} \ell_0^2}{M_0^{1/2} S_0} \qquad (4)$$

Fetters a exprimé ce rapport critique en termes d'une « longueur d'empilement » (packing length) p

$$p = M \Big/ \left(\rho N_A \langle R^2 \rangle\right) = S_0 / (C_\infty \ell_0) \qquad (5)$$

et la masse critique réduite s'exprime

$$\mu_p = N_c^2 = M_c / \rho N_A p^3 \qquad (6)$$

2.3 Contacts binaires par volume balayé

Colby, Rubinstein et Viovy ont combiné les idées des deux modèles ci-dessus : un chaînon sera enchevêtré si le nombre de contacts binaires entre segments de Kuhn au sein du volume balayé par sa pelote atteint un nombre critique. Par un raisonnement analogue à celui de la section 2.1, ce nombre s'exprime :

$$n_v \propto c_K^2 \ell_K^3 r_c^3 = \left(\ell_0^2 / S_0\right)^2 (M_c / M_0)^{\frac{3}{2}} C_\infty^{\frac{5}{2}} \qquad (7)$$

et la masse molaire critique réduite s'exprime:

$$\mu_C = (M_c / M_0) \left(\ell_0^2 / S_0\right)^{4/3} C_\infty^{5/3} \qquad (8)$$

2.4 Comparaison des modèles

Une première remarque s'impose : les trois modèles présentés ci-dessus conduisent à un nombre de segments par enchevêtrement (rapport M_c/M_0) qui décroît lorsque C_∞ augmente. Cela semble contre intuitif, et contredit de surcroît les résultats apparemment bien acceptés d'Aharoni et de Wu, qui ont montré une corrélation positive entre le nombre de segments virtuels par enchevêtrement et C_∞. Nous utiliserons ici les données de l'équipe de Fetters, soit M_e, M_c et les caractéristiques de l'unité de répétition relevées sur un nombre important de polymères dans des conditions identiques.

Pour éprouver les différents modèles, nous allons tester la constance du groupement adimensionnel prévu par chaque modèle ; par exemple pour le modèle de Colby et Rubinstein nous porterons μ_C en fonction de C_∞, p ou r_c / ℓ_0, r_c étant l'écart moyen entre extrémités de la longueur critique ou longueur entre enchevêtrements.

La figure 1 montre les masses molaires réduites obtenues à partir de M_e, calculées à partir des équations (3) et (6). Pour le modèle de partage de volumes, aucune tendance particulière n'est visible, tandis que le modèle d'Edwards et de Gennes montre une nette corrélation de μ_{bc} avec p. Malgré la dispersion des résultats, provenant notamment des interactions spécifiques non prises en compte dans ces modèles purement conformationnelles, il est clair que le modèle "volumes" est celui qui décrit le mieux la variation de M_e en fonction des caractéristiques de l'unité de répétition. Il en va autrement lorsqu'on examine M_c. Dans ce cas, la figure 2 montre que c'est le modèle de Colby-Rubinstein qui décrit le mieux les données.

Nous voyons donc que la relation $M_c \cong 2M_e$ n'est pas universelle, mais au contraire que le rapport

M_c/M_e varie de manière systématique avec p. Les deux masses molaires convergent pour p ≅ 10 Å. [5]

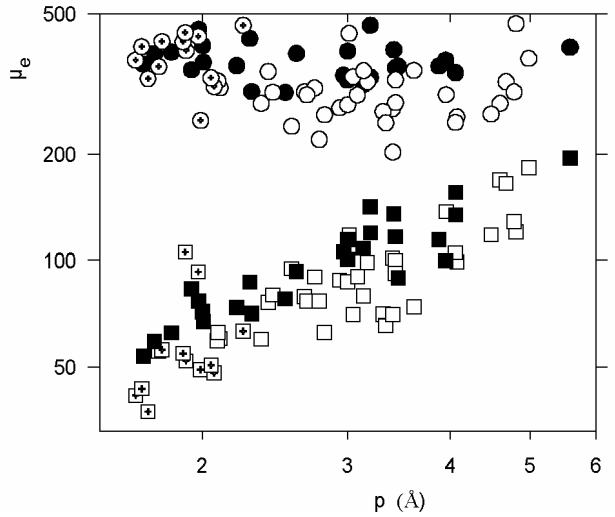


Fig 1: Masse réduite entre enchevêtrements, données de Fetters et al. Cercles: éq. (3) Carrés: éq. (6)

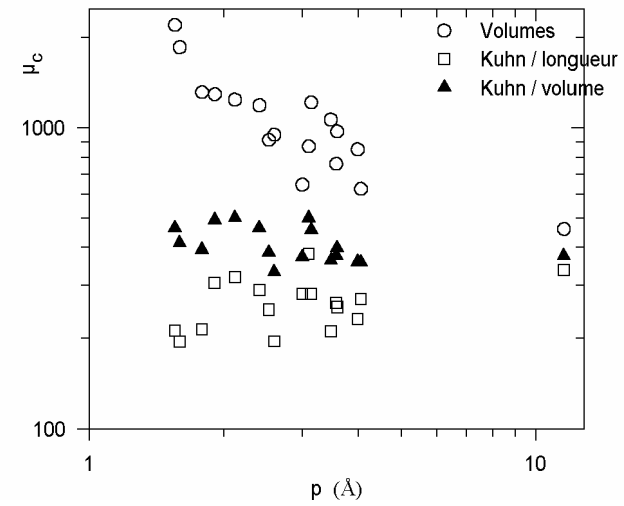


Fig 2: Masse critique réduite, données de Fetters et al. Cercles: éq. (3) Carrés: éq. (6). Triangles: éq.

2.5 Résolution d'un paradoxe

Les modèles rappelés ci-dessus prévoient tous une diminution de la masse molaire entre enchevêtrements lorsque la rigidité de la chaîne augmente – du moins tant que la chaîne reste suffisamment souple pour que la statistique conformationnelle ait un sens. Au contraire, Wu a montré expérimentalement que la masse molaire entre enchevêtrements augmente avec C_∞. D'où vient cette contradiction?

Notons d'abord que tous les modèles présentés ici font appel à deux paramètres, qui expriment tous les deux la rigidité de la chaîne: C_∞ et le rapport d'aspect de l'unité de répétition $a_0 = \ell_0 / S_0^{1/2}$. La rigidité augmente avec l'un comme l'autre. Or, en portant a_0 en fonction de C_∞, (fig. 3) on constate une corrélation négative très nette entre ces deux paramètres: plus l'unité de répétition est longue et étroite, plus C_∞ est faible. Cette corrélation n'est pas parfaite et a des limites: lorsque C_∞ devient très grand, Mc comporte moins d'un segment statistique et nous quittons le domaine d'applicabilité des modèles statistiques, et lorsque a_0 devient très grand, C_∞ ne peut pas devenir très inférieur à 2 et la corrélation disparaît. Expérimentalement, on a approximativement $C_\infty \propto a_0^{-1.18}$. En prenant comme définition de la rigidité le paramètre

$$\left\langle R^2 \right\rangle / M = C_\infty a_0 / \left(\rho S_0^{1/2} \right) \qquad (9)$$

on voit que, comme $C_\infty a_0$ varie peu d'un polymère à l'autre, la rigidité dépend essentiellement de l'encombrement latéral de l'unité de répétition; or plus celui-ci est grand, plus C_∞ augmente, autrement dit les polymères les plus souples (selon la définition 9) ont tendance à avoir des rapports caractéristiques élevés! Les polymères les plus souples selon (9) auront donc M_e et C_∞ élevés.

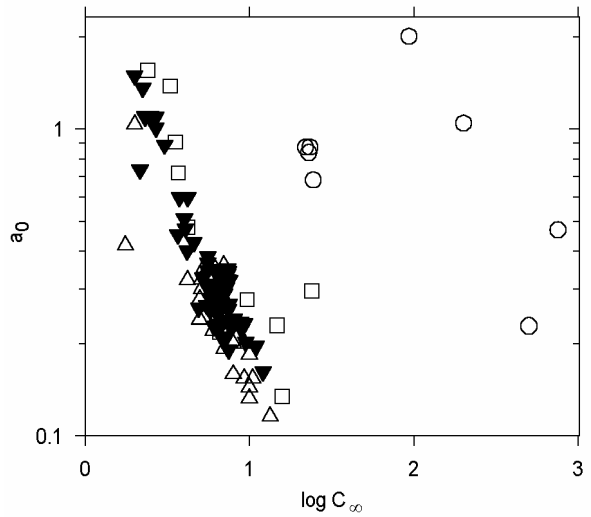


Fig 3: corrélation entre le rapport d'aspect de l'unité de répétition et le rapport caractéristique. Données d'Aharoni (symboles vides) triangles: souples; carrés: semi-rigides; cercles: rigides. Données de Fetters et al.: triangles pleins.

3. Viscoélasticité linéaire - modélisation

L'extrapolation du comportement aux temps courts et aux températures élevées vers les plus basses températures afin de prévoir le comportement à long terme des polymères en service présente un intérêt pratique évident. La méthode classique passe par l'application du principe de superposition temps-température ou fréquence-température. L'exemple le plus souvent cité dans les ouvrages de référence est celui du poly(isobutylène) dont la complexité thermorhéologique est pourtant avérée. Comment effectuer cette extrapolation dans le cas de matériaux

complexes, dont la forme de la distribution des temps de relaxation dépend de la température ?

L'introduction de dérivées d'ordre non entier dans les équations constitutives de matériaux à mémoire permet une description fort concise de leur comportement [7]. L'élément viscoélastique de base d'ordre non entier a pour module complexe $E^* = K(i\omega)^{\beta}$ et pour équation constitutive

$$\sigma = K\left(d^{\beta}\varepsilon / d\,t^{\beta}\right) \qquad (10)$$

avec pour limites un comportement Hookéen si β=0 et Newtonien si β=1. On peut montrer qu'un tel élément est équivalent à un assemblage en arborescence infinie d'éléments élastiques et visqueux identiques, présentant notamment un caractère autosimilaire. Le module de relaxation de cet élément est

$$E(t) = Kt^{-\beta} / \Gamma(2-\beta) \qquad (11)$$

qui ne fait apparaître aucun temps caractéristique: le temps de relaxation apparent, qu'on peut définir comme E/(dE/dt), est proportionnel à t.

En remplaçant l'amortisseur par un élément d'ordre β dans un modèle de Zener, l'équation constitutive devient

$$\sigma + \tau_E{}^{\beta}\frac{d^{\beta}\sigma}{(d\,t)^{\beta}} = E\left(\varepsilon + \tau_D{}^{\beta}\frac{d^{\beta}\varepsilon}{(d\,t)^{\beta}}\right) \qquad (12)$$

et le module complexe est

$$E^* = E\left(1 + (i\omega\tau_D)^{\beta}\right) / \left(1 + (i\omega\tau_E)^{\beta}\right) \qquad (13)$$

soit une expression Cole-Cole ; celle-ci permet de décrire une transition solide-solide (par exemple la transition vitreuse d'un polymère de masse molaire élevée) à l'aide de 4 paramètres seulement, sans devoir recourir à une distribution de temps de relaxation. Le modèle est généralisable au cas de transitions multiples.

Ce type de modélisation est particulièrement bien adapté à la description des polymères amorphes, vu leur conformation autosimilaire. Ce caractère est toutefois limité, d'un côté à l'échelle du segment de Kuhn, de l'autre à l'échelle soit de la chaîne entière en solution diluée ou lors de la transition terminale, soit de la longueur d'enchevêtrement dans le plateau caoutchoutique. Dans le premier cas, aux temps supérieurs au temps de relaxation de la chaîne entière la contrainte doit décroître comme 1/t et non comme $t^{-\beta}$, et dans le second, au-delà du temps de relaxation d'une longueur d'enchevêtrement la contrainte doit devenir constante. Un comportement correct est obtenu en appliquant une fonction d'amortissement inspiré par la solution de Tschoegl du modèle en échelle à N échelons, soit

$$\left[\left(1 + (i\omega\tau)^{(1-\beta)}\right)^{2N+1} - 1\right] \Big/ \left[\left(1 + (i\omega\tau)^{(1-\beta)}\right)^{2N+1} + 1\right] \qquad (14)$$

Cette fonction peut être appliquée soit au module complexe complet dans le premier cas, soit uniquement à celui de l'élément viscoélastique dans le second.

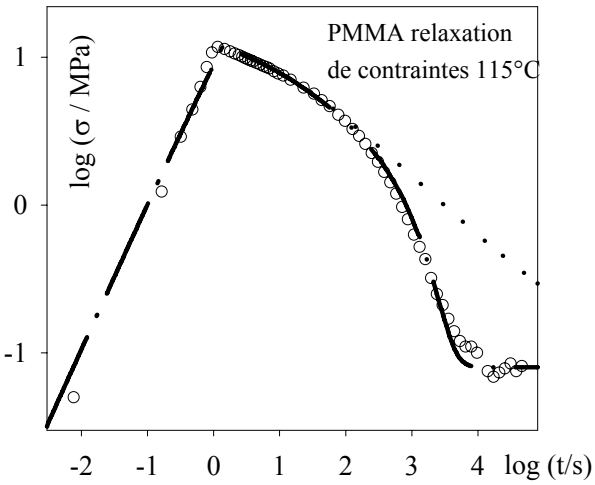


Fig. 4 : Relaxation de contraintes à la transition vitreuse du PMMA, modèle à 5 paramètres.

Cette approche permet de déterminer les paramètres du matériau indépendamment à chaque température, de vérifier a posteriori dans quelle mesure la superposition temps-température s'applique, et d'extrapoler les paramètres vers d'autres domaines de température [7].

Références

[1] Graessley, W.W. *The Entanglement Concept in Polymer Rheology.* (Advances in Polymer Science 16 Springer-Verlag, Berlin, 1974).

[2] Golden, G.H., Hammant, B.L., Hazell E.A. Effects of Molecular Weight and Strain Rate on the Flexural Properties of Polycarbonate, *J. Appl. Pol. Sci.*, 12, 557-569 (1968).

[3] Haward, R.N., Thackray, G. The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics. *Proc. Roy. Soc.*, A302, 453-472 (1968)

[4] Heymans, N. A Novel Look at Models for Polymer Entanglement. *Macromolecules* 33 4226-4234 (2000).

[5] Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Graessley, W. W. Packing Length Influence in Linear Polymer Melts on the Entanglement, Critical and Reptation Molecular Weights. *Macromolecules* 32, 6847-6851 (1999).

[6] Graessley, W.W., Edwards, S.F. Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration. *Polymer* 22 1329-1334 (1981).

[7] Heymans, N. Constitutive equations for polymer viscoelasticity derived from hierarchical models in cases of failure of time-temperature superposition. *Signal Processing* 83 2345-2357 (2003).

Rhéologie Solide : Modèle thermodynamique de loi de comportement appliqué à des mesures thermomécaniques couplées.

N. Renault, S. André, C. Cunat.

LEMTA, Nancy Université, CNRS
2, avenue de la Forêt de Haye,
BP160 – 54504 Vandœuvre-Lès-Nancy

Résumé : Nous présentons un modèle de loi de comportement d'un matériau solide rendant compte du comportement thermomécanique associé aux mécanismes successifs d'élasto-visco-plasticité et accompagnés d'un phénomène d'endommagement. Cette loi est issue d'un formalisme générique s'appuyant sur la thermodynamique des processus irréversibles. Nous montrons que notre loi, dans sa version la plus sobre, permet de rendre compte des signaux mécaniques et thermiques obtenus sur le PEHD grâce à un dispositif expérimental et une métrologie inverse dédiée.

Mots-clé : Rhéologie solide, TPI, couplages thermomécaniques, identification paramétrique

1. Introduction

Développer une loi rhéologique permettant de rendre compte de la diversité des mécanismes internes de déformation à l'échelle d'une éprouvette macroscopique tout en respectant les effets calorifiques induits, est encore de nos jours une gageure. Les travaux scientifiques dans le domaine se multiplient mais la production de résultats « universels » ou présentant une avancée remarquable se heurte encore à la multiplicité des défis à relever : variété des mécanismes rhéologiques étudiés, variété des matériaux étudiés, variété des approches de modélisation (bien que le cadre thermodynamique soit incontournable), et nécessité d'approches inverses rigoureuses en matière d'identification. L'effort porte ici sur le développement d'une telle loi, dans un cadre théorique et axiomatique très général, mais que nous confrontons ensuite aux données expérimentales dans une approche d'identification paramétrique.

2. Modèle thermodynamique

Nos développements trouvent d'abord leur racine dans la thermodynamique de Gibbs généralisée aux milieux hors équilibre. Ils s'inscrivent parfaitement dans l'élégante axiomatique de Callen et aboutissent à une formulation matricielle évidente des lois d'état telle que pointée par Tisza. Sans détours, le point d'entrée est la relation fondamentale d'Euler

$$U = TS + \underline{\underline{\sigma}} : V\underline{\underline{\varepsilon}} + \sum_k \mu_k N_k \qquad (1)$$

à laquelle on prête les caractéristiques suivantes : (i) être capable de décrire les systèmes hors équilibre ; (ii) dépendre des extensités S (entropie), $V\underline{\underline{\varepsilon}}$ (volume déformé actuel, N_k (espèces chimiques constituantes) représentant ainsi les contributions de l'énergie thermique, mécanique et chimique à l'énergie interne ; (iii) respecter les propriétés d'homogénéité dont les deux conséquences majeures sont la possibilité d'une écriture en variables spécifiques $(s, v\underline{\underline{\varepsilon}}, n_k)$ et l'abaissement du nombre d'intensités indépendantes de une unité par rapport aux extensités duales (d'où la normalisation des variables extensités par la masse totale pour ramener la parité).

C'est le terme d'énergie chimique qui permet de rendre compte de tous les processus irréversibles de microdéformation vus comme autant de réactions chimiques détruisant et réorganisant la structure à microéchelle selon le point de vue classique de De Donder. Ainsi on passera du produit $\mu_k N_k$ (espèces chimiques identifiables) au produit $-A^j z^j = \mu_k \nu_k^j z^j$ introduisant l'Affinité chimique de De Donder A^j (Forces de retour vers l'équilibre) et variable interne d'avancement z^j d'une réaction chimique j à stœchiométrie ν_k^j.

La relation d'Euler (1) contient la double relation de Gibbs et Gibbs-Duhem généralement mises en avant dans la formulation de lois de comportement. Plus intéressant est de noter avec Callen/Tizsa que la relation (1) est également implicite (et équivalente) à l'écriture des lois d'état exprimées ici en termes de vitesses

$$\begin{aligned} \dot{T} &= \dot{T}(s,\underline{\underline{\varepsilon}},z^j,\dot{s},\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}},\dot{z}^j) \\ \dot{\underline{\underline{\sigma}}} &= \dot{\underline{\underline{\sigma}}}(s,\underline{\underline{\varepsilon}},z^j,\dot{s},\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}},\dot{z}^j) \\ \dot{A}^j &= \dot{A}^j(s,\underline{\underline{\varepsilon}},z^j,\dot{s},\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}},\dot{z}^j) \end{aligned} \qquad (2)$$

Derrière cette dérivée temporelle des intensités se cachent donc leurs dérivées 1ères par rapport aux extensités et donc les dérivées 2des par rapport à l'énergie interne. La relation (1) permet (2) qui est la base naturelle pour formuler des lois de comportement incrémentales. La forme générique des lois de comportement sera alors

$$\begin{pmatrix} \dot{\beta} \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^u(\gamma,z) & b(\gamma,z) \\ b^T(\gamma,z) & g(\gamma,z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\gamma} \\ \dot{z} \end{pmatrix} \qquad (3)$$ où

- la première ligne donnera les réponses $\dot{\beta}$ aux excitations $\dot{\gamma}$ (redéfinies au choix en fonction des extensités ou intensités appropriées moyennant l'essai choisi et donc le potentiel retenu) en les couplant aux variables 'internes' $\dot{z}$,

- la seconde ligne décrit les évolutions cinétiques internes, la matrice g couplant les variables dissipatives entre elles.

2.1 Lois d'état avec dissipation intrinsèque

Pour décrire l'évolution **in**élastique des variables macroscopiques β (soit le terme $b(\gamma,z)\dot{z}$), nous utilisons un modèle de cinétique du 1er ordre [1] soit

$$\dot{\beta}^{in} = -\sum_j \frac{b^j(\gamma)(z^j - z^{j,r})}{\tau_z^j} = -\sum_j \frac{(\beta^j - \beta^{j,r})}{\tau_\beta^j} \qquad (4)$$

L'équation (4) mérite deux précisions d'importance :

(i) La stratégie qui fait la particularité de notre approche est la représentation découplée de tous les processus réactionnels (approche modale de la dissipation, justifiée en viscoélasticité par Meixner et en cinétique chimique par Jouguet). L'opérateur temps de relaxation est donc diagonalisé dans l'espace dit des dissipations et la transition multi-échelle s'appuie sur un opérateur élémentaire de localisation $\beta^j = p_\beta^j \beta$ où p_β^j est le poids modal associé au temps de retard τ_β^j du mode j. La théorie des fluctuations permet de définir cette distribution modale par $p_\beta^j = B\sqrt{\tau_\beta^j}$ comme conséquence d'un postulat sur l'énergie dissipée par tout mode relaxationnel.

(ii) L'exposant ^{r} fait référence à l'état relaxé, définit par le régime stationnaire de l'évolution microstructurale. Il est parfaitement caractérisé par la thermodynamique en écrivant qu'à l'état relaxé $(\dot{A}^j)^r = 0$ (régime isoaffin). Il est facile de voir avec (3) et (4) qu'il se caractérise par une relation directe entre variables de commande $\dot{\gamma}$ et variables 'internes' $\dot{z}^j$ et qu'il prend la forme $\beta^{j,r} = p_\beta^{j,r}\beta^r = p_\beta^{j,r} a^r(\gamma)\gamma$ où a^r est la matrice des coefficients de stabilité de l'état relaxé.

Bien sûr toutes les non linéarités requises pourraient être introduites sur les temps de relaxation ainsi qu'au niveau de l'état relaxé. Enfin notons que la loi d'état sur une variable β donnée par (3)+(4) conduit à un schéma analogique équivalent connu par ailleurs puisque de type Zener généralisé. Le substrat thermodynamique apporte la cohérence du développement des lois, manifeste en particulier par la relation liant affinité A et variables d'avancement z permettant notamment de calculer la dissipation intrinsèque et irréversible associée (source d'entropie interne créée) par $\dot{s}_i = A^j\dot{z}^j / T > 0$.

2.2 Equation d'état de la dissipation

La relation d'évolution dont nous disposons grâce à (3) et (4) s'écrit :

$$-\dot{A}^j = b^{j,T}\dot{\gamma} + g^j\dot{z}^j = b^{j,T}\dot{\gamma} - \frac{g^j(z^j - z^{j,r})}{\tau_z^j} \qquad (5)$$

En admettant le couplage cinétique de Onsager entre force de non équilibre et flux (soit $\dot{z}^j = L^{jj}A^j$ pour chaque mode), on peut multiplier (5) par $\dot{z}^j$ pour obtenir

$$-\dot{A}^j\dot{z}^j = {}^T\dot{\gamma}b^j\dot{z}^j + g^j\dot{z}^{j^2} \qquad (6)$$

puis observer que $b^j\dot{z}^j = (\tau_\beta^j)^{-1}(\beta^j - \beta^{j,r})$ et introduire la relation de Onsager dans (6) pour obtenir

$$-\dot{A}^j L^j A^j = {}^T\dot{\gamma}(\tau_\beta^j)^{-1}(\beta^j - \beta^{j,r}) + g^j L^j A^j \dot{z}^j \qquad (7)$$

qui s'écrit encore, avec le temps caractéristique de dissipation défini par $\tau_D^j = (g^j L^j)^{-1}$ pour le mode j,

$$-L^j\frac{1}{2}\frac{d(A^j)^2}{dt} = -{}^T\dot{\gamma}(\tau_\beta^j)^{-1}(\beta^j - \beta^{j,r}) + \frac{A^j\dot{z}^j}{\tau_D^j} \qquad (8)$$

En supposant en 1ère approximation l'indépendance temporelle des coefficients de Onsager, on obtient une équation inédite portant sur la dissipation $D^j = A^j\dot{z}^j$

$$-\frac{1}{2}\frac{dD^j}{dt} = -{}^T\dot{\gamma}(\tau_\beta^j)^{-1}(\beta^j - \beta^{j,r}) + \frac{D^j}{\tau_D^j} \qquad (9)$$

qui, en assurant la cohérence thermodynamique de notre loi, fait partie intégrante de sa définition.

2.3 Système pratique d'équations de comportement

Dans le cadre d'un essai de traction sur un polymère semi-cristallin (HDPE), notre plateforme métrologique se

compose d'un système d'extensométrie vidéo complétée d'une caméra IR, mesurant déformation ε et contrainte σ locales unidirectionnelles à leur maximum d'intensité (striction) ainsi que le champ de température centré sur ce même point [2]. Le potentiel adapté est ici l'énergie libre d'Helmholtz pour laquelle on aura $\beta=(-s,\sigma)$ et $\gamma=(T,\varepsilon)$. La matrice de Tisza instantanée a^u fera apparaître les coefficients thermodynamiques connus (*u*nrelaxed) que sont la capacité spécifique C_u, la masse volumique ρ_u, la dilatation linéique α_u, le module d'Young E_u. Les temps de relaxation seront différents pour chaque variable d'état. On obtient alors le système suivant de 3 équations constitutives :

$$\begin{aligned}
\dot{s}^j &= p_0^j\left(\frac{(\rho C)_u}{T}\dot{T}+(\alpha E)_u\dot{\varepsilon}\right)-\frac{s^j-s^{j,r}}{\tau_s^j}\\
\dot{\sigma}^j &= p_0^j\left(-(\alpha E)_u\dot{T}+E_u\dot{\varepsilon}\right)-\frac{\sigma^j-\sigma^{j,r}}{\tau_\sigma^j} \qquad (10)\\
-\frac{1}{2}\dot{D}^j &= -\dot{T}\frac{s^j-s^{j,r}}{\tau_s^j}+\dot{\varepsilon}\frac{\sigma^j-\sigma^{j,r}}{\tau_\sigma^j}-\frac{D^j}{\tau_D^j}
\end{aligned}$$

avec $\sigma=\sum_j\sigma^j$ par exemple.

La dernière étape consiste à écrire le classique bilan d'entropie, c'est-à-dire à écrire que l'évolution $\dot{s}$ découlant de l'équation (10a) correspond à une entropie d'échange avec l'extérieur s_e et à l'entropie produite au sein du VER soit

$$\dot{s}=\dot{s}_e+\dot{s}_i=\frac{\lambda\Delta T}{T}+\frac{A\dot{z}}{T} \qquad (11)$$

En égalant (10) et (11), on voit que la fameuse équation de la chaleur présentée comme un « 1er principe » découle dans cette approche de la pure écriture des lois d'états à laquelle les règles du transfert sont appliquées soit ici

$$C_u\dot{T}=\lambda\Delta T+A\dot{z}+\sum_j T\frac{s^j-s^{j,r}}{\tau_s^j}\dot{s}_{eT}-(\alpha E)_u T\dot{\varepsilon} \qquad (12)$$

faisant ainsi logiquement apparaître que le terme source qui caractérisera les effets calorifiques induits par la déformation se décompose entre dissipation intrinsèque, couplage 'entropique' que l'on peut assimiler à l'énergie froide ('cold work'), recouvrable éventuellement par la matière, et le couplage thermoélastique classique.

3. Résultats de mesure et d'identification

Nous confrontons maintenant les résultats expérimentaux et théoriques dans une approche inverse d'estimation paramétrique. La notion de modèle réduit est cruciale à ce stade puisqu'il s'agit d'adapter les degrés de liberté potentiel du modèle à la qualité de l'information apportée par la nature de l'essai. Dans le cadre des essais menés (traction simple à vitesse de déformation imposée mais variable, suivie d'une relaxation), le contenu est relativement pauvre et nécessite de travailler avec un modèle réduit (dans le sens d'une parcimonie des paramètres pertinents).

3.1 Observables et paramètres modèle

- Le signal mécanique (σ,ε) directement mesuré sera décrit par l'équation (10b) dans lequel le terme de couplage thermoélastique est négligé. L'état relaxé est décrit par la loi $\sigma^{j,r}=p_O^j E_h\, ht$ où E_h figure un module hyperélastique et $ht=exp(2\varepsilon)-exp(-\varepsilon)$ est la variable dite de Haward-Thackray. Le spectre des temps de relaxation nécessite 6 décades au minimum pour assurer l'indépendance des résultats en fonction de la taille de la distribution modale retenue. De même pour le nombre de modes considérés qui est encore un paramètre de structure du modèle et est fixé à 50 de manière à représenter un spectre continu. La définition du spectre nécessite alors de définir uniquement le temps maximum de relaxation $\tau_{max,T}$. Ce modèle nécessite donc 3 paramètres pour la *T*raction $(E_u,\tau_{max,T},NKT)$ auxquels sont ajoutés les 2 paramètres additionnels suivants pour la relaxation : $\tau_{max,R}$ fixant le temps maximum du spectre associé à la *R*elaxation (le matériau a été transformé par l'essai de traction !) et σ_{eq} pour définir le niveau de contrainte atteint par la relaxation à la déformation ε_R à laquelle elle a été 'enclenchée' (soit $\sigma^{j,r}=p_O^j\sigma_{eq}$ .dans cette phase de l'essai).
- Le signal thermique correspond en fait à la source

$$q(t)=A\dot{z}+\sum_j T\frac{s^j-s^{j,r}}{\tau_s^j}\dot{s}_{eT}-(\alpha E)_u T\dot{\varepsilon} \qquad (13)$$

reconstruite à partir des films thermographiques enregistrés selon des algorithmes d'inversion développés au cours de la thèse de N. Renault [3]. L'information $\dot{T}$ à l'endroit de la mesure sur le VER est mesurée également sur les films pour servir d'entrée aux équations du modèle (10a et 10c). Les paramètres du modèle ajoutés par la composante thermomécanique sont respectivement : C_u, précisément mesuré par calorimétrie au LEMTA et supposé connu ($C_u=1.72\ 10^6\ J/m^3/K$), α_u identifié facilement par la composante endothermique $(\alpha E)_u T\dot{\varepsilon}$ sur le signal de source reconstruit ($\alpha_u=16\ 10^{-5}K^{-1}$), $\tau^s_{max,T}$ et $\tau^s_{max,R}$ associés aux spectres de relaxation de l'entropie pour la traction et la relaxation, et enfin C_r, la capacité calorifique associée à l'état relaxé pour l'entropie. Précisons enfin que les mêmes spectres de relaxation sont considérés pour

l'équation (10a) portant sur l'entropie et l'équation (10c) portant sur la dissipation. Au total 3 paramètres sont à identifier sur le signal thermique soit un total de 8 paramètres pour le couple d'observables mécanique et thermique et pour rendre compte d'essais de traction-relaxation opérés à 3 vitesses différentes $\dot{\varepsilon}_1 = 2 \cdot 10^{-2} s^{-1}$, $\dot{\varepsilon}_2 = 10^{-2} s^{-1}$ et $\dot{\varepsilon}_3 = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Avec ce nombre minimal de paramètres, nous avons vérifié que les matrices de variance-covariance sur les paramètres garantissent leur estimation précise et qu'ils soient décorrelés.

3.2 Résultats d'identification

La figure 1 donne un exemple de l'adéquation modèle-mesure pour l'observable mécanique à $\dot{\varepsilon}_1$. La qualité des résidus d'identification peut être appréciée et est identique pour les deux autres vitesses d'essai.

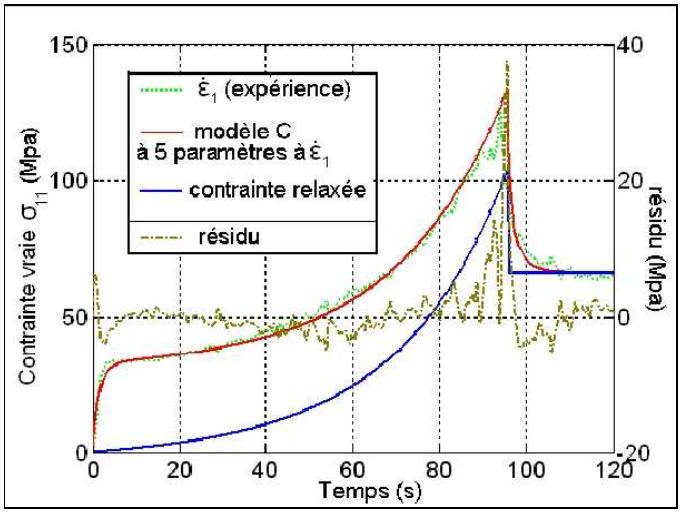


Figure 1

La figure 2 donne l'adéquation modèle-mesure sur l'observable thermique pour les 3 vitesses d'essai.

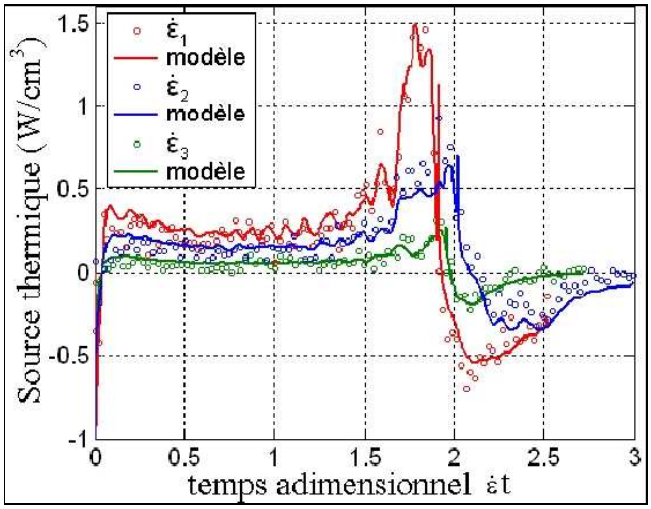


Figure 2

Les analyses que l'ont peut faire de ces résultats seront détaillées au cours de l'exposé oral. On peut noter simplement la pertinence de ces modèles réduits dans leur aptitude à rendre compte des mesures. La cohérence des paramètres identifiés attestent de la qualité physique du modèle. Ainsi de la valeur de E_u identifiée à $2275MPa$, valeur confirmée par des mesures par ultrasons à *5MHz*. Il n'a pas été utile d'introduire de nonlinéarités dans le spectre et les valeurs trouvées pour $\tau_{max,T}$ aux différentes vitesses sont respectivement de $2, 4$ et 8 secondes soit dans le rapport exact des vitesses de déformation (nombre de Déborah constant). On notera enfin l'aptitude du modèle à rendre compte de l'effet endothermique exhibé par la source à la relaxation et jamais remarqué à ce jour.

Ce phénomène s'explique par la figure 3 qui présente les différentes contributions à la source $q(t)$. On reconnaît le terme de couplage thermoélastique q_3 (négatif et nul dés la relaxation), le terme de dissipation q_1 dont on peut noter qu'il est faible dans les effets calorifiques induits, et le terme de relaxation entropique q_2 qui explique tous les transitoires dans la phase d'enclenchement de la plasticité, de l'hyperélasticité et de la relaxation correspondant bien à l'idée que l'on se fait de ces phases de transformation brutale de la matière.

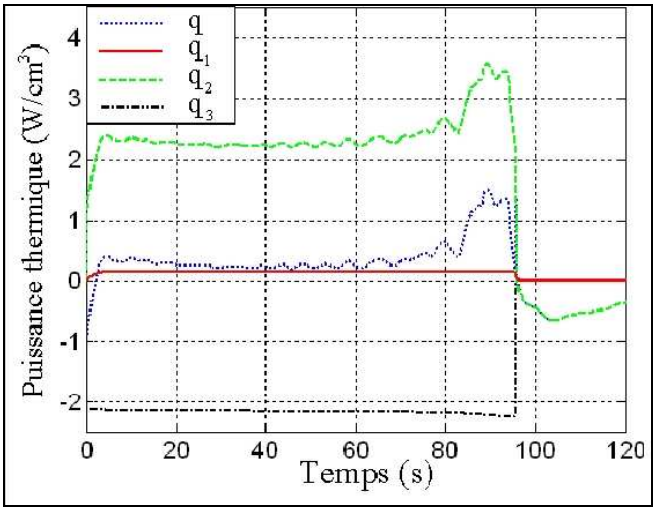


Figure 3

[1] Cunat, C., The DNLR approach and relaxation phenomena. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 5 (1), 39–65, (2001).

[2] André, S. et al. In situ mechanical characterization of polymers with the association of three optical techniques , *Appl. Phys. Lett.*, 91,(7), 071919 (2007).

[3] Renault, N. *Etude du couplage thermomécanique du PEHD par essais mécaniques et inversion d'images IR.* Thèse de doctorat, INPL, Nancy-Université, France (2007).

Les scientifique mentionnés dans le texte ne font l'objet d'aucune référence particulière tant leurs travaux appartiennent au corpus des textes classiques fondateurs d'une thermodynamique de l'irréversibilité.

Comportement thermomécanique des PMMA : relation entre T_α et Tg

Ahmed ALLAL, Frédéric LEONARDI, Gérard MARIN
IPREM, EPCP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9

Résumé :
Dans cet article nous présentons un travail expérimental et théorique sur la transition solide-liquide d'une série de PMMA. Nous montrons que la température de transition vitreuse Tg (DSC) est similaire à la température rhéologique T_α de la relaxation principale α des polymères à l'état solide. Nous proposons aussi un modèle qui permet de décrire la température de transition vitreuse Tg obtenue en dilatomètre et la température de transition T_α obtenue en rhéologie. Ce modèle est basé sur le volume libre. Il montre que la température de transition vitreuse est due à l'effet cinétique de refroidissement et aux interactions moléculaires.

I. Introduction

Les matériaux polymères comme le PMMA, se présentent sous forme de verres à la température ambiante. Ces verres sont obtenus par refroidissement de liquides polymères à l'état fondu. Au cours de ce refroidissement, on observe que diverses propriétés subissent un changement à une certaine température : masse volumique, coefficient de dilatation linéaire, chaleur spécifique, etc…. Cette température typique est appelée température de transition vitreuse et notée Tg.

En rhéologie, la mesure du module de cisaillement complexe $G^*(\omega,T)$, à une fréquence et pour une vitesse de refroidissement données, en fonction de la température T, permet de déterminer la température caractéristique de la relaxation principale T_α. Cette température est très proche de la température de transition vitreuse Tg. C'est pour cette raison que la température T_α est souvent également appelée de façon impropre température de transition vitreuse.

Notre travail montre, expérimentalement et par modélisation, en utilisant le concept de volume libre, la relation univoque entre ces deux températures ($T\alpha$ et Tg).

II - Echantillons de PMMA étudiés

Pour la réalisation de nos échantillons nous avons effectué des mélanges d'un PMMA isotactique (iPMMA) et d'un PMMA syndiotactique (sPMMA). Pour empêcher la formation de stéréocomplexe [1,2,3], nous avons choisi de mélanger le iPMMA et le sPMMA dans le chloroforme (solvant non complexant) à température ambiante. La solution est soumise ensuite à une agitation pendant 1 heure et elle est enfin précipitée dans de l'hexane. Le précipité (PMMA) est séparé par centrifugation et séché dans une enceinte sous vide à 60°C jusqu'à complète élimination du solvant.

III – Caractérisation physico-chimique

3.1 Analyse RMN

En faisant varier la composition des mélanges iPMMA-sPMMA, nous obtenons des échantillons de tacticités différentes. Nous avons utilisé la RMN à l'état liquide ($CDCl_3$, température ambiante) pour déterminer la stéréorégularité des échantillons en étudiant plus particulièrement la région des protons méthyle. Les résultats de la caractérisation par RMN des échantillons sont donnés dans le Tableau1.

3.2 - Détermination de la distribution des masses molaires (DMM)

La distribution des masses molaires a été déterminée par chromatographie à exclusion stérique (solvant : chloroforme, température : 30°C) dont la calibration est réalisée à partir d'échantillons PMMA standards et atactiques). Dans le Tableau 1 sont reportées les Mw et Ip des produits de base et de leurs mélanges

Echant.	rr (%)	mr (%)	mm (%)	M_w (g/mol)	I_p
iPMMA	2.2	7.7	90.1	118700	1.08
sPMMA	82.9	16.6	0.5	102700	1.03
mélange 1	22.1	9.5	68.4	106300	1.08
mélange 2	41.5	12.4	46.1	112700	1.10
mélange 3	57.6	13.4	29.0	104300	1.04
mélange 4	69.9	15.0	15.1	101100	1.04

Tableau 1 : Caractéristiques RMN et GPC des PMMA

3.3 - Analyse enthalpique différentielle

La caractérisation par analyse enthalpique différentielle des échantillons (iPMMA, sPMMA et mélanges) a été réalisée avec une vitesse de chauffe de 20°C/min. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Les observations sont les suivantes : (1) iPMMA et sPMMA sont complètement amorphes et la transition vitreuse est bien marquée. (2) Les mélanges ont une transition vitreuse beaucoup plus large et de plus faible amplitude que celles des iPMMA et sPMMA. (3) Malgré la faible amplitude de la transition vitreuse des mélanges, les résultats montrent clairement que la tacticité influence fortement la température de transition vitreuse : T_g augmente avec le pourcentage de triades syndiotactiques (rr) (voir Figure 2). Cependant, l'élargissement de la transition vitreuse observé pour nos mélanges pose question. Cet élargissement a déjà été observé dans la littérature [4,5] et serait dû à une miscibilité partielle entre les séquences syndiotactique et isotactique.

Echantillons	T_g (°C)	ΔT_g (°C)	T_α (°C)	ΔT_α (°C)
iPMMA	51	11	69	19
mélange 1	65	10	89	31
mélange 2	97	74	104	25
mélange 3	114	71	120	22
mélange 4	120	39	130	20
sPMMA	133	12	139	15

Tableau 2. Températures de transition vitreuse des PMMA

IV -Caractérisation rhéologique des PMMA

Après la caractérisation physico-chimique de nos échantillons, nous allons présenter dans ce paragraphe des résultats de la caractérisation rhéologique. Pour faire le lien entre les mesures rhéologiques et les mesures précédentes, on peut utiliser l'analyse thermomécanique (ATM). Ces résultats sont facilement comparables à ceux de la DSC. Pour le PMMA quatre types de transitions peuvent être identifiés à l'état solide et une à l'état liquide et ATM. Ici nous focaliserons uniquement sur la dernière transition à l'état solide, la relaxation principale α.

Pour effectuer les ATM, nos échantillons ont été moulés sous forme de barrette puis refroidis lentement (environ 1°C/min). Les ATM (2°C/min, 1rad/s) de nos échantillons sont reportées sur la Figure 1. Les principaux résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

La Figure 1 montre, d'une part que la position du pic (la température $T\alpha$) se déplace vers les hautes températures lorsque le taux de syndiotacticité augmente (voir Figure 2). D'autre part la largeur de ce pic est plus grande pour les mélanges que pour les polymères de base. Enfin, on constate que la hauteur du pic est plus importante pour les polymères de bases (iPMMA et sPMMA).

Les ATM confirment donc les observations faites sur les thermogrammes obtenus en DSC. Il y a un lien étroit entre la transition vitreuse et la relaxation α. Ces résultats sont cohérents avec ceux tirés de la littérature[18]. Nous pouvons voir sur la Figure 2 que globalement la variation de Tg et de $T\alpha$ en fonction du pourcentage de triades syndiotactiques (ou le pourcentage de diades racémiques) est linéaire avec une pente de 1, en accords avec la littérature [7,6,8,9,10].

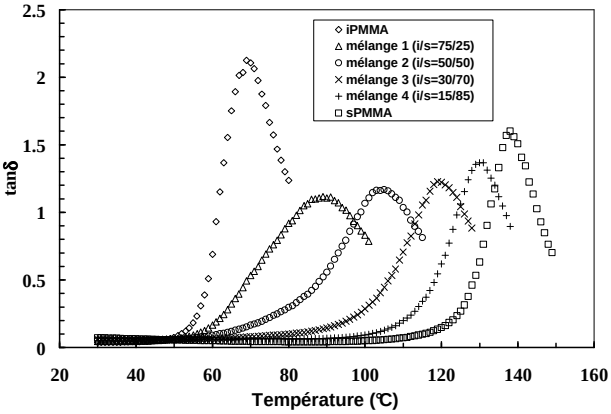


Figure 1. Relaxation α : ATM des PMMA

V. Effets de la microstructure sur les propriétés viscoélastiques des polymères étudiés

5.1 Analyse spectromécanique des PMMA

La construction des courbes maîtresses est effectuée en utilisant le principe d'équivalence temps-température. La variation du facteur de déplacement horizontal a_T avec la température peut être décrite par une équation de type WLF dans un intervalle de température compris entre T_g et T_g+100°C. Nous avons déterminé les coefficients WLF à 180°C dans ce domaine de température. Le coefficient C_2^0 permet de remonter à la température de Vogel T_∞, température à laquelle la viscosité du polymère serait infinie. La Figure 2 montre que T_∞ augmente quand le pourcentage de triades syndiotactiques augmente comme la température de transition vitreuse. D'autre part nous voyons sur la Figure 2 que, pour l'ensemble de nos échantillons, $T_g - T_\infty \approx 60°C$ en accord avec les résultats de J.D. Ferry. Ainsi, il a homogénéité entre les résultats obtenus par DSC et par

rhéologie. Ce lien étant fait, nous pouvons maintenant nous consacrer à la dynamique des chaînes en fonction de la microstructure en analysant les courbes maîtresses.

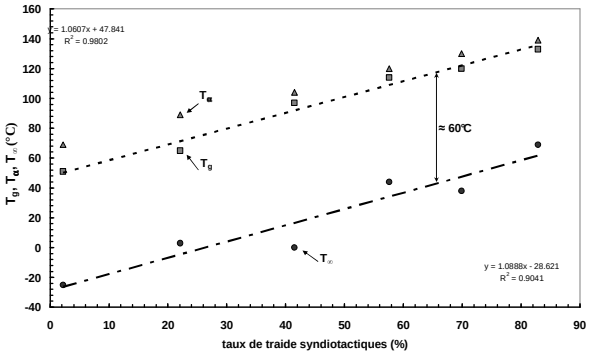


Figure 2 : variation de T_g, T_α et T_∞ en fonction de la syndiotacticité du PMMA

VI - Modélisation des propriétés viscoélastiques des PMMA étudiés

Pour déterminer les paramètres du modèle et leurs variations avec la température, nous avons dans un premier temps modélisé le comportement spectromécanique de nos PMMA en utilisant le modèle de Benallal et al.et Allal et al.[11]. Pour modéliser les analyses spectromécaniques, il faut ajuster 4 paramètres : un module vitreux G_∞, un temps de relaxation τ_{KWW}, un paramètre de couplage β et l'énergie d'interaction E_o. Les valeurs des paramètres ajustables utilisés pour la modélisation des analyses spectromécaniques à 180°C des PMMA sont rassemblées dans le Tableau 3. Les paramètres l_{hf} et B sont constants et égaux respectivement à 2,4 Å et 0,467. E_o est une fonction de la température.

6.1 Effets de la tacticité sur L'énergie d'interaction

Nous observons que L'énergie d'interaction E_o, augmente avec le taux de syndiotactiques (voir Tableau 3). Ceci est en accord avec le fait que le sPMMA est caractérisé par de fortes interactions intermoléculaires par rapport au iPMMA[12]. La Figure 3 présente la variation de l'énergie d'interaction (déterminée à T_α) pour chaque échantillon avec RT_α.

Les résultats font apparaître que l'énergie d'interaction est étroitement liée à T_α : une énergie d'interaction élevée est caractéristique de fortes interactions intermoléculaires, donc une T_α élevée.

6.2 Etude de la compatibilité des mélanges

Le modèle permet d'extraire des informations sur la compatibilité des mélanges puisqu'il est possible de calculer le paramètre d'interaction de Flory χ à partir de l'énergie d'interaction et du nombre de coordination : $\chi = \frac{(\tilde{N}-2)}{RT}\left[\frac{E_o^i(T)}{2} + \frac{E_o^s(T)}{2} - E_o^m(T)\right]$

où E_o^i, E_o^s et E_o^m sont respectivement les énergies d'interaction de iPMMA, de sPMMA et des mélanges. La Figure 4 montre la comparaison entre $\chi(T_\alpha)$ et l'élargissement de la relaxation α pour les mélanges. Nous constatons que seuls les mélanges 3 et 4 sont compatibles à T_α. La Figure 4 met clairement en évidence que l'élargissement de la relaxation α est dû à un problème de compatibilité entre les chaînes isotactiques et syndiotactiques.

Echantillon	τ_{KWW} (s)	β	G_∞ (Pa)	E_o (J/mol)
iPMMA	3.2×10^{-11}	0.22	2.1×10^{9}	12660
Mélange 1	1.7×10^{-12}	0.12	1.7×10^{9}	13040
Mélange 2	2.0×10^{-12}	0.11	2.8×10^{9}	13540
Mélange 2	2.0×10^{-12}	0.11	2.8×10^{9}	13540
Mélange 3	1.1×10^{-10}	0.15	1.4×10^{9}	13920
Mélange 4	3.8×10^{-20}	0.07	7.7×10^{9}	14200
sPMMA	8.8×10^{-8}	0.23	5.2×10^{8}	14460

Tableau 3 : Paramètres du modèle ajutés (T_o=180°C).

L'ajustement des données expérimentales (voir Figure 3) donne que : $E_o(T_\alpha) = 4.33 RT_\alpha$. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par Miller[13]

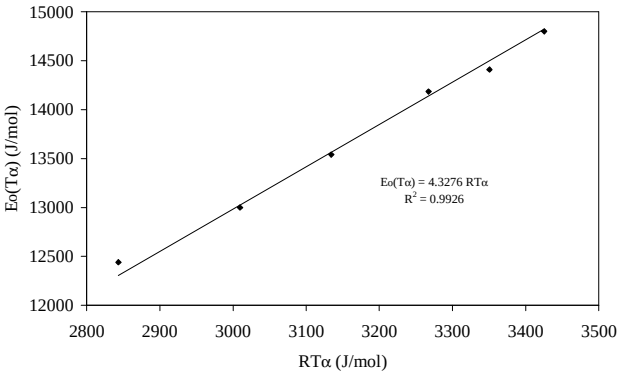


Figure 3. Variation de l'énergie d'interaction déterminée à T_α avec RT_α

6.2 Modélisation des analyses thermomécaniques

Pour modéliser la variation du module de cisaillement complexe avec la température nous avons utilisé les paramètres ajustables issus de la modélisation des analyses spectromécaniques et nous avons également pris en compte la dépendance de l'énergie d'interaction avec la température.

Pour rendre compte de l'aspect cinétique de la transition vitreuse, la fraction de volume libre est

calculée à chaque température par résolution de l'équation différentielle :

$$df_v(T)/dT = -\left(f_v(T) - f_{veq}(T)\right)/q\,\tau_{HF}(T)$$

où q est la vitesse de la rampe en température et τ_{HF} le temps de relaxation moyen aux hautes fréquences.

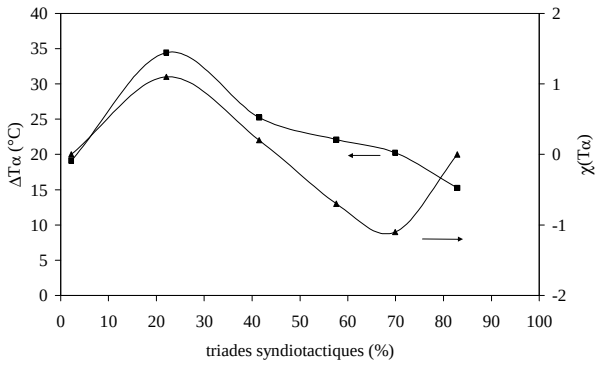


Figure 4 Comparaison entre ΔT_α et $\chi(T_\alpha)$ en fonction du pourcentage de triades syndiotactiques

Nous avons comparé les résultats expérimentaux aux résultats du modèle dans le cas mélange 3. Nous constatons que le modèle décrit correctement le module complexe de cisaillement sur l'ensemble du domaine en température étudié.

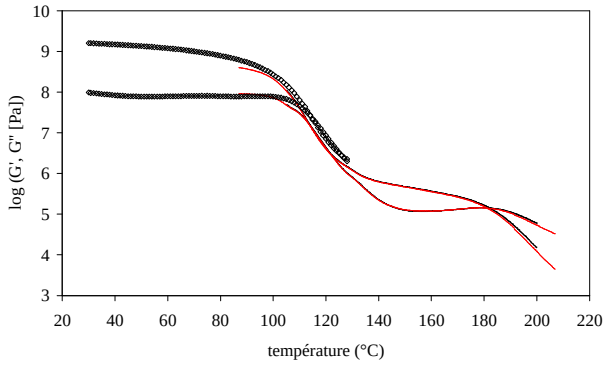


Figure 5 : Modélisation de l'analyse thermomécanique du mélange 3 (1rad/s, -2°C/min)
(◇ : résultats expérimentaux, — : modèle)

Connaissant les caractéristiques du monomère, il est possible de calculer la variation du volume spécifique en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement (voir Figure 6). La figure montre un très bon accord entre le modèle et l'expérience. A partir de ces données, il est possible de calculer la température de transition vitreuse.

VII Conclusion

Nous avons montré avec une série de PMMA de tacticité variable que la température de transition vitreuse Tg et la température de la transition α (Ta) sont quasi identiques en terme de valeur, mais aussi qu'elles variaient de la même façon avec la tacticité. D'autre part, pour les mélanges iPMMA et sPMMA, nous avons observé un même élargissement des transitions vitreuses et de la relaxation α. Cet élargissement a été mis dans un premier temps sur le compte de la compatibilité. La modélisation est venue le démontrer. Ainsi l'accélération de la dilatation du volume libre à la transition vitreuse libère les mouvements à longue portée de la chaîne principale responsables de la relaxationα.

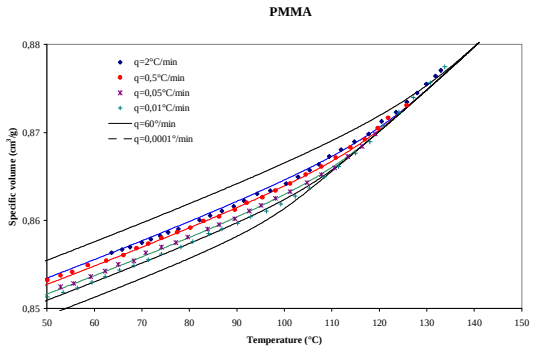


Figure 6 : Volume spécifique d'un PMMA en function de la temperature pour 6 vitesses de refroidissement ; (◆) q=2°C/min, (●) q=0,5°C/min, (✶) q=0,05°C/min and (+) q=0,01°C/min. Données de F.R. Scwarzl et al. ------ le modèle.

Références

[1] Kitayama T., Fujimoto N., Terawaki Y, Hatada K., Polymer Bulletin, 23, 279 (1990) 6
[2] Feitsma E.L., De Boer A., Challa G., Polymer, 16, 515 (1975) 7
[3] Fuchs K., Friedrich Chr., Weese J., Macromolecules, 29, 5893 (1996) 11
[4] Bywater S., Toporowski, Polymer, 13, 94 (1972)
[5] Doulut S., Demont P., Lacabanne C., Macromolecules, 33, 3425 (2000)
[6] Bywater S., Toporowski, Polymer, 13, 94 (1972)
[7] Gourari A., Bendaoud M., Lacabanne C., Boyer R.F., J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 23, 889 (1985)
[8] Allen P.E.M., Host D.M., Truong V.T., Williams D.R.G., Eur. Polym. J., 21, 603 (1985)
[9] Denny L.R., Boyer R.F., Elias H.G., J. Macromol. Sci. – Phys., B25(3), 227 (1986)
[10] Yasuda H., Yamamoto H., Yamashita M., Yokota K., Nakamura A., Miyake S., Kai Y., Kanehisa N., Macromolecules, 26, 7134 (1993)
[11] Benallal A., Marin G., Montfort J.P., Derail C., Macromolecules, 26, 7229 (1993), Allal, A; Lamaison, S; Leonardi, F; Marin, G, comptes rendus physique 3 (10), 1451 (2002)
[12] Soldera A., Macromol. Symp., 133, 21 (1998)
[13] Miller A.A., Macromolecules, 11, 859 (1978)

Nano-structuration sous contraintes de polyuréthanes segmentés thermoplastiques.

Elise Mourier[1], René Fulchiron[1] et Françoise Méchin[2]

Université de Lyon, F-69622, Lyon, France, CNRS UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères
1) Université Lyon 1, Villeurbanne, Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux.
2) INSA-Lyon, Villeurbanne, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires.

Résumé : Les polyuréthanes segmentés thermoplastiques (TPU) sont des élastomères à base de copolymères segments « rigides » / segments « souples », ce qui leur confère une microstructure bi-phasique. La morphologie dépend de la structure de la chaîne, mais aussi de l'histoire thermo-mécanique. Dans ce travail, on montre à partir d'expériences rhéologiques qu'un pré-cisaillement du fondu accélère la structuration et/ou la cristallisation des segments rigides.

Mots-clé : Polyuréthanes segmentés thermoplastiques (TPU), Structuration sous contraintes, Orientation moléculaire.

1. Introduction

Les polyuréthanes segmentés thermoplastiques (TPU), formés d'une succession de segments souples et rigides sont des élastomères. Les segments souples sont en général des polyéthers ou des polyesters. Les segments rigides sont issus de l'extension d'un diisocyanate par un diol de faible masse molaire dit « allongeur de chaîne ». Les segments souples et rigides étant souvent incompatibles, une micro-séparation de phase se produit naturellement [1] donnant lieu à des phases riches en segments souples et d'autres en segments rigides (Fig. 1).

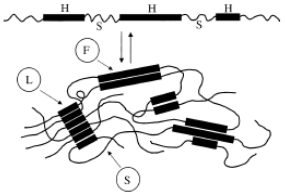


Figure 1 : Morphologie des TPU : microdomaines rigides fibrillaires (F) ou lamellaires (L) dans une matrice de segments souples. H : segments rigides et S : segments souples.

Cooper et Tobolsky [2] ont introduit cette hypothèse de microséparation de phase qui donne lieu, selon la quantité de segments souples et rigides, à un réseau créé par l'agrégation des segments rigides dans une matrice souple, ou à une matrice rigide dans laquelle une phase élastomère est dispersée. Une telle nanostructuration est la conséquence de deux phénomènes qui peuvent être difficile à distinguer : microséparation de phase et éventuellement cristallisation des segments rigides.

Les propriétés finales des TPU dépendent de différents paramètres comme leur nature chimique et l'histoire thermique qui contrôlent la morphologie finale [3-5]. Différentes études ont été menées montrant les modifications de morphologie par l'application d'une sollicitation telle qu'un recuit ou une déformation après la structuration du matériau [6-8]. Dans la présente étude, nous nous intéressons à l'effet d'une déformation avant la structuration, sur la cinétique de cette structuration mais aussi, sur l'anisotropie de la structure obtenue. Le but de ce travail est de développer des outils pour mieux appréhender la structuration des TPU lors de leur mise en œuvre. Les protocoles expérimentaux sont similaires à ceux développés pour étudier la cristallisation induite par cisaillement de polymères semi-cristallins [9-10].

2. Partie Expérimentale

2.1 Matériaux :

Trois TPU commerciaux de structures chimiques différentes ont été utilisés pour cette étude et préalablement caractérisés par RMN (^{1}H et ^{13}C).

L'Estane 58887 (Noveon) est basé sur le 4,4'-méthylène bis(phénylisocyanate) (MDI) et le 1,4-butanediol (BDO) pour les segments rigides. Les segments souples sont constitués de poly(oxytétraméthylène) (POTM) [11]. La phase riche en segments rigides aromatiques est semi-cristalline.

L'Estane 58213 (Noveon) est composé de MDI/BDO (rigide) et de poly(butylène adipate) (souple). D'après l'analyse RMN, les segments MDI/BDO seraient dans ce cas trop courts pour cristalliser.

Enfin le Desmopan 85085A (Bayer) présente des segments rigides à base d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et de 1,6-hexanediol (HDO). Les segments souples sont composés de copolymère à base de poly(butylène adipate) et de poly(oxypropylène) terminé poly(oxyéthylène) (PPO-EO). Les segments rigides aliphatiques donnent lieu à une phase cristalline.

2.2 Analyse calorimétrique (DSC) :

La cristallisation des TPU a été analysée par calorimétrie différentielle (DSC Diamond Perkin Elmer). Les échantillons (~8-10 mg de polymère séché) ont été portés au préalable à 220°C pour l'Estane 58887 et 180°C pour les autres TPU, soit au dessus de toutes les transitions détectées, puis maintenus pendant 3 minutes à cette température pour effacer toute histoire thermique. Puis, les échantillons ont été refroidis jusqu'à -60°C, à différentes vitesses comprises entre -3 et -25°C/min. La température de cristallisation Tc est prise au maximum du pic. Enfin, les échantillons ont été réchauffés à 10°C/min (20°C/min pour l'Estane 58213) pour analyser la fusion (Tf prise aussi au maximum du pic). Tous les thermogrammes sont présentés après déduction d'une expérience de ligne de base effectuée avec le même profil thermique et une capsule vide.

2.3 Mesures rhéologiques :

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre à déformation imposée RMS 800 (Rheometrics Scientific Inc.).
Des balayages en fréquence de 100rad/s à 0.025rad/s ont été effectués à différentes températures (entre 120°C et 220°C) pour mettre en évidence la séparation de phase. On a utilisé une cellule à plans parallèles (Ø=25mm, e=1mm). Avant chaque mesure, les polymères ont été fondus dans les mêmes conditions qu'en DSC et la température a été ensuite réduite à la température voulue le plus rapidement possible.
Par ailleurs, des mesures de balayages en temps ont été réalisées en configuration cône–plan (Ø=8mm, angle=0.1rad). Les TPU ont été placés dans la cellule, fondus comme précédemment puis refroidis jusqu'à la température de solidification désirée. Dès que cette température était atteinte, le traitement de pré-cisaillement était déclenché. Ensuite, le module dynamique était mesuré (fréquence 1rad/s, déformation 3%) jusqu'à ce qu'il se stabilise.

2.4 Diffusion de rayons X :

Des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées sous faisceau synchrotron (ESRF, Grenoble, ligne BM2) avec une énergie incidente de 16 keV et un détecteur bidimensionnel (Ropper Scientific). Les échantillons ont été préparés dans le rhéomètre, en cellule à plans parallèles. Les mesures de SAXS ont été effectuées en périphérie des échantillons, là où la vitesse de cisaillement correspondait à celle désirée.

3. Résultats et Discussion

3.1 Analyses calorimétriques

Sur les Figures 2 à 4, les thermogrammes typiques concernant les trois matériaux étudiés ont été reportés.

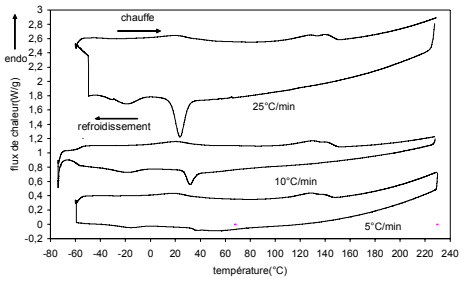


Figure 2 : Thermogrammes du Desmopan 85085A obtenus à différentes vitesses de refroidissement (indiquées sur les courbes) suivis d'une chauffe à 10°C/min.

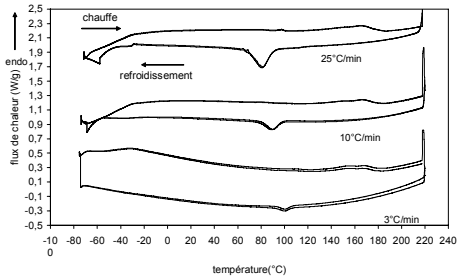


Figure 3 : Thermogrammes de l'Estane 58887 obtenus à différentes vitesses de refroidissement (indiquées sur les courbes) suivis d'une chauffe à 10°C/min.

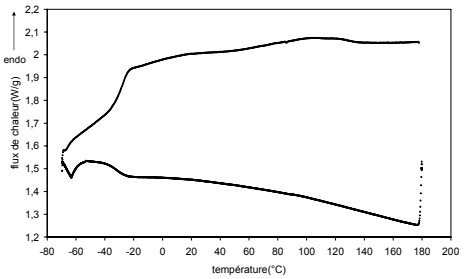


Figure 4 : Thermogramme de l'Estane 58213 obtenu lors d'un refroidissement (10°C/min) suivi d'une chauffe (20°C/min).

Comme attendu, les Figures 2 et 3 mettent en évidence la cristallisation des matériaux Estane 58887 et Desmopan 85085A. Les températures de cristallisation de ces deux matériaux sont données dans le Tableau 1.
Pour ces deux polymères, une diminution de la température de cristallisation de 16°C est observée lorsque la vitesse de refroidissement passe de 5°C/min à 25°C/min. Par ailleurs, le pic de fusion de l'Estane 58887 est situé vers 180°C. Son enthalpie de fusion reste très faible (environ 5 J/g). Le pic de fusion du Desmopan 85085A est à environ 140°C avec une enthalpie de fusion de l'ordre de 16 J/g. Cette différence est attribuée à une mobilité moléculaire plus importante pour des segments rigides à base de HDI (comparé au MDI) [12, 13]. Enfin, on peut ajouter que le Desmopan 85085A laisse apparaître deux pics de cristallisation et de fusion qui peuvent être attribués à deux populations de cristaux.
Pour l'Estane 58213, la Figure 4 ne montre ni fusion ni cristallisation, contrairement aux autres matériaux, mais conformément à ce que l'analyse RMN laissait prévoir (segments rigides trop courts pour pouvoir cristalliser).

Cependant, pour ce matériau, deux transitions vitreuses apparaissent, l'une située vers -30°C (segments souples) et l'autre, vers 80°C, pouvant être attribuée aux segments rigides relativement courts (pour des masses molaires élevées, la Tg de $(MDI\text{-}BDO)_n$ se situe vers 107°C[14]).

$\dot{T}$ (°C/min)	Estane 58887	Desmopan 85085A	
3	99	/	/
5	96	-16	38
10	91	-19	32
20	83	/	/
25	80	-19	24

Tableau 1 : Températures de cristallisation obtenues en DSC

3.2 Solidification induite par cisaillement.

La solidification après un pré-cisaillement a été étudiée à partir des mesures rhéologiques déjà décrites. Les températures de ces expériences ont été choisies entre les températures de cristallisation et de fusion obtenues en DSC pour les matériaux semi-cristallins, et égale à la température de transition vitreuse des domaines rigides pour l'Estane 58213.

A titre d'exemple, la Fig. 5 montre les évolutions de G' et G'' pour l'Estane 58213 avec ou sans pré-cisaillement. A 80°C sans pré-cisaillement, G'' reste supérieur à G' pendant au moins 20000s (≈5h30). Au contraire avec un pré-cisaillement de 5s à $40s^{-1}$, les modules se croisent dès 870 s.

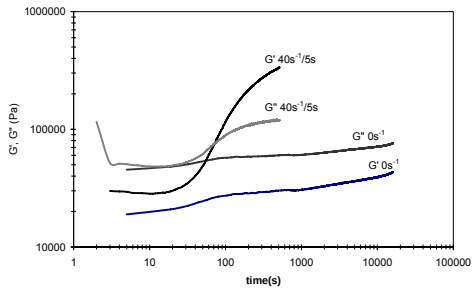


Figure 5 : Evolution de G' et G'' à 80°C pour l'Estane 58213 avec et sans pré-cisaillement ($40s^{-1}$ pendant 5s).

Des expériences similaires ont été réalisées sur l' Estane 58887 (à 130°C) et le Desmopan 85085A (à 110°C). Le temps de croisement de G' et de G'' est considéré comme le temps caractéristique de la création du réseau physique (≡temps de gel). Les Figures 6 et 7 représentent ces temps caractéristiques en fonction de la vitesse de cisaillement, pour plusieurs temps de pré-cisaillement.

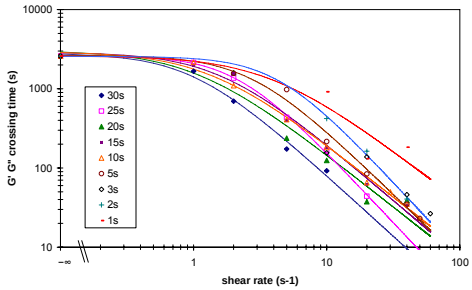


Figure 6 : Temps de croisement de G' et G'' en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents temps de cisaillement (Estane 58887, 130°C). Les lignes ne sont qu'indicatives.

La tendance générale mise en évidence est clairement une diminution du temps de structuration du matériau (parfois plus d'une décade) lorsque la vitesse de cisaillement augmente. De plus, plus le pré-cisaillement est long, plus cet effet est marqué.

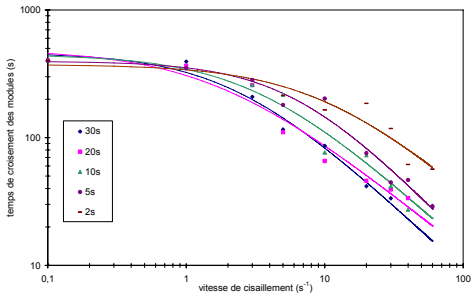


Figure 7 : Temps de croisement de G' et G'' en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents temps de cisaillement (Desmopan 85085A, 110°C). Les lignes ne sont qu'indicatives.

En vue d'analyser la structure initiale du matériau à l'état liquide, des expériences de balayages en fréquence ont été réalisées à différentes températures. Ces températures de mesure ont été choisies de telle manière que la durée de l'expérience (environ 40 min) soit largement inférieure au temps de l'éventuel croisement de G' et G'' obtenu lors des expériences de balayage en temps précédemment décrites. De cette manière, on s'assure que, pendant les expériences de balayage en fréquence, la structure du matériau à l'état liquide n'évolue pratiquement pas. Les modules de conservation G' sont présentés sur les Figures 8 à 10 sous forme de courbes maîtresses à une certaine température de référence choisie selon le matériau.

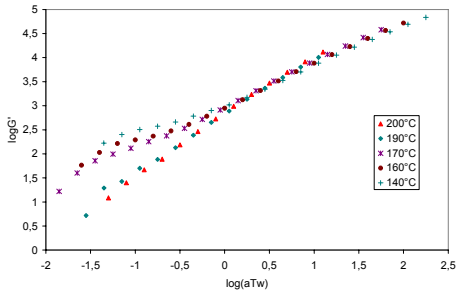


Figure 8 : Courbe maîtresse de l'Estane 58887 (Tref=160°C)

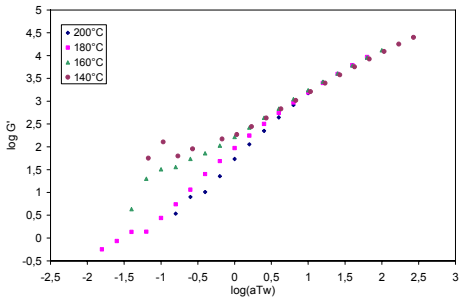


Figure 9 : Courbe maîtresse du Desmopan 85085A (Tref=160°C)

Ces Figures montrent que pour les températures suffisamment élevées, le principe de superposition temps-température s'applique sur toute la gamme de fréquence. En revanche, pour les températures plus faibles, différents comportements peuvent être obtenus. Ainsi, pour l'Estane

58213, le même facteur de glissement s'applique sur toute la gamme de fréquence, même pour une température de 70°C (à la précision de la mesure près). A l'inverse, pour l'Estane 58887 et le Desmopan 85085A, en superposant les données à hautes fréquences, on n'obtient pas une courbe maîtresse unique. Une divergence est observée entre 190°C et 170°C pour l'Estane 58887, et entre 180°C et 160°C pour le Desmopan 85085A.

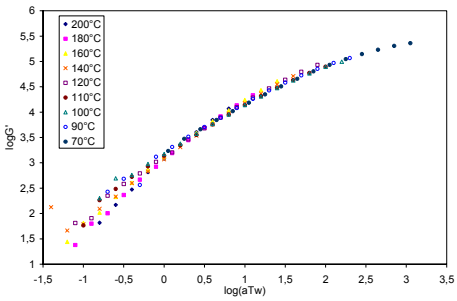


Figure 10 : Courbe maîtresse de l'Estane 58213 (Tref=110°C)

Ce type de comportement thermorhéologiquement complexe peut être dû à la présence de deux phases liquides. La température à laquelle ce comportement apparaît est considérée comme la température de transition ordre-désordre (ODT) [15, 16]. Donc, pour les TPU présentant une phase rigide semi-cristalline, la séparation de phase se produit avant la solidification. Le pré-cisaillement accélère alors la cristallisation. A l'inverse, pour le matériau amorphe, la séparation de phase, accélérée par le pré-cisaillement, se produit de façon simultanée à la vitrification de la phase rigide.

3.3 Analyse morphologique.

Les expériences de SAXS ont été effectuées sur le Desmopan 85085A. Les échantillons ont été produits dans le rhéomètre avec ou sans pré-cisaillement. Les images SAXS obtenues (Figure 18) révèlent clairement une orientation de la morphologie lorsqu'un pré-cisaillement a eu lieu. Cette orientation est d'autant plus évidente que la température du traitement est faible.

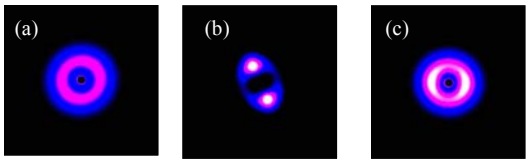


Figure 18 : Images SAXS pour le Desmopan 85085A après différentes conditions de solidification : a) : 80°C sans pré-cisaillement, b) : 80°C, 60s^{-1}/3s, c) : 110°C, 60s^{-1}/3s (b).

4. Conclusions

Ce travail montre clairement qu'un pré-cisaillement du TPU fondu accélère sa structuration et l'orientation de cette structure. Du point de vue du mécanisme de la structuration, il semble que pour les matériaux présentant une phase rigide semi-cristalline, la séparation de phase se produit antérieurement à la cristallisation qui est elle-même accélérée par le cisaillement. Pour le matériau amorphe, c'est la séparation de phase qui est accélérée par le cisaillement ; la vitrification de la phase rigide est alors simultanée à cette séparation de phase. La suite de l'étude concerne évidemment l'effet de l'orientation structurale sur les propriétés des matériaux.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la région Rhône-Alpes pour sa contribution financière, la société Nexans pour la fourniture des matériaux et, en particulier, O. Pinto et J. Fournier pour les discussions enrichissantes, et la ligne CRG française D2AM pour les mesures SAXS.

Références

[1] F. Yeh; B. S. Hsiao; B. B. Sauer; S. Michel; H. W. Siesler. *Macromolecules* 36, (6), 1940-1954 (2003).

[2] S. L. Cooper; A. V. Tobolsky. *J. Appl. Polym. Sci.* 10, 1837-1844 (1966).

[3] Z. Wirpsza, *Polyurethanes. Chemistry, Technology and Applications*. Ellis Horwood ed.; 1993; p 1-489.

[4] D. Nichetti; N. Grizzuti. *Polym. Eng. Sci*. 44, (8), 1514-1521 (2004).

[5] R. L. McKiernan; A. M. Heintz; S. L. Hsu; E. D. T. Atkins; J. Penelle; S. P. Gido. *Macromolecules* 35, (18), 6970-6974 (2002).

[6] C. D. Eisenbach; T. Heinemann; A. Ribbe; E. Stadler. *Angew. Makromol. Chem.* 202/203, 221-241 (1992).

[7] R. M. Briber; E. L. Thomas. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 23, 1915-1932 (1985).

[8] J. Blackwell; C. D. Lee. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed*. 21, 2169-2180 (1983).

[9] S. Naudy; L. David; C. Rochas; R. Fulchiron. *Polymer* 48, 3273-3285 (2007).

[10] E. Koscher; R. Fulchiron. *Polymer* 43, (25), 6931-6942 (2002).

[11] A. Lapprand; F. Méchin; J. P. Pascault. *J. Appl. Polym. Sci.* 105, 99-113 (2007).

[12] Y. Li; Z. Ren; M. Zhao; H. Yang; B. Chu. *Macromolecules* 26, 612-622 (1993).

[13] L. T. J. Korley; B. D. Pate; E. L. Thomas; P. T. Hammond. *Polymer* 47, 3073 (2006).

[14] L. Cuvé; J. P. Pascault; G. Boiteux; G. Seytre. *Polymer* 32, 343-352 (1991).

[15] G. H. Fredrickson; F. S. Bates. *Ann. Rev. Mater Sci*. 26, 501-550 (1996).

[16] P. Ping; W. Wang; X. Chen; X. Jing. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys*. 45, 557-570 (2007).

Thermo-rhéologie et microcalorimétrie de solutions de copolymères tri-blocs de morphologie différente

A. Ponton*, L. C. Pham Trong**, M. Djabourov**

*Laboratoire Matière et Systèmes Complexes Université Denis Diderot -Paris 7, Bâtiment Condorcet, 75251 Paris CEDEX 05

** Laboratoire de Physique Thermique, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris CEDEX 05

Résumé : Une étude couplée par microcalorimétrie différentielle à balayage et par rhéologie oscillatoire a permis de montrer que l'auto-association induite thermiquement de copolymères à blocs de polyoxyde d'éthylène et de polyoxyde de propylène linaire (F127) et ramifié (EG56®) est un processus endothermique. La valeur de l'enthalpie de micellisation est identique pour les deux types de copolymère. La dépendance en température des modules viscoélastiques met clairement en évidence une structure de type gel pour le coplymère F127 et une structure de réseau viscoélastique pour le copolymère EG56®.

Mots-clé : copolymères, poloxamers, thermo-association, microcalorimétrie, viscoélasticité

1. Introduction

Les copolymères composés de blocs hydrophiles et de blocs hydrophobes sont particulièrement intéressants de part leur propriétés d'auto-association en solution. En particulier les copolymères linéaires tri-blocs poly(oxyde éthylène)$_n$-poly(oxyde propylène)$_m$- poly(oxyde éthylène)$_n$ souvent appelés poloxamers et commercialisés sous le nom de Pluronics® (BASF, Etats Unis), Lutrols® (BASF) ou encore Synperonics® (ICI, Angleterre) ont de nombreuses applications industrielles en tant que détergents, dispersants, stabilisants, agents moussants, émulsifiants …[1]. Des copolymères greffés [2] ou ramifiés [3] ont aussi été synthétisés.

Ces copolymères en solutions aqueuses ont la propriété de gélifier de façon réversible au dessus d'une température et d'une concentration critiques. Ces propriétés gélifiantes sont dues à l'architecture particulière des copolymères constitués de blocs présentant des solubilités dans l'eau différentes selon la température. On peut ainsi obtenir différentes morphologies de polymères. A basse température tous les blocs sont hydrophiles. A une certaine température appelée température critique de plus basse solubilité (TCBS) les blocs de polyoxyde de propylène deviennent majoritairement hydrophobes et se regroupent pour former des structures constituées principalement de blocs de même nature (micro-domaines hydrophobes). Cette séparation de phases entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe du polymère conduit à la formation de micelles. Quand la concentration micellaire est suffisant élevée (20-30%), on observe la formation d'un réseau ordonné de micelles. Cette structure de type cristal liquide ainsi que les enchevêtrements entre les blocs hydrophiles conduisent à la formation d'un gel. Dans le cas où la partie centrale est hydrophile et les parties latérales sont hydrophobes, on observe aussi une micellisation et un pontage entre micelles peut se produire conduisant à la formation d'un réseau réversible de micelles interconnectées.

Pour les polymères greffés, les blocs présentant une TCBS s'associent en micro-domaines hydrophobes qui agissent comme des liens physiques entre les chaînes de polymères. L'équilibre entre les interactions inter et intra chaînes est déplacé vers les associations entre chaînes quand la concentration en polymère augmente. La concentration nécessaire pour obtenir la formation d'un gel est dans ce cas de quelques pourcents. Malgré leur potentialité importante, les mécanismes d'association de ces polymères thermo-stimulables ne sont pas clairement connus à cause de leur architecture moléculaire complexe.

2. Matériaux et méthodes expérimentales

Les copolymères Pluronic F127 (BASF) et EG56® (PolymerExpert) sous forme de poudre sont utilisés sans purification supplémentaire. La masse moléculaire de F127 est d'environ 11500 g.mol^{-1} et la fraction massique de polyoxyde d'éthylène est de 70% avec n=98 et m=67. Le copolymère EG56® a une structure ramifiée avec des blocs de polyoxyde d'éthylène et de polyoxyde de propylène présentant des ponts uréthane et allophanate. Des solutions aqueuses de différentes concentrations (de 0,25%m à 20%m pour le F127 et de 0,25%m à 15%m pour le EG56®) ont été préparées par dissolution de F127 et d'EG56® de masses connues à température constante (T = 5°C) dans de l'eau déminéralisée sous agitation

magnétique. A cette faible température, l'eau est un bon solvant pour les blocs de polyoxyde d'éthylène et de polyoxyde de propylène. Les solutions ont ensuite été conservées à une température proche de 5°C avant chaque mesure. Les mesures thermiques ont été réalisées à l'aide d'un microcalorimètre différentiel à balayage (micro-DSC III, SETARAM Instrumentation) et de cellules ''batch'' fermées (Hastelloy C276). Une masse identique d'échantillon et de fluide de référence (eau déminéralisée) a été introduite dans les cellules à température ambiante. Les thermogrammes ont été obtenus par balayage en température croissant puis décroissant entre 5°C et 70°C avec une vitesse de 0,1°C par minute. Avant chaque balayage croissant en température, un temps d'attente de 60 minutes à une température de 5°C a été fixé afin d'atteindre l'équilibre thermique. Les enthalpies de transition ont été calculées par intégration de l'aire sous le pic par rapport à la ligne de base. Un rhéomètre de type AR-G2 (TA Instruments) équipé d'une cellule cône-plateau (angle 2°, diamètre 60 mm) a été utilisé pour les mesures rhéologiques. Les modules viscoélastiques G' et G'' ont été mesurés en fonction de la température entre 5°C et 70°C , avec la même vitesse de balayage fixée pour les mesures de microcalorimétrie (0,1°C par minute), ou en fonction du temps à température fixe, avec une amplitude de déformation constante de 0,5% et une fréquence fixe de 1Hz. Une compensation thermique de l'entrefer (0,8 µm/°C) a été appliquée lors des balayages en température. Le temps d'attente pour l'équilibre thermique à 5°C était de 10 minutes compte tenu de la mise en température préalable de la géométrie sans échantillon et de l'absence d'une maturation des échantillons étudiés. Pour la détermination des spectres viscoélastiques à température fixe, la température de l'échantillon a été augmentée à partir de 5°C jusqu'à la température d'étude avec une vitesse de 0,1°C par minute. Ensuite des balayages successifs en fréquence comprise entre 0,01 et 10 Hz et une amplitude de déformation fixe de 0,5% ont été réalisés durant 10 minutes en augmentant la température de 1°C à chaque balayage en fréquence.

3. Résultats et discussion

3.1 Copolymère F127

L'exemple du flux de chaleur mesuré par balayages croissant puis décroissant de température entre 5°C et 70°C pour le copolymère F127 à une concentration de 20%m présente une parfaite symétrie indiquant l'absence d'hystérésis entre les deux histoires thermiques (Figure 1). Dans les conditions expérimentales fixées (vitesse de balayage en température de 0,1°C par minute), l'échantillon est en équilibre thermique à chaque température et les changements locaux de structure sont réversibles. Le flux de formation présente un pic endothermique principal qui peut être analysé par la température de début T_d, la température maximale T_{max} et la température de fin T_f ainsi que l'aire sous le pic, définie à partir de la ligne de base. T_d est la température de début de formation des micelles et T_f définie la température de fin du processus de micellisation. Un second pic endothermique de plus faible amplitude est aussi observé pour une température de 22,5°C.

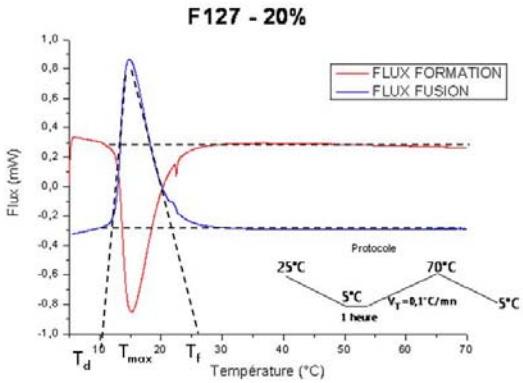


Figure 1 : Variation du flux de chaleur en fonction de la température pour le copolymère F127 à une concentration de 20%m. Le protocole expérimental est indiqué sur la figure.

La détermination des différentes températures, T_d, T_{max} et T_f pour chaque concentration de copolymère F127 étudiée permet de déterminer un diagramme d'états en fonction de la température (Figure 2). La superposition de T_d, T_{max} et T_f lors de la formation (balayage croissant de température) et de la fusion (balayage décroissant de température) confirme l'équilibre thermique des échantillons.

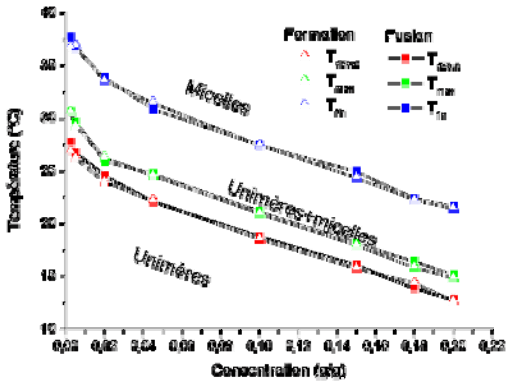


Figure 2 : Variation des températures caractéristiques en fonction de la concentration pour le copolymère F127.

Pour chaque température entre T_d et T_f, l'enthalpie de micellisation calculée à partir de l'aire sous le pic, définie à partir de T_d, augmente de façon proportionnelle au nombre de micelles formées (Figure 3). Nous avons ainsi pu en déduire la valeur de l'enthalpie de micellisation par gramme de copolymère F127 : $\Delta H = -25 \pm 2$ J/g F127.

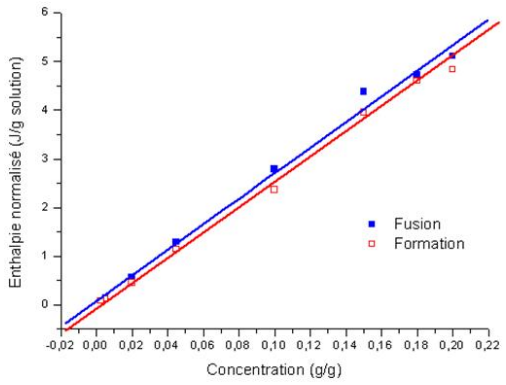


Figure 3 : Variation de l'enthalpie de micellisation en fonction de la concentration pour le copolymère F127.

La variation des modules viscoélastiques en fonction de la température, superposée à celle du flux thermique, pour le copolymère F127 à une concentration de 20%m peut être décomposée en plusieurs régions (Figure 4). Entre 5°C et 14°C (région 1), les valeurs de G' très faibles (< 10^{-4} Pa) ne sont pas mesurables. On observe une décroissance de G'' et donc de la viscosité avec la température, ce qui correspond à une diminution du rayon hydrodynamique des copolymères à cause de la déshydratation des blocs de polyoxyde de propylène [4]. Dans la région 2, entre 14°C et 22°C, l'augmentation de G'' correspond à la formation des micelles [5]. A la fin de la région 2, les modules G' et G'' augmentent de façon abrupte. La région 3 dont le début coïncide avec le second pic endothermique du flux de chaleur mesuré par microcalorimétrie, correspond à la formation d'un gel avec des valeurs quasi constantes de G' (20000 Pa) et de G'' (1300 Pa). Nous avons vérifié que les modules sont aussi indépendants de la fréquence dans la région 3.

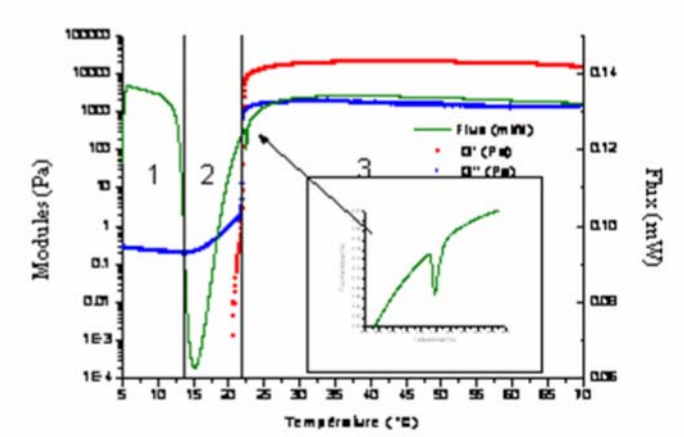


Figure 4 : Variation des modules viscoélastiques G' et G'' et du flux thermique en fonction de la température pour le copolymère F127 à une concentration de 20%m.

3.2 Copolymère EG56

Comme l'illustre la figure 5, la dépendance en température du flux de chaleur normalisé par la masse de copolymère pour le copolymère EG56® à une concentration de 10%m est quasi superposée avec celle du copolymère F127 à la même concentration. L'enthalpie de formation des micelles a été déterminée dans la plage de concentration comprise entre 0,25%m et 10%m. La valeur de l'enthalpie de micellisation par gramme de copolymère EG56® (ΔH = -24 ± 2 J/g EG56®) est ainsi très proche de celle du copolymère F127 (ΔH = -25 ± 2 J/g F127). Cela implique que l'architecture initiale des copolymères n'a pas d'effet significatif sur l'enthalpie de formation des micelles bien que la structure des agrégats formés par élévation de température soit probablement différente.

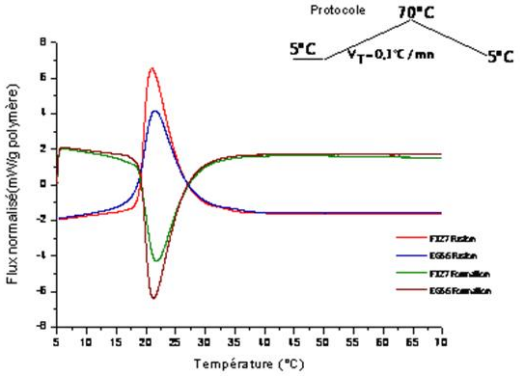


Figure 5 : Variation flux de chaleur normalisé par gramme de copolymère pour les copolymères F127 et EG56® à une concentration de 10%m.

Cette différence de structure des agrégats micellaires et du gel est confirmée par l'absence de second pic endothermique dans les flux de chaleur pour toutes les concentrations étudiées et l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la température (figure 6).

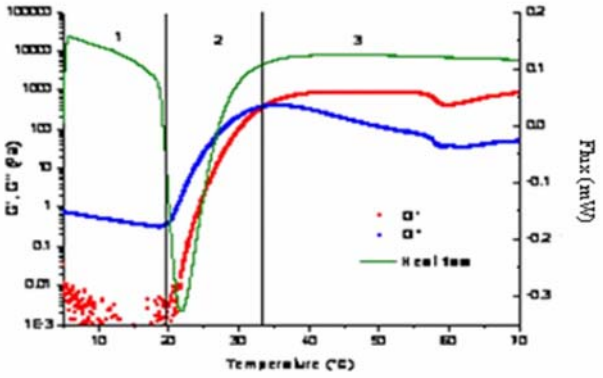


Figure 6 : Variation des modules viscoélastiques G' et G'' et du flux thermique en fonction de la température pour le copolymère EG56® à une concentration de 10%m.

Si l'on observe bien une diminution du module G'' entre 5°C et 20°C (région 1, figure 6) comme pour le copolymère F127 (région 1, figure 4), l'augmentation des modules G' et G'' entre 20°C et 33°C (région 2, figure 6) correspond à la construction d'un réseau viscoélastique

très différent du gel formé par le copolymère F127. Au-delà de la température viscoélastique de 33°C pour laquelle G'=G'', la région 3 se caractérise par une valeur quasi constante de G' et une légère diminution de G''.
Le comportement viscoélastique a été confirmé par des mesures des modules G' et G'' en fonction de la fréquence à température fixe entre 30°C et 42°C (figure 7).

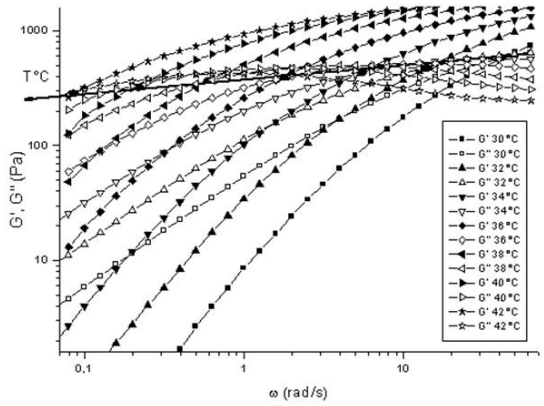


Figure 7 : Variation des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de la fréquence pour le copolymère EG56® à une concentration de 10%m.

Pour chaque température, on peut définir une fréquence viscoélastique f_0 pour laquelle G'=G''. En se basant sur le principe de superposition temps-température, nous avons pu obtenir une courbe maîtresse (figure 8) en renormalisant l'axe des abscisses (coefficient a(T)) et l'axe des ordonnées (coefficient b(T)) de chaque spectre viscoélastique.

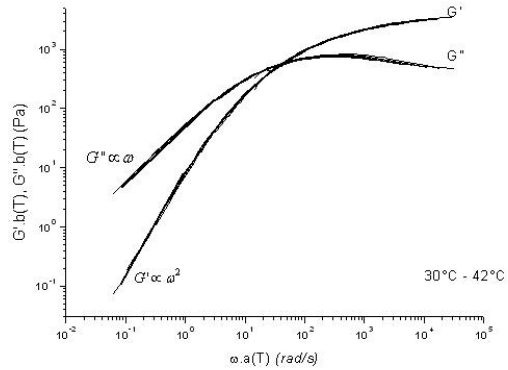


Figure 8 : Courbe maîtresse obtenue par renormalisation de la dépendance en fréquence des modules G' et G'' à différentes températures comprise entre 30°C et 42°C pour le copolymère EG56® à une concentration de 10%m.

Nous pouvons observer que le temps viscoélastique τ_0, défini par $\tau_0 = 1/f_0$, augmente de façon importante avec la température (table 1) traduisant la formation progressive de structures interconnectées par augmentation de température.

T (°C)	*a(T)*	*ω_0 (rad/s)*	*G'=G'' (Pa)*	*b(T)*	*f_0 (Hz)*	*$\tau_0=1/f_0$ (s)*
30	1,00	41,80	573	1,00	6,65	0,15
31	1,69	24,68	537	1,07	3,93	0,25
32	2,94	14,20	476	1,20	2,26	0,44
33	5,16	8,10	440	1,30	1,29	0,78
34	8,04	5,20	421	1,36	0,83	1,21
35	13,48	3,10	416	1,38	0,49	2,03
36	23,35	1,79	400	1,43	0,28	3,51
37	40,98	1,02	396	1,45	0,16	6,16
38	67,42	0,62	376	1,52	0,10	10,13
39	104,50	0,40	373	1,54	0,06	15,71
40	181,74	0,23	351	1,63	0,04	27,32
41	298,57	0,14	323	1,77	0,02	44,88
42	522,50	0,08	295	1,94	0,01	78,54

Table 1 : Paramètres de renormalisation et paramètres viscoélastiques à différentes températures comprises entre 30°C et 42°C pour le copolymère EG56® à une concentration de 10%m.

4. Conclusion

L'étude thermique de solutions aqueuses de copolymères thermo-associatifs nous a permis de montrer que le processus d'agrégation des deux copolymères F127 et EG56® est endothermique avec une enthalpie de micellisation par gramme de copolymère similaire bien que leur structure initiale soit différente. De plus l'étude couplée des propriétés viscoélastiques à clairement mis en évidence la formation d'un gel de type colloïdal pour le copolymère F127 et d'un réseau viscoélastique, vérifiant le principe de superposition temps-température, pour le copolymère EG56®.

[1] Nakashima, K., Bahadar, P. Aggregation of water-soluble block copolymers in aqueous solutions : Recent trends. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 123, 75-96 (2006)

[2] Hourdet, D., L'Alloret, F., Audebert, R. Synthesis of thermoassociative copolymers. *Polym.*, 38, 2535-2547 (1997).

[3] Haigh, J.A., Nguyen, C., Alamo, R.G., Mandelkern, L. Crystallisation and melting of model polyethylenes with different chain structures. *J. Therm. An. Calor.*, 59, 435-450 (2000)

[4] Su, J.L., Wang, J., Liu, H. FTIR spectroscopy study on effects of temperature and polymer concentration on the structural properties of PEO-POP-PEO block copolymer micelles. *Langmuir*, 18, 5370-5374 (2002)

[5] Cohn, D., Lando, G., Sosnik, A., Garty, S., Levi, A. PEO-POP-PEO-based poly(ether ester urethane)s as degradable reverse thermo-responsive multiblock copolymers. *Biomaterials*, 27, 1718-1727 (2006)

Cristallisation du polyéthylène basse densité : mesures rhéologiques et calorimétriques

C. Peiti, B. Vergnes et J.M. Haudin

Mines ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

Résumé : Deux polyéthylènes basse densité, obtenus par procédé tubulaire et procédé autoclave, ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique. Leur masse molaire moyenne en masse est sensiblement identique, mais le matériau autoclave présente une queue de plus fortes masses. Ceci induit des différences notables sur les conditions de cristallisation. Les mesures de spectrométrie mécanique effectuées en fréquence et température mettent en évidence que le facteur de glissement suit une loi d'Arrhenius dans le domaine fluide et un changement de régime au début de la cristallisation, dû à l'apparition des premiers sphérolites. Les mesures calorimétriques et rhéologiques en condition anisotherme corroborent ces résultats en terme de température de transition.

Mots-clé : Spectrométrie mécanique, Cristallisation, Branchements longs

1. Introduction

Les polyéthylènes basse densité (PEBD) sont obtenus par polymérisation sous haute pression (supérieure à 50 MPa) et à des températures supérieures à 300°C. On distingue le procédé tubulaire, où la pression est uniforme et le procédé continu, du procédé autoclave, discontinu et où la pression est inhomogène. Ce dernier procédé se traduit par l'obtention de matériaux dont le niveau de branchement est plus élevé. Ces différences de branchement interviennent au niveau des conditions de cristallisation, qui peuvent avoir une incidence sur les propriétés finales des matériaux, utilisés pour la fabrication de films dans des procédés de soufflage de gaine.

L'objectif de ce travail est de comparer les températures de cristallisation de deux polyéthylènes, obtenues par deux techniques différentes : la calorimétrie et la rhéométrie. Un rhéomètre ou des systèmes dérivés, comme des platines de cisaillement, ont été utilisés par de nombreux auteurs pour déterminer des cinétiques de cristallisation dans des conditions d'écoulement. L'un des matériaux le plus communément étudié est le polypropylène isotactique [1, 2], mais les polyéthylènes ont été plus récemment investigués. Boutahar et al. [3] ont étudié la cinétique de cristallisation statique d'un polyéthylène haute densité (PEHD) dans un rhéomètre. Bustos et al. [4] ont caractérisé les cinétiques de cristallisation sous écoulement de polyéthylènes obtenus par différents procédés (radicalaire, Ziegler, Phillips et métallocène) et ont établi une corrélation entre le temps de début de cristallisation et un nombre de Weissenberg, défini par le produit d'un temps de relaxation du polymère et du taux de cisaillement de l'écoulement. Zhang et Martins [5] ont travaillé sur un polyéthylène cisaillé dans un système nommé "shear DTA", constitué d'un rhéomètre capillaire et d'un analyseur thermique différentiel, sur lequel on enregistre une contrainte de cisaillement fonction du temps et de la température. Ils montrent que le temps de début de la cristallisation isotherme est activé par le cisaillement et qu'une saturation de cet effet se produit pour une déformation de l'ordre de 3000 (les taux de cisaillement appliqués sont compris entre 15 et 65 s^{-1}).

Dans tous ces systèmes, les auteurs s'intéressent à la variation des modules en fonction du temps et en déduisent un taux d'avancement représenté par le facteur $\alpha = \dfrac{G(t) - G_{\min}}{G_{\max} - G_{\min}}$.

Il existe une bonne corrélation entre les cinétiques mesurées par calorimétrie et rhéologie. Par contre, ces auteurs ne comparent pas les températures respectives obtenues sur les deux dispositifs. Cette comparaison est en général assez délicate car, si l'on peut facilement étalonner le calorimètre avec un corps pur pour évaluer l'influence du gradient thermique sur les température de transition, cette méthode est difficilement applicable sur le rhéomètre: le corps pur, en général de l'indium, a une viscosité très faible et son utilisation sur les plateaux du rhéomètre n'est pas évidente. Nous avons choisi de comparer la température mesurée par la sonde de platine située sous l'outil, qui donne

en condition isotherme une indication assez précise de la température de la matière, avec la température réelle du matériau mesurée dans le calorimètre avec les mêmes conditions de refroidissement.

2. Caractérisations moléculaires et rhéologiques

Nous allons étudier deux PEBD commerciaux, notés A et B, A ayant été obtenu par un procédé tubulaire et B par un procédé autoclave [6]. Les courbes de chromatographie d'exclusion stérique de ces deux produits montrent une queue de plus fortes masses pour le matériau B (Fig. 1). Le Tableau 1 reprend les principales caractéristiques moléculaires. Le coefficient *g'* est le rapport de la viscosité intrinsèque de la molécule branchée à celle de la molécule linéaire de même masse. Il est donc représentatif des branchements longs. Le matériau B a un taux de branchements longs supérieur à celui du matériau A, ce que l'on peut observer sur la courbe de chromatographie.

Matériau	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	g'	M_z/M_w
A	12 250	95 000	7,8	0,6	3
B	13 400	70 000	5,2	0,5	2,55

Tableau 1. Caractéristiques moléculaires des deux matériaux [6].

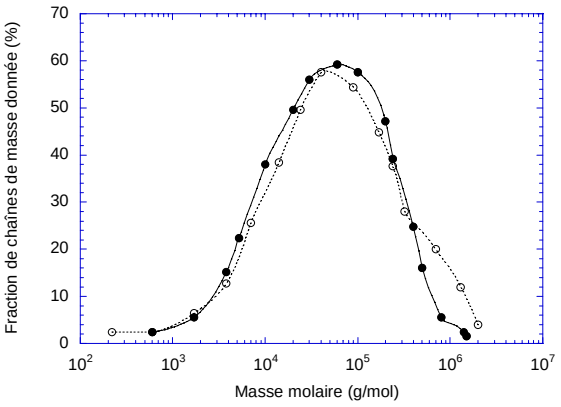


Fig. 1. Distribution des masses molaires, ● : A, ○ : B [6].

Le Tableau 2 reprend les principales caractéristiques rhéologiques obtenues par des mesures en fréquence à différentes températures. Des mesures complémentaires en fluage ont permis d'obtenir les temps longs à la température de référence de 140°C et de définir une distribution des temps de relaxation comme le rapport des temps longs au temps de Rouse, évalué par des mesures en fréquence dans le domaine du plateau caoutchoutique.

Matériau	Temps de Cole-Cole (s)	Viscosité limite (Pa.s)	Distribution des temps de relaxation
A	37 [6]	180 000	240
B	64 [6]	200 000	425

Tableau 2. Représentation de quelques caractéristiques rhéologiques des matériaux à la température de référence de 140°C.

On peut remarquer que le matériau présentant le taux de branchements longs le plus élevé est celui dont la distribution des temps de relaxation est aussi la plus élevée.

Les essais en fréquence à différentes températures ont permis d'établir la courbe de variation du facteur de glissement a_T en fonction de l'inverse de la température (Fig. 2). Sur un certain domaine, a_T suit une loi d'Arrhenius. Cependant, en dessous d'une certaine température, le facteur de glissement augmente de façon plus importante, ce qui traduit le passage de l'état fluide à l'état solide : le matériau A cristallise à une température supérieure à celle du matériau B.

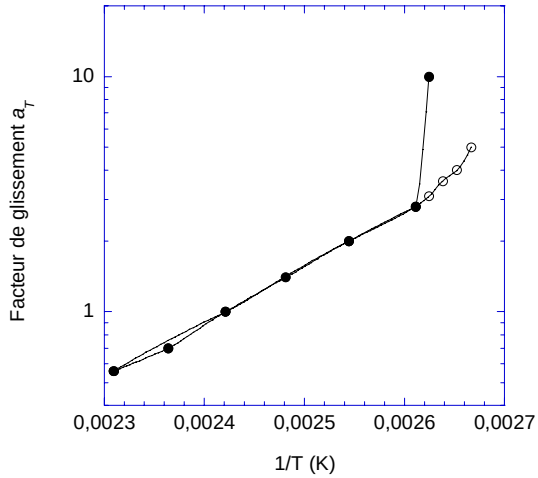


Fig. 2. Evolution du facteur de glissement a_T en fonction de l'inverse de la température, ● : A, ○ : B.

Pour définir le domaine de température de cristallisation des deux matériaux, nous allons comparer les résultats de mesures obtenues en DSC et les mesures rhéologiques obtenues dans les mêmes conditions de refroidissement.

3. Essais de refroidissement

3.1 Mesures calorimétriques

Les mesures sont effectuées sur un analyseur enthalpique différentiel DSC 7 Perkin Elmer. Les échantillons sont conditionnés dans des capsules plates en aluminium serties. Le matériau obtenu à partir du granulé est fondu sous presse et trempé afin d'obtenir des films de 0,1 mm d'épaisseur. Les échantillons prélevés dans les films subissent un cycle thermique comportant une première fusion à 10°C/min, un maintien à 180°C pendant 4 min et un refroidissement à 2°C/min jusqu'à 40°C. On effectue une seconde fusion à 10°C/min, suivie d'un refroidissement plus rapide, à 5°C/min, et enfin un dernier cycle fusion/refroidissement à 10°C/min. Les pics de cristallisation permettent d'obtenir les températures de cristallisation que l'on prend habituellement au sommet du pic, cette température étant corrigée du gradient thermique à partir d'une courbe d'étalonnage d'un échantillon d'un corps pur (indium). On peut également prendre comme température de début de cristallisation le début du pic, ce qui est plus délicat à détecter sur un polymère. Le Tableau 3 donne les températures corrigées obtenues sur les deux matériaux.

Matériau	V.refroid. (°C/min)	Début pic (°C)	Sommet pic (°C)	Enthalpie (J/g)
A	2	110,3	108,5	76
A	5	108,9	107,5	95
A	10	108,5	106,8	95
B	2	106,9	105,9	75
B	5	106,2	104,7	93
B	10	105,7	104,2	93

Tableau 3. Températures de cristallisation obtenues en DSC sur les deux matériaux.

On constate que le matériau A cristallise à une température supérieure à celle du matériau B. Le taux de cristallinité des deux matériaux est identique, égal à 32%.

3.2 Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques sont effectuées sur un rhéomètre Arès, en imposant des cycles thermiques entre 180°C et 100°C, comportant une vitesse de chauffage de 10°C/min et des vitesses de refroidissement de 2, 5 et 10°C /min, sur des échantillons stabilisés avec 0,5% d'Irganox 1010. On mesure les modules à une fréquence de 10 rd/s et une déformation de 1%. L'épaisseur de l'échantillon est de 1,25 mm. Nous avons vérifié, en utilisant d'autres entrefers compris entre 1 et 0,5 mm, que la température de transition n'était pas modifiée pour les différents entrefers. La température obtenue sur les deux modules visqueux et élastiques est identique en fonction des conditions de refroidissement. Nous avons vérifié que l'ajout de stabilisant ne modifiait pas les températures de cristallisation. La température prise en compte pour le début de la cristallisation correspond au changement rapide de la valeur des modules (Fig. 3). La reproductibilité des différents essais permet de connaître cette température avec une incertitude inférieure à 1°C.

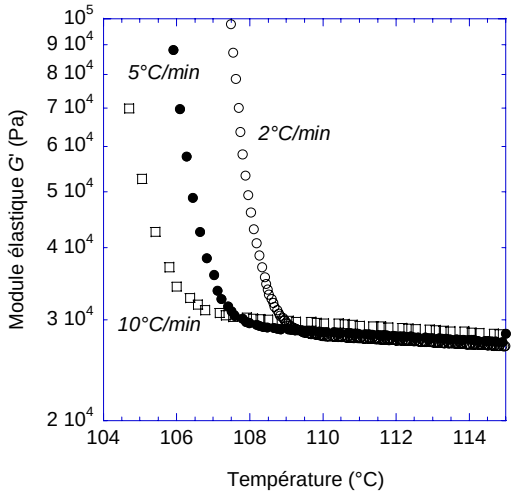


Fig. 3. Evolution du module élastique en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement pour le matériau A.

4. Discussion et conclusions

Les Tableaux 4 et 5 montrent les résultats comparatifs, pour les deux matériaux, des mesures calorimétriques et mécaniques obtenues dans les mêmes conditions de refroidissement. On constate que l'évolution est identique.

Vitesse de refroid. (°C/min)	Température début (°C) (Rhéomètre)	Température début (°C) (DSC)	Température pic (°C) (DSC)
2	109	110,5	108,5
5	108	108,9	107,5
10	107	108,5	106,8

Tableau 4. Températures de cristallisation obtenues en DSC et en rhéométrie sur le matériau A.

Vitesse de refroid. (°C/min)	Température début (°C) (Rhéomètre)	Température début (°C) (DSC)	Température pic (°C) (DSC)
2	106	106,9	105,9
5	105	106,2	104,7
10	104	105,7	104,2

Tableau 5. Températures de cristallisation obtenues en DSC et en rhéométrie sur le matériau B.

Quand la vitesse de refroidissement augmente, la température de cristallisation diminue. On constate sur la Figure 4 que la température obtenue sur le rhéomètre est intermédiaire entre les températures de début et de pic obtenues en DSC, mais plus proche de celle du pic.

On peut cependant discuter cette concordance, en considérant qu'au pic de cristallisation le matériau n'est pas dans le même stade d'avancement de cristallisation que dans le rhéomètre. D'autre part, il n'est pas tenu compte d'une éventuelle correction due au gradient thermique dans le rhéomètre : nous considérons que la température mesurée par la sonde PRT placée sous le plateau du rhéomètre est celle de l'échantillon, ce qui est vérifié en condition isotherme.

Les différences entre les températures de cristallisation des deux matériaux peuvent être reliées à leurs températures d'équilibre thermodynamique, déduites des mesures DSC : 112,4°C pour A et 111,2°C pour B. Ceci est conforme à l'architecture moléculaire des polymères (taux de branchements longs) et en accord avec la bibliographie [4].

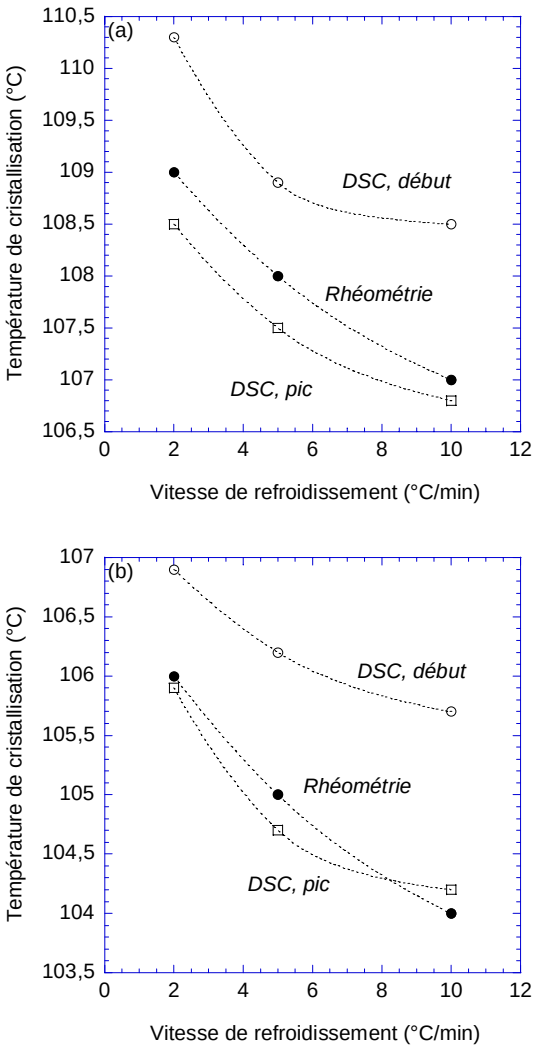


Fig. 4. Evolution des températures de cristallisation avec la vitesse de refroidissement pour les essais de rhéologie te de DSC; (a) matériau A, (b) matériau B.

Références

[1] Duplay C., Monasse B., Haudin J.M., Costa J.M. *Polymer Int.*, 48, 320-326 (1999).

[2] Koscher E., Fulchiron R., Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics, *Polymer*, 6931-6942 (2002).

[3] Boutahar K., Carrot C., Guillet J., *Macromolecules*, 31, 1921-1929 (1998).

[4] Bustos F., Cassagnau P., Fulchiron R., Effect of molecular architecture on quiescent and shear induced crystallisation of polyethylene, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1597-1607 (2006).

[5] Zhang W., Martins J.A., Evaluation of effect of melt memory on shear induced crystallisation of low density polyethylene, *Macromol. Rapid Commun.*, 27 1067-1072 (2006).

[6] André J.M., *Modélisation thermomécanique et structurale du soufflage de gaine de polyéthylènes*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1999)

Rhéologie de suspensions modèles transparentes et très concentrées de fibres. Analyse par un rhéomètre transparent de compression en déformation plane

J.-P. Vassal[a], O. Guiraud[a], L. Orgéas[a], P.J.J Dumont[b], D. Favier[a]

[a] CNRS / Université de Grenoble,
Laboratoire Sols-Solides-Structures-Risques (3SR)
BP 53 38041 Grenoble Cedex 9
[b] CNRS / Université de Grenoble,
Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2)
BP 65, 461, rue de la Papeterie, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex 9, France

Résumé : Des suspensions très concentrées en mèches de fibres de verre courtes sont élaborées avec une matrice de paraffine transparente. Différentes fractions volumiques et différentes orientations initiales de mèches sont étudiées. Ces suspensions sont déformées dans un rhéomètre de compression en déformation plane, de grandes dimensions, l'une de ses parois étant transparente. Il est alors possible d'une part d'estimer les états de contraintes, de déformations et de vitesses de déformation dans les échantillons, et d'autre part de suivre les évolutions des microstructures fibreuses au cours de l'écoulement par le biais d'une caméra CCD placée sous le rhéomètre.

Mots-clé : Suspensions modèles très concentrées de fibres, Rhéométrie, Evolution de microstructures.

1. Introduction

Les matériaux composites tels que les Sheet Moulding Compouds (SMC) ou bien encore les Glass Mat Thermoplastics (GMT) sont très largement utilisés dans l'industrie automobile ou celle des composants de l'électrotechnique. Ce sont des composites à matrices polymères thermoplastiques (GMT) ou thermo-durcissables (SMC), renforcées par un réseau de mèches de fibres (de verre) enchevêtrées. Ces mèches de fibres sont droites, assez élancées (élancement de l'ordre de 50) mais restent plutôt courtes : elles ne traversent pas de part en part les échantillons. Leur concentration est très importante dans la mesure où les fractions volumiques de fibres sont typiquement de l'ordre de 10 à 30%, c'est-à-dire largement au dessus du seuil de percolation. Au cours de leur mise en forme par compression dans un moule, ces matériaux composites se comportent comme des suspensions de fibres très concentrées et ont une rhéologie complexe, qui se traduit par des évolutions fortes de l'orientation des fibres ou bien encore par des phénomènes de séparation de la matrice polymère non-newtonienne et du réseau fibreux.

La compréhension de ces mécanismes, préjudiciables pour les pièces composites ainsi fabriquées, est fortement limitée par l'opacité (i) des matrices polymères industrielles et (ii) des rhéomètres généralement utilisés pour caractériser ce genre de suspensions. Pour contourner ce problème :

1. Des suspensions modèles très proches des matériaux composites industriels ont été mises au point ; elles sont constituées d'une forte concentration de mèches de fibres de verre immergées dans fluide suspensif transparent très visqueux.
2. Un rhéomètre de compression en déformation plane avec mesures des efforts axiaux et latéraux a été conçu et mis au point. Ce rhéomètre permet l'observation *in situ* de l'écoulement de la suspension et des évolutions microstructurales associées.

Les résultats obtenus soulignent les influences de la vitesse de déformation, de la déformation, du taux et de l'orientation de fibres initiaux sur les niveaux de contraintes enregistrés et sur les évolutions de microstructures.

2. Suspensions Modèles - Elaboration

Le fluide suspensif utilisé est une paraffine du commerce qui présente plusieurs avantages. D'une part, il est transparent et permet ainsi une excellente observation optique de particules opaques en son sein. D'autre part, il est plutôt solide à température ambiante, ce qui permet la manipulation aisée des suspensions élaborées tout en figeant leur microstructure. Enfin, autour de 50°C, il devient fluide : sa viscosité reste certes très élevée mais

très proche de celles des matrices ou pâtes qui constituent les suspensions industrielles, *i.e.* de l'ordre de 10 MPa s à des vitesses de déformation de 1 s^{-1}. Les renforts utilisés sont quant à eux des mèches de fibres de verre qui sont utilisées dans les matériaux composites de type SMC. Elles sont constituées d'environ 200 fibres de verre d'un diamètre de 15 µm et de longueur 13 mm. 10% d'entre elles ont été teintes au préalable en noir afin de faciliter leur observation.

A partir de ces constituants, différentes suspensions ont été élaborées en adoptant un procédé spécialement mis au point et détaillé dans les références [1-2]. A température ambiante, les suspensions ainsi produites se présentent sous forme de plaques carrées de largeur $L_1 = L_2 = 80$ mm (dans le plan $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2)$) et d'épaisseur $L_3 = 5$ mm (direction $\mathbf{e}_3$). En outre, le procédé d'élaboration est tel que le taux initial f mais aussi l'orientation initiale des mèches de fibres, ici caractérisée par le tenseur d'orientation de fibres du second ordre **A** [3], peuvent toutes deux être contrôlées.

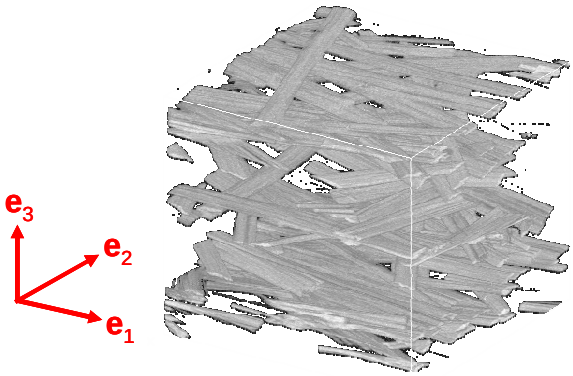


Figure 1 – Micrographie 3D (volume de 8×8×3.5 mm^3) d'une des suspensions fibreuses étudiées. Cliché obtenu par microtomographie Rx (ESRF, ID19, taille de voxels 5 µm) à partir d'un échantillon pris au cœur de l'une des plaques ($f = 0.1$, mèches alignées dans la direction $\mathbf{e}_1$).

Comme le montre le cliché 3D donné sur la figure 1, obtenu par microtomographie Rx [4], les suspensions ainsi produites possèdent un réseau complexe de mèches enchevêtrées, qui sont réparties de manière homogène et qui présentent une orientation essentiellement contenue dans le plan $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2)$: exprimées dans le repère $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2,\mathbf{e}_3)$, les composantes A_{3i} (i =1,2,3) de **A** sont négligeables.

2. Rhéomètre de compression

Pour étudier la rhéologie de ces suspensions dans des conditions d'écoulement proches des conditions industrielles, un rhéomètre de compression en déformation plane a été conçu et mis au point pour déformer des échantillons très visqueux et de grandes tailles, *i.e.* aux dimensions suffisamment larges par rapport à la taille des renforts fibreux. Ce rhéomètre, représenté sur la figure 2, est monté sur une presse mécanique MTS équipé d'un capteur de force axial F_3 de 5 kN. Les efforts latéraux F_2 que les suspensions exercent sur les parois latérales du rhéomètre au cours de leur écoulement sont mesurés à l'aide de deux capteurs de force en S (STS, 2.5 kN). La hauteur l_3 des suspensions au cours des essais est estimée à l'aide du déplacement de la traverse de la presse. La température des échantillons (< 200°C) est assurée par un système de cartouches chauffantes immergées dans toutes les parties utiles du rhéomètre. Par rapport à sa version précédente [5], la particularité de ce rhéomètre est de posséder un plateau de compression inférieur transparent. Couplé avec une caméra CCD (JAI CV-M4, 1024×1024 pixels, 5 Hz), le rhéomètre permet alors l'observation *in situ* (i) de l'écoulement de la suspension dans le plan $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2)$ et (ii) des évolutions microstructurales associées.

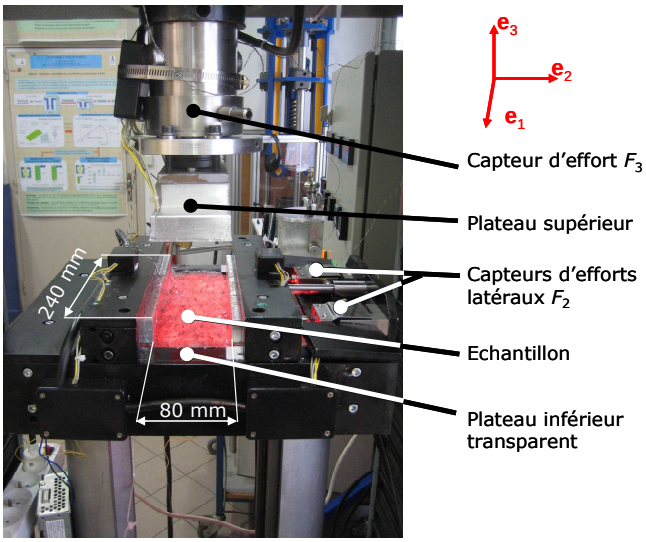


Figure 2 – Photo montrant la partie supérieure du rhéomètre.

Les essais réalisés ici sont de type compression lubrifiée, un état de contraintes et de déformations le plus homogène possible à vitesse de déformation de compression $D_{33} = \dot{l}_3 / l_3$ constante étant recherché. Pour cela, un soin particulier est porté à la lubrification des parois du rhéomètre (graisse + huile silicone).

L'homogénéité de l'écoulement est validée à partir d'échantillons de plasticine sur lesquels un mouchetis noir est apposé (*cf.* figure 3(a)). Le suivi de la déformation du mouchetis au cours de la compression de la plasticine est analysé à l'aide du logiciel 7D par corrélation d'images [7]. A titre d'exemple, la figure 3(b) représente les directions principales et les intensités locales dans le plan $(\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2)$ du tenseur vitesse de déformation **D** sur la surface inférieure de la plasticine lorsque celle-ci est comprimée à une déformation axiale courante $\varepsilon_{33} = \ln(l_3/L_3)$ de 0.6. Cette figure atteste du caractère homogène et essentiellement élongationnel (dans la direction $\mathbf{e}_1$) de l'écoulement au sein du rhéomètre. Ainsi, à l'échelle macroscopique, les tenseurs de contraintes de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}$, de déformations de Hencki $\boldsymbol{\varepsilon}$, et de vitesses de déformation **D** au sein des suspensions sont entièrement estimés par mesures directes :

$$\boldsymbol{\sigma} = F_2/(l_1 l_3)\,\mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 + F_3/(l_1 L_2)\,\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3$$
$$\boldsymbol{\varepsilon} = \ln(l_1/L_1)\,\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \ln(l_3/L_3)\,\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 \quad , \qquad (1)$$
$$\mathbf{D} = \dot{l}_1/l_1\,\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \dot{l}_3/l_3\,\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3$$

où la longueur courante l_1 est obtenue par analyse d'images de la surface inférieure des échantillons. Enfin, toujours par analyse des images, $N \approx 50$ mèches noires sont suivies au cours de l'écoulement, ce qui permet de connaître l'évolution temporelle du tenseur d'orientation **A** dans le plan ($\mathbf{e}_1$,$\mathbf{e}_2$).

$$\mathbf{A} = \frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{e}_\alpha \otimes \mathbf{e}_\alpha \,, \qquad (2)$$

$\mathbf{e}_\alpha$ étant le vecteur directeur de la mèche α.

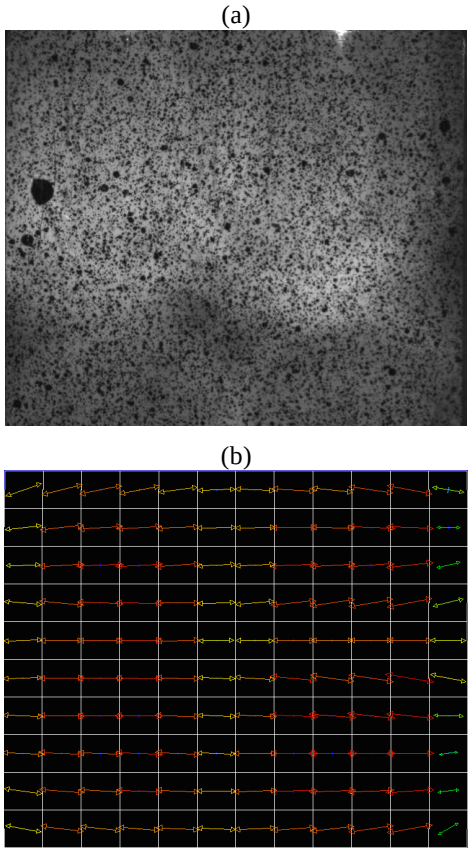


Figure 3 – (a) Surface inférieure d'un échantillon de plasticine (80×100×5mm^3) avec son mouchetis. (b) Directions et intensité des composantes principales du tenseur vitesse de déformation **D** sur la surface inférieure de l'échantillon (a) au cours d'un essai de compression et pour une déformation ε_{33} de 0.6.

4. Exemples de résultats sur suspensions modèles

On présente ici les premiers résultats qui ont été obtenus et qui constituent déjà une base de données précieuse pour la compréhension et la modélisation des mécanismes de déformation dans ce genre de suspensions.

La figure 4 montre par exemple une suspension à orientation de mèches initiale isotrope ($A_{11} \approx 0.5$ et $A_{12} \approx 0$) et à un taux de fibres $f = 0.13$, avant et après un essai de compression à $D_{33} = 0.01\ \mathrm{s}^{-1}$ jusqu'à une déformation de compression $\varepsilon_{33} = 1$. Combinée avec la figure 5 qui donne l'évolution des composantes 2D de **A** avec ε_{33}, cette figure montre que les mèches ont tendance à s'aligner dans la direction de l'écoulement. Notons au passage par cette figure que l'évolution de l'orientation des mèches semble (i) indépendante du taux de fibres f (ii) assez bien décrite par l'équation de Jeffery formulée dans le cas d'ellipsoïde très élancée [3]:

$$\dot{A}_{11} = 2A_{11}D_{11} - 2A_{1111}D_{11}, \qquad (3)$$

où A_{1111} est une des composantes du tenseur d'orientation des fibres du 4ème ordre $\mathbf{A}_4$ [3], ici estimé directement et discrètement depuis les images filmées :

$$\mathbf{A}_4 = \frac{1}{N}\sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{e}_\alpha \otimes \mathbf{e}_\alpha \otimes \mathbf{e}_\alpha \otimes \mathbf{e}_\alpha \qquad (4)$$

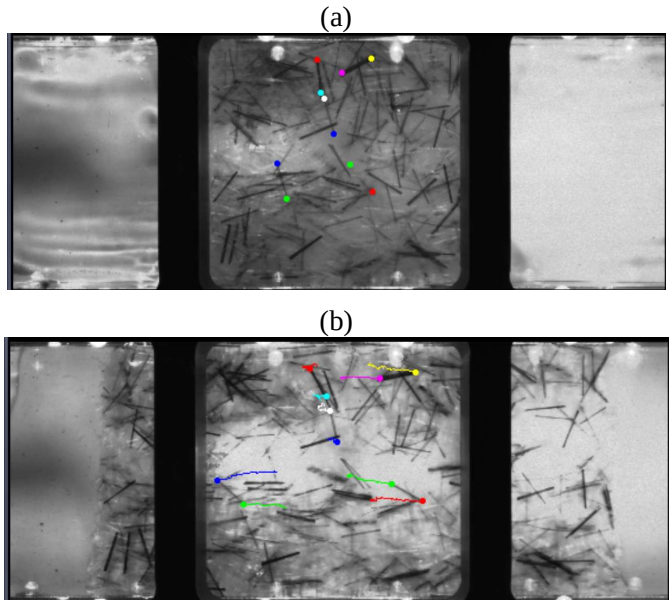


Figure 4 – Suspension ($A_{11} \approx 0.5$ et $A_{12} \approx 0$, $f = 0.13$) avant (a) et après compression (b) à $D_{33} = 0.01\ \mathrm{s}^{-1}$.

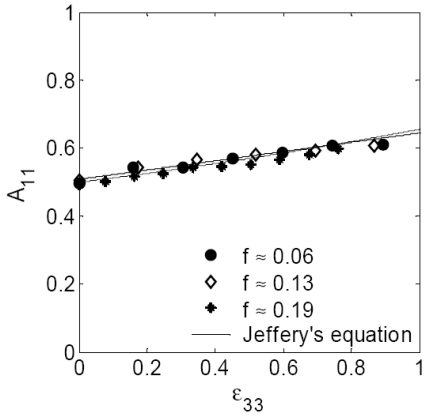


Figure 5 – Evolution des composantes 2D de **A** au cours de l'essai donné sur la figure 4, ainsi que pour d'autres suspensions avec la même orientation de mèches initiale mais d'autres taux de fibres f ($D_{33} = 0.01\ \mathrm{s}^{-1}$).

Les courbes contraintes-déformation correspondant à l'essai de la figure 4 sont données sur la figure 6. Que ce

soit pour la contrainte axiale ou pour la contrainte latérale, un fort écrouissage est observé ; il est essentiellement attribué aux évolutions des réseaux fibreux induites au cours de la compression (orientation, écrasement des mèches) [1]. Nous avons également reporté sur cette même figure d'autres essais réalisés à même microstructure initiale mais à différentes vitesses de déformation D_{33}. Si l'allure générale des courbes se ressemble, une forte augmentation des niveaux de contrainte avec D_{33} est observée. Pour une déformation donnée ε_{330}, cette augmentation suit sur les 4 décades étudiées des lois puissance dont la puissance n, ou indice de sensibilité à la vitesse, décroît avec la déformation (n = 0.5 à ε_{33} = 0.1 et n = 0.37 à ε_{33} = 1).

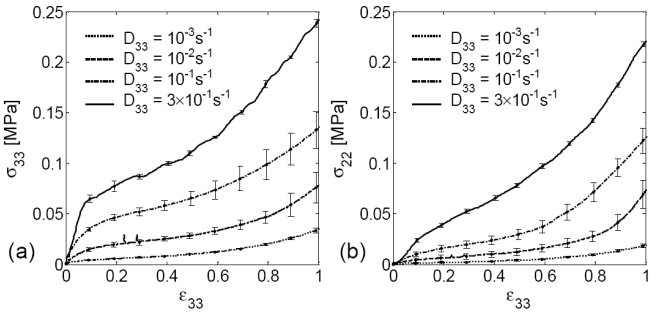


Figure 6 – Evolution des contraintes axiale (a) et latérale (b) en fonction de la déformation axiale ε_{33} pour différentes vitesses de déformation D_{33} ($A_{11} \approx 0.5$ et $A_{12} \approx 0$, f = 0.13).

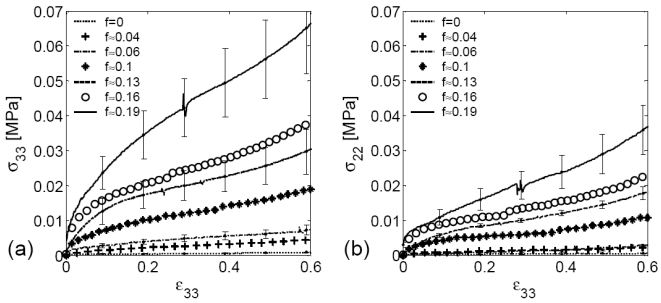


Figure 7 – Evolution des contraintes axiale (a) et latérale (b) en fonction de la déformation axiale ε_{33} pour différents taux de fibres f ($A_{11} \approx 0.5$ et $A_{12} \approx 0$, D_{33} = 0.01 s^{-1}).

Enfin, la forte influence du taux de fibres f sur les courbes contrainte-déformation est donnée quant à elle sur la figure 7. Cette influence est plus nettement retranscrite sur la figure 8, sur laquelle nous avons reporté l'évolution des rapports $\sigma_{ii}(f)/\sigma_{ii}(f = 0)$ avec le taux de fibres pour deux déformations ε_{33}. Notons que ces deux rapports suivent la même évolution, *i.e.* un polynôme du second degré [5], intimement lié aux nombres de contacts mèche-mèche par unité de volume dans les suspensions [7]. Ceci tend à prouver que ces contacts et leur micromécanique dictent la rhéologie des suspensions étudiées [8-11].

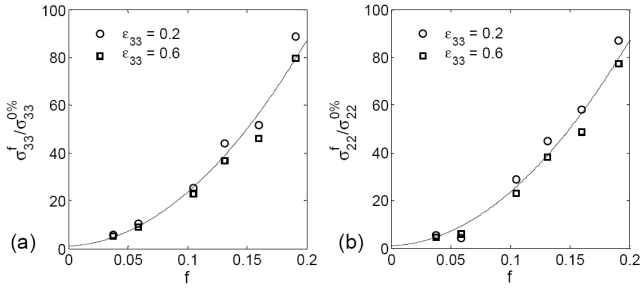


Figure 8 – Evolution des rapports $\sigma_{33}(f)/\sigma_{33}(f = 0)$ (a) et $\sigma_{22}(f)/\sigma_{22}(f = 0)$ (b) pour deux déformation et en fonction taux de fibres f ($A_{11} \approx 0.5$ et $A_{12} \approx 0$, D_{33} = 0.01 s^{-1}).

5. Références

[1] P. Dumont, J.-P. Vassal, L. Orgéas, V. Michaud, D. Favier, J.-A. Månson, Processing, characterisation and rheology of transparent concentrated fibre bundle suspensions, Rheol. Acta. 46 (2007) 639-51

[2] J.-P. Vassal, Contribution à la modélisation des propriétés physiques et rhéologiques des milieux fibreux : Application à la mise en forme et aux propriétés thermiques des matériaux composites à fibres courtes, Thèse de doctorat, Univ. Grenoble, France (2007).

[3] S.G. Advani, C.L. Tucker, The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites. J Rheol 3 (1987) 751–784

[4] T.H. Le, P.J.J. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, L. Salvo, E. Boller, X-ray phase contrast microtomography for the analysis of the fibrous microstructure of SMC composites, Compos. Part A 39 (2008) 91-103.

[5] P. Dumont, L. Orgéas, S. Le Corre, D. Favier, Anisotropic viscous behavior of sheet molding compounds (SMC) during compression molding, Int. J. Plasticity 19 (2003) 625-646

[6] L. Meunier, G. Chagnon, D. Favier, L. Orgéas, P. Vacher, Mechanical experimental characterisation and numerical modelling of an unfilled silicone rubber, Polym. Testing 27 (2008) 765-777.

[7] S Toll, Note: On the tube model for fiber suspensions, J. Rheol. 37 (1993) 123–125.

[8] S. Toll and J.-A. E. Månson, Dynamics of a planar concentrated suspension with non-hydrodynamic interaction, J. Rheol. 38 (1994) 985–997.

[9] C. Servais, A. Luciani, and J.-A. E. Månson, Fiber-fiber interaction in concentrated suspensions: Dispersed fiber bundles, J. Rheol. 43 (1999) 1005–1018.

[10] S. Le Corre, D. Caillerie, L. Orgéas, and D. Favier, Behavior of a net of fibers linked by viscous Interactions: Theory and mechanical properties, J. Mech. Phys. Solids 52 (2004) 395–421.

[11] S. Le Corre, P. Dumont, L. Orgéas, D. Favier, Rheology of highly concentrated planar fiber suspensions, J. Rheol. 49 (2005) 1029-58.

Modélisation de l'écoulement et des évolutions de microstructures des suspensions très concentrées de fibres

P.J.J. Dumont[1], S. Le Corre[2], L. Orgéas[3], D. Favier[3]

[1]*CNRS / Institut polytechnique de Grenoble (Grenoble INP), Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP2), 461, rue de la Papeterie,BP 65, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex 9*
[2]*GeM – Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, CNRS / École Centrale de Nantes, BP 92101, 44321 Nantes cedex 3, France*
[3]*CNRS / Université de Grenoble, Laboratoire Sols-Solides-Structures-Risques (3SR), BP 53, 38041 Grenoble cedex 9, France*

Résumé : La rhéologie de suspensions de fibres concentrées dans un fluide newtonien est étudiée ici dans le cadre d'une approche micro-macro basée sur une méthode d'homogénéisation des structures discrètes. Cette technique est utilisée pour réaliser des expériences de rhéométrie « numérique », grâce à un code de type éléments discrets, sur des Volumes Elémentaires Représentatifs (VER) de suspensions. Les VER, qui sont générés numériquement ici, sont des réseaux plans de fibres dont l'orientation suit une distribution gaussienne. Les interactions entre fibres sont créées par le cisaillement au des liaisons visqueuses newtoniennes qu'elles forment entre elles. Ces expériences mettent en exergue l'influence de l'orientation des fibres et du taux de déformation macroscopique sur la réponse instantanée de la suspension, mesurée par le taux du tenseur d'orientation du second ordre, ainsi que sur la réorganisation des microstructures au cours de simulation en temps. Les résultats obtenus sont comparés à des prévisions obtenues en utilisant le modèle de Jeffery ou des modèles qui en sont issus et qui utilisent des approximations de fermeture.

Mots-clés : Suspensions très concentrées de fibres, Orientation des fibres, Homogénéisation, Rhéométrie numérique.

1. Introduction

De nombreux matériaux composites industriels tels que les « Sheet Moulding Compouds » (SMC), les « Glass Mat Thermoplastics » (GMT) ou encore les « Bulk Moulding Compounds » peuvent être vus, au cours de leur mise en forme, comme des suspensions de fibres ou de mèches de fibres courtes très concentrées. Les fractions volumiques de fibres de ces matériaux sont en effet de l'ordre de 10 à 30%, ce qui implique que chaque fibre a de multiples points de contacts avec ses voisines. Ceci a conduit de nombreux auteurs à voir ces milieux comme des réseaux de fibres enchevêtrées dont la rhéologie est essentiellement dictée par des mécanismes d'interaction entre fibres, comme par exemple les déplacements relatifs de fibres aux niveaux de leurs zones de contact [1,2,3,4].

Ceci constitue l'hypothèse de base de l'approche présentée ici où l'on étudie la rhéologie d'un milieu de mèches de fibres concentrées en suspension dans une matrice newtonienne, et liées entre elles par des joints visqueux en leurs contacts. Le comportement macroscopique de ce type de suspension est obtenu en utilisant la méthode d'homogénéisation des structures discrètes. Cette méthode permet d'obtenir la forme de la loi rhéologique décrivant le comportement macroscopique de ces suspensions, ainsi que les équations du problème dit de localisation. La résolution des ces équations sur des Volumes Elémentaires Représentatifs (VER) permet de spécifier ce comportement macroscopique. C'est ce qui est fait ici grâce à un code numérique de type éléments discrets sur des VER de suspensions présentant divers taux et orientations globales des fibres. Ceci consiste en quelque sorte en la réalisation d'expériences de rhéométrie « numérique » au cours desquelles on peut imposer une large gamme de taux de déformation macroscopiques.

Les résultats obtenus sont comparés ci-dessous à des prévisions de modèles usuels, développés initialement pour les cas des suspensions de fibres diluées ou semi-diluées. Notons que ces modèles sont très largement utilisés par exemple dans le domaine de la simulation des procédés de mise en forme des composites où les régimes de concentration en fibres qui sont atteints devraient amener à voir ces matériaux comme des suspensions très concentrées.

2. Le modèle micro-macro

On résume ici l'approche utilisée pour construire le modèle micro-macro, qui est par ailleurs présentée

extensivement dans [3,4]. La suspension est décrite comme un réseau de fibres, de longueur l, à section elliptique de petit axe d_{min} et de grand axe d_{max}, indéformables dans le plan ($\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$), qui sont connectées par des liaisons visqueuses newtoniennes (*cf.* figures 1(a-c)). Au cours de l'écoulement, le mouvement relatif de deux fibres b et c génère en leur point de contact K i) un cisaillement simple de la liaison induit par la différence des vitesses de translation dans le plan $\Delta\mathbf{v}_k = \mathbf{v}_c(K) - \mathbf{v}_b(K)$ et ii) une torsion selon $\mathbf{e}_3$ induite par la différence des vitesses angulaires $\Delta\dot{\theta}_k = \dot{\theta}_c - \dot{\theta}_b$. On peut alors estimer simplement la force et le moment d'interaction que la fibre c exerce sur la fibre b en les écrivant respectivement selon :

$$\mathbf{f}_k = \frac{\mu}{\alpha}\frac{d_{\max}^2}{|\sin\Delta\theta_k|}\Delta\mathbf{v}_k\,, \tag{1}$$

$$M_k(K) = \frac{\pi}{4}\frac{\mu}{\alpha}\frac{d_{\max}^3}{|\sin\Delta\theta_k|^2}\Delta\dot{\theta}_k\,, \tag{2}$$

où μ est la viscosité du fluide newtonien, α l'épaisseur la liaison cisaillée.

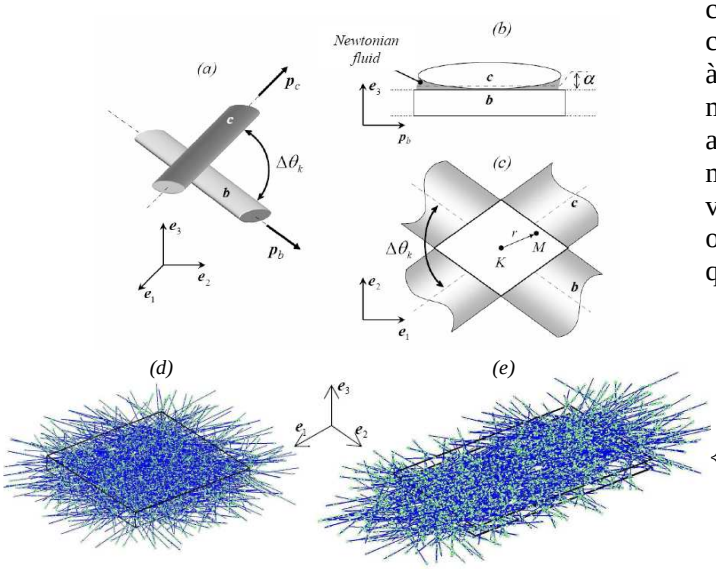


Figure 1. Modélisation des interactions entre fibres : (a) vue d'une liaison entre deux fibres voisines, (b) vue de côté de la zone de contact cisaillée, (c) vue de dessus de la zone de contact cisaillée, (d) exemple d'un VER (Volume V_{rev} = 25×25×2.5 mm^3) contenant 437 fibres d'une longueur de 25 mm (les liaisons entre fibres sont représentées par les points verts), (e) ce même VER après écoulement en déformation plane jusqu'à une déformation axiale logarithmique ε_{33} = -1.

On peut alors écrire l'équilibre de la fibre b :

$$\forall b, \begin{cases} \sum_{k\in C_b}\mathbf{f}_k = \mathbf{0} \\ \sum_{k\in C_b} M_k(K)\mathbf{e}_3 \sum_{k\in C_b} s_b\mathbf{p}_b\times\mathbf{f}_k = \mathbf{0} \end{cases} \tag{3}$$

où $\mathbf{p}_b$ est le vecteur directeur unitaire le long de l'axe de la fibre b, C_b est l'ensemble de fibres c connectées à la fibre b et s_b est l'abscisse locale mesurée le long de $\mathbf{p}_b$ à partir du centre $\boldsymbol{G}_b$ de la fibre du point de contact K.

L'application de la méthode d'homogénéisation pour les structures discrètes, décrite dans [3,4], permet d'accéder au taux d'évolution $\dot{\mathbf{p}}_b$ du vecteur d'orientation, ainsi qu'au champ de vitesse de n'importe quelle fibre b d'un VER de la suspension

Un exemple de VER généré numériquement pour cette étude est donné sur la figure 1. Dans ce VER, N fibres sont réparties dans un volume $V_{rev}=d\times d\times h$ dans lequel les centres des fibres $\boldsymbol{G}_b$ sont réparties de manière aléatoire et où l'orientation des fibres est choisie de sorte qu'elle soit plane et suive des distributions d'angles θ_b gaussiennes. Considérer cette forme de distribution apparaît comme une hypothèse raisonnable au vu des mesures d'orientation de fibres réalisées sur des suspensions concentrées modèles dans [5]. Afin de détecter les contacts entre fibres, un volume de contrôle V_b est adjoint à chaque fibre b : dès lors que ce volume et que la ligne moyenne d'une fibre c sont intersectés, cette fibre c est ajoutée à l'ensemble C_b des fibres connectées à b. La microstructure de ces VER est décrite par la fraction volumique de fibre f, le tenseur d'orientation du second ordre $\boldsymbol{A}^{(2)}$ et le tenseur d'orientation du quatrième $\boldsymbol{A}^{(4)}$ [6] qui s'écrivent respectivement sous forme discrète :

$$\begin{cases} f = N\dfrac{\pi d_{\max} d_{\min} l}{4V_{rev}}, \\ \mathbf{A}^{(2)} = \dfrac{1}{N}\sum_{b=1}^{N}\mathbf{p}_b\otimes\mathbf{p}_b, \\ \mathbf{A}^{(4)} = \dfrac{1}{N}\sum_{b=1}^{N}\mathbf{p}_b\otimes\mathbf{p}_b\otimes\mathbf{p}_b\otimes\mathbf{p}_b. \end{cases} \tag{4}$$

3. Réponses instantanées à un taux de déformation macroscopique

On donne ici des résultats de quelques expériences qui permettent de mettre en évidence l'influence de l'orientation des mèches et du taux de déformation macroscopique imposé sur le taux du tenseur d'orientation du second ordre $\dot{\mathbf{A}}^{(2)}$. Ceci est illustré sur la figure 5(a) où l'on a représenté l'évolution des

composantes du tenseur taux d'orientation $\dot{\mathbf{A}}^{(2)}$ en fonction de l'orientation courante des fibres donnée par $A_{11}^{(2)}$. On remarque que le modèle micro-macro prévoit une forte dépendance du taux d'orientation $\dot{A}_{11}^{(2)}$ avec l'orientation courante des fibres $A_{11}^{(2)}$. Le maximum de ce taux est relevé pour des microstructures quasiment isotropes ($A_{11}^{(2)} = 0.5$). On note par ailleurs que ce taux

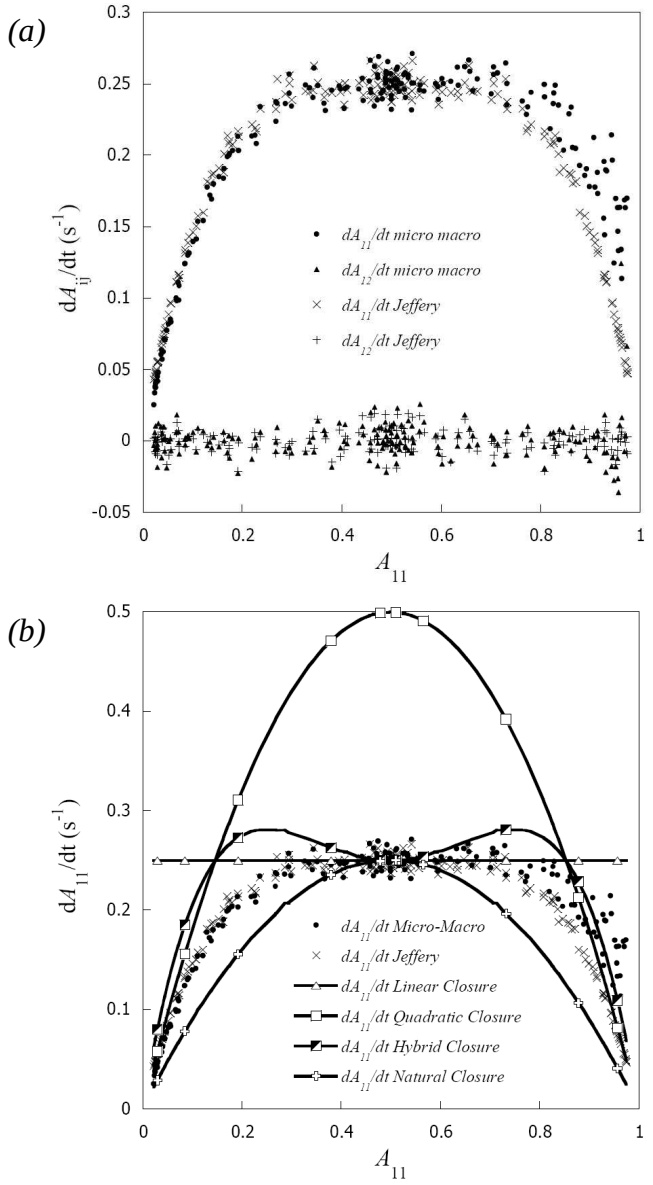


Figure 2. Influence de l'intensité d'orientation $A_{11}^{(2)}$ sur les composantes du tenseur taux d'orientation $\dot{\mathbf{A}}^{(2)}$ dans le cas d'un écoulement unidirectionnel plan : (a) prévision du modèle micro-macro, (b) prévisions du modèle de Jeffery avec approximation de fermeture exacte, ainsi que celles du modèle de Jeffery avec approximations de fermeture linéaire, quadratique, hybride et naturelle. La fraction volumique de fibres *f* est égale à 0.2.

décroît fortement lorsque les microstructures fibreuses sont orientées selon l'axe $\mathbf{e}_1$ ou $\mathbf{e}_2$. Ces prévisions du modèle micro-macro sont comparées avec celles données par l'équation de Jeffery [6,7] écrites pour décrire $\dot{\mathbf{A}}^{(2)}$. Notons que dans ce cas, grâce à la connaissance complète de la microstructure, il n'est pas nécessaire d'utiliser d'approximation de fermeture. Il apparaît ainsi que la prévision de Jeffery est très proche de celle donnée par le modèle micro-macro à première vue. Notons néanmoins que Jeffery prévoit une évolution symétrique de $\dot{A}_{11}^{(2)}$ par rapport $A_{11}^{(2)} = 0.5$ qui n'est pas observée pour le modèle micro-macro. Cette différence apparaît de manière très claire pour des microstructures très orientées ($A_{11}^{(2)} > 0.7$). Le modèle micro-macro a également été comparé à l'équation de Jeffery à laquelle on a adjoint les approximations de fermeture linéaire [6], quadratique [9], hybride [6] ou naturelle [10]. Notons simplement ici qu'aucun de ces modèles ne donne une aussi bonne adéquation avec le modèle micro-macro que le modèle de Jeffery sans approximation de fermeture.

4. Evolution temporelle des microstructures

Des calculs permettant de suivre l'évolution au cours du temps des microstructures fibreuses ont également été réalisés. Ces résultats sont représentés sur la figure 3. On peut observer qu'une microstructure ayant initialement une distribution d'orientation gaussienne peut évoluer vers des distributions d'orientation très différente : on peut ainsi remarquer que les distributions obtenues en fin d'écoulement présentent dans certains cas plusieurs pics. Notons également que, de manière assez surprenante, les évolutions des formes de ces distributions données par le modèle micro-macro et le modèle de Jeffery sont assez proches. Des différences, faibles, sont observées dans le cas de microstructures très orientées, de manière similaire à ce qui a été vu dans la partie 3. Cette différence peut sans doute être expliquée par la non réactualisation de la position des centres des fibres au cours de l'écoulement dans le cas « Jeffery », l'approche micro-macro donnant en effet accès à cette information parce qu'elle permet le calcul de la vitesse de chacune des fibres des VER testés.

Notons par ailleurs que l'on a vérifié que l'on retrouve cette bonne adéquation entre la prévision du modèle micro-macro et « Jeffery » pour des distributions angulaires des fibres plus complexes que des distributions gaussiennes, par exemple dans des cas où ces distributions rendent compte « d'amas » en orientation des fibres.

Ceci montre qu'il est très important de prendre en compte la forme de la distribution d'orientation des fibres lorsque l'on cherche par exemple à tester et à jauger l'efficacité de modèles d'évolution de l'orientation de fibres pour ces suspensions concentrées.

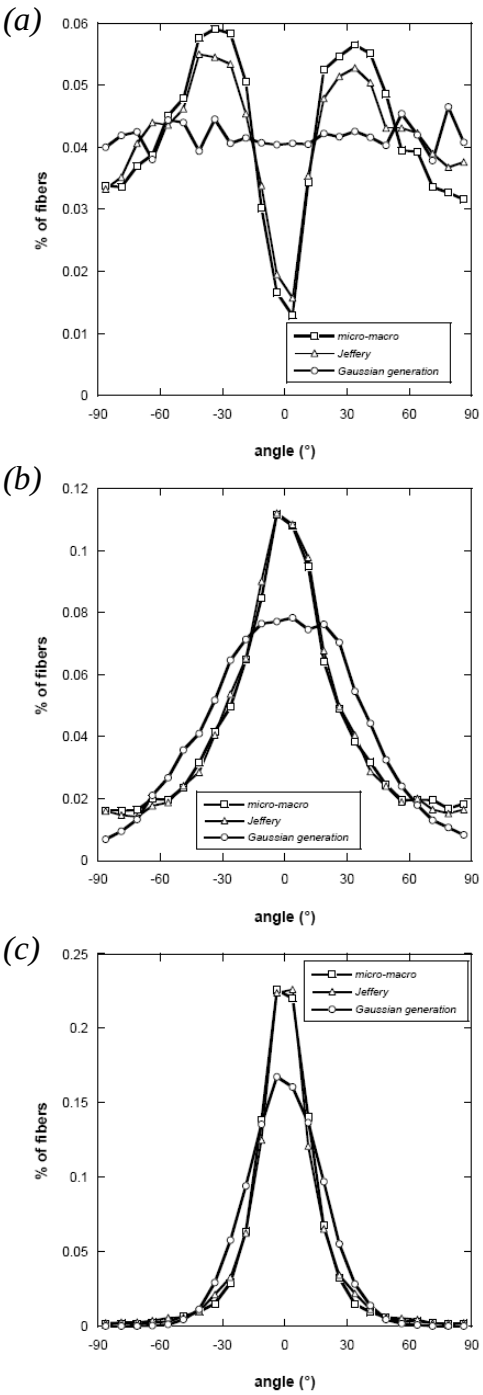


Figure 3. Comparaison de l'évolution en temps de distributions en orientation initialement gaussiennes de VER soumis à un essai de déformation plane selon $\mathbf{e}_1$ à une vitesse de déformation $D_{11} = 1\ s^{-1}$. Les résultats sont moyennés pour 20 VER ayant des orientations moyennes identiques : (a), (b), (c)

Références

[1] S. Toll and J.-A. E. Månson. Dynamics of a planar concentrated suspension with non-hydrodynamic interaction. *J. Rheol.*, 38(4), 985-997 (1994).

[2] C. Servais, J.-A. E. Månson, and S. Toll. Fiber-fiber interaction in concentrated suspensions: Disperse fibers. *J. Rheol.*, 43(4), 991-1004 (1999).

[3] S. Le Corre, D. Caillerie, L. Orgéas, and D. Favier. Behavior of a net of fibers linked by viscous interactions: Theory and mechanical properties. *J. Mech. Phys. Solids*, 52, 395-421 (2004).

[4] S. Le Corre, P. Dumont, L. Orgéas, and D. Favier. Rheology of highly concentrated fiber suspensions. *J. Rheol.*, 49(5), 1028-1059, (2005).

[5] P.J.J. Dumont, J.P. Vassal, L. Orgéas, V. Michaud, D. Favier, and J.-A. E. Månson. Processing, characterisation and rheology of transparent concentrated fibre-bundle suspensions. Rheol. Acta, 46, 639-651 (2007).

[6] S. G. Advani and C. L. Tucker. The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites. *J. Rheol.*, 3(8), 751-784, (1987).

[7] G. B. Jeffery. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proc. Roy. Soc. London*, (A) 102, 161-179, (1922).

[8] J L Ericksen. Anisotropic fluids. *Arch. Rational Mech. Anal.*, 4, 231-237 (1960).

[9] E. J. Hinch and L. G. Leal. Constitutive equations in suspension mechanics. Part 2. approximate forms for a suspension of rigid particles affected by brownian rotations. J. Fluid Mech., 76 (1), 187-208, (1976).

[10] F. Dupret and V. Verleye. Modelling the Flow of Fiber Suspensions in Narrow Gaps, pages 1347-1398. Rheology Series. Elsevier, Amsterdam (1999).

Modélisation du comportement rhéologique de suspensions évolutives

H. Boudhani, R. Fulchiron et Ph. Cassagnau

Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR CNRS 5223) : Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux. Université Lyon1, Villeurbanne

Résumé : Le comportement rhéologique de suspensions physiquement évolutives a été étudié. Ces systèmes évoluent sous l'effet de la température et du temps d'une suspension de particules polymères dans un liquide à un matériau solide du fait du gonflement des particules jusqu'à occupation de tout le volume. Nous avons cherché à corréler l'évolution structurale de notre système à la variation des propriétés rhéologiques. L'évolution structurale a été décrite par une équation d'Avrami modifiée. La description rhéologique est basée sur un modèle de suspension avant la transition sol-gel du système et un modèle de percolation après celle-ci.

Mots-clé : Rhéologie, suspensions évolutives, équation d'Avrami modifiée, percolation.

1. Introduction

Dans le domaine des polymères, nous pouvons citer les systèmes chimiquement évolutifs : PDMS, PU, les époxydes, etc et les systèmes physiquement évolutifs : les plastisols PVC, les hydrogels, les latex, les polymères cristallins. L'étude de l'évolution de ces systèmes consiste à parvenir à contrôler les effets de la composition du système lors des phénomènes (gélification, vitrification, cristallisation) et des changements structuraux qui ont lieu pendant les procédés de mise en œuvre et/ou en forme. Dans le cas de suspensions physiquement évolutives, plusieurs phénomènes complexes ont lieu et sont généralement couplés tels que diffusion, gonflement, solvatation, évaporation de solvant… dépendant du système. La modélisation de ces phénomènes est complexe [1], des hypothèses pas toujours réalistes sont utilisées.

Notre travail a été basé sur la manière de décrire l'évolution de systèmes variant d'une suspension des particules polymères dans un liquide jusqu'à un matériau homogène obtenu à partir de la diffusion du liquide dans les particules. Nous avons donc cherché à corréler la variation des propriétés rhéologiques à l'évolution structurale de nos systèmes. Pour cela, nous avons combiné une loi cinétique obtenue en utilisant une équation d'Avrami [2] modifiée décrivant l'évolution de la fraction volumique, une loi rhéologique basée sur l'équation de Carreau-Yasuda [3] et des lois de percolation pour modéliser le comportement rhéologique global de ces suspensions évolutives. Une suspension de PVC (plastisol) a été utilisée dans cette étude comme système évolutif.

2. Modélisation de la fraction volumique

Pour modéliser l'évolution structurale de nos systèmes, nous avons utilisé une approche physico-géométrique qui tient compte de la croissance, la coalescence et de l'interpénétration des particules. Le concept de base introduit par Avrami est la notion de volume étendu qui est le volume qu'occuperaient les entités en croissance en négligeant les interpénétrations des entités. La théorie d'Avrami permet d'écrire la relation suivante :

$$d\Phi' = \frac{d\Phi}{1-\Phi} \Rightarrow \Phi = 1 - \exp(-\Phi') \qquad (1)$$

où Φ' est la fraction volumique étendue des entités en croissance. Classiquement, l'équation d'Avrami est utilisée pour décrire la fraction transformée lors d'un processus de cristallisation. Donc cette fraction est initialement nulle et la position des germes les uns par rapport aux autres est totalement aléatoire Mais dans notre cas, la fraction volumique occupée par les sphères n'est pas nulle à t=0. De plus, et surtout, la position des sphères les uns par rapport aux autres n'est pas aléatoire puisque, à t=0, ces sphères ne peuvent pas s'interpénétrer. Nous avons donc modifié cette relation pour prendre cela en compte en renormalisant le nombre de sphères afin qu'au temps t=0 nous ayons la fraction volumique initiale. Ainsi, nous avons établi l'équation d'Avrami modifiée suivante :

$$\Phi(t) = 1 - \exp\left(-\sum_i^p \frac{N'_i}{V} R_i^3(t)\right) \text{ avec } \frac{N'}{V}_i = -\frac{3\ln(1-\Phi_0)}{4\pi R^3_i} \qquad (2)$$

La relation (2) montre que la connaissance de l'évolution des rayons des particules avec le temps est essentielle pour déterminer la loi cinétique sur la fraction volumique.

Nous avons donc suivi par microscopie optique l'évolution au cours du temps de rayons de grains de PVC dans un plastifiant à différentes températures données.

Nous avons observé figure 1 que la vitesse de croissance des particules est constante. Bien que cette vitesse dépend de la température, une limite de solubilité ($\frac{R_\infty}{R_0}$) est atteinte. Ainsi, nous pouvons écrire :

$$R(t) = R_0 + \frac{dR}{dt}t \text{ pour R(t)<} R_\infty \text{ puis R(t)=} R_\infty \qquad (3)$$

où $\frac{dR}{dt}$ est indépendant du temps.

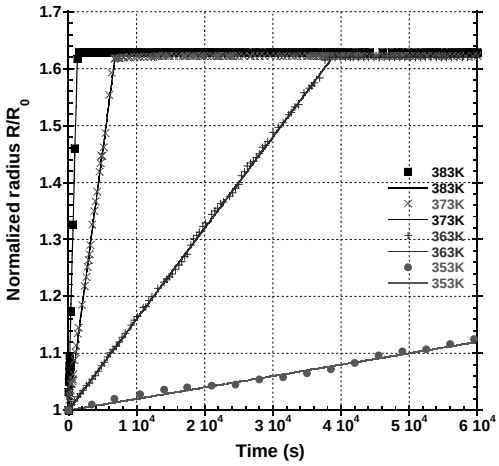


Figure 1 : Croissance au cours du temps des grains de PVC dans le plastifiant DINP à différentes températures

En conséquence, une relation de la fraction volumique plus explicite a été déterminée :

$$\Phi(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi N_i'}{3V}\left(R(t)\right)^3\right) \qquad (4)$$

avec R(t) donné par l'équation (3).

La vitesse de croissance des particules dépend de la température, elle suit une loi de type Arrhénius. Ainsi, pour des expériences non isothermes, R(t) peut être transformé de la façon suivante :

$$R(t) = R_{0,i} + \int_{t_0}^{t} A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)dt' = R_{0,i} + A\frac{dt}{dT}\int_{T_i}^{T_f}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)dT \qquad (5)$$

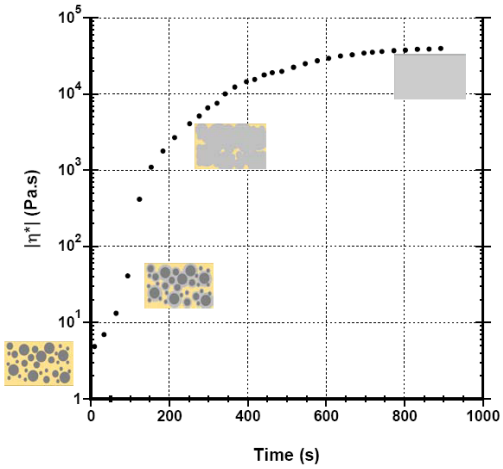
où $\frac{dT}{dt}$ est la rampe de température T_i et T_f sont respectivement les températures initiale et finale. On obtient donc :

$$\Phi(T) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi N_i'}{3V}\left(R_{0,i} + A\frac{dt}{dT}\int_{T_i}^{T_f}\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)dT\right)\right)^3 \qquad (6)$$

Ces résultats vont nous permettre de corréler l'évolution structurale à la variation des propriétés rhéologiques.

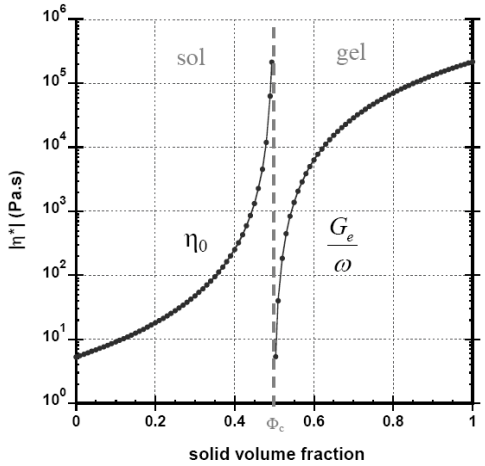
3. Modélisation du comportement rhéologique

Pour ces systèmes évolutifs, la transition sol-gel est généralement décrite en termes de lois d'échelles (figure 2) mais peu de travaux sont reportés sur le comportement rhéologique complet.



(a)

$$\left|\eta^*(t)\right| \Leftrightarrow \left|\eta^*(t,\Phi(t))\right|$$



(b)

Figure 2 : Base de notre modélisation : corrélation entre évolution structurale et comportement rhéologique : (a) comportement rhéologique complet de suspensions évolutives, (b) Représentation schématique des lois d'échelles sur la viscosité Newtonien η_0, et sur le module élastique G_e. La transition sol-gel est marquée par Φ_c.

Nous allons utiliser l'équation de Carreau-Yasuda couplée à des lois de percolation et combinée aux résultats précédents sur la variation de la fraction volumique afin de modéliser l'ensemble du comportement rhéologique (variation de la viscosité complexe) de nos suspensions évolutives. En combinant

l'équation de Carreau-Yasuda et celle de Krieger-Dougherty et en généralisant cette équation aux systèmes évolutifs, nous pouvons écrire pour $\Phi < \Phi_c$:

$$\left|\eta^*(t,T,\omega)\right|_{\Phi_0} = \eta_0(t,T)_{\Phi_0} + \frac{\eta_\infty(t,T)_{\Phi_0} - \eta_0(t,T)_{\Phi_0}}{\left(1+\left(\omega\tau'(t,T)_{\Phi_0}\right)^a\right)^{\frac{1-m}{a}}} \quad (7)$$

avec:

$$\eta_i(t,T)_{\Phi_0} = \eta_s(T)\left(1-\frac{\Phi(t,T)}{\Phi_{m,i}}\right)^{-[\eta]_i\Phi_{m,i}} \text{ and } \tau(t,T)_{\Phi_0} = \tau_0\left(1-\frac{\Phi(t,T)}{\Phi_{m,i}}\right)^{-[\eta]_i\Phi_{m,i}}$$

où $\Phi(t,T)$ est donné par l'équation (4) pour les expériences réalisées en isotherme et par l'équation (5) pour celles en anisotherme (vitesse de chauffe constante), Φ_0 est la fraction volumique solide initiale.

Les différents paramètres de l'équation (7) ont été déterminés expérimentalement en supposant que la viscosité du système qui évolue à cause du gonflement des particules pour atteindre une certaine fraction volumique est équivalente à un système parfaitement stable (non évolutif) à même fraction volumique.

Le comportement rhéologique de nos suspensions plastisols PVC (parfaitement stable à température ambiante) a été étudié à l'aide du rhéomètre à contrainte imposée Rheometer SR5 équipé d'une géométrie Couette. La figure 3 montre la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des suspensions plastisols PVC à différentes fractions volumiques solides initiales.

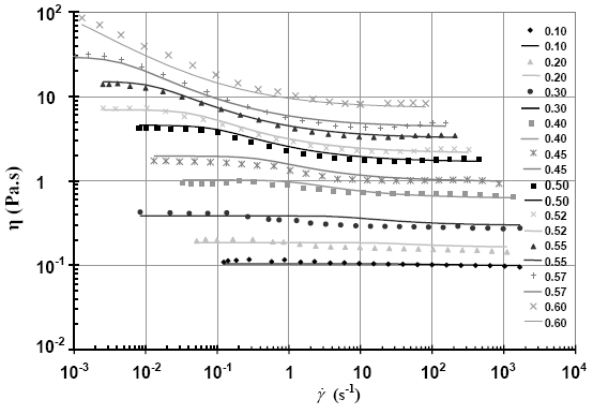


Figure 3 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des suspensions plastisols PVC à différentes fractions volumiques solides initiales. Les lignes sont les courbes en accord avec l'équation de Carreau-Yasuda avec a=2 et m=0.49.

Sur cette figure, nous avons utilisé l'équation (7) pour prédire les courbes rhéologiques en divisant les valeurs ω des viscosités complexes par un facteur 25 pour être en accord avec les résultats des viscosités en fonction de la vitesse cisaillement comme a pu le montrer Flickinger et *al* [4].

Pour $\Phi > \Phi_c$, nous avons utilisé la loi de percolation suivante:

$$\left|\eta^*(t,T,\omega)\right|_{\Phi_0} = \left|\eta^*(\Phi_{m,0},T,\omega)\right|_{\Phi_0} + K(T)\Phi_0^{\ \delta}\omega^{-1}\left(\Phi(t,T)-\Phi_{m,0}\right)^z \quad (8)$$

où δ et z sont des paramètres ajustables. Le premier terme de l'équation précédente a été ajouté afin d'assurer la continuité à la transition sol-gel.

Nous avons modélisé la variation de la viscosité complexe de nos suspensions évolutives (obtenu en utilisant le rhéomètre TA AR2000) en fonction du temps à une température donnée en utilisant les équations (4), (7) et (8) (figure 4) et en fonction de température pour une vitesse de chauffe de 5K/min (anisotherme) en utilisant les équations (5), (7) et (8) (figure 5).

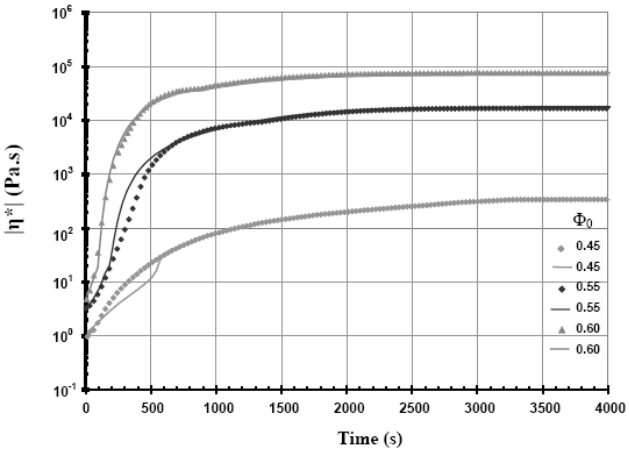


Figure 4 : Modélisation de la variation de la viscosité complexe en fonction du temps à 360K pour des suspensions évolutives à différentes fractions volumiques (ω=10 rad/s)

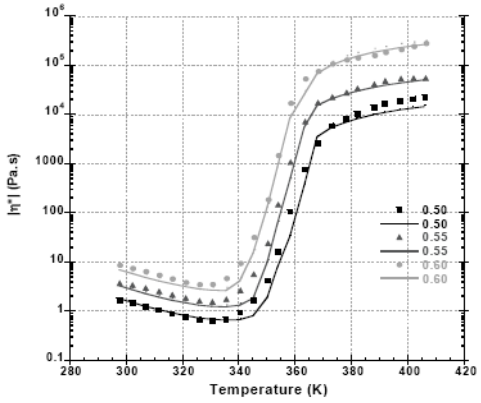


Figure 5 : Modélisation de la variation de la viscosité complexe en fonction de la température pour des suspensions évolutives à différentes fractions volumiques (ω=6,281 rad/s)

Notre modélisation prédit de façon correcte les résultats obtenus expérimentalement.

4. Conclusion

L'objectif de notre travail a été de corréler le comportement rhéologique et le changement structural de suspensions évoluant avec le temps et la température.

Nous avons commencé par modéliser l'évolution de la fraction volumique en fonction du temps, de la température, de la taille et distribution de taille des particules et la fraction volumique solide initiale en utilisation l'équation d'Avrami modifiée. Puis, pour modéliser le comportement rhéologique, nous avons utilisé le modèle de Carreau-Yasuda couplé à l'équation de Krieger-Dougherty et une loi de percolation combinées à l'équation d'Avrami modifié. Notre modèle prédit bien la variation de la viscosité complexe de suspensions plastisols PVC pour différentes conditions expérimentales (isotherme à différentes fréquences et fractions volumiques initiales ; anisotherme à différentes fractions volumiques initiales). Les paramètres de notre modèle ont été déterminés expérimentalement sauf *K(T)*, δ et z qui reste des paramètres difficiles à déterminer.

Nous pouvons ajouter que ce type de modélisation pourrait être facilement adaptable à d'autres systèmes évolutifs comme la cristallisation de polymère, la formation de film latex…

[1] Mazich, KA, G Rossi and CA Smith, Kinetics of Solvent Diffusion and Swelling in a Model Elastomeric System. *Macromolecules,* 25:6929-6933 (1992).

[2] Avrami, M, Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7:1103-1112 (1939).

[3] Yasuda, Armonstrong, Cohen, Shear flow of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes, *Rheol Acta*, 20, 163-178 (1981).

[4] Flickinger GL and CF Zukoski, Rheology of aqueous polyurethane dispersions: Links between flow and particle interaction, *J. Rheol* 46, 455-480 (2002)

Structure et Dynamique de suspensions colloïdales en cours de floculation

H. Mahjoub*, G. Ducouret**, T. Narita** et F. Lequeux**

*Laboratoire de Physique de La Matière Molle, Université de Tunis
** Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris cédex05

Résumé : Nous étudions les mécanismes de la floculation dans des suspensions colloïdales moyennement concentrées en couplant deux techniques : la rhéologie et la diffusion multiple de la lumière. Dans notre système modèle Silice/PNIPAM, la silice est recouverte de PNIPAM qui est un polymère thermosensible dont la floculation est activée par un changement de température. Nous étudierons la structuration et la dynamique de ce système sous l'effet de la température. La maîtrise de ces phénomènes est très importante pour la transformation du lait en fromage où le même processus est rencontré.

Mots-clé : suspensions colloïdales, rhéologie, DWS

1. Introduction

Les suspensions colloïdales qui ont fait l'objet de nombreuses études en milieux concentré et dilué présentent des comportements très diversifiés voire inattendus. Cette étude s'inscrit dans une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors des phénomènes de floculation. La nature des interactions entre particules, leur rayon ainsi que la fraction volumique des particules jouant un rôle important, il est nécessaire de travailler sur un système modèle.

La structuration et la dynamique de suspensions colloïdales de silice de 100 nm de rayon en présence d'un polymère thermosensible le PNIPAM ont été étudiées au cours de leur floculation, sous l'effet de la température.

2. Matériel et Méthode

Afin d'obtenir des billes monodisperses et de taille contrôlée, nous avons réalisé une synthèse de type Stöber [1] d'hydrolyse et de condensation du tétraéthylorthosilicate (TEOS) dans l'éthanol en présence d'ammoniaque et d'eau. Les particules qui sont obtenues par nucléation sont de très petites tailles. Celles-ci subissent plusieurs étapes de croissance jusqu'à un rayon de 105 nm. Les particules ainsi synthétisées sont de taille uniforme.

Le polymère Poly (N-isopropylacrylamide) PNIPAM est synthétisé à partir de NIPAM selon un protocole bien décrit dans la littérature [2]. La masse molaire en nombre du polymère caractérisée par chromatographie d'exclusion stérique est 20 000.

Lors du mélange silice/PNIPAM le polymère qui est en excès s'adsorbe à la surface des particules. Les suspensions qui sont concentrées par la technique de stress osmotique sont étudiées en géométries cône /plan sablé ou plan/plan strié sur un rhéomètre TA Instruments ARES équipé d'un effet Peltier. Les échantillons sont protégés du séchage par de huile de silicone de très faible viscosité. Parallèlement nous avons effectué la mesure de nanorhéologie par diffusion multiple de la lumière (diffusing-wave spectroscopy, DWS). Nous présentons les résultats pour une suspension colloïdale de fraction volumique 35%.

3. Résultats et Discussion

3.1 Etude rhéologique

Les propriétés rhéologiques de la suspension colloïdale de fraction volumique 35% sont d'abord testées à 25°C. L'échantillon se présente comme un fluide viscoélastique.

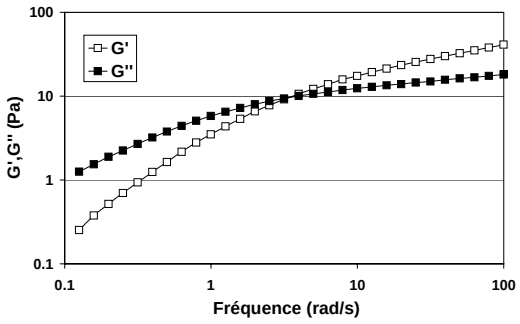


Figure 1 : Modules élastique et visqueux d'une suspension de silice/PNIPAM ϕ=35% à 25°C

A température ambiante, le PNIPAM joue le rôle de stabilisant grâce à la protection qu'il forme autour des particules, le système colloïdal est répulsif.

En déformation, le plateau visco-élastique linéaire s'étend jusqu'à 10%. Au-delà le système s'écoule.

Au dessus d'une certaine température, environ 40°C, le polymère PNIPAM flocule et les billes de silice deviennent « collantes » c'est-à-dire que des agrégats de particules vont se former et constituer un réseau de particules. Le système se comporte comme un gel (cf. figure 2).

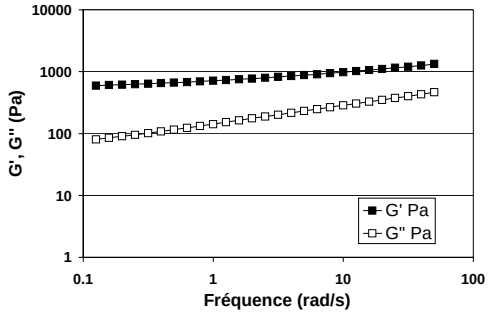


Figure 2 : Modules élastique et visqueux d'une suspension de silice/PNIPAM ϕ=35% à 40°C

Au-delà de 40°C, le gel se consolide lentement avec une dynamique complexe.
En augmentant progressivement la température, nous nous sommes rendu compte que le gel est d'autant plus fragile que la température est élevée et que nous observons en cisaillement oscillant des fractures du gel. Celles-ci peuvent cicatriser partiellement après un temps d'attente, dans certaines conditions de température.
Par ailleurs, au fil des cycles de température (25-40°C), les modules élastiques et visqueux augmentent, le système ne revient jamais dans son état initial même après la première montée en température.
Dans une zone très étroite de température au-delà de 45°C, il est possible d'observer un comportement original. Ce comportement est également observé dans des latex de polystyrène adhésifs.

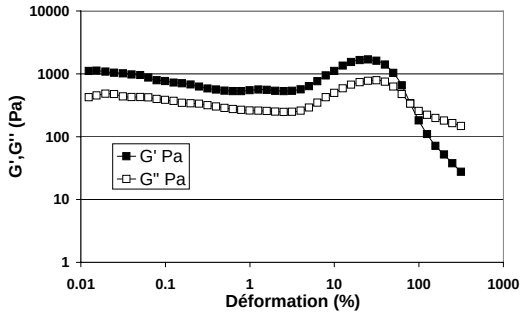


Figure 3 : Modules élastique et visqueux d'une suspension de silice/PNIPAM ϕ=35% aux environs de 45°C

Aux faibles déformations, les modules G' et G'' ont tendance à diminuer légèrement dans le domaine dit viscoélastique linéaire. A partir d'une certaine déformation, les modules G' et G'' augmentent avant de passer par un maximum puis chutent. Ce rhéoépaississement également appelé *strain hardening* peut être interprété comme une réponse élastique non linéaire du squelette rigide du gel à une déformation élongationnelle.

3.2 Etude dynamique par DWS

La nanorhéologie nous permet de suivre la dynamique de notre système dans une gamme de fréquence inaccessible par la rhéologie conventionnelle. L'observation du système en DWS met en évidence deux temps de relaxation pour chacune des températures étudiées. Au dessus de 45°C, les deux temps de relaxation sont décalés vers les temps longs comparés à ceux mesurés à 25°C. Ces temps correspondent respectivement à des fluctuations rapides des particules de silice dans le réseau et à des fluctuations lentes des agrégats de silice à 25 °C ou du réseau lui-même lorsque le gel est formé à 45 °C.

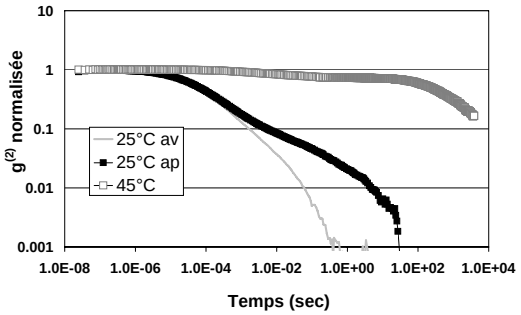


Figure 3 : Fonction d'auto-corrélation d'une suspension de silice/PNIPAM ϕ=35% à 25°C avant et après chauffage et à 45°C

4. Conclusion

La rhéologie conventionnelle met en évidence des phénomènes de fracturation avec des cicatrisations lentes et partielles. Les temps de relaxation observés par diffusion multiple de la lumière sont difficilement accessibles par la rhéologie conventionnelle. Lorsque le gel est formé au-dessus de 40°C le temps de relaxation du réseau observé par DWS devient très grand et semble se stabiliser dans le temps.

[1] Stober W., Fink A., Bohn E., *J. of Colloid Interface Sci.* , 26, 62 (1968).

[2] Bokias G., Durand A., Hourdet D., *Macromol. Chem. Phys.*,199, 1387-1392. (1998).

[3] Gisler T., Ball R.C., Weitz D.A., *Physical Review Letters*, 82, 1064-1067 (1998)

Synthèse, caractérisation et propriétés électro-rhéologiques du fluide kaolinite / CMS / huile de silicone

T. Reiss[1], S. Laribi[2], J.-F. Tassin[3] et J.-M. Fleureau[1]

[1]*Ecole Centrale Paris, grande voie des vignes, 92295 châtenay-malabry, France,*
[2]*Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*
[3]*Université du Maine*

Résumé : Le but de cette étude est d'élaborer et de synthétiser un fluide électro-rhéologique à base de kaolinite. La caractérisation physico-chimique a permis d'identifier le composite, de vérifier l'intercalation du polymère au sein des particules d'argile et par conséquent de confirmer la synthèse du fluide. L'étude de l'influence du champ électrique montre que le seuil d'écoulement augmente considérablement avec l'augmentation du champ électrique appliqué. Une interprétation basée sur les différents modes d'association entre les particules argileuses est proposée.

Mots-clé : Fluides électrorhéologiques, kaolinite, intercalation, DMSO, CMS, synthèse

1. Introduction

Les fluides électrorhéologiques (ER) sont des matériaux comprenant des particules nanométriques fortement polarisables par champ électrique, dispersées dans un liquide diélectrique.
Les applications de ces fluides sont très variées. On peut ajuster les propriétés viscoélastiques d'un fluide électrorhéologique en modulant le champ électrique appliqué en fonction d'une sollicitation extérieure formant ainsi des dispositifs d'amortissement miniaturisés.
Le but de cette étude est d'explorer de nouvelles voies vers la réalisation de fluides rhéologiques. Pour ce faire, nous avons retenu une kaolinite, ainsi qu'un polymère ayant non seulement des propriétés électrorhéologiques intéressantes, mais aussi des caractéristiques permettant d'envisager une intercalation entre des particules d'argile.

Cette étude se subdivise en deux parties; La première concerne l'élaboration et la caractérisation du fluide électrorhéologique. La deuxième partie étudie l'influence du champ électrique sur le comportement rhéologique du fluide.

2. Matériaux

L'argile d'étude est une argile non gonflante de type 1/1 : une kaolinite française commercialisée sous le nom de Kp300, elle sera notée par la suite Kp.

Les kaolins sont des aluminosilicates hydratés qui se présentent sous la forme de particules lamellaires hexagonales résultant de l'empilement de feuillets élémentaires constitués d'une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'alumine. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène stables [1]. Les surfaces basales (faces) portent des charges négatives qui proviennent de substitutions dans les couches octaédriques et tétraédriques.

3. Préparation et techniques expérimentales

3.1 Purification

Les matières argileuses sont caractérisées par la présence de particules fines dont la taille est inférieure à 2 µm. Cette fraction est constituée de minéraux argileux, mais on y trouve aussi des impuretés telles que la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates. Afin de procéder à une caractérisation fine du matériau étudié et de permettre une meilleure intercalation de polymère, la méthode de purification par échange sodique de Van Olphen [2] a été utilisée.

Celle-ci consiste en plusieurs cycles d'agitation-centrifugation pour retirer au maximum les impuretés qui se trouvent dans le matériau et de ne laisser que la fraction argileuse pure du point de vue minéralogique (fraction inférieure à 2µm).

3.2 Intercalation au DMSO

Les kaolinites ont la particularité d'être formées de particules très rigides dans lesquelles les feuillets sont fortement liés entre eux et ne peuvent laisser pénétrer les molécules de polymère.
Pour permettre l'intercalation de polymères entre les feuillets de kaolinite, il faut augmenter l'épaisseur de l'espace interlamellaire en intercalant des molécules organiques. Le composé le plus utilisé dans cette intercalation est le diméthylsulfoxide (DMSO) en raison de son caractère marqué d'accepteur de proton [3],[4]), de son encombrement moléculaire réduit [5] et de son moment dipolaire élevé : 3,96 D.

Le protocole expérimental de l'intercalation de DMSO dans la kaolinite consiste à mélanger 10 g de kaolinite avec 200 ml de DMSO et à l'agiter pendant 24 h à 80°C.
Le produit obtenu est ensuite filtré et séché sous vide à 80°C pendant 3 h pour éliminer le DMSO à la surface de l'argile.

3.3 Synthèse du carbo-méthyl Starch (CMS)

10 g d'amidon de maïs et 40 mL d'éthanol sont agités dans un ballon de 250 mL durant 1 h, on ajoute ensuite 1,5 g de NaOH à 30°C en laissant agir ½ h, puis on ajoute 1,5 g de NaOH et 5 g d'acide chloroacétique à 50°C et on agite durant 3 h. Le produit obtenu est filtré grâce à un buchner, lavé 3 fois à l'éthanol et enfin séché sous vide à 70°C pendant 1 h.

3.4 Elaboration du nanocomposite Kaolinite/CMS

8 g de kaolinite-DMSO et 150 mL d'eau distillée sont mélangés et agités à 30°C pendant 2 h.
En parallèle, 8 g de CMS obtenus précédemment sont dissous dans 100 mL d'eau distillée, puis ajoutés goutte à goutte à la suspension d'argile portée à 60°C. Le mélange est ensuite agité pendant 8 h à 80°C, puis filtré et lavé 3 fois à l'éthanol.
Le produit obtenu est alors séché sous vide à 60°C pendant 3 h puis à 80°C pendant 2 h. Après un broyage au mortier, il est enfin séché sous vide à 80°C pendant 2 h.
Après séchage de l'huile de silicone 47V20 (20cS) à 100°C pendant 2 h, le nanocomposite est dispersé dans l'huile (fraction volumique de 25%).

3.5 Techniques expérimentales

Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Philips automatisé PW1710 comportant une anticathode de cuivre ($\lambda CuK\alpha$ = 1,54040Å – 1,54438Å) sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA. La zone angulaire choisie pour les enregistrements est comprise entre $2\theta = 2°$ et $2\theta = 30°$ et est balayée à une vitesse de 2°/min.
Les spectres d'infrarouge ont été enregistrés entre 4000 et 350 cm^{-1} à l'aide d'un appareil type PERKIN-ELMER FT-IR SPECTRUM 1000. Les échantillons ont été étudiés sous forme de pastilles auto-cohérentes par mélange de KBr et de 1% d'échantillon.
Les mesures thermiques ont été effectuées sur un appareil ATD-ATG couplés de marque TGA 92 de SETARAM. La vitesse de chauffe est de $5°C.min^{-1}$.

Les propriétés rhéologiques des fluides sous champ électrique sont mesurées en utilisant un rhéomètre Physica MCR301. La géométrie coaxiale permettant d'effectuer des essais électrorhéologiques est reliée à un générateur de haute tension (FUG modèle HCL 14-12500) capable d'appliquer des tensions continues comprises entre 0 et 12,5 kV avec une intensité comprise entre 0 et 1 mA. Grâce à la géométrie coaxiale, il permet d'imposer un champ électrique perpendiculairement au système de mesure de contraintes.

4. Résultats expérimentaux et discussion

4.1 Synthèse du composite

Les résultats de la caractérisation de la kaolinite pure et du composite par diffraction de rayons X sont présentés en figure 1. La figure montre respectivement les diffractogrammes de la kaolinite pure (Kp), de la kaolinite pure intercalée par du DMSO (Kp+DMSO) et du composite intercalé par du CMS (Kp+CMS).
Les résultats montrent un déplacement de la réflexion de 0,7 nm de Kp caractéristique de la distance basale entre deux feuillets de kaolinite vers 0,11 nm lors de l'intercalation du DMSO. Ce déplacement de réflexion montre l'écartement de l'espace interfoliaire et par conséquent l'intercalation recherchée du DMSO.
Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Frost [6].
Le diffractogramme du composite Kp+CMS montre de nouveau une réflexion à 0,7 nm lors de la substitution du DMSO par le CMS et de l'évaporation du DMSO. Cette diminution d'espace interfoliaire (de 0,11 nm vers 0,7 nm) peut être expliquée par la disparition du DMSO par évaporation [7].

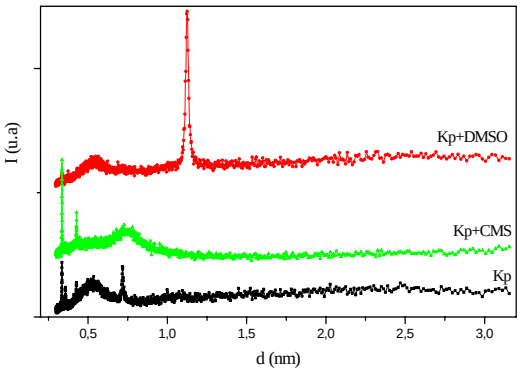


Fig. 1. Diffractogrammes de la kaolinite pure, de kaolinite/DMSO et de kaolinite/CMS

Un retour à une réflexion à 0,7 nm caractéristique d'une kaolinite, lors de l'addition du CMS nous laisse supposer que le CMS s'est combiné aux particules d'argile, mais qu'en aucun cas le CMS ne pénètre entre les feuillets d'argile. Cette interprétation est avancée par Wang [8] qui l'explique par la fermeture du nanocomposite et par le renforcement de la stabilité par l'intercalation. Le même phénomène a été aussi observé par Benchabane [9] et Le Pluart [10] sur des composites (bentonite / CMC). Ce dernier explique ce phénomène par le fait que la CMC ne pénètre pas entre les feuillets d'argile mais intervient plutôt à la surface des particules. Les interactions qui se produisent entre les chaînes polyméres des deux polymères et les particules de bentonite sont les mêmes, la seule différence étant la longueur des chaînes.

Afin de confirmer cette hypothèse, une caractérisation par spectroscopie infrarouge est proposée en figure 2.

Celle-ci montre respectivement les spectres de la kaolinite pure (Kp), de la kaolinite pure intercalée par du DMSO (Kp+DMSO) et du composite intercalé par du CMS (Kp+CMS).

Le spectre Kp+DMSO présente des pics caractéristiques des bandes de déformation de DMSO vers 1428, 1410, 1395 et 1310 cm^{-1}, ainsi que deux bandes de vibration vers 3500 et 3540 cm^{-1}.

Ces observations confirment l'intercalation de DMSO dans la kaolinite.

Le spectre Kp+CMS montre des bandes de vibration de valence de la liaison CH à 2940 et 2880 cm^{-1}. Ces bandes confirment l'intercalation d'un polymère.

La maille élémentaire de la kaolinite comporte quatre hydroxyles. Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorption centrées sur les fréquences 3695, 3669, 3652 cm^{-1} (OH externes) et 3619 cm^{-1} (OH interne).

Or, la kaolinite peut posséder un réseau minéral organisé ou désorganisé, conséquence de la présence ou non de cristallinité. La cristallinité peut s'estimer à partir du spectre infrarouge des kaolins [11]. En opérant un agrandissement de la zone des groupements hydroxyles, on peut distinguer un doublet à 3669 et 3652 cm^{-1} sur le spectre de la kaolinite, signe d'une kaolinite ordonnée [12].

La bande de vibration de valence à 3669 cm^{-1} sur le spectre de Kp+CMS disparaît. Ceci montre un changement de cristallinité et l'apparition d'un désordre causé par l'intercalation du CMS [11]. Les résultats de spectroscopie IR montrent en conséquence qu'il y a bien eu une présence de DMSO entre les feuillets d'argile comme l'ont montré les résultats de DRX, mais aussi une présence de CMS et l'absence de DMSO entre les particules d'argile.

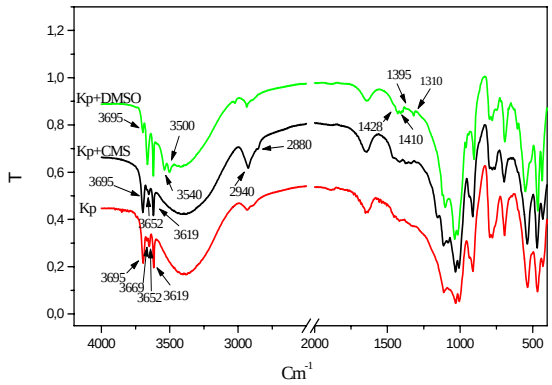


Fig. 2. Spectres IR de la kaolinite pure, de kaolinite/DMSO et de kaolinite/CMS

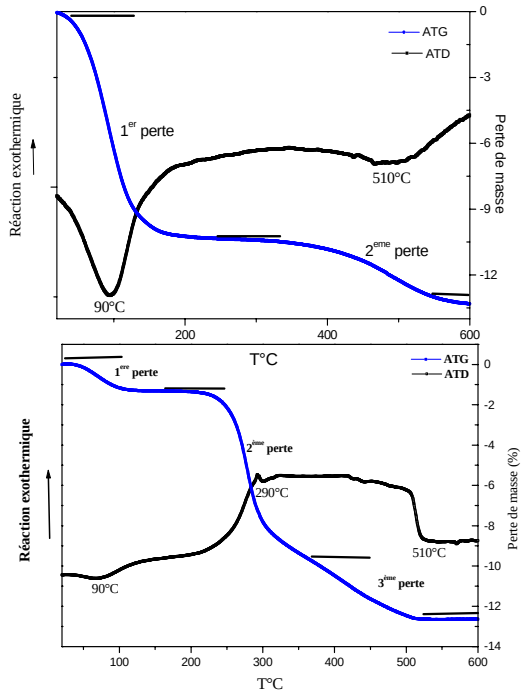


Fig. 3. Thermogrammes de la kaolinite pure et du composite kaolinite/CMS

La figure 3 présente les thermogrammes de la kaolinite pure et de la kaolinite + CMS.

Le thermogramme de la kaolinite montre deux pertes de masses à 90°C et 510°C relatives à la

déshydratation de l'argile et la deshydroxylation des groupements OH.
Le second thermogramme (composite Kp + CMS) se distingue de celui de la kaolinite pure par une autre perte de masse aux alentours de 200 et 300°C accompagnée par une réaction exothermique. Cette perte de masse correspond à une décarboxylation de polymère. Ces observations confirment la formation du composite (K+CMS).

4.2. Influence du champ électrique sur le comportement rhéologique du fluide ER

Les résultats de l'étude sur l'influence du champ électrique sur le comportement rhéologique du fluide sont présentés sur la figure 4. Ils montrent une variation linéaire du seuil d'écoulement en fonction du champ électrique se traduisant par une augmentation de la contrainte seuil, et par conséquent de la viscosité, due à l'effet électro-rhéologique.

On constate également qu'en l'absence de tout champ électrique, le fluide possède un seuil d'écoulement, ce qui pourrait être attribué d'une part aux forces de Van der Waals qui sont responsables de la formation des flocs et des agrégats ainsi que de la résistance à l'écoulement [13], et d'autre part au fait que le pourcentage en argile dans le composite est si élevé que le nombre de particules et la répulsion des double couches augmentent, ce qui peut conduire à une structure relativement ordonnée et stable et donc à un réseau continu rigide et par conséquent à l'existence du seuil.
L'augmentation du seuil d'écoulement en fonction du champ électrique pourrait être expliquée par le fait que lorsqu'on applique un champ é1ectrique entre les deux cylindres, les particules s'alignent parallèlement au champ électrique, formant ainsi une structure plus rigide qui nécessite d'appliquer un couple supérieur à un couple seuil sur le cylindre intérieur pour pouvoir la briser et obtenir l'écoulement du fluide [14].

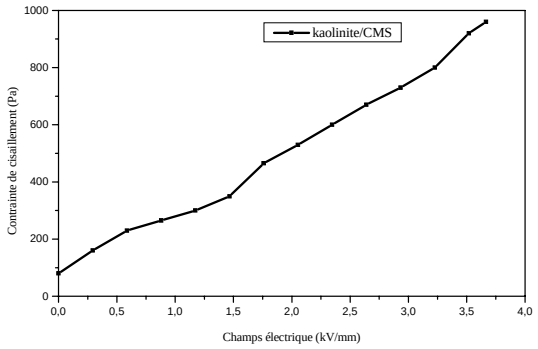


Fig. 4. Variation du seuil de cisaillement en fonction du champ électrique

Conclusion

L'objectif de l'étude était d'élaborer, de caractériser et de tester un fluide électro-rhéologique à base d'argile. Le principe de fonctionnement d'un tel matériau est de permettre l'orientation des particules dans le champ électrique de manière à modifier de façon sensible les propriétés d'écoulement.
Les résultats obtenus sont encourageants. En effet, d'une part la caractérisation physico-chimique a permis de valider et de confirmer la synthèse du composite, d'autre part, les résultats électro-rhéologiques sur l'influence du champ électrique sur la contrainte seuil sont conformes à ceux obtenus dans des études antérieures.

Références

[1] G. Baudet, Les mécanismes de la défloculation, *L'industrie Céramique*, N° 753, 9/81, pp 627-634

[2] Van Olphen, H. *Introduction to clay colloid chemistry*. (Wiley and Sons, New York, 2nd edition, 1977)

[3] Agami, C. *Bull. Soc. Chim. de France*. 4, 1021 (1965)

[4] Courtot-Coupez, J. & Le Demeyet, M. *Bull. Soc. Chim. de France*. 3, 1033 (1969)

[5] Thomas et al., The molecular and crystal structure of DMSO, Me_2SO. *Acta cryst*. 21, 12-20 (1966)

[6] Frost, R.L. et al., Mechanochemical treatment of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci*. 239 458–466 (2001)

[7] Frost, R.L. et al., Molecular structure of DMSO in DMSO-intercaled kaolinites at 298 and 77K *Journal of physical chemistry* (1999)

[8] Wang, B.X. et al., The influence of intercalation rate and degree of substitution on the electrorheological activity of a novel ternary intercalated nanocomposite, *Journal of solid state chemistry*, vol. 179, n°3, p 949-95 (2006)

[9] Benchabane, A. *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères*. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg I, France (2006)

[10] Le Pluart, L. et al., Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network monomers, *Applied Clay Science*, 25, 3-4, 207-219 (2004)

[11] Worral, W.E. *Clays and ceramics raw materials*. (Elsevier, 1986)

[12] Russel, J.D. Infrared methods. *A Handbook of deternative methods in clay mineralogy. New York: M.J. Wilson*. p 133-172 (1987)

[13] Reeds, J.S. *John Wiley & sounds* 227-252 (1998)

[14] Boissy, C. et al, Les fluides électrorhéologiques : rôle de la conductivité des différents constituants, *J. Phys*. III France, 5 p 677-688 (1995)

Travaux de Khalid Lamnawar (2004-2007)
Directeur de thèse : Prof. Maazouz
« Rhéologie aux interfaces et rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion »

Ingénierie des Matériaux Polymères IMP/UMR CNRS #5223
Université de Lyon- INSA-Lyon-
20 Avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex FRANCE

1. Positionnement et objectifs de la thèse :

L'objectif final de cette thèse est particulièrement ambitieux puisqu'il s'agit de modéliser et de prédire la stabilité des écoulements multicouches en coextrusion, y compris en présence d'une réaction chimique aux interfaces. Les phénomènes mis en jeu sont particulièrement complexes puisqu'ils impliquent de façon couplée des phénomènes hydrodynamiques via l'écoulement et la rhéologie des différentes couches, et physico-chimiques via la diffusion et la réaction chimique des polymères en présence aux interfaces.
Au vu de la littérature, les études menées sur le problème de la stabilité de l'interface présente une grande lacune notamment pour l'étude des multicouches à base de polymères incompatibles où une réaction de greffage ou de réticulation se produit aux interfaces (assurant, en pratique, une affinité physico-chimique entre les polymères). Il y existe une réelle nécessité de mettre en place une recherche relative au procédé de coextrusion, qui consiste à enrichir l'approche classique purement mécanique par des considérations rhéologiques relatives aux propriétés de l'interphase polymère/polymère suite aux phénomènes d'interdiffusion couplés à la réaction.
Compte tenu de la complexité de cette tache tant au point de vue expérimental que théorique, il nous a paru était indispensable de hiérarchiser les différents mécanismes mis en jeu afin d'apporter une démarche novatrice dans l'approche des procédé multicouches réactifs. Le point de départ de cette étude a été la définition des systèmes modèles polymères.
La question principale que nous sommes posées dès le départ est la suivante :
Y'a-t-il nécessité de coupler les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, l'épaisseur de chaque couches), aux nouveaux paramètres relatifs à l'affinité physico-chimique à l'interface polymère polymère se manifestant physiquement par le rôle de l'interphase ?
La réponse à cette question nécessite une démarche pluridisciplinaire et une étroite adéquation couplant la structure du matériau, la rhéologie aux interfaces et le procédé de mise en œuvre.

2. Résultats majeurs :

2.1. Rhéologie aux interfaces des matériaux multicouches-modélisation de l'interphase

Cette étude portait sur la rhéologie aux interfaces comme outil puissant pour sonder et quantifier le rôle de l'interphase dans les écoulements stratifiés en coextrusion. Dans ce travail, nous avons illustré notre approche par l'étude d'un système Polyéthylène greffé glycidyle méthacrylate (PE-GMA)/ Polyamide (PA6) comme système réactif (SR) et PE/PA6 comme non réactif (SNR). Deux grades de polyamides ont été utilisés afin de pouvoir varier les rapports de viscosités et d'élasticité par rapport aux polyéthylènes. Ces systèmes constituent les couples de base de nombreux polymères multicouches pour application barrière ou résistance aux solvants. Ces matériaux on été finement caractérisés en mettant plus l'accent sur leurs propriétés structurales, physicochimiques et de stabilité thermiques qui présentent un grand intérêt pour prédire à la fois leur comportement rhéologique, leur processabilité et leurs propriétés finales.
Nous avons montré qu'il est possible de suivre les mécanismes de diffusion/réaction aux interfaces polymère/polymère dans un système multicouche par rhéométrie dynamique. La compétition entre l'interdiffusion polymère/polymère et la réaction interfaciale dans une structure sandwich a été étudiée. L'outil rhéologique se révèle une sonde très fine pour explorer les propriétés aux interfaces des matériaux multicouches. L'influence de différents paramètres liés au procédé (température, temps

de contact, cisaillement,…) sur le comportement rhéologique des matériaux a été démontrée (K. Lamnawar et al. Rheol. Acta [2006]).
Cette étude rhéocinétique a été confortée par des analyses IRTF et RMN révélant les mécanismes physico-chimiques de la réaction mis en jeu. (K. Lamnawar et al. Mat. &techniques [2006]).
Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles décrivant le comportement rhéologique de systèmes multiphasiques. Ainsi, nous avons proposé l'utilisation d'une expression de l'évolution du module de conservation élastique en fonction du temps de contact. Les manifestations observées et les résultats obtenus ont été analysés en se basant sur les mécanismes physico-chimiques mis en jeu. L'utilisation du modèle de Bousmina, Palierne et Utracki a montré que la réaction permet de diminuer les effets de glissement à l'interface confirmant éventuellement la génération d'une interphase (K. Lamnawar et al. Rheol. Acta [2006]).
La modélisation de l'interphase dans les matériaux multicouches par l'outil rhéologique et thermodynamique a été explorée par la suite. A partir des résultats obtenus, il apparaissait clairement que les viscosités des systèmes multicouches augmentaient de manière significative avec l'augmentation de la contribution de l'interphase. Les résultats ont montré également que la variation du module dynamique du système multicouche reflète à la fois les effets liés à la diffusion et à la réaction chimique. En outre, la détermination expérimentale de la tension interfaciale a permis d'estimer l'épaisseur de l'interphase via des modèles thermodynamiques. Cette évaluation expérimentale a été confrontée à une étude théorique à partir d'un modèle que nous avons développé et qui prend en compte l'évolution de cette interphase en fonction du temps et les différents paramètres viscoélastiques (K. Lamnawar et al. Rheol. Acta [2008]). Ces résultats corroborent bien ceux obtenus théoriquement via les modèles thermodynamique. Les résultats expérimentaux étaient en bon accord avec les résultats théoriques. L'épaisseur de cette même interphase est reliée à son tour aux propriétés adhésives des systèmes multicouches.
En outre, des analyses par microscopie à force atomique (AFM) sont en cours afin d'évaluer plus précisément l'épaisseur de l'interphase et confirmer éventuellement nos modélisations.

En plus, cette étude a démontré également la présence d'ondulations au niveau de l'interface notamment pour les systèmes réactifs. Une explication raisonnable pour justifier la présence d'une interface ondulée serait de dire que la formation du copolymère diminue la tension interfaciale jusqu'à la faire tendre à zéro et que les sollicitations pendant la réaction interfaciale pourraient conduire à une interface ondulée avec une interphase pouvant contenir plus de copolymère qu'une interface plane. Une autre possibilité pour expliquer ces phénomènes pourrait être avancée au moyen du rapport de viscosité. (K. Lamnawar et al. Rheol. Acta [2008]).
Outre leur aspect fondamental, les résultats expérimentaux de cette étude ont été mis à profit de l'optimisation des conditions de mise en œuvre en relation avec les propriétés finales des systèmes multicouches.

2.2. Application au procédé de coextrusion : modélisation du rôle de l'interphase dans les mécanismes d'apparition des instabilités interfaciales- Collaboration avec le CEMEF.

Finalement, un dernier volet de la thèse a été consacré à la présentation des résultats expérimentaux sur la stabilité de l'interface entre deux polymères fondus fonctionnels où des phénomènes d'interdiffusion/réaction se manifestent. Cette partie comprend non seulement une partie expérimentale où des films ont été obtenus sur une machine semi-industrielle de coextrusion dans différentes conditions de débit, rapports de débits et température, mais également des résultats de simulation numérique avec un code de calcul existant et conduisant à des cartes de stabilité en fonction des débits respectifs dans les différentes couches.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'émergence de défauts intrinsèques, obtenus en se plaçant si c'est possible dans les régimes d'écoulements en régime permanent qui donnent des défauts en extrusion simple des monocouches. Une tentative de corrélation entre les études des défauts d'extrusion monocouches et les instabilités en coextrusion a été ensuite effectuée. En réalisant ce parallèle entre extrusion et coextrusion, nous aurions pu voir émerger de nouveaux défauts. Cela n'a pas été le cas. Il en ai clair que les valeurs critiques obtenus par rhéométrie capillaire ne peuvent

pas être atteints sur notre machine. Nos extrudeuses, et en l'occurrence la plus grande, sont de faible puissance et ne nous ont pas permis d'atteindre de tels régimes. Ceci est rassurant afin de découpler leurs conditions de génération avec celles de l'apparition des instabilités interfaciales des multicouhes. Dans un second temps, l'influence de différents paramètres liés au procédé: (température, temps de contact dans le bloc de répartition, cisaillement, temps de séjour, débits et épaisseurs de chaque couche...) a été étudiée sur une machine semi industrielle de coextrusion des films. Des cartes de stabilité ont été établies en relation avec le rapport de viscosité, d'élasticité et d'épaisseur des différentes couches. L'étude expérimentale a été réalisée ainsi sur des écoulements à deux, trois ou cinq couches pour des configurations symétriques ou asymétriques. Pour les systèmes réactifs, les instabilités interfaciales sont atténuées, voire éliminées en fonction de l'interdiffusion et de la cinétique de réaction aux interfaces qui sont fonction à leur tour du temps de séjour et de la température dans le bloc de coextrusion et la filière. En revanche, les instabilités réapparaissent dans le cas des systèmes non réactifs (K. Lamnawar et al. AIP Conf. Proc. [2007]).

Ces résultats expérimentaux ont été confrontés par la suite aux cartes de stabilités théoriques obtenus en se basant sur les travaux de l'équipe du CEMEF (thèse de Rudy Valette effectuée au CEMEF (Y. Demay et P. Laure)). Cela consiste à regarder la stabilité de l'écoulement de Poiseuille bicouche et tricouches, via une analyse de la stabilité linéaire aux grandes ondes (dite asymptotique), pour des fluides qui suivent une loi de White-Metzner qui est considéré comme une loi d'écoulement réaliste.

Enfin la présente étude montre qu'outre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, la cinématique de l'écoulement et l'épaisseur de chaque couches), le taux de réaction ou de compatibilisation à l'interface polymère/polymère a un rôle majeur qu'il faut prendre en considération. Il est fonction à son tour de la température et le temps ouvert à la réaction dans le système bloc/filière. Ces paramètres semblent tout à fait accessibles à faire varier. Les phénomènes de diffusion/réaction sont un facteur très important pour la stabilité qui être pris en considération en plus des paramètres classiques des études théoriques. Ces mécanismes atténuent pendant l'écoulement l'effet de la différence de la viscosité, diminuent la tension interfaciale et provoquent une stabilité prononcée de l'interface. Les essais expérimentaux le prouvent. Il semble donc que l'instabilité déclenchée par la différence de viscosité (instabilité visqueuse) est stabilisée par les phénomènes d'interdiffusion/réaction qui sont alors le phénomène prépondérant à l'interface (K. Lamnawar et al. Polymer Engineering & Sciences [2008]).

Les premières études théoriques menées sur des structures bicouches et tricouches semblent être satisfaisantes notamment pour l'étude des configurations entre des matériaux incompatibles. D'une manière générale, les prédictions données par la théorie ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes réactifs en bicouches ou en tricouches. (K. Lamnawar et al. International Journal of Material Forming [2008]). Ainsi, l'affinité physico-chimique à l'interface polymère polymère qui est fonction de la température, du temps de contact et le taux de fonctions réactive, demeure un paramètre clé dont il faut tenir compte pour l'étude des instabilités interfaciales.

3. Conclusion et perspectives

Ce travail avait pour objectif de donner des éléments de réponses à cette problématique dans une démarche matériau/procédé en utilisant l'outil rhéologique. Nous avons ainsi exploré l'apport de l'affinité physico-chimique (interdiffusion, réaction) à l'interface polymère polymère dans la stabilité des écoulements multicouches réactifs. Pour ce faire nous avons développé des méthodologies d'études sur la base de systèmes réactifs modèles permettant de quantifier l'interface/interphase (état d'avancement de la réaction chimique, d'interdiffusion des chaînes) et son influence directe sur la génération des instabilités interfaciales.
Les résultats obtenus montrent toute la sensibilité de la stabilité des écoulements aux conditions de procédé et aux propriétés interfaciales. Les résultats ont donc mis en mis en exergue l'influence de l'interphase et de l'affinité physico-chimique à l'interface sur les écoulements stratifiés des multicouches réactifs et fonctionnels. Une grande partie de la thèse a été dédiée à l'utilisation de l'outil

rhéologique comme une sonde très fine pour explorer les mécanismes de réaction/interdiffusion et quantifier l'interphase ainsi généré.
Par conséquent, un couplage se révèle nécessaire entre les facteurs classiques introduits dans l'évaluation des cartes de stabilité théoriques et expérimentales (rapport des viscosités et d'élasticité des différentes couches, l'épaisseur de chaque couche) aux nouveaux paramètres relatifs à l'affinité physico-chimique à l'interface polymère polymère se manifestant physiquement par le rôle de l'interphase.

Sur la base de ce travail pluridisciplinaire, nous avons établi des collaborations de recherche nationale et internationale avec :

- le CEMEF sur les problèmes de prise en compte du rôle de l'affinité physico-chimique dans la simulation numérique de la stabilité des écoulements.
- l'université de Laval et l'école Polytechnique de Montréal (Canada) au niveau de la quantification de la compétition diffusion/réaction par l'outil rhéologique couplé aux outils spectroscopiques ATR et RMN.

Modélisation d'un nouveau type de mélangeur

C. Loux[(1)(2)], B. Triki[(2)], R. Muller[(2)], M . Bouquey[(2)], G. Bouchet[(1)]

Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg[(1)], LIPHT Strasbourg[(2)]

contact : cyril.loux@ecpm.u-strasbg.fr

Résumé : Le développement d'un nouveau type de mélangeur de polymères nécessite d'étudier les phénomènes physiques qui y sont associés. Après une étude comparative des principes de fonctionnement et des performances des appareils existants, nous avons analysé l'écoulement à travers le mélangeur RMX par simulation numérique.

Mots-clé : Mélangeur, Polymères, Simulation numérique

1. Introduction

L'importance de la qualité du mélange dans le domaine de la mise en œuvre des polymères et de la formulation n'est plus à démontrer. La recherche de nouveaux procédés pour améliorer l'efficacité du mélange ou de la dispersion de charges dans un polymère est donc toujours d'actualité. Les outils classiquement utilisés, comme les mélangeurs internes ou les extrudeuses, génèrent essentiellement des écoulements de cisaillement ; leur efficacité est limitée, en particulier pour disperser une phase minoritaire de viscosité élevée. Plusieurs dispositifs tendant à générer au sein de la matière des écoulements de type élongationnels [1], plus efficaces au niveau des mécanismes de dispersion, ont été décrits dans la littérature. La plupart de ces outils, basés sur une succession de convergents/divergents, induisent une perte de charge élevée, incompatible avec une production en continu à l'échelle industrielle. C'est dans ce contexte que nous avons développé un nouveau type de mélangeur (appelé RMX) privilégiant lui aussi la composante élongationnelle de l'écoulement, mais basé sur un concept entièrement original.

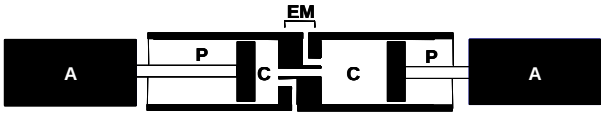


Fig. 1 : A actionneurs ; P pistons ; C chambres de mélange ; EM élément de mélange.

Après une période de fusion, le produit est poussé par le piston dans le canal de l'élément de mélange (fig.2). Après un nombre déterminé de cycles, on peut récupérer la matière directement dans un moule.

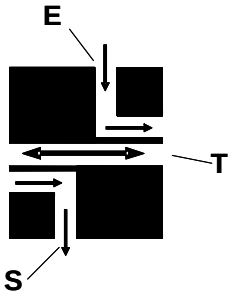


Fig. 2 : T canal de transfert ; E canal d'entrée ; S canal de sortie.

2. Contexte de l'étude

2.1 Mélangeur

La caractéristique principale du RMX est de pouvoir enchaîner un nombre variable de cycles d'écoulements convergents-divergents pour une même quantité de matière. Pour cela, nous avons conçu un système simple composé d'un élément mélangeur statique et de deux pistons reliés chacun à un moteur (fig.1).

Cette conception du dispositif RMX présente de nombreux avantages par rapport à tous les mélangeurs existants, à savoir une quantité variable de matière pouvant être traitée (entre 5g et 40 g), une géométrie parfaitement étanche, le caractère essentiellement élongationnel de l'écoulement.

2.2 Premiers résultats expérimentaux

On a commencé nos tests par des mélanges PS/PMMA que l'on a répartis selon des rapports de 90% PMMA-10% PS, 80% PMMA-20% PS et 70% PMMA-30% PS, et inversement (fig. 4).

On a ensuite réglé la vitesse des pistons à 10mm/s, la température à 210°C et le nombre de passages à travers l'élément à 10-20-40-80 et 160 cycles. Ces choix sont pour l'instant arbitraires car notre étude a pour but de déterminer les paramètres idéaux pour chaque type de produit utilisé. Pour évaluer la qualité de notre mélangeur, on a fabriqué des échantillons simultanément sur le RMX et sur un mélangeur interne de type Rheomix 600 et ce, à même niveau d'énergie dépensée. On remarque, par microscopie électronique, que la répartition du produit présent en minorité est aussi homogène dans les deux mélangeurs (fig. 5) mais que la taille des particules est plus petite dans le RMX (fig. 6 et fig. 7).

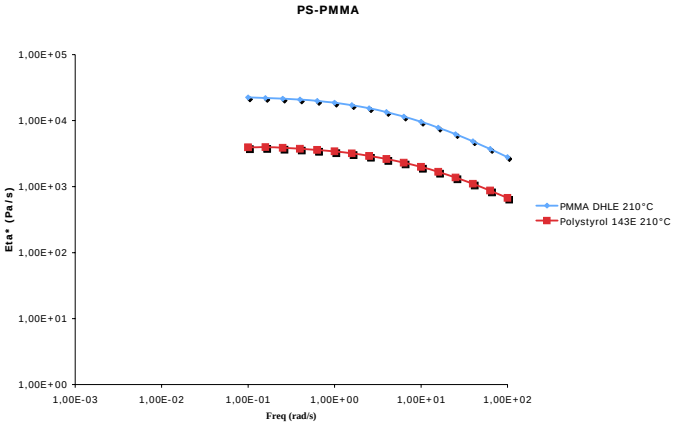


Fig.4 : Graphes des viscosités

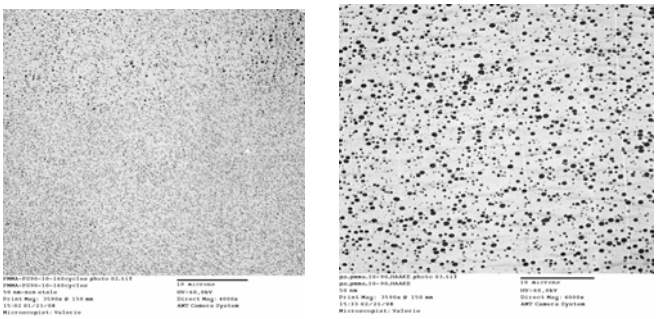


Fig.5 : Photos Comparatives : RMX-Rheomix 600 : même grossissement (4000x) : échelle de 10 microns

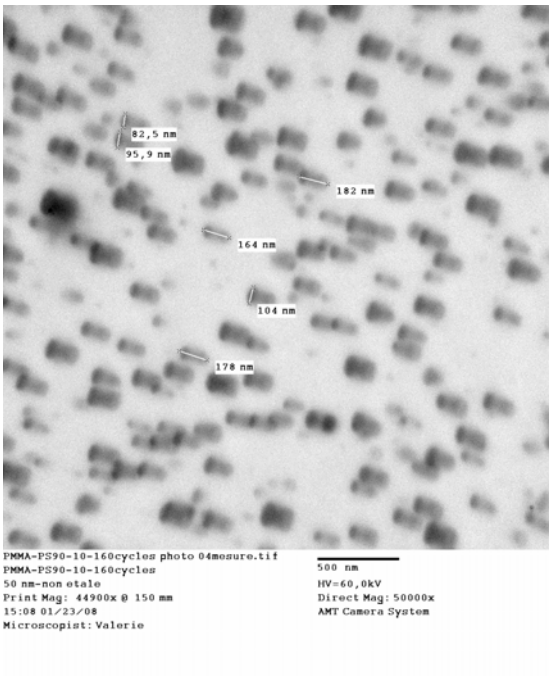


Fig.6 : Taille des particules sur le RMX

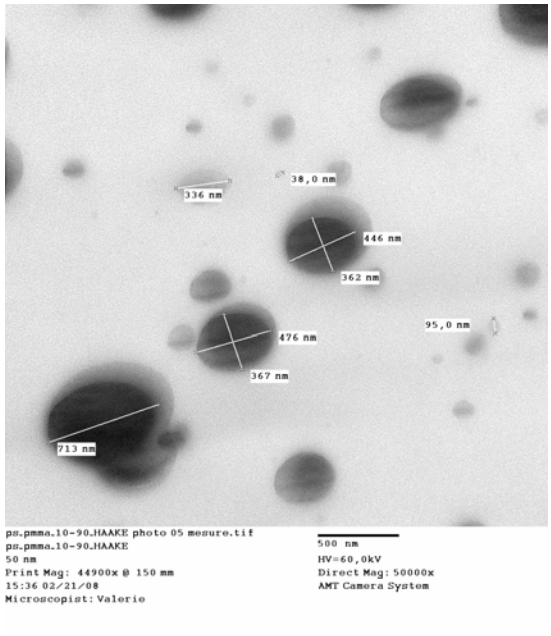


Fig.7 : Taille des particules sur le Rheomix 600

Nous avons complété ces essais par une simulation numérique de l'écoulement au sein du mélangeur RMX.

3. Simulation numérique

3.1 Définition du problème

La simulation numérique a été réalisée sur une géométrie simplifiée du mélangeur RMX. Nous avons représenté sur la figure 8 une coupe de la géométrie axisymétrique du mélangeur simplifié.

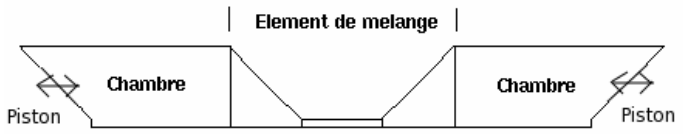


Fig.8 : Mélangeur

On peut y voir les deux chambres dans lesquelles se déplacent de part et d'autre les deux pistons permettant de pousser la matière à travers l'élément de mélange reliant les deux chambres. L'espace est discrétisé à l'aide d'un maillage structuré. Les conditions aux limites sont les suivantes : condition d'axisymétrie sur l'axe, condition de non-glissement (« wall ») sur toutes les parois à l'exception des deux pistons sur lesquels une condition de vitesse parallèle à l'axe est imposée de façon identique sur chaque piston. Au cours de la simulation, le volume total est donc conservé. Plusieurs lois de déplacement ont été utilisées pour les pistons, à savoir une vitesse constante ou une vitesse correspondant à une rampe d'accélération (déplacement sinusoïdal des pistons). Les premiers tests ont été effectués avec des fluides newtoniens.

3.2 Méthode numérique

La résolution de ce problème a été faite à l'aide d'un code de calcul volumes finis commercial. Il permet, entre autre, de résoudre les équations de Navier-Stokes incompressibles (dans notre cas, nous avons travaillé à des nombres de Reynolds très petits, de l'ordre de 10^{-2}). La géométrie étant en mouvement, un remaillage du volume est nécessaire à chaque pas de temps. Le solveur fait alors une compression des cellules d'un côté et une dilatation des cellules de l'autre. Les valeurs de la vitesse, de la pression … sont déterminées par interpolation. La vitesse de déplacement de la grille peut être prise en compte sur les frontières. Dans un premier temps, nous avons déterminé les zones où les contraintes sont maximales. On résout alors l'équation de l'énergie sous la forme de l'équation de l'enthalpie totale pour connaître la température dans le mélangeur. Par une loi d'Arrhenius (1), on rend la viscosité dépendante de la température.

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (1)$$

avec μ_0 la viscosité à la température initiale, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz, T la température et T_0 la température initiale. Cette loi nous permet d'observer l'influence de la température sur le champ de vitesse dans le mélangeur et, plus particulièrement, dans le canal. Les premiers tests ont été effectués en utilisant le même fluide (newtonien) dans les deux chambres. Néanmoins, ce changement de viscosité due à la température nous met en présence de parties fluides différentes.

3.3 Elévation de température dans le mélangeur

Les premières simulations ont été réalisées afin d'estimer l'élévation de température dans le mélangeur, à des nombres de Reynolds petits (de l'ordre de 10^{-2}). On remarque (fig.9), lors du déplacement des pistons, que les contraintes sont maximales dans le canal, au niveau du mur.

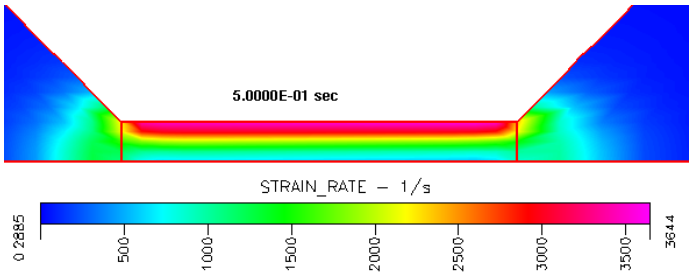
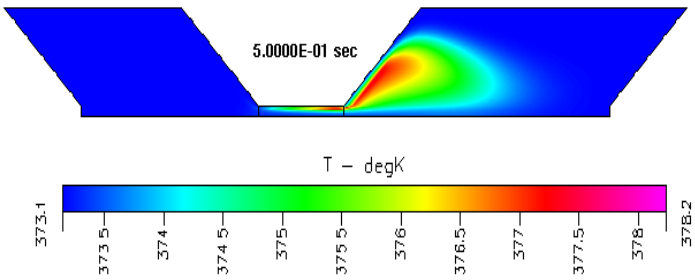


Fig.9 : Contraintes dans le mélangeur

L'augmentation de la température est donc importante au niveau de la paroi supérieure (fig.10).



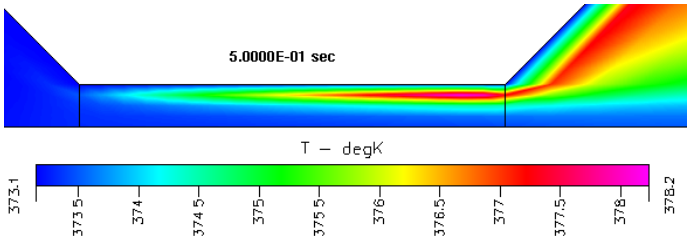


Fig.10 : Température dans le mélangeur

Cette augmentation importante de la température, de l'ordre d'une dizaine de degrés, est notamment due au faite que nous sommes en présence d'un fluide de viscosité élevée (100 kg/m-s). Celle-ci est modifiée à certains endroits dans un rapport de 20 à 25% (fig.11).

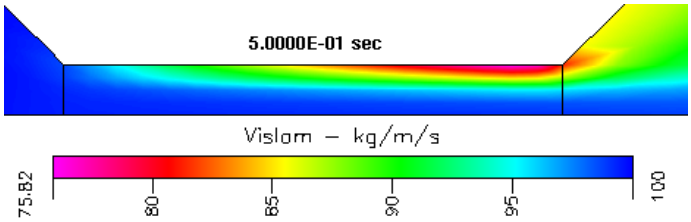


Fig.11 : Viscosité dans le canal

3.4 Comparaison manipulation-simulation

Le mélangeur RMX est constitué de matériaux opaques, rendant toute visualisation impossible. On a donc commencé nos manipulations sur une géométrie un peu plus académique et qui nous permettait de visualiser les mouvements des fluides dans le volume. Pour cela, on a utilisé deux seringues, que l'on a mises tête-bêche. On a utilisé de la glycérine pure à 99,9% . Pour visualiser le mélange, nous avons coloré, par l'ajout de noir de carbone (<1%), une des deux chambres. On a ainsi injecté la partie noire dans la partie transparente. Dans l'étude numérique, nous avons testé deux solutions pour simuler le mélange : la première a consisté à simuler le transport d'un scalaire passif (initialement présent dans une seule chambre). Dans le cas où deux fluides non-miscibles sont présents dans le mélangeur, le code de calcul dispose d'un module de surface libre (Volum Of Fluid – VOF) qui permet un calcul précis de l'interface entre les deux fluides. On peut voir, par une comparaison entre la manipulation et la simulation (fig.12), que les résultats obtenus sont qualitativement très proches.

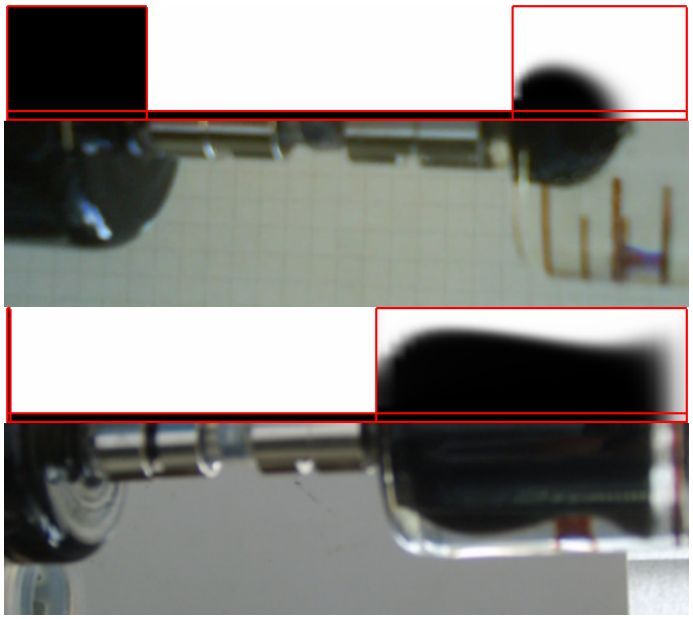


Fig.12 : Comparaison simulation (moitié supérieure)-expérience (moitié inférieure) à t= 15s et t= 150s

Ce test simple, ne comprenant pas la résolution de l'équation de la chaleur, nous permet de valider l'utilisation du logiciel commercial utilisé dans la résolution d'un problème composé d'une géométrie fermée, en mouvement et contenant plus d'un fluide.

5. Conclusion

Le mélange de deux polymères est un sujet d'étude assez vaste et qui intéresse directement le domaine industriel constamment à la recherche de nouveaux procédés d'obtention de nouveaux matériaux. Une nouvelle machine est actuellement développée par l'équipe du Pr. Muller de Strasbourg. Sa caractéristique principale est d'effectuer des mélanges en privilégiant les écoulements élongationnels. La simulation numérique, actuellement en cours, devrait permettre de mieux comprendre l'efficacité exceptionnelle du RMX, voire de l'améliorer.

6. Références

[1] X.Q. Nguyen and L.A. Utracki, "Extensional flow mixer", U.S. Patent, 5, 451, 106, 19 sept.1995,
Appl. 8 Aug. 1984, to National Research Council of Canada

Biorhéologie de l'hydrosphère :

Ian R. Jenkinson
Agence de Conseil et de Recherche Océanographiques, Laboratoire de Biorhéologie de l'Hydrosphère, Lavergne, 19320 La Roche Canillac ian.jenkinson@wanadoo.fr

Dans l'hydrosphère, c'est-à-dire dans toutes des eaux naturelles, des flaques ou lacs jusqu'aux océans, les propriétés rhéologiques de la solution et la suspension qui est l'eau avec ses composants dissous, colloïdaux et particulaires (ici appelée « eau » *sensu lato*) déterminent directement la déformation et la diffusion de l'eau jusqu'aux échelles des tourbillons turbulentes les plus petites. Pour l'océan, des effets indirects atteignent l'échelle mondiale. Sous contrôle génétique, certains organismes changent les propriétés rhéologiques de la pellicule air-mer ainsi que du phase volumique depuis l'échelle nanométriques jusqu'à l'échelle métrique en grande partie par la sécrétion des exopolymères (polymères à l'extérieur des organismes). Ainsi, dirigés par la sélection naturelle, certaines gènes font que « leurs » organismes changent l'environnement pour pouvoir mieux survivre en aménageant leur niche écologique, un procédé appelé ainsi « aménagement écologique ». Cet aménagement changera aussi de manière « collatérale » d'autres aspects de l'hydrosphère non connexe à la survie de l'organisme. D'autres procédés, par contre, semblent abiologiques, comme la formation spontanée des structures polymériques. Cette présentation concernera : 1) les techniques de la rhéologie et de la rhéométrie développées exprès pour l'hydrosphère ; 2) la biologie (des bactéries jusqu'aux poissons) ; 3) la (dés)agrégation spontanée des polymères ; 4) la biophysique interorganismique ; 5) la biochimie interorganismique ; 6) la reconnaissance entre polymères, surtout en étant partie des glycocalyxes autour des cellules, et son rôle dans la perception par les organismes associés et le contrôle de l'adhésion ; 7) les procédés biogéochimiques (par ex. flux des matières verticalement ou horizontalement, ou bien des gazes entre mer et air ; 8) des interactions entre ces derniers. Ambitieusement pluridisciplinaire, la Biorhéologie de l'Hydrosphère concerne non seulement les techniques de la mesure mécanique mais aussi la visualisation et l'analyse chimique ou électrochimique des structures polymériques, dans le but de comprendre mieux leurs rôle dans la modulation de la turbulence, la dynamique du rencontre ou d'en échapper (prédateur-proie, recherche de partenaires sexuels...), la diffusion moléculaire ou turbulente aux échelles depuis la moléculaire jusqu'à la globale.

Rhéologie et imagerie des écoulements 2D de mousse : de la bulle au milieu continu

C. Raufaste[1,2], I. Cheddadi[3], P. Marmottant[1], P. Saramito[3] et F. Graner[1,4]

[1]*Laboratoire de Spectrométrie Physique, Grenoble*
[2]*Physics of Geological Processes, Oslo, Norvège*
[3]*Laboratoire Jean Kuntzmann, Grenoble*
[4]*Institut Curie, Paris*

Résumé : Une mousse liquide présente à la fois les caractéristiques d'un fluide complexe et la possibilité d'observer directement sa structure. Elle constitue alors un modèle pour l'étude des matériaux visco-élasto-plastiques. A partir de l'arrangement de bulles les propriétés rhéologiques sont déduites. Notamment une expression de la plasticité fonction de l'état local est établie. Les prédictions d'un modèle tensoriel complet est en bon accord avec les expériences. La modélisation en termes de milieu continu est pertinente.

Mots-clé : Mousse, émulsion, écoulement Hele-Shaw, taux de plasticité, milieu continu

1. Introduction

Les mousses liquides font partie des émulsions, dont la phase majoritaire en volume est gazeuse et est dispersée dans une phase liquide. L'ajout de surfactants permet de stabiliser la structure. Elles sont de nos jours intensivement produites dans les industries agro-alimentaire, cosmétique ou pétrolière. Parmi les avantages de ce matériau on trouve une densité faible, ainsi que des propriétés rhéologiques particulières qui le classe comme visco-élasto-plastique [1,2]. D'un point de vue pratique les mousses apparaissent comme un système modèle pour les chercheurs car la structure, les bulles, est facilement observable jusqu'à des échelles centimétriques. Ceci est très important car on peut alors essayer de faire le lien entre la structure microscopique et l'écoulement macroscopique.

Le problème soulevé dans cette étude est de savoir si les mousses liquides peuvent être considérées comme un milieu continu, et dont le comportement peut être régi par un système fermé d'équations différentielles. Pour cela un montage expérimental permettant l'observation directe des bulles, ainsi que l'obtention d'un écoulement fortement hétérogène a été développé (Section 2.1). Des outils tensoriels appropriés aux matériaux cellulaires ont été développés et utilisés pour mesurer localement le comportement rhéologique (Section 2.2). A partir des données expérimentales, une expression intrinsèque du tenseur taux de plasticité est établie (Section 3). Enfin, la modélisation numérique d'un système fermé d'équations est comparée aux expériences (section 4).

2. Matériel et méthodes

2.1 Ecoulements 2D de mousse

La mousse est créée en injectant dans une solution savonneuse de l'azote gazeux, via des aiguilles creuses [3]. Elle est ensuite forcée de s'écouler dans un canal d'épaisseur 3 mm, de largeur 10 cm et de longueur 1 m (Fig. 1). La mousse se présente alors sous forme d'une monocouche de bulles, dont la distribution de taille présente une dispersité inferieure à 5%. L'écoulement est imagé en vue de dessus (Fig. 2). Les images sont digitalisées, squelétisées de sorte que chaque bulle est identifiée individuellement et suivie au cours du temps. Un écoulement permanent fortement hétérogène est obtenu grâce à la présence d'un obstacle au milieu du canal (écoulement de Stokes).

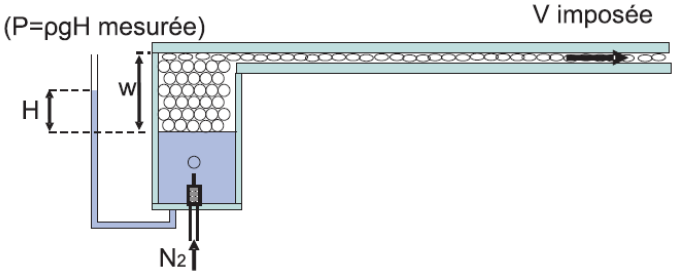


Fig. 1. Montage expérimental en vue de côté.

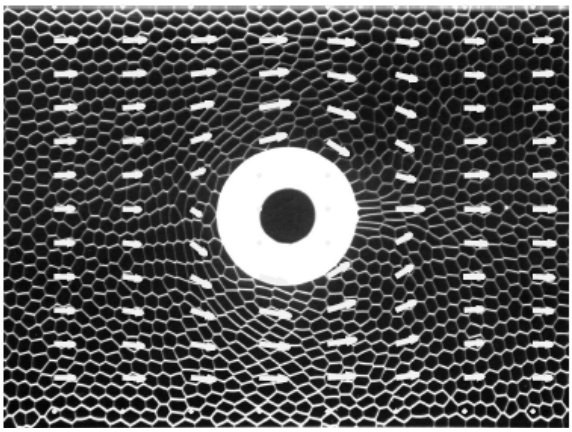


Fig. 2. Vue de dessus et champ de vitesse

2.2 Mesures

Les outils utilisés permettent de passer de l'information microscopique (étirement des bulles, réarrangements) aux grandeurs rhéologiques tensorielles (déformation élastique, taux de plasticité) [4].

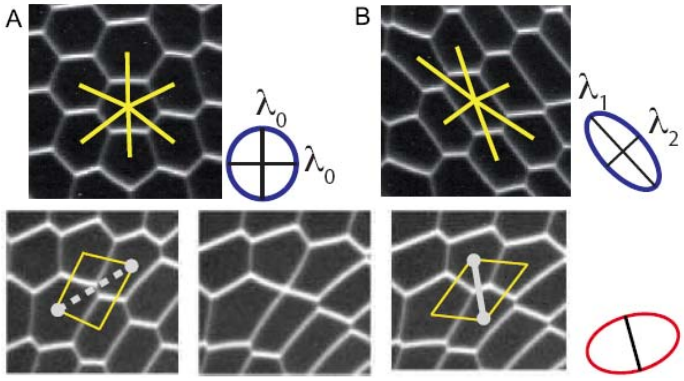


Fig. 3. Information microscopique. Haut : représentation de la texture pour un état isotrope (A) et un état déformé (B). Bas : séquence temporelle d'un réarrangement ; un lien entre bulles est détruit et un nouveau lien est crée.

Le champ de vitesse, ainsi que le tenseur gradient de vitesse symétrisé **V** sont mesurés à partir de l'évolution temporelle de la position des bulles

L'état du matériau est mesuré géométriquement à partir des liens joignant les centres de bulles voisines (Fig. 3). Ce tenseur de texture **M** fait ressortir l'anisotropie de la structure et permet de définir un tenseur de déformation élastique **U** :

$$U = \frac{1}{2}\left(\log M - \log M_0\right) \qquad (1)$$

$\mathbf{M_0}$ caractérise ici la texture isotrope.

Le tenseur taux de plasticité **P** est construit à partir des liens qui apparaissent ou disparaissent lors des réarrangements (ou changements de voisin).

De cette façon, toute déformation appliquée au matériau est décrite et mesurée, soit car elle déforme élastiquement la structure, soit car elle est relaxée sous forme de réarrangements plastiques. Cette relation peut s'écrire sous la forme approchée [4,5] :

$$V = \frac{DU}{Dt} + P \qquad (2)$$

Les tenseurs sont calculés localement lors du régime stationnaire à partir d'un nombre statistiquement représentatif de liens de bulle (Fig. 4).

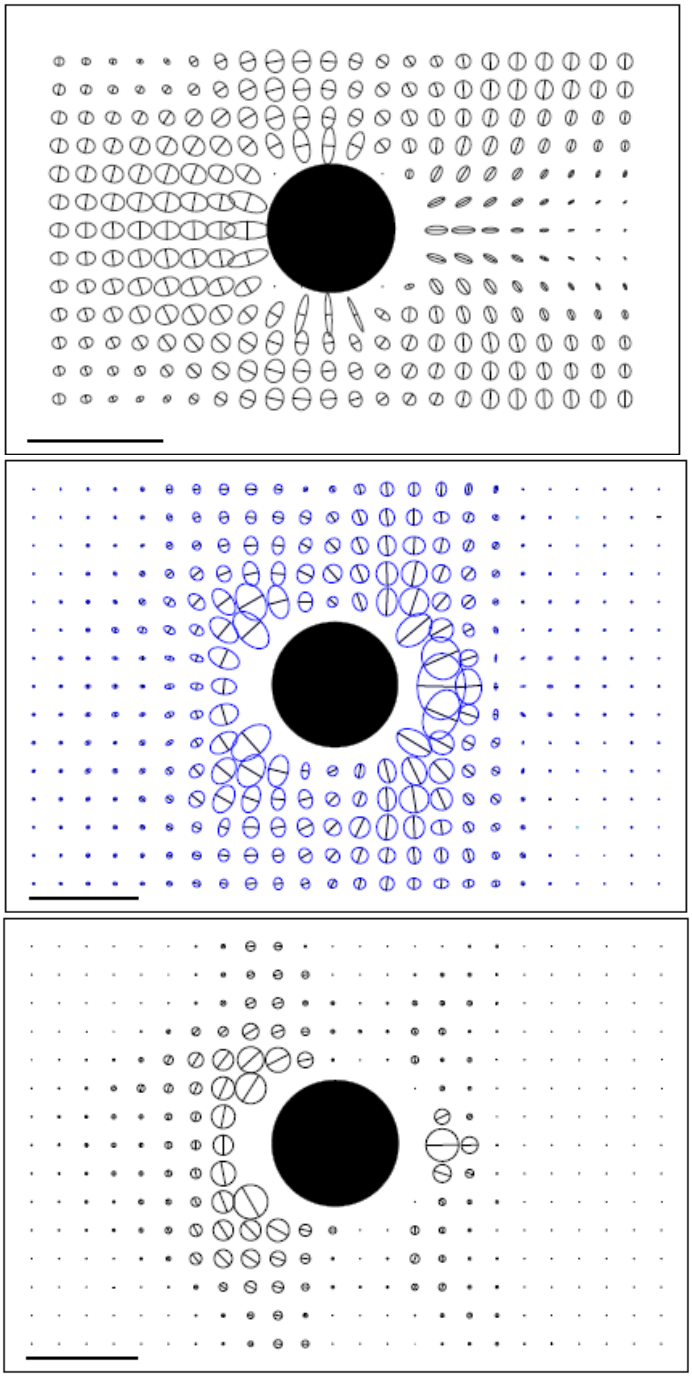


Fig. 4. De haut en bas : représentation de la déformation élastique **U**, du gradient de vitesse symétrisé **V** et du taux de plasticité **P**. Pour chaque ellipse, la barre représente la direction de la valeur propre positive.

3. Expression intrinsèque du taux de plasticité

Les méthodes utilisées précédemment permettent de mesurer indépendamment les différents tenseurs caractérisant l'état local de la mousse. L'écoulement fortement hétérogène qui se retrouve sur les différentes représentations nous a permis de corréler de façon convaincante le taux de plasticité **P** aux autres caractéristiques locales du matériau, id est aux tenseurs **U** et **V**. Dans la limite des faibles vitesses d'écoulement, l'expression donnant le meilleur résultat prend la forme suivante dans le régime élasto-plastique [5] :

$$P_p = h(|U|)\frac{(U:V)}{2|U|^2}U \qquad (3)$$

|**U**| représente l'amplitude du tenseur **U**. On retrouve l'hypothèse classique que taux de plasticité et déformation élastique sont alignés [6]. L'originalité se trouve dans la fonction proportion de plasticité h [7]. Celle-ci souligne que la transition entre régime élastique et régime plastique est plus ou moins douce dans les milieux désordonnés tels que les mousses. De façon générale elle prend la valeur 0 dans le régime purement élastique et la valeur 1 lorsque |**U**| atteint la déformation seuil caractérisant le régime purement plastique. Le tenseur taux de plasticité prédit est représenté sur la Fig. 5. et est en très bon accord avec celui mesuré (Fig. 4).

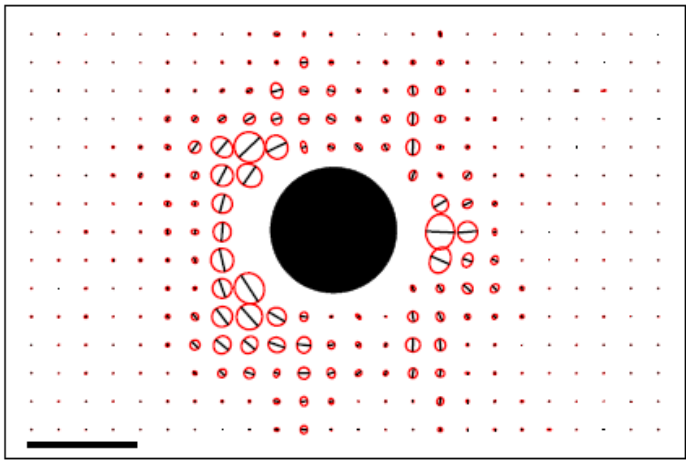


Fig. 5. Représentation du taux de plasticité prédit $\mathbf{P_p}$.

Cette prédiction du taux de plasticité est une étape importante car elle permet la fermeture du système d'équations régissant le comportement de la mousse dans le régime basses vitesses.

4. Validation numérique d'un modèle continu

4.1 Modèle

Le modèle tensoriel choisit est à la fois élastique, plastique et visqueux afin de tenir en compte d'éventuels effets de relaxation à hautes vitesses d'écoulement [8]. Dans un premier temps, une forme simplifiée du taux de plasticité est choisie (de type frottement solide tout ou rien). Les forces extérieures, telles les forces de friction entre bulle et plaque, sont prises en compte. Le modèle est schématisé sur la Fig. 6.

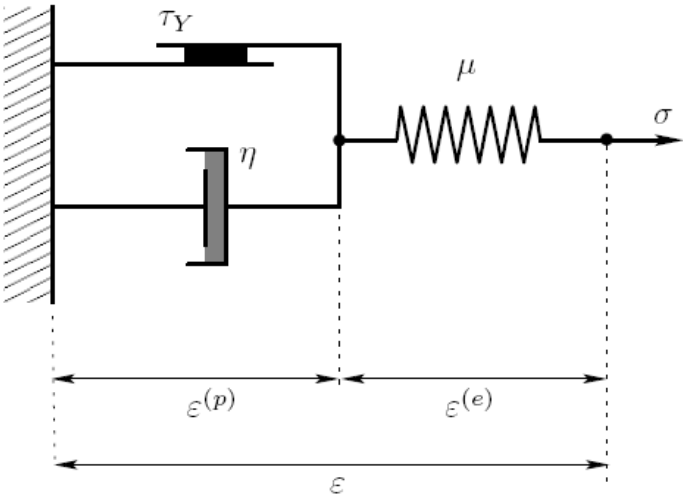


Fig. 6. Modèle visco-élasto-plastique

4.2 Comparaison en géométrie simplifiée

Dans un premier temps, le modèle est testé en géométrie de Couette cylindrique et est comparé en régime transitoire et stationnaire aux expériences [9]. Les différents paramètres (contrainte seuil, module élastique, viscosité interne) sont tirés directement des expériences. Le modèle n'a pas de paramètre ajustable, ce qui permet une confrontation robuste. Les prédictions en régime transitoire sont représentées sur les Figs. 7b et 8.

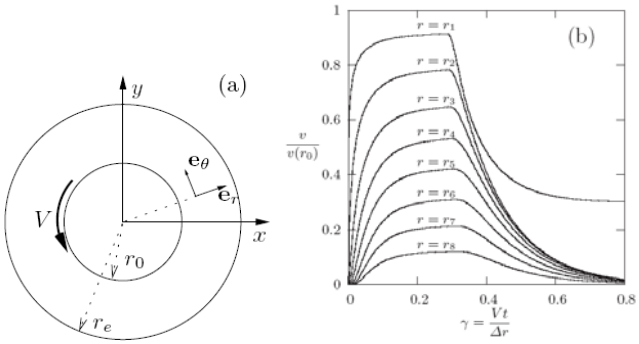


Fig. 7. Géométrie de Couette cylindrique. (a) paramètres expérimentaux ; (b) vitesse en différents points durant le régime transitoire.

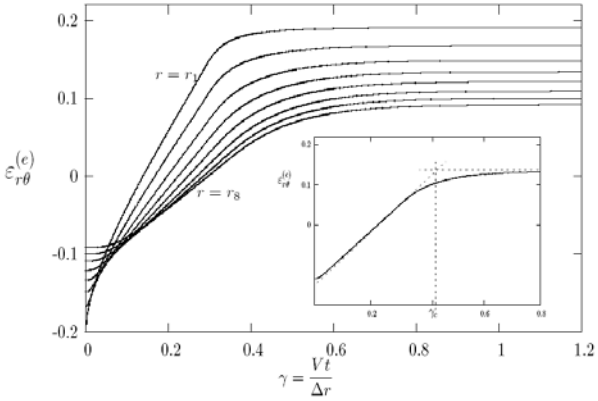


Fig. 8. Composante tangentielle de la déformation élastique en différents points durant le régime transitoire.

L'accord avec les expériences est très satisfaisant. Le modèle retrouve la localisation du cisaillement en régime permanent et les observations fines du régime transitoire (voir [8] pour les résultats). Notamment la plasticité semble être la cause de la forte localisation et non la force de friction sur les plaques.

5. Conclusion

L'observation directe des écoulements de mousses liquides et l'utilisation de grandeurs tensorielles adaptées au matériau cellulaire a permis de faire le lien entre la structure microscopique et le comportement rhéologique macroscopique. Notamment l'expression du taux de plasticité en fonction des autres grandeurs locales, déformation élastique et gradient de vitesse, permet de fermer le système d'équations constitutives. La fonction proportion de plasticité h est introduite et permet de caractériser la transition entre le régime élastique et le régime plastique. Un modèle tensoriel visco-élasto-plastique est testé dans la géométrie de Couette cylindrique. Ses prédictions sont en bon accord avec les expériences et renforcent l'idée qu'une description en termes de milieu continu de la mousse est pertinente.

Dans le futur, ce modèle sera implémenté en géométrie plus hétérogène (écoulement de Stokes), ce qui permettra une comparaison très robuste avec les expériences. Des études sont en cours afin de caractériser plus précisément la proportion de plasticité grâce notamment à une géométrie de cisaillement simple permettant de plus grandes statistiques.

[1] Weaire D., Hutzler S. *The physics of foams*. (Oxford University Press, Oxford, 1999).

[2] Höhler R., Cohen-Addad S. Rheology of liquid foam. *J. Phys.: Condens. Matter 17*, R1041-R1069 (2005).

[3] Raufaste C. *Rhéologie et imagerie des écoulements 2D de mousse*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France (2007).

[4] Graner F., Dollet B., Raufaste C., Marmottant P. Discrete rearranging disordered patterns, part I: Robust statistical tools in two or three dimensions. *Eur. Phys. J. E* 25, 349-369 (2008).

[5] Marmottant P., Raufaste C., Graner F. Discrete rearranging disordered patterns, part II: 2D plasticity, elasticity and flow of a foam. *Eur. Phys. J. E* 25, 371-384 (2008).

[6] Hill R. *The mathematical theory of plasticity*. (Clarendon, Oxford, 1950).

[7] Marmottant P., Graner F. An elastic, plastic, viscous model for slow shear of a liquid foam. *Eur. Phys. J. E* 23, 337-347 (2007).

[8] Cheddadi I., Saramito P., Raufaste C., Marmottant P., Graner F. Numerical Modelling of foam Couette flows. *Eur. Phys. J. E*, à paraître (2008).

[9] Debrégeas G., Tabuteau H., di Meglio J.-M. Deformation and flow of a two-dimensional foam under continuous shear. *Phys. Rev. Lett.* 87, 178305 (2001).

Contribution GFR 2008

Nicolas Huang

Laboratoire de Physique Pharmaceutique
UMR CNRS 8612 Physico-Chimie - Pharmacotechnie - Biopharmacie

Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry
Université Paris-Sud
5 rue Jean-Baptiste Clément
92296 Châtenay-Malabry

Nous nous intéressons à la cinétique de formation d'une membrane pour deux systèmes différents : une interface eau / pétrole brut (contenant des asphaltènes qui sont des molécules tensioactives), et une interface eau + tensioactifs et particules d'argiles / huile d'olive. Les propriétés viscoélastiques de l'interface, en particulier les modules élastique E' et visqueux E'' et le déphasage δ, sont étudiées à l'aide d'un tensiomètre à goutte, en faisant osciller le volume de la goutte à différentes fréquences et en mesurant la tension interfaciale grâce au profil de la goutte. A l'aide des critères de Winter et Chambon, il est possible de déterminer un temps de gélification de l'interface, voire de remonter à la dimension de sa structure fractale. Le temps de gélification pour le système contenant le pétrole brut est d'une quinzaine de minutes, et inférieur à la minute pour le système contenant l'huile d'olive.

Elaboration et comportement de matériaux à base d'amidon et autres produits céréaliers

G. Della Valle, L. Chaunier, H. Chiron, S. Guessasma, D. Lourdin

INRA, UR1268 Biopolymères, Interactions et Assemblages (BIA), 44316 NANTES

Résumé : L'apport de la rhéologie à la conception de produits à base de biopolymères, alimentaires ou non, est ici illustré, par les liens entre les caractéristiques sensorielles de pétales de maïs et leur structure microscopique, entre les propriétés nutritionnelles du pain et son alvéolage, *via* les propriétés mécaniques, tout en mettant en évidence l'importance de phénomènes tels que coalescence de bulles, adhésion aux interfaces, enchevêtrements moléculaires…

Mots-clé : Agrégats, alvéoles, amidon, biopolymères, bulles, composite, hydratation, propriétés mécaniques, protéines, viscosité.

1. Contexte et enjeux

Base de nos apports alimentaires ou possibles candidats au remplacement partiel des polymères synthétiques, les céréales font partie du quotidien du consommateur et de l'industriel. Les biopolymères qui les constituent (l'amidon majoritaire mais aussi les protéines et d'autres polysaccharides), subissent, au cours de leur élaboration par des procédés thermomécaniques (pétrissage, extrusion, moulage, cuisson…), d'importantes modifications structurales aux différentes échelles d'organisation : moléculaire, assemblages macromoléculaires, micro et macroscopique. Comment évaluer ces caractéristiques structurales et quelles sont leurs relations avec les propriétés rhéologiques ? Quel est le rôle de la viscosité élongationnelle dans l'établissement de la structure alvéolaire d'un produit ? Et de l'hétérogénéité de la dite structure sur la résistance mécanique ? Quels modèles est-il possible d'appliquer pour intégrer ces résultats expérimentaux ? Bon nombre de produits céréaliers, de faible densité, peuvent être appréhendés comme des solides alvéolaires [1]. Leurs parois constitutives, i.e. la matrice solide, peuvent être considérées comme des solides composites [2], dont les différentes phases sont composées majoritairement d'un type de biopolymères, de composition moléculaire et teneur en eau variables. Le but de cette présentation est de montrer comment des méthodes rhéologiques contribuent à l'intégration de ces résultats pour l'obtention de propriétés d'usage optimales, sans oublier les nécessaires adaptations aux biopolymères requises.

2. La phase amylacée

2.1 Comportement visqueux et enchevêtrements

L'amidon, constitué de deux types de macromolécules, l'amylose (linéaire), et l'amylopectine (ramifiée), est le composant de réserve majeur des produits issus de l'agriculture. A faible hydratation (<50%), après fusion de sa phase cristalline, il a un comportement visqueux similaire à celui des thermoplastiques, représenté par une loi puissance. La perspective d'une substitution des matériaux polymères synthétiques a promu des recherches sur les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon, qui ont souligné la nécessité de l'apport d'un plastifiant, tel que le glycérol [3].

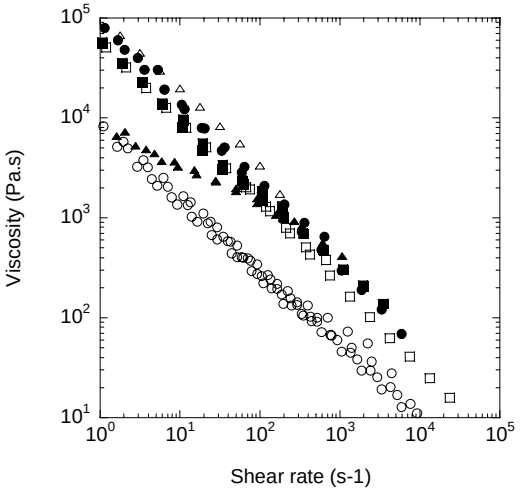


Fig.1 : Comparaison des courbes d'écoulement à 125°C, d'amidons plastifiés pour des teneurs en amylose : O (▲), 25 (**O**), 35 (□,■), 70 (●).

Cependant, l'étude de leur comportement visqueux en cours de transformation montre l'importance de l'histoire mécanique et de la dépolymérisation ([4] par ex .). L'inaptitude des rhéomètres conventionnels à l'étude de ces matériaux, en raison de leur teneur en eau et de leur sensibilité thermomécanique, en a sans doute limité le développement. Ces lacunes ont pu être comblées par l'emploi d'une filière rhéomètre, Rhéopac, placée en tête d'extrudeuse,qui fait varier localement la vitesse de cisaillement sans changer l'histoire thermo-mécanique [5], et d'un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement, Rhéoplast®, qui peut reproduire de façon contrôlée les conditions de transformation des procédés de mise en forme [4]. En particulier, après extension du principe de superposition temps-température, ces outils ont mis en évidence le rôle de l'amylose, dont la teneur a une influence croissante sur la viscosité des amidons, sans ou avec plastifiants (Fig.1). Ce résultat peut être interprété par une plus grande aptitude à la création d'enchevêtrements de cette macromolécule linéaire que l'amylopectine de conformation plus compacte ([6], [7]). Ce résultat est d'autant plus important que la teneur en amylose de l'amidon est sous contrôle génétique, ce qui suggère la possibilité de choix agriculturaux, en fonction des applications visées.

2.2 Création de structure alvéolaire par expansion

L'aptitude des matières amylacées à créer une structure alvéolaire, ou de mousse solide, par vaporisation instantanée de l'eau en sortie de filière d'extrudeuse a été un facteur décisif du développement du procédé de (cuisson-)extrusion. Les propriétés thermo-rhéologiques jouent évidemment un rôle essentiel dans les phénomènes de nucléation, croissance d'alvéoles, coalescence (et effondrement) avant solidification. L'emploi de la filière Rhéopac a ainsi permis de montrer que la densité des mousses amylacés extrudées est d'autant plus faible que la phase fondue a une viscosité faible et une Tg élevée, pour les mêmes conditions hydrothermiques [8]. Les caractéristiques structurales de ces mousses ont été déterminées par analyse quantitative en microtomographie aux rayons X (XRT, ESRF-Grenoble). Les structures les plus homogènes et fines, caractérisées par des tailles d'alvéoles et de parois faibles et variant peu, sont obtenues pour les amidons extrudés à plus haute teneur en eau et à teneur en amylose plus élevée [9]. Ceci peut être interprété, respectivement, par une nucléation accrue des bulles et par une réduction de la coalescence sous l'effet d'un accroissement de la viscosité élongationnelle. A terme, le contrôle des mécanismes d'expansion conduirait au choix des matières premières et des conditions opératoires pour l'obtention de la structure alvéolaire souhaitée, notamment pour des produits extrudés amylacés alimentaires, t.q. les céréales du petit déjeuner par ex..

3. Le matériau composite

3.1 Morphologie de matrice et texture de corn flakes

Des mesures mécaniques et acoustiques, ont montré que la caractéristique sensorielle primordiale de pétales de maïs (corn flake), le « croustillant », est liée à la taille des pétales [10] et, plus qu'à leur structure expansée, aux propriétés de rupture de la matrice solide qui les constituent [11]. Celle-ci peut être considérée comme un mélange modèle d'amidon et de zéine, protéine présente jusqu'à 7% dans le maïs. Sa morphologie, quantifiée par l'imagerie microscopique, et son comportement fragile sont semblables à ceux d'un matériau composite dont l'amidon serait la matrice continue, les agrégats protéiques constituant des charges dispersées en son sein [12]. Cette analogie ainsi que la comparaison avec le comportement mécanique, ductile, des biopolymères seuls, suggèrent que la rupture du matériau est gouvernée par les défauts d'adhésion aux interfaces amidon/zéine (Fig.2).

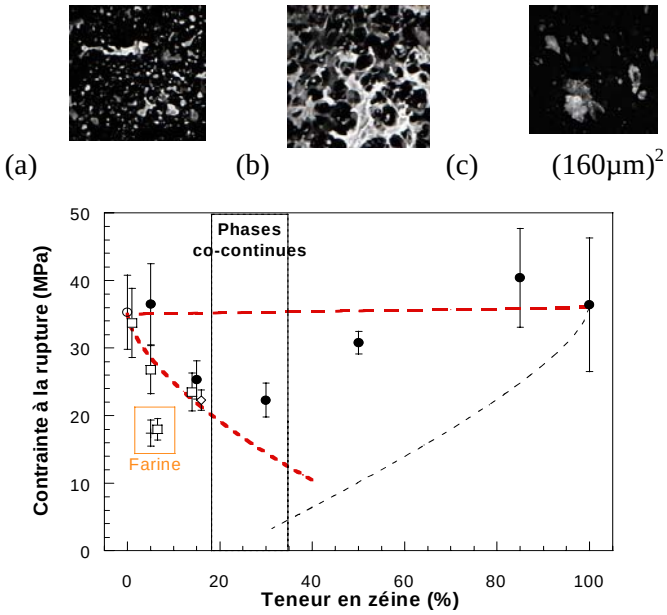


Fig.2 : Morphologies de mélanges amidon/zéine (a : 85/15, b, 70/30) et (c) farine de maïs extrudés et diagramme de phase associé avec modèle composite (------).

Ces travaux ont accompagné le développement d'une variété de maïs adaptée aux conditions agro-climatiques européennes pour la fabrication de corn flakes. Outre cette retombée pratique, ils permettent, d'un point de vue plus fondamental, d'envisager le renforcement de matériaux composites à base de biopolymères issus des céréales par des molécules compatibilisantes à l'interface, dont la production endogène serait, à l'avenir, promue par sélection variétale.

3.2 Propriétés thermorhéologiques et mise en forme

La structure composite de la matrice amidon/zéine est confirmée par des mesures en analyse thermomécanique dynamique (DMA). En effet, alors que l'amidon amorphe et la zéine ont une même valeur de Tg pour une activité de l'eau identique, le module élastique dans le domaine caoutchoutique croit et le pic de tanδ à la température de relaxation principale décroît avec la teneur en particules de zéine tant que l'amidon est la phase continue [13]. Ce résultat, qui peut également être étendu à la présence de fragments d'amidon semi cristallins, serait dû à des phénomènes de dissipation aux interfaces. Il concorde avec le classement obtenu pour la viscosité élongationnelle de ces matériaux, évaluée par corrections des effets d'entrée au Rhéoplast®, alors que leur viscosité en cisaillement simple sont proches pour des teneurs en protéines différentes. Il en résulte une moindre expansion des matrices composites lorsqu'elles sont soumises à un chauffage par micro-ondes. A l'instar de ce qui a été observé pour les amidons (cf. § 2.2), le caractère plus homogène de la structure alvéolaire est attribuable à la limitation de la coalescence par la viscosité élongationnelle.

4. Structure alvéolaire : création et comportement

4.1 Croissance, connexité de bulles en milieu visqueux

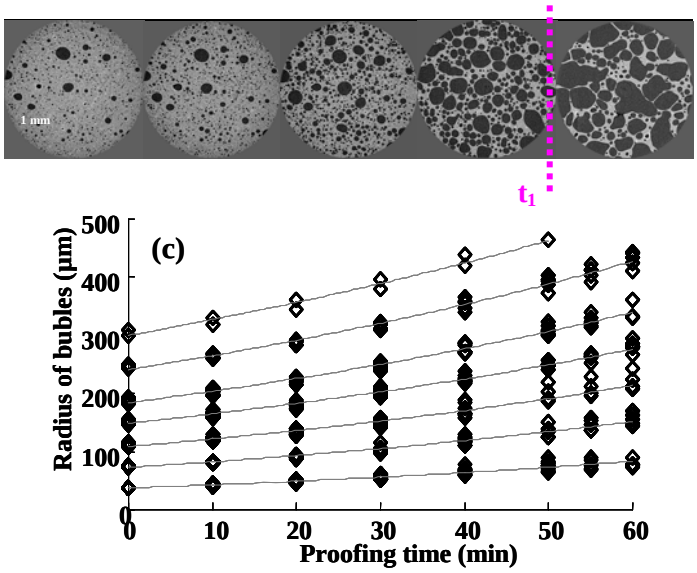


Fig. 3 : Evolution de la pâte à pain (∅ 8mm, ESRF), et du diamètre des bulles dans la pâte pendant la fermentation pour différentes tailles initiales

Si l'étude *in situ* du phénomène 3D d'expansion en sortie de filière est difficilement envisageable pour des raisons cinétiques, optiques, thermiques liées au procédé d'extrusion, en revanche, les mêmes phénomènes peuvent être observés pour une autre opération importante de la transformation des céréales : la fermentation de la pâte à pain. Ainsi la tomographie aux rayons X (XRT), basée sur le contraste de densité, permet de résoudre les difficultés rencontrées avec les méthodes d'imagerie plus classiques (invasives, en 2D, avec un faible contraste et des artefacts dans la préparation des échantillons) avec des résolutions spatiales et temporelles de l'ordre de 10µm et 30s, pour des volumes de $1cm^3$. Les évolutions de la porosité ainsi que des distributions de taille des alvéoles et de leurs parois pendant la fermentation concordent et suggèrent que les bulles croissent librement pour $t<t_1$ et coalescent pour $t>t_2$ avant de devenir toutes connexes, les deux phénomènes coexistant pour $t_1<t<t_2$, les valeurs de t_1 et t_2 dépendant de la composition de la pâte [14]. Pour $t< t_1$, l'évolution de tailles de bulles (Fig.3) de différents rayons initiaux peut être approchée par la relation (1):

$$R(t)=R_0\, e^{kt} \qquad (1)$$

qui peuvent être reliés à la vitesse de déformation de la pâte $\dot{\varepsilon}$, et, en négligeant les effets de la pesanteur et de la tension superficielle [15] aux variables du matériau et du procédé (p_v pression interne de gaz, ici du CO2, η_E viscosité élongationnelle de la pâte) :

$$k = \frac{1}{R_0}\frac{dR}{dt}=\dot{\varepsilon}\approx\frac{\dot{p}_v}{\eta_E} \qquad (2)$$

Les résultats traités par l'equation (1) montrent que, quelque soit le rayon initial des bulles, $\dot{\varepsilon}$ varie peu avec les formulations (de 1 à $5.10^{-4}s^{-1}$). Avec, l'équation (2), ils confirment l'incidence des propriétés élongationnelles, notamment le rôle de l'indice de rhéodurcissement, déjà entrevu grâce à l'emploi conjoint de la compression uniaxiale lubrifiée (LSF) et de l'IRM pour des pâtes de différentes teneurs en composants mineurs [16]. Malgré de récents progrès méthodologiques qui la rendent plus rigoureuse [17], la LSF ne permet pas actuellement de déterminer la viscosité à ces faibles vitesses d'élongation, ce qui serait nécessaire pour contrôler l'établissement de la structure alvéolaire et, en particulier, les phénomènes de coalescence, responsables de l'hétérogénéité de l'alvéolage du produit fini.

4.2 Propriétés mécaniques et hétérogénéité alvéolaire

Pour des mêmes densités, les mousses solides, et la mie de pain en particulier, peuvent avoir des structures alvéolaires très différentes, et donc des textures variées. Outre l'élucidation du processus d'expansion/alvéolation, les expériences XRT *in situ* permettent de générer des (images de) structures alvéolaires qui peuvent ensuite être numérisées afin de calculer le module élastique relatif des mousses par éléments finis (FEM-3D), les mesures en compression de mies de pain venant valider les simulations numériques [18]. L'outil numérique étant validé, des structures alvéolaires virtuelles à distribution

de taille contrôlée peuvent être créées par empilement aléatoire séquentiel de billes (RSA), et le comportement élastique en compression des mousses ainsi obtenues peut être simulé. Pour des densités relatives < 0,25, le module relatif est accru d'un facteur 2 lorsque l'on passe d'une structure alvéolaire monodisperse à une structure alvéolaire polydisperse [19], ce qui correspond aux variations observées pour les amidons extrudés [9]. Ce résultat expliquerait pourquoi des mies de pain plus hétérogènes sont plus fermes. Au delà des aspects sensoriels, il peut avoir des conséquences nutritionnelles puisque, à composition égale, un pain de tradition française a un index glycémique plus faible qu'un pain courant à la mie homogène, et conduirait donc à une digestion plus lente de l'amidon [20].

5. Conclusion

Par l'intégration des différentes échelles structurales, ces quelques exemples montrent comment les méthodes issues de la rhéologie, associées à l'imagerie et à la modélisation mécanique, ont pu être adaptées au contexte des biopolymères (variabilité, hydratation, hétérogénéité…). Cette démarche contribue à la conception de produits céréaliers alimentaires ou non, aux propriétés d'usage (matériaux, sensoriels, nutritionnels) désirées et souligne la nécessité d'une approche scientifique pluridisciplinaire.

6. Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de différents projets et ont donné lieu à des thèses de doctorat ainsi qu' à des collaborations scientifiques très enrichissantes. Les auteurs tiennent à en remercier sincèrement tous les acteurs, partenaires, bailleurs de fonds, (post)doctorants, collègues de BIA ou d'autres laboratoires, privés, CNRS ou universitaires, et plus particulièrement Ph. Courcoux (ENITIAA-INRA), R. Dendievel (SIMAP-INPG) et B. Vergnes (CEMEF-ENSMP), pour leurs contributions.

[1] Gibson L.J., Ashby M.F. Cellular solids, structure and properties. Cambridge Press University, 510 p. (1997).

[2] Nicolais L, Nicodemo L. Effect of particle shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites. *Int. J Polymeric Mat*, 3, 229-243, (1974).

[3] Follain N., Joly C., Dole P., Bliard C. Mechanical properties of starch based materials. I. Short review and complementary experimental analysis, J. Appl. Polym. Sci., 97, 1783-94 (2005).

[4] Vergnes B., Villemaire J-P. Rheological behavior of low moisture molten maize starch, Rheol. Acta, 26, 570-576 (1987)

[5] Vergnes B., Della Valle G., Tayeb J. A specific slit die rheometer for extruded starchy products. Design, validation and application to maize starch .Rheol. Acta, 32: 465-476 (1993).

[6] G. Della Valle, P. Colonna, A. Patria, B. Vergnes. Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches. J. Rheology, 40, 347-362 (1996).

[7] G. Della Valle, B. Vergnes, D. Lourdin. Viscous properties of thermoplastic starches from different botanical origin. Int. Polym. Proc. 22, 471-480 (2007).

[8] G. Della Valle, P. Colonna, A. Patria, B. Vergnes. Relations between rheological properties of molten starches and their expansion by extrusion. J. Food Eng. 31, 277-296, 1997.

[9] P. Babin, G. Della Valle, R. Dendievel, D. Lourdin, L. Salvo. X-ray tomography study of the cellular structure of extruded starches and its relations with expansion phenomenon and foam mechanical properties. Carb. Polymers, 68, 329–340, (2007).

[10] L. Chaunier, P. Courcoux, G. Della Valle, D. Lourdin. Physical and sensory evaluation of cornflakes. J .Texture Studies 36, 93-118 (2005).

[11] L. Chaunier, G. Della Valle, D. Lourdin. Relationships between texture, mechanical properties and structure of cornflakes. Food Res. Int., 40, 493-503 (2007).

[12] H. Chanvrier, P. Colonna, G. Della Valle, D. Lourdin. Structure and mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state. Carb Polymers, 59, 109-119, (2005).

[13] H. Chanvrier, G. Della Valle, D. Lourdin. Mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state: a matrix-particle response. Carb. Polymers 65, 346-356, 2006.

[14] P. Babin, G. Della Valle, H. Chiron, P. Cloetens, J. Hoszowska, P. Pernot, AL. Réguerre, L. Salvo & R. Dendievel. Fast X-ray tomography analysis of bubble growth and foam setting during breadmaking. J. Cereal. Sci. 43, 393-397 (2006)

[15] Amon M. & Denson C.D. A study of the dynamics of the growth of closely spaced spherical bubbles. Polym. Eng. Sci., 24: 1026-1034, (1984) .

[16] J. Rouillé, J.-M. Bonny, G. Della Valle, MF Devaux, JP Renou. Effect of flour minor components on bubble growth in bread dough during proofing assessed by Magnetic Resonance Imaging. J. Agric. Food Chem. 53, 3986-3994, 2005.

[17] Michon C., Kouassi-Koffi J.D., Davidou S. Caractérisation des propriétés d'écoulement par compression en condition lubrifiée d'une pâte de farine de blé : effet du mode de pilotage de la vitesse de traverse mobile. Com. affiche au GFR42, Clermont-Fd, 10-12 Oct 2007.

[18] P. Babin, G. Della Valle, R. Dendievel, N. Lassoued, L. Salvo. Mechanical properties of bread crumbs from tomography based Finite Element simulations. J. Mat. Sci. 40, 5867-5873, 2005.

[19] S. Guessasma, P. Babin, G. Della Valle, R. Dendievel. Relating cellular structure of open solid food foams to their Young's modulus : finite element calculation. Int. J. Solids Struct., 45, 2008, 2881-2896.

[20] Rizkalla S.W., Laromiguière M., Champ M., Bruzzo F., Boillot J., Slama G. Effect of baking process on postprandial metabolic consequences: randomized trials in normal and type 2 diabetic subjects. Eur. J. Clinical Nut.60, 1-9, 2006.

Rhéologie et étalement du bol alimentaire dans la cavité buccale

S. Mossaz[1], P. Jay[1], A. Magnin[1]

M. Panouillé[2], C. De Loubens[2], A. Juteau[2], A. Saint-Eve[2], I. Déléris[2], I. Souchon[2]

[1] *Laboratoire de Rhéologie, UMR 5520 CNRS, INPG, UJF, BP 53, 38041 Grenoble cedex 9*

[2] *INRA / AgroParisTech, UMR 782 Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, CBAI 78850 Thiverval Grignon*

Résumé : Dans la perspective de mieux comprendre les mécanismes de libération en bouche des molécules responsables des stimuli sensoriels, nous nous sommes intéressés à la prédiction de l'étalement du bol alimentaire entre la langue et le palais. Les bols alimentaires considérés dans cette étude sont deux gels laitiers dont la représentation physique est un fluide à seuil de contrainte. L'étalement en bouche est simulé par le biais d'un test d'écrasement entre deux plateaux, à volume constant. L'originalité de cette étude a été de coupler les approches expérimentales (sensorielles et instrumentales) et de modélisation (analytique et numérique) pour caractériser le comportement mécanique du produit.

Mots-clé : Cavité buccale, étalement, bol alimentaire, perception, fluide à seuil, yaourt, modélisations analytique et numérique

1. Introduction

De nombreuses études concernant les transferts de composés d'arôme lors de la consommation d'un yaourt et basées sur des développements « *in silico* » ont montré que les surfaces d'échange générées en bouche et au niveau du pharynx entre le produit, les muqueuses et l'air seraient un paramètre clé expliquant la libération de composés d'arôme [1]. Afin de valider cette hypothèse, l'objectif de ce travail est de déterminer, pour différents gels laitiers, les paramètres prépondérants gouvernant leur étalement. Ces paramètres peuvent être liés à la rhéologie du produit, à la cinématique et aux actions mécaniques, mais aussi aux conditions aux limites (rugosité, lubrification).

Quatre approches sont ici mises en œuvre. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés, par une démarche *in vivo*, à l'étalement des produits en bouche, dans des conditions réelles de consommation. Une analyse de la littérature a montré que l'étalement d'un produit dans la cavité buccale peut être représenté par le biais d'un test d'écrasement entre deux plateaux. Nous avons donc développé un système expérimental dédié à la caractérisation instrumentale de l'étalement de produits laitiers, afin de déterminer les principaux paramètres influençant cet étalement. Enfin, les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus par modélisation analytique ou numérique.

2. Matériels et méthodes

2.1. Produits de l'étude

Des produits laitiers frais du commerce ont été utilisés : Yaourt Velouté (Danone) et Fromage Blanc 40% (Auchan). Ces produits sont des fluides à seuil et suivent une loi de comportement de Herschel-Buckley :

$$\begin{cases} \underline{\underline{\tau}} = 2\left(K\dot{\gamma}^{n-1} + \dfrac{\tau_0}{\dot{\gamma}}\right)\underline{\underline{\dot{\gamma}}} & \text{si } \tau > \tau_0 \\ \underline{\underline{\dot{\gamma}}} = 0 & \text{si } \tau \le \tau_0 \end{cases} \qquad (1)$$

τ_0 représente la contrainte seuil, K la consistance, n l'indice de rhéofluidification. Ces paramètres ont été déterminés expérimentalement pour les deux produits :

Yaourt : τ_0 = 10.5 Pa, K = 8.5 Pa.s^n, n = 0.44
Fromage blanc : τ_0 = 40 Pa, K = 60 Pa.s^n, n = 0.4

Dans la suite de l'étude, les calculs ont été réalisés avec les paramètres correspondant au yaourt.

2.2. Approche *in vivo*

Une étude sensorielle a porté sur la perception de l'étalement de ces 2 produits par un panel de 9 sujets entraînés. Une cuillère contenant 3g de produit était présentée à l'aveugle au sujet, qui devait évaluer, sur une échelle non structurée, l'intensité d'étalement en bouche du produit, à 2 instants de la consommation : après application d'une contrainte entre la langue et le palais lors du retrait de la cuillère et après ingestion. 3 répétitions ont été réalisées par produit et par juge. Des clichés de la langue des sujets ont également été réalisés à différents instants de la consommation.

2.3. Test d'étalement

Un système expérimental d'écrasement a été conçu. Il est constitué de deux plateaux en Plexiglas®, un plateau supérieur mobile et un plateau inférieur fixe. La compression entre la langue et le palais peut être modélisée par deux phases successives de faible durée, la première à vitesse constante et la seconde à force constante. La phase à vitesse constante est obtenue à l'aide d'un moteur couplé avec un codeur et une carte de pilotage. La vitesse d'écrasement peut varier de 1mm/s à 30mm/s. La phase à force constante est appliquée à l'échantillon par le biais du poids du plateau supérieur. Pendant cette phase, le fluide est soumis uniquement à ce poids qui est variable par l'ajout de masses de 0.8N à 40N. La transition entre les deux phases s'effectue de façon mécanique et sans asservissement, ce qui nous permet d'avoir une transition sans oscillation. Les conditions aux interfaces sont modifiables avec l'ajout de papier rugueux ou de salive, afin de modéliser les conditions de glissement et d'adhérence. Dans le cadre de cet article, nous nous intéresserons uniquement à la phase de compression à vitesse constante.

2.4. Approche analytique

La littérature liée au test d'écrasement est très abondante [2-7] et les premiers travaux anciens. Des solutions analytiques sur l'évolution de la force de compression ont été proposées. Pour ce qui concerne les fluides à seuil, pour un volume constant, Covey et Stanmore [5] ont proposé la formule suivante lorsque le fluide adhère totalement aux parois:

$$F = \frac{\tau_0 \Lambda^{3/2}}{h^{5/2}\sqrt{\pi}} + \frac{2K\pi(-V)^n}{h^{2n+1}(n+3)}\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n\left(\frac{\Lambda}{h\pi}\right)^{\frac{n+3}{2}} \quad (2)$$

Lorsqu'il y a un glissement parfait aux parois, Yang et Zhu [6] ont démontré la relation suivante :

$$F = \sqrt{3}\frac{\Lambda}{h}\left[\tau_0 + K\left(\left(\sqrt{3}\frac{(-V)}{h}\right)^n\right)\right] \quad (3)$$

F représente la force de compression, h la hauteur entre les plaques, V la vitesse d'écrasement, Λ le volume de fluide. Ces deux relations seront utilisées pour les comparaisons avec les résultats expérimentaux et numériques.

2.5. Approche numérique

La simulation numérique a été réalisée à l'aide du code de calculs par éléments finis Polyflow/Fluent. La loi de comportement de Herschel-Buckley a été régularisée en utilisant le modèle de Papanastasiou ($m=10^6$).

$$\underline{\underline{\tau}} = 2\left\{K\dot{\gamma}^{n-1} + \frac{\tau_0\left(1-e^{(-m\dot{\gamma})}\right)}{\dot{\gamma}}\right\}\underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (4)$$

Des conditions d'adhérence et de surface parfaitement glissante ont été étudiées. Le maillage (Figure 1) est constitué d'éléments triangulaires pour le produit et d'éléments quadrilatères pour les plateaux supérieur et inférieur.

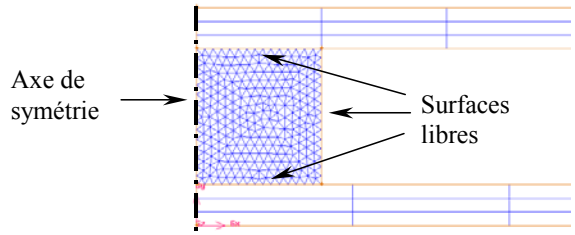


Figure 1: Conditions aux limites et maillage utilisés pour l'approche numérique

Le problème traité est donc instationnaire avec remaillage. A chaque pas de temps, il est possible, comme on peut le voir sur la Figure 2, de suivre l'évolution de la surface libre.

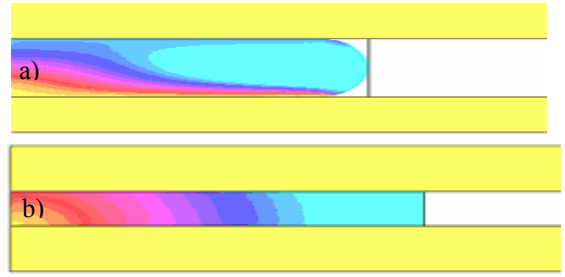


Figure 2 : Evolution de la surface libre (norme de la vitesse). a) t=1.75s, adhérence. b) t=1.85s, glissement

3. Résultats

3.1 Résultats *in vivo*

Les deux produits ont été perçus comme s'étalant différemment, aussi bien avant qu'après ingestion (Figure 3).

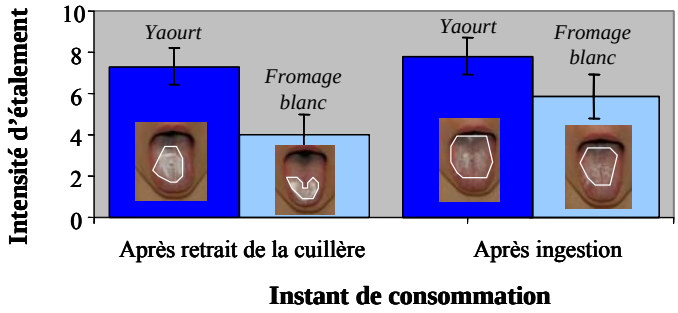


Figure 3 : Intensités d'étalement perçues aux deux instants de consommation étudiés (pour illustration : clichés montrant l'étalement « réel » du produit sur la langue)

Dans les 2 cas, la surface d'étalement obtenue avec le yaourt est supérieure à celle du fromage blanc. La perception d'étalement notée par les sujets est confirmée par les clichés de langue réalisés à différents instants de la consommation. La méthode sensorielle originale développée permet de discriminer les produits sur leur propriété à s'étaler en bouche, aussi bien avant qu'après ingestion.

3.2 Influence de la nature du produit et des paramètres rhéologiques

Les caractéristiques du produit jouent un rôle très important sur la surface d'étalement obtenue après écrasement. Les figures 4 et 5 illustrent l'influence de la consistance (K) et de l'indice de rhéofluidification (n) sur la surface d'étalement, calculée avec la méthode analytique.

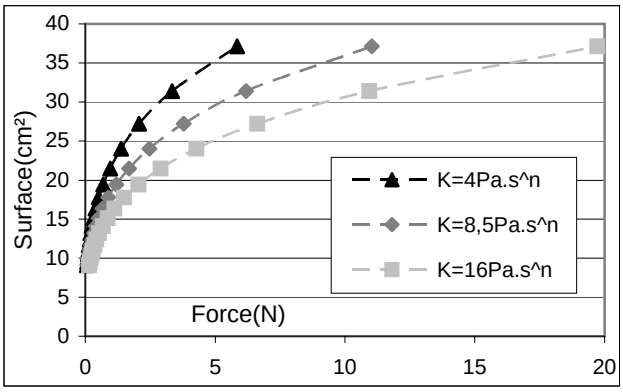


Figure 4 : Influence de la force et de la consistance (K) sur la surface d'étalement (approche analytique, τ_o =10.5 Pa. V=5mm/s. n=0.44, adhérence totale)

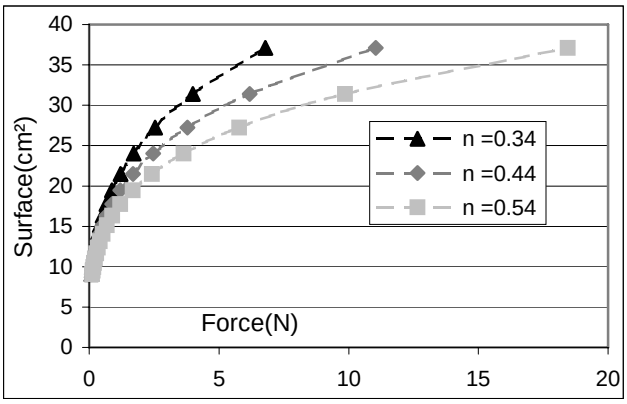


Figure 5 : Influence de la force et de l'indice de rhéofluidification (n) sur la surface d'étalement (approche analytique, τ_o =10.5 Pa V=5mm/s. K=8.5Pa.s^n, adhérence totale).

Lorsque K ou n diminuent, la surface d'étalement augmente significativement. En revanche, les calculs réalisés montrent que le seuil d'écoulement (τ_0) a moins d'influence sur la surface d'étalement.

Les résultats expérimentaux obtenus sur le yaourt et le fromage blanc sont représentés sur la figure 6.

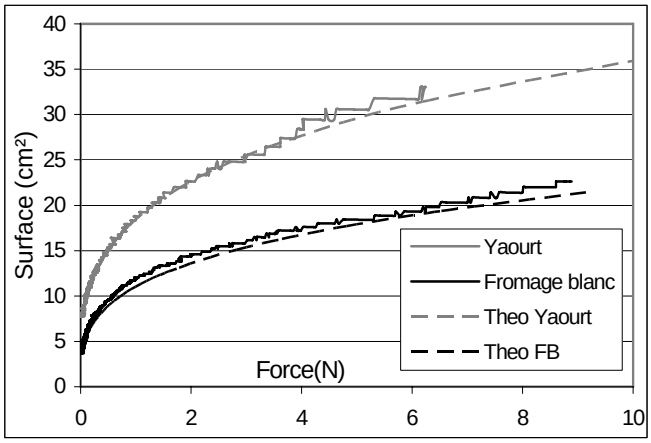


Figure 6 : Comparaison des résultats obtenus par les approches expérimentales et analytiques (V = 5mm/s)

On observe des surfaces d'étalement supérieures pour le yaourt que pour le fromage blanc, confirmant les résultats obtenus *in vivo*. Les résultats expérimentaux et théoriques sont comparables, aussi bien pour le yaourt que pour le fromage blanc. Ainsi, le système expérimental développé rend compte de la propriété sensorielle d'étalement déterminée *in vivo* et constitue une méthode de mesure pertinente de l'étalement en bouche des produits.

3.3 Influence de la cinématique d'étalement

La cinématique joue aussi un rôle primordial sur l'étalement du bol alimentaire (Figure 7).

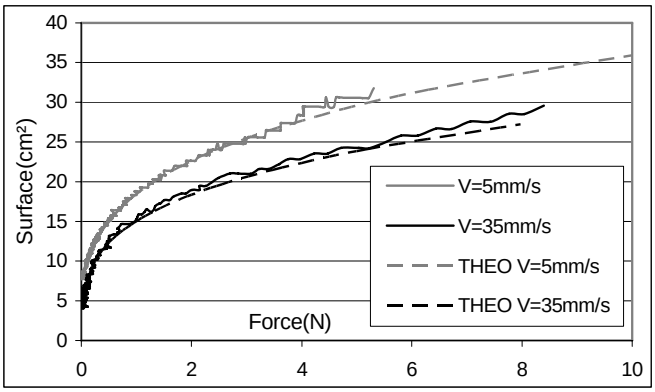


Figure 7 : Influence de la force et de la vitesse d'écrasement (V) sur la surface d'étalement pour le Yaourt. Comparaison des résultats expérimentaux et analytiques

A force constante, plus la vitesse d'écrasement est faible, plus la surface d'étalement est grande. Ici encore, les résultats expérimentaux et théoriques obtenus sont comparables.

3.4 Comparaison des résultats analytiques et numériques

La comparaison des résultats analytiques avec les résultats numériques est présentée sur la Figure 8.

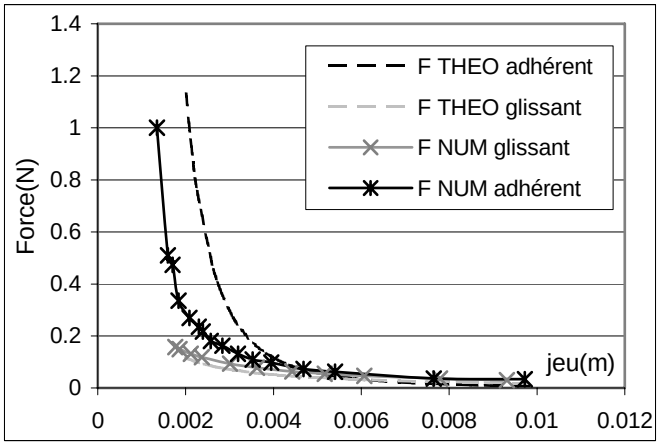


Figure 8 Comparaison des résultats numériques (NUM) aux résultats analytiques (THEO). τ_o =26 Pa. n=0.5. K=8Pa.s^n

Pour le cas du glissement, une bonne corrélation est obtenue. En revanche, pour le cas adhérent, lorsque les jeux deviennent très faibles, le remaillage perd de sa précision et des différences notables peuvent être observées. Ces aspects sont en cours d'amélioration.

4. Conclusions

Quatre approches ont été mises en œuvre pour caractériser l'étalement du bol alimentaire à l'intérieur de la cavité buccale. Lors de la consommation *in vivo* en conditions réelles, l'étalement des gels laitiers a été perçu de façon différente en fonction de la rhéologie du produit. La surface d'étalement générée pour chaque produit et perçue sensoriellement a pu être vérifiée grâce à un dispositif expérimental d'écrasement représentant de manière simplifiée les mécanismes impliqués. Il a ainsi été possible de distinguer les effets liés à la cinématique de la langue et ceux liés aux caractéristiques rhéométriques du bol alimentaire. Lorsque la vitesse d'approche de la langue diminue ou lorsque l'indice de rhéofluidification ou la consistance décroissent, la surface d'étalement augmente. L'augmentation de la surface d'étalement entre langue et palais génère des surfaces d'échange plus grandes entre le produit et les muqueuses, qui pourraient expliquer une libération de composés d'arôme plus importante.

5. Références

[1] Tréléa, I.C., Atlan, S., Déléris, I., Saint-Eve, A., Marin, M., Souchon, I. Mathematical model for in vivo aroma release during consumption of semi-solid food. *Chem. Sens.*, 33, 181-192 (2008).

[2] Estellé, P. *Méthode d'analyse inverse des données d'écoulement de compression de fluides complexes homogènes*. Thèse de doctorat, INSA Rennes, Rennes, France (2004).

[3] Engmann, J., Servais, C., Burbidge, A.S. Squeeze flow theory and applications to rheometry: a review, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.,* 132, 1–27 (2005).

[4] Florides, G.C., Alexandrou, A.N., Georgiou, G.C. Flow development in compression of a finite amount of a Bingham plastic, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.,* 143, 38-47 (2007).

[5] Covey, G.H., Stanmore, B.R., Use of the parallel plate plastometer for the caracterisation of viscouis fluids with a yield stress, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.,*8, 249-260 (1981).

[6] Yang, S.P., Zhu, K.Q. Analytical solutions for squeese flow of bingham fluid with Navier slip condition, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.,* 138, 173-180 (2006).

[7] Alexandrou, A. Mitsoulis, E. Transient planar squeeze flow of semi-concentrated fiber suspensions using the Dinh–Armstrong model, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.,*143, 38-47 (2007).

Structuration de l'interface air/eau par la gélatine : effet de la composition du solvant.

S. Domenek*[1,2], D. Dessert[1,2], N. Brambati[3], S. Guedj[3] et C. Michon[1,2]

[1] *AgroParisTech, UMR Ingénierie Procédé Aliment n° 1145, 1 rue des Olympiades, F- 91477 Massy cedex*
[2] *INRA, UMR Ingénierie Procédé Aliment n° 1145, 1 rue des Olympiades, F- 91477 Massy cedex*
[3] *Rousselot, Chemin Moulin Premier, 84808 Isle sur la Sorgue Cedex, France*

Résumé : La structuration de l'interface air / eau par la gélatine a été étudiée à l'aide d'un tensiomètre à bulle (Tracker IT-Concept / Teclis) piloté en modes statique et dynamique. La cinétique d'adsorption est ralentie en milieu sucré par rapport à un solvant eau. Les propriétés viscoélastiques de l'interface dépendent de la concentration en gélatine. Le caractère élastique est nettement plus marqué lorsque la concentration est plus faible montrant que l'organisation à l'interface ne résulte pas seulement d'un simple phénomène diffusif. L'évolution de la viscosité des solutions de gélatine diluées (C < 1%) en milieu aqueux simple ou sucré obtenue à l'aide d'un viscosimètre capillaire permet de mettre en évidence un volume hydrodynamique plus grand en milieu aqueux simple sur toute la gamme de concentration étudiée, mais également un phénomène poly-électrolyte beaucoup plus marqué en milieu sucré lorsque la concentration diminue (0,2-0,1 % p/p). Les différences de volume hydrodynamique à faible concentration permettent d'expliquer, au moins en partie, la différence de cinétique d'adsorption à l'interface.

Mots-clé : Rhéologie, interface, gélatine, viscoélasticité, viscosité, solvant sucré

1. Introduction

La gélatine, protéine obtenue à partir du collagène, est largement utilisée dans l'industrie alimentaire comme gélifiant mais également, dans certaines applications foisonnées comme stabilisant des interfaces [1,2]. A des températures inférieures à 40°C, les chaînes de gélatine subissent une transition pelote - hélice. Les hélices sont capables de s'associer en triples hélices pour former un réseau tridimensionnel et conduire à la gélification du milieu. Des différences de stabilité des mousses contenant de la gélatine sont observées à des températures supérieures à 40°C, température à laquelle la stabilisation de l'interface n'est pas aidée par la gélification de la gélatine. Or suivant les applications de la gélatine la stabilisation des bulles formées à chaud peut-être recherchée (mousse au chocolat, bavarois, mousse de yaourt ou shamallows) ou au contraire proscrite (gelée, confiseries gélifiées,…). Comprendre les mécanismes de stabilisation des bulles et mettre en évidence les facteurs favorisant y compris dans des milieux très sucrés trouve une application très directe dans de nombreux produits alimentaires.

L'efficacité des molécules présentant une activité de surface est caractérisée par leur capacité d'abaissement de la tension de surface du fait de leur adsorption à l'interface par double affinité hydrophile / hydrophobe. Le mécanisme de stabilisation d'une interface par une macromolécule tensioactive repose sur la formation d'un film viscoélastique capable de résister aux contraintes et aux déformations. La capacité d'adsorption des molécules tensioactives au temps très court et la mise en place d'un réseau viscoélastique sont indispensables à l'efficacité de l'opération de foisonnement. La formation et la stabilité du film interfaciale sont influencées par la nature et la taille de l'espèce tensioactive mais également par la qualité du solvant dans lequel elle est mise en œuvre.

Le présent travail a eu pour objectif de mettre en évidence l'influence du milieu solvant sur les cinétiques d'adsorption et les propriétés viscoélastiques résultantes de deux gélatines de masses moléculaires moyennes différentes. La gélatine a donc été mise en oeuvre dans l'eau ou dans un mélange saccharose : glucose (1 :1) du type de ceux utilisés en confiserie et son comportement étudié à l'interface et dans le solvant.

2. Matériels et méthodes

2.1 Solutions de gélatine

Deux échantillons de gélatine (A et B), extraits de peau de porc par procédé acide, ont été fournis pas la société Rousselot SA (France). L'échantillon A se caractérise par une masse moléculaire moyenne de 58 KDalton et un bloom de valeur 60. Les valeurs de l'échantillon B sont respectivement 150 KDalton (Mw) et 260 Bloom. Les solutions ont été préparées dans de l'eau déminéralisée (« eau ») ou dans de l'eau sucrée grâce à un mélange saccharose : glucose (1 : 1) classiquement utilisé pour les confiseries (« S : G »). La concentration en mélange saccharose : glucose était 39,5 % p/p, soit moitié moins

que dans un bonbon gélifié. A des concentrations en sucre plus élevées les mesures au viscosimètre capillaire et au tensiomètre à bulle ne sont pas faisables car la viscosité apportée par le sucre est trop importante.
La gélatine était dispersée dans le solvant sous agitation douce à l'aide d'un barreau aimanté. Le flacon était ensuite placé pendant 30 min dans un bain marie chauffé à 50°C ou 120 °C respectivement pour les solvants « eau » ou « S : G ». Il était ensuite placé dans un bain marie à 44°C en attendant le démarrage de l'essai.

2.2 Propriétés mécaniques de l'interface air/eau en présence de gélatine

Les mesures de tension de surface ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre Tracker (IT Concept, France) par analyse de profil d'une bulle montante dans une solution de gélatine contenue dans une cuve thermo régulée à 41°C par bain marie externe. Une fine couche d'huile de paraffine était déposée à la surface de la solution de gélatine afin d'éviter l'évaporation. La décroissance de la tension de surface ($\gamma_{gelatin}$) est exprimée ci-dessous en calculant l'augmentation de la pression de surface ($\pi = \gamma_{solvent}-\gamma_{gelatin}$) afin de normaliser de petites variations de pression de surface du solvant ($\gamma_{solvant}$). L'évolution des propriétés en mode statique a été suivie pendant 16h sur une bulle de 8,8 µl formée à une vitesse égale à 30% de la vitesse maximale du moteur actionnant le piston de la seringue contenant l'air. Les propriétés viscoélastiques ont été caractérisées durant 1h30 à 2h30 avec une bulle de 8,1 µl en imposant une variation sinusoïdale du volume de bulle de +/- 1 µl avec une fréquence de 0,05 s^{-1}. Cette variation du volume de 12% entraînait une déformation de la surface de la bulle telle qu'elle se situait dans le domaine de linéarité testé auparavant.

2.3 Propriétés d'écoulement de solutions de gélatine en régime dilué.

La viscosité des solutions de gélatine a été déterminée en condition diluée à 44°C à l'aide d'un viscosimètre capillaire équipé d'un système de dilution automatique (Viscologic, Laser Diffusion Systems, France). Un minimum de 5 répétitions a été réalisé pour chaque gélatine et chaque solvant. Les mesures effectuées au concentrations supérieures ou égales à 1 $g.dL^{-1}$ et une mesure à la concentration 0,5 $g.dL^{-1}$ ont été réalisées en triplicata à l'aide des rhéomètres RFSII (Ta-Instrument, France) et/ou MCR 301 (Anton Paar, Autriche) équipés de cylindres coaxiaux (R1/R2 = 0,96 et 0,92, respectivement) thermo régulés respectivement par bain marie externe et système Peltier.

3. Résultats

3.1 Propriétés rhéologiques de l'interface au cours de l'adsorption de la gélatine.

Les courbes d'évolution de la pression de surface (Fig.1) en fonction du temps pour différentes concentrations en gélatine (0 à 1 $g.L^{-1}$) dans le solvant saccharose : glucose ont globalement toutes la même allure. Elles débutent par un temps de latence durant lequel la pression de surface demeure constante. Ce temps de latence correspond au temps nécessaire à l'adsorption d'un nombre de molécules tensioactives suffisamment important pour que la distance entre chacune d'entre elles soit assez petite pour créer une tension et ainsi stabiliser l'interface. Au-delà du temps de latence, la pression de surface augmente, chaque adsorption d'une molécule supplémentaire diminue la distance entre deux molécules et contribue à augmenter la pression de surface jusqu'à que l'interface soit complètement couverte. A ce stade la pression de surface tend vers un plateau. En présence de macromolécules tensioactives, la phase d'augmentation de la pression de surface est souvent nettement plus lente qu'en présence de petites molécules simples. L'hypothèse d'une réorganisation des macromolécules à l'interface permettant l'adsorption d'un plus grand nombre de macromolécules est souvent proposée [3, 4, 5].
En l'absence de gélatine, la pression de surface augmente après 1000 s ce qui signifie que le solvant S : G contient des espèces tensioactives. A 10^{-4} $g.L^{-1}$ et 10^{-3} $g.L^{-1}$ de gélatine, les courbes sont superposées à celle du solvant S : G. A des concentrations aussi faibles, la gélatine semble peu contribuer à la stabilisation de l'interface même aux temps longs. Les espèces tensioactives contenues par le solvant S : G dominent l'interface. Aux concentrations en gélatine supérieures ou égales à 10^{-2} $g.L^{-1}$, la pression de surface augmente après un temps de latence d'autant plus court et tend vers un niveau final d'autant plus élevé que la concentration en gélatine est élevée. Plus la concentration en gélatine est élevée moins il faut de temps pour couvrir l'interface. En revanche du fait d'enchevêtrements plus nombreux la réorganisation

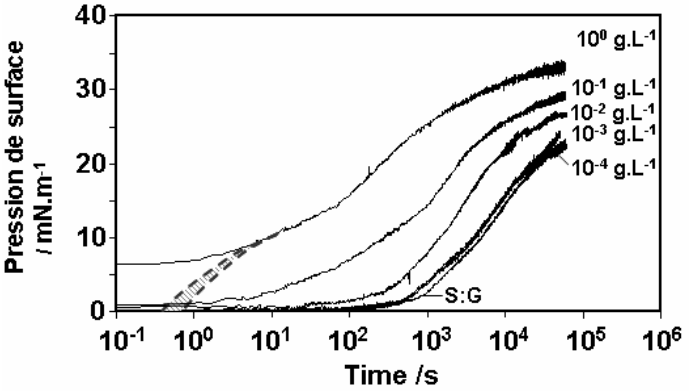


Figure 1 : Evolution de la pression de surface en fonction du temps de bulles formées dans des solutions de gélatine contenant différentes concentration en gélatine, notées sur la figure. Gélatine A, solvant S : G, 41°C, volume 8,1 µl. Zone hachurée : extrapolation de la courbe à temps de mesure très court (voir texte).

des macromolécules est probablement plus lente. Le plateau semble devoir être atteint au bout de temps similaires à 10^{-2}, 10^{-1} et 10^{0} g.L^{-1}. Pour la concentration en gélatine la plus élevée (1 g.L^{-1}), la pression de surface initiale est non nulle. L'interface serait donc déjà couverte dès la première mesure. Un temps de latence est pourtant observé ce qui n'est pas logique. Une étude de l'effet de la vitesse de formation de la bulle sur les toutes premières valeurs de pression de surface montre, en effet, la pression de surface initiale augmente lorsque la vitesse de formation de la goutte diminue (résultats non montrés). La première mesure n'est réalisée qu'une fois la bulle complètement formée. Plus la formation de la bulle est lente plus les espèces tensioactives ont le temps de coloniser l'interface avant la première mesure. Il faudrait donc utiliser une vitesse de formation de la bulle la plus élevée possible. Mais aux fortes vitesses de formation, le tensiomètre n'arrive plus à réguler correctement le volume (résultats non montrés). Il faut donc choisir une vitesse de formation de bulle intermédiaire permettant de réguler correctement le volume et de minimiser la pression de surface initiale. La valeur de 30% de la vitesse maximum du moteur actionnant le piston de la seringue a donc été choisie. S'il était possible de former une bulle instantanément et d'effectuer la première mesure en une fraction de seconde il serait possible d'obtenir une pression de surface nulle aux temps courts. En conséquence, sur la base de ces observations, une extrapolation de la courbe (zone hachurée, Fig. 1) est proposée afin d'évaluer un temps de latence pour la concentration 1 g.L^{-1}.

Les temps de latence obtenus pour la gélatine A dans le solvant « eau » et dans le solvant S : G (Fig. 2) sont les mêmes aux très faibles concentrations ($\leq 10^{-3}$ g.L^{-1}). Deux hypothèses peuvent être proposées :

1/Dans le solvant eau et dans le solvant S : G, la gélatine jouerait donc un rôle sur la structuration de l'interface à ces concentrations extrêmement faibles. La qualité du solvant aurait peu d'influence. Cette première hypothèse est contradictoire avec le fait qu'aux faibles concentration dans le solvant S : G, l'effet gélatine est complètement masqué par celui du solvant (Fig.1).

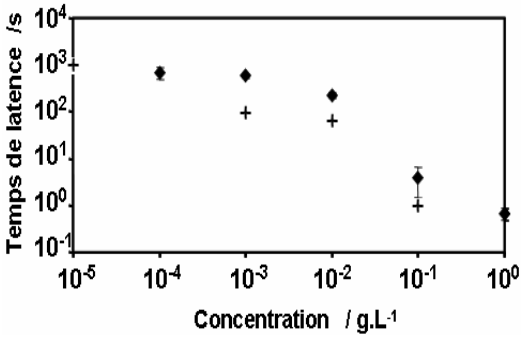


Figure 2 : Evolution du temps de latence en fonction de la concentration en gélatine A. (+) solvant « eau », (◆) solvant S : G, 41°C.

2/La gélatine pourrait adopter une conformation plus étendue dans le solvant « eau » et occuperait la surface plus rapidement. La gélatine dans le solvant S : G serait moins expansée car dans un moins bon solvant les espèces tensioactives apportées par S : G viendraient s'installer à l'interface et accéléreraient l'occupation de l'interface. Il y aurait alors un effet au moins additif entre les deux espèces tensioactives. Par effet de compensation les mêmes temps de latence seraient obtenus. Afin d'explorer la validité de cette deuxième hypothèse une évaluation du volume hydrodynamiques des gélatines a été réalisée. Les résultats sont décrits ci-après (voir 3.2).

L'évolution des propriétés viscoélastiques a été étudiée en fonction de la pression de surface pour deux concentrations en gélatine (10^{-3} g.L^{-1} et 10^{-1} g.L^{-1}) (figure 3). A 10^{-3} g.L^{-1}, pour une pression de surface donnée (concentration en gélatine à l'interface donnée), le module conservatif est plus grand. Malgré la concentration en solution 100 fois plus faible, la structuration de l'interface abouti à des propriétés élastiques plus marquées. L'adsorption est plus lente (concentration dépendante) à 10^{-3} g.L^{-1} ce qui faciliterait les réorganisations à l'interface. Il faut néanmoins noter que les valeurs de tan δ sont les mêmes pour les deux concentrations tout au long de la cinétique d'adsorption. Le niveau de structuration de l'interface est donc globalement le même aux deux concentrations. Mais la plus grande élasticité à 10^{-3} g.L^{-1} rend peut-être l'interface plus résistant aux chocs ce qui peut permettre une plus grande efficacité lors d'un procédé de foisonnement.

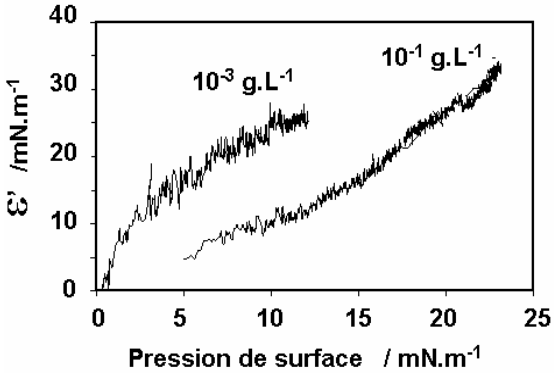


Figure 3 : Evolution du module conservatif ε' en fonction de la pression de surface pour deux concentrations en gélatine A. Solvant S : G, 41°C, volume 8,1 µl, amplitude de variation 1µl, fréquence 0,05 s^{-1}.

3.2 Viscosités de solutions diluées et semi diluées de gélatine. Volume hydrodynamique.

L'évolution de la viscosité spécifique réduite lorsque la concentration diminue est assez atypique (Figure 4). En effet, dans le solvant S : G, deux minimums à 20 g.L^{-1}et 6 g.L^{-1} sont observés pour les gélatines A et B. Les essais complémentaires réalisés à l'aide d'un système Couette dans la gamme de concentrations étudiée au viscosimètre capillaire montre qu'il ne s'agit pas d'un artéfact de

mesure. Dans ce solvant sucré l'évolution du niveau d'expansion des chaînes n'est donc pas simple et nécessiterait des expériences complémentaires pour être mieux comprise. En revanche, l'augmentation de la viscosité spécifique réduite aux faibles concentrations, caractéristique d'un effet poly-électrolytes, est très marquée et facilement interprétable. Les chaînes passent par un volume hydrodynamique minimum à 5 $g.L^{-1}$, concentration en gélatine à laquelle les chaînes sont très repliées sur elles-mêmes. Lorsque la concentration continue à diminuer (2 $g.L^{-1}$) les chaînes se déploient.

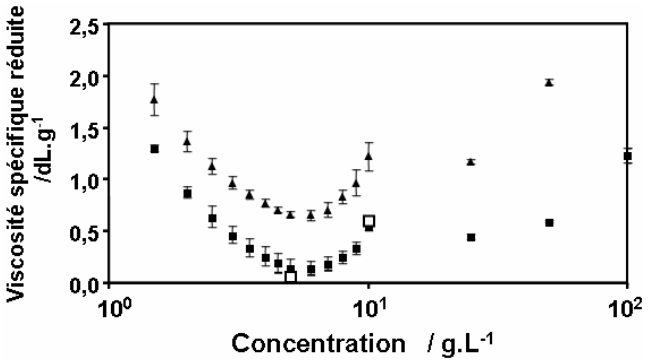


Figure 4 : Evolution de la viscosité spécifique réduite des gélatine A (■) et B (▲) dans le solvant S:G en fonction de la concentration. De 10^0 à 10^1 $g.L^{-1}$, utilisation du viscosimètre capillaire, C>10^1 $g.L^{-1}$ utilisation du rhéomètre RFS avec une géométrie Couette, (□) viscosités obtenues à l'aide du MCR 301 (Anton Paar) en utilisant une géométrie Couette. 42°C.

Tableau 1 : Valeurs de viscosité intrinsèque [η] calculées à partir de l'équation proposée par Kravchenko et Pilnik [6]. Concentrations (g/L), prises en référence pour le calcul, notées dans le tableau en indice de la viscosité intrinsèque.

	Solvant eau			Solvant saccharose:glucose		
	$[\eta]_2$ (L/g)	$[\eta]_5$ (L/g)	$[\eta]_{10}$ (L/g)	$[\eta]_2$ (L/g)	$[\eta]_5$ (L/g)	$[\eta]_{10}$ (L/g)
Gelatin A	**0,034** ±0,001	**0,027** ±0,001	**0,027** ±0,001	**0,007** ±0,001	**0,0007** ±0,0006	**0,011** ±0,001
Gelatin B	**0,082** ±0,009	**0,068** ±0,002	**0,064** ±0,003	**0,016** ±0,002	**0,009** ±0,001	**0,042** ±0,007

Les valeurs de la viscosité intrinsèque regroupées dans le tableau 1 confirment le passage par un volume minimum à 5$g.L^{-1}$ de gélatine dans le solvant S : G. Ce minimum n'existe pas dans le solvant « eau ». En reprenant les résultats de temps de latence présentés dans la figure 2 et en multipliant la concentration en gélatine par le volume hydrodynamique calculé pour la plus faible concentration (2$g.L^{-1}$), les temps de latence des deux gélatines dans le solvant S : G se superposent (Fig. 5). Le volume occupé par les chaînes en régime très dilué gouverne donc le temps nécessaire pour occuper la surface de la bulle. Il y a un décalage entre les temps de latence obtenus dans l'eau (plus courts) et ceux obtenus dans le solvant S : G (plus long) observé en figure 2. L'eau étant un meilleur solvant que le solvant S : G il est très probable que les chaînes y sont bien plus flexibles et donc plus aptes à s'étaler, se réorganiser à la surface de la bulle accélérant le recouvrement de la surface. En revanche lorsque l'on prend en compte le volume occupé par les chaînes à une concentration données ($C^*[\eta]_2$) on constate que le temps de latence observé pour la gélatine dans le milieu S : G est très largement raccourci (Fig.5). L'effet additif entre les tensioactifs du milieu sucré et les chaînes de gélatine pourrait être responsable de cette accélération.

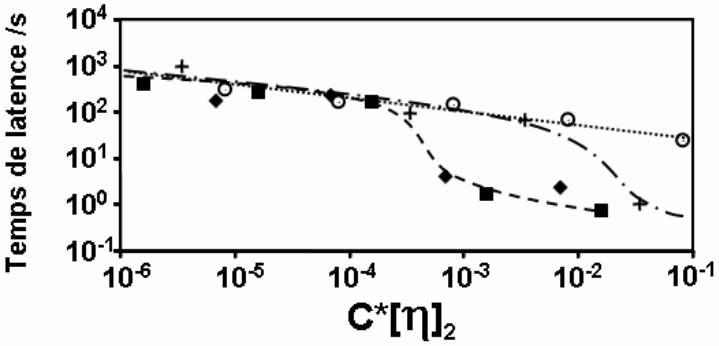


Figure 5 : Evolution du temps de latence en fonction de la concentration en gélatine A (+,◆) et B (○,■) multipliées par leurs viscosités intrinsèques respectives mesurées à 2 $g.L^{-1}$ dans le solvant approprié. (+,○) solvant « eau », (◆,■) solvant S : G.

4. Conclusion

La stabilisation de l'interface air/eau par les chaînes de gélatine dépend du volume mobilisable par les chaînes et de leur flexibilité. Faible qualité du solvant, écrantage des charges de la gélatine, faible concentration en gélatine sont autant de facteurs qui ralentissent le recouvrement total des bulles d'air par les chaînes de gélatine.

5. Références bibliographique

[1] Mackie A., Gunning P., Ridout M., Morris V. Gelation of gelatin: observation in the bulk and at the air-water interface, *Biopolymers*, 46 245-252 (1998).

[2] Galazka V., Dickinson E. Surface properties of protein layers adsorbed from mixtures of gelation with various caseins, *J. Texture Studies*, 26 (1995) 401-409.

[3] Lin S.-Y., Wu T.-F., Tsao H.-K., Interfacial dynamics of a gelatin solution with surfactant, *Macromolecules*, 36 8786-8795 (2003).

[4] Mezdour S., Cuvelier G., Cash M.J., Michon C., Surface rheological properties of hydroxypropyl cellulose at air/water interface, *Food Hydrocolloids*, 21, 776-781 (2007).

[5] Domenek S., Petit E., Ducept F., Mezdour S., Brambati N., Ridoux C., Guedj S., Michon C., Influence of concentration and ionic strength on the adsorption kinetics of gelatin on the air/water interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, article in press (2008).

[6] Kravtchenko T., Pilnik W. A simplified method for the determination of the intrinsic viscosity of pectin solutions by classical viscosimetry, In : *Gums and Stabilisers for the Food Industry 5.* Phillips G.O., Williams P.A. & Wedlock D.J. (eds) IRL Press, Oxford, p : 281-285 (1990).

Propriétés rhéologiques de systèmes à base de suspensions de cellulose et de pectines

G. Agoda, S. Durand, C. Garnier et J.-L. Doublier

INRA, UR 1268 Biopolymères Interactions Assemblages, F-44300 Nantes, France

Résumé : Les suspensions de cellulose, en mélange avec les pectines faiblement méthylées et en présence ou non d'ions calcium à pH 6,8 ont été caractérisées par des mesures rhéologiques. Les résultats ont permis de montrer que les mélanges cellulose/pectines faiblement méthylées présentent un comportement de type gel. Une augmentation des propriétés viscoélastiques des suspensions de celluloses n'est observée qu'en présence à la fois de calcium et de pectines.

Mots-clé : Rhéologie, cellulose, pectines LM.

1. Introduction

L'épuisement des ressources d'origine fossile et la préservation de l'environnement nécessitent de trouver une valorisation non-alimentaire des ressources d'origine végétale, qui sont connues pour êtres disponibles, biodégradables et renouvelables. Or, la cellulose et les pectines, principaux composants polysaccharidiques de la paroi primaire des plantes supérieures, sont des polymères de structures et de propriétés très diverses. Les suspensions aqueuses de cellulose révèlent des caractéristiques gélifiantes [1] comme les pectines faiblement méthylées qui sont connues pour leur capacité à gélifier en présence d'ions calcium [2]. Récemment, il a été mis en évidence la possibilité, pour des pectines riches en chaînes latérales d'oses neutres, de se lier par adsorption sur la cellulose [3]. Par conséquent, il paraît important d'exploiter cette possibilité d'interaction cellulose/pectines en vue de créer de nouvelles propriétés texturantes donc de nouvelles possibilités d'applications dans les matériaux, les nanomatériaux, etc.
Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux modifications des propriétés rhéologiques des suspensions de cellulose en présence de pectines faiblement méthylées (LM).

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels

La source de cellulose utilisée pour cette étude est la pulpe de betterave sucrière fournie par la société SIDESUP (45, Engenville – France). Les pectines utilisées sont extraites d'écorces de citron, commercialisées par la société CARGILL (50, Baupte, France). Elles sont caractérisées par un degré de méthylation de 30% et une teneur en acides galacturoniques de 77%.

2.2. Extraction et défibrillation de cellulose

L'extraction de cellulose a été réalisée par hydrolyse acide et alcaline [4] de pulpe sèche de betterave sucrière, sous pilote semi-industriel. Pour défibriller la cellulose, le résidu cellulosique extrait est dispersé dans l'eau ultra-pure à une concentration de 2%, laissé sous agitation magnétique pendant 1 nuit à 4°C, et soumis à différents traitement de cisaillements au polytron à 30 000 rpm pendant 20 min, aux ultrasons pendant 4 min, à 10 passages (5 passages à 300 bars et 5 autres entre 380 et 400 bars) à l'homogénéisateur Rannie deux têtes.
La cellulose extraite est riche en glucose (80%), contient peu d'autres oses neutres et 1,2% d'acides galacturoniques.

2.3. Préparation des mélanges cellulose/pectines LM

Les mélanges cellulose/pectines LM ont été réalisées en milieu aqueux (à 1% de concentration totale, pH 6,8), à différents rapports de concentration (0,25/0,75 ; 0,50/0,50 ; 0,75/0,25) dans l'eau ou dans NaCl 0,1 M, avec ou sans 3 mM $CaCl_2$.

2.4. Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre à déformation imposée (Rheometrics ARES) en utilisant une géométrie plan-plan en téflon de 40 mm, avec 1 mm d'entrefer et à 0,7% de déformation, valeur située dans le domaine viscoélastique linéaire. Les échantillons chauffés à 80°C pendant 30 min au bain-marie sont mis en place sur le plateau préchauffé à cette même température et recouverts d'huile de paraffine pour

éviter toute évaporation, et le système est refroidi rapidement à 20°C. Une cinétique de gélification à 20°C a été réalisée par mesure de l'évolution des modules G' et G'' au cours du temps (pendant 20 h) à 1 rad/s , suivie d'un balayage en fréquence de 100 à 0,1 rad/s à 20°C.

3. Résultats et discussion

3.1. Cinétique de gélification

Quel que soit le milieu, les profils de gélification sont semblables (Figure 1a, b). Les gels de pectines montrent une légère évolution au cours du temps dans l'eau (Figure 1a), moins marquée dans NaCl (Figure 1b), alors que les propriétés des composites évoluent peu. En NaCl (Figure 1b), la tendance globale est la même, les modules obtenus étant plus forts. Comparativement aux résultats de la Figure 1a, les profils de gélification des pectines LM dans NaCl 0,1 M (Figure 1b), présentent des modules plus élevés que ceux du gel composite cellulose/pectines LM sans calcium. Cette différence de comportement pourrait être expliquée par une augmentation des interactions pectines LM/calcium, en présence de NaCl [2].

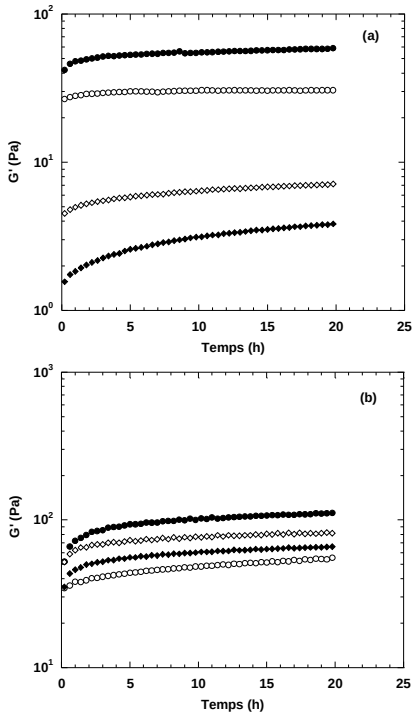


Figure 1 : Evolution en fonction du temps du module conservatif G' à 20°C, pour les pectines LM à 0,50% (◆), 1% (◇), en présence de 3 mM de $CaCl_2$ et pour les mélanges cellulose (0,50%)/Pectines LM (0,50%) en présence de 3 mM de $CaCl_2$ (●), sans $CaCl_2$ (○). Dans l'eau (a) ; dans NaCl 0,1 M (b) ; à pH 6,8.

3.2. Spectres mécaniques à 20°C

D'une façon générale, les balayages en fréquence à 20°C (Figure 2a, b), montrent un comportement viscoélastique identique, caractéristique d'un gel quel que soit le système considéré: G' est supérieur à G'' avec une très faible variation du module G' sur les trois décades de fréquences considérées. Les modules rhéologiques obtenus avec les suspensions de cellulose à 0,50% ne se distinguent pas de ceux obtenus avec le mélange cellulose / pectines, dans l'eau (Figure 2a) ou dans 0,1M de NaCl (Figure 2b); par contre la présence de 3 mM de calcium dans le système mixte entraîne une augmentation des modules (Figure 2). L'augmentation des modules peut être expliquée par la gélification des pectines faiblement méthylées en présence de calcium, qui renforce les propriétés viscoélastiques des suspensions de cellulose.

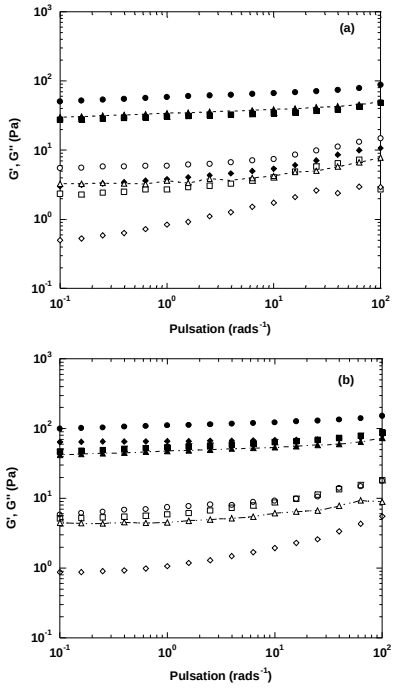


Figure 2 : Spectres mécaniques à 20°C des pectines LM à 0,50%, en présence de 3 mM de $CaCl_2$ (◆, ◇), des suspensions de cellulose à 0,50% (-▲-, -△-), et des mélanges cellulose (0,50%)/Pectines LM (0,50%) en présence de 3 mM de $CaCl_2$ (●, ○), sans $CaCl_2$ (■, □). Dans l'eau (a), dans NaCl 0,1 M (b), à pH 6,8. G' (module conservatif, symboles pleins) ; G'' (module dissipatif, symboles vides).

3.3. Influence de la concentration en cellulose et en pectines LM sur les modules G'

L'examen détaillé de la Figure 3 révèle des caractéristiques intéressantes. Dans l'eau, les modules G' obtenus avec les mélanges cellulose/pectines LM en présence de 3mM de $CaCl_2$, restent supérieurs à ceux obtenus avec les mélanges cellulose/pectines LM sans calcium. La

même tendance est observée en présence de 0,1 M de NaCl avec des modules plus élevés que dans l'eau. De ces résultats, il apparaît clairement que la gélification des pectines LM en présence de 3mM de $CaCl_2$, avec ou non 0,1M de NaCl, renforce le gel de cellulose, avec formation d'un gel composite plus ferme. De même, l'augmentation importante des modules G' en présence de 0,1 M de NaCl des gels pectiques et composites cellulose/pectines LM, s'explique par le phénomène d'écrantage des charges électrostatiques portées par les pectines LM et les microfibrilles de cellulose. Même si les modules rhéologiques des mélanges cellulose/pectines, à une concentration en polymères totaux de 1%, sont améliorés en présence de 3mM de $CaCl_2$ et/ou 0,1M de NaCl, ils restent inférieurs à ceux obtenus avec 1% de cellulose dans les mêmes conditions, à l'exception des mélanges cellulose (0,25%)/pectines LM (0,75%) en présence de 3 mM de $CaCl_2$ et 0,1 M de NaCl.

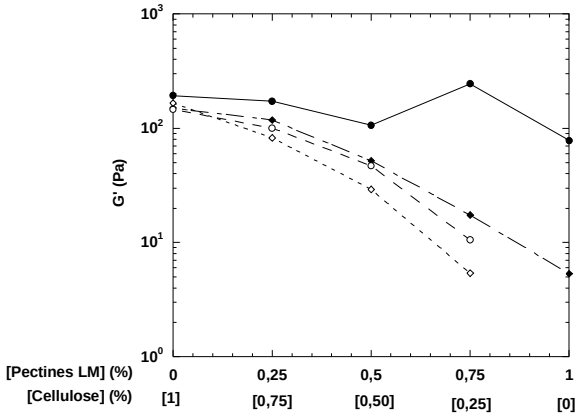


Figure 3 : Evolution du module conservatif G' en fonction de la concentration en cellulose et en pectines LM, à 0,1 $rads^{-1}$ et à 20°C ; en milieux aqueux : présence de 3 mM de $CaCl_2$ et 0,1 M de NaCl (●), 3 mM de $CaCl_2$ (◆), 0,1 M de NaCl (○), et sans $CaCl_2$ et NaCl (◇).

4. Conclusion

Les suspensions de cellulose présentent de très bonnes propriétés rhéologiques avec en particulier un comportement de type gel, et une amélioration de ces propriétés en présence de pectines et de calcium. Pour expliquer le renforcement de ces propriétés, la caractérisation de l'organisation du système cellulose/pectine par des techniques microscopiques est envisagée.

5. Références

[1] Paakko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., LindstroIkkala, O., M., T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules*, 8, 1934-1941 (2007).

[2] Axelos, M.A.V. and Thibault, J.F. *The Chemistry and Technology of Pectin*. Walter, R.H. Ed, New York, Academic Press, 109-118 (1991).

[3] Zykwinska, A. W., Ralet, M.-C. J., Garnier, C. D., Thibault, J.-F. J. Evidence for In Vitro Binding of Pectin Side Chains to Cellulose. *Plant Physiol.*, 139, 397-407 (2005).

[4] Heux, L., Dinand, E., Vignon, M. R. Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by C-13 CP-MAS NMR. *Carbohydrate Polymers*, 40, 115-124 (1999).

CARACTERISATION DE PATES A PAIN SANS GLUTEN PAR L'ETUDE DE LEUR PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET STRUCTURALES

Le. Benatallah [(1)], C. Michon [(2,3)], A. Agli [(1)] et M. N. Zidoune [(1)], B. Launay [(2,3)]

[(1)] *Laboratoire de Nutrition et Technologie Alimentaire (L.N.T.A.). Institut de la Nutrition, de l'Alimentation et des Technologies Agro-Alimentaires (I.N.A.T.A.A.). Université Mentouri de Constantine.*
E-mail : leilabenat2005@yahoo.fr, Tél/Fax : 00 213 31 66 18 84

[(2)] *AgroParisTech, UMR n° 1145 Ingénierie, Procédé, Aliment, Agroparistech-INRA-CNAM-Cemagref*
[(3)] *INRA, UMR n° 1145 Ingénierie, Procédé, Aliment, Agroparistech-INRA-CNAM-Cemagref*
AgroParisTech 1 avenue des Olympiades – F-91744 Massy cedex.
E-mail : Camille.Michon@agroparistech.fr, Tél : 33 (0) 1 69 93 51 27, Fax : 33 (0) 1 69 93 50 05

Résumé : Une formule de pâte sans gluten riz (*Oryza sativa japonica*) et fèverole (*Vicia faba minor*) en proportion 2:1 avec différentes concentrations en hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) et en eau est étudiée. Les pâtes contenant une proportion *HPMC-Eau*, permettant l'obtention des mies alvéolées sont sélectionnées et leur propriétés rhéologiques mesurées en cisaillement (G', tan δ) et en conditions lubrifiées (E_{app}, IR, m), Les mies des pains obtenus sont caractérisées par leur volume spécifique (V_{sp}), et leur texture. Une classification des textures en fonction de la finesse (F1) et de l'hétérogénéité de la mie (F2) a été obtenue par Analyse en Composantes Principales (ACP). L'étude d'éventuelles corrélations entre les propriétés rhéologiques des pâtes et le develppement des pains et caractéristiques structurales des mies sont étudiées.

Mots-clé : structure alvéolaire, pain sans gluten, propriétés rhéologiques

1. Introduction

Les produits céréaliers de cuisson se caractérisent par une structure alvéolaire qui dépend largement des propriétés rhéologiques de la pâte **[1]**. Dans le cas de pâtes à pain céréalières **[2]** ou de celles sans gluten (PSG) **[3]**, des hydrocolloïdes tels que l'hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) sont utilisés afin d'améliorer la rétention gazeuse et les propriétés d'absorption d'eau. En effet, l'HPMC, outre son apport de viscosité par sa présence dans la pâte, présente une transition sol-gel lorsque la température augmente. Cette transition se passe au-delà de 60°C, dans une gamme de température dans laquelle se situe la thermocoagulation du gluten. Cette transition, accompagnée de la gélatinisation de l'amidon, conduit à la formation de la mie. Cette capacité de l'HPMC à gélifier dans ces conditions est supposée permettre la rétention du gaz (CO_2 et H_2O) et donc permettre la levée au four en l'absence de gluten.

A travers ce travail, notre objectif consiste à caractériser des PSG à base de farines de riz et de légumes secs par la recherche de corrélations entre les propriétés rhéologiques des pâtes et la structure alvéolaire des mies obtenues.

2. Matériel et méthodes

Les PSG sont formulées à base de 2/3 en masse de farine de riz long blanchi (*Oriza sativa japonica*) d'origine Thaïlandaise, et de 1/3 de farine de Fèverole (*Vicia faba minor*) de variété *Sidi Aïch.* Cette dernière est un légume sec produit par l'Institut Technologique des Grandes Cultures (*I.T.G.C.*) de Guelma.

Les proportions *HPMC-Eau* ayant donné les meilleurs résultats en panification sont testées et comparées a un témoin de blé tendre **[3]** (Tableau 1).

Tableau 1. Les proportions *HPMC-Eau* ayant donné les meilleurs résultats en panification (présence d'un alvéolation et Vsp proche de celui d'un pain témoin fabriqué avec de la farine de blé) **[3].**

N°	HPMC – Hydration %
1	[0,82-92,80]
2	[1,93-92,70]
3	[2,78-92,70]
4	[2,78-93,20]
5	[3,20-90,50]

Les propriétés visco-élastiques des pâtes ont été évaluées à travers le module conservatif (G') et l'angle de perte (tanδ) à l'aide d'un rhéomètre CSL^{2}100 (TA-Instrument, US) dans un intervalle de fréquence entre 0,1 et 100 Hz à 0,02 % de déformation et un balayage en température entre 25 et 75°C.

Les propriétés mécaniques des pâtes avant cuisson ont été mesurées en conditions lubrifiées à l'aide d'un Texturomètre TA-XT2*i* (Stable Micro Systems, UK) Un module d'Young apparent (E_{app}) et un indice de relaxation (IR).ont été obtenu à 25°C à partir d'un essai de compression rapide à 70% de la hauteur initiale de l'échantillon et relaxation pendant 2 min après arrêt de la compression. Le suivi du caractère rhéodurcissant des pâtes (m) en fonction de la température (25°C à 75°C) a été effectué à l'aide d'un viscoélasticimètre MCR 301 (Anton Paar, Autriche) équipé d'un plateau Peltier et d'un plateau en acier inox (50 mm de diamètre). Le MCR 301 est capable de travailler en compression en pilotant la vitesse de traverse de telle manière que la vitesse d'extension biaxiale reste constante. Quatre vitesses d'extension biaxiale (0,005 ; 0,025 ; 0,05 et 0,25 s^{-1}) ont été testées. L'indice de rhéodurcissement "m" est mesuré pour chacune de ces vitesses. Les mesures effectuées sur ces deux appareils sont obtenues par des tests de compressions en conditions lubrifiées à volume constant (hypothèse d'incompressibilité de la pâte). Pour chaque pâte, cinq disques (23×7 mm.mm) sont obtenus par pétrissage dans le Farinograph Brabender (50 tpm) puis mise en forme selon la norme ISO 5530-4 qui comprend une extrusion douce d'une bande de pâte à l'aide de l'Alvéographe Chopin, suivie d'un laminage manuel puis d'un découpage en disques avec un emporte pièce. E_{app} (Pa) est déterminé à partir de la pente à l'origine de la force de compression (N) en fonction de la distance de compression (mm). Les forces minimales (F_{min}) après 2 min de relaxation et maximales (F_{max}) au début de la relaxation sont déterminées graphiquement et permettent le calcul de IR où :

$$IR = (F_{max}-F_{min})/F_{max}. \qquad (1)$$

Le caractère rhéodurcissant des pâtes (m) est donné par :

$$m = \frac{d\ln\sigma}{d\varepsilon_b} = \frac{\varepsilon_b\,(d\ln\eta_{app})}{d\varepsilon_b} \qquad (\dot{\varepsilon}_b = cst) \qquad (2)$$

Où :

σ : Contrainte (Pa)

η_{app} : Viscosité apparente d'extension biaxiale (Pa.s)

ε_b : Déformation biaxiale

$\dot{\varepsilon}_b$: Vitesse d'extension biaxiale (s^{-1})

Et avec r_0 et h_0 le rayon et l'épaisseur intiale du disque de pâte et f la force à tout instant :

$$\sigma = \frac{f\,h}{\pi\,r_0^2\,h_0} \qquad (3)$$

$$\varepsilon_b = -\frac{1}{2}\ln\frac{h}{h_0} \qquad (4)$$

$$\dot{\varepsilon}_b = -\frac{dh}{2\,h\,dt} \qquad (5)$$

Tableau n°1. Matrice de corrélation entre les propriétés rhéologiques des pâtes (IR, E_{app}, G', tanδ et m) et structurales des mies (F1, F2, V_{sp}) donnée pour les meilleurs recettes HPMC-Eau. Les nombres notés en gras et surlignés correspondent aux coefficients de corrélation qui se révèlent significatifs (seuil 0,05 dans le test bilatéral). Sont plus particulièrement pris en compte les coefficients supérieurs à 0,70 (sur lignage plus vif).

	F1	F2	V_{sp}	IR	E_{app}	G'	tanδ 25°C	tanδ 50°C	tanδ 60°C	tanδ 65°C	m 0,005 s^{-1} 25°C	m 0,005 s^{-1} 38°C	m 0,005 s^{-1} 60°C	m 0,25 s^{-1} 25°C	m 0,25 s^{-1} 38°C	m 0,25 s^{-1} 60°C
F1	1,00	-0,12	**0,75**	-0,32	**-0,50**	**0,56**	**-0,49**	0,07	**-0,73**	0,34	-0,17	**-0,84**	**0,42**	0,21	0,24	0,34
F2	-0,12	1,00	-0,10	-0,12	-0,16	0,21	**-0,44**	-0,12	-0,14	0,05	**-0,56**	0,31	0,13	0,27	-0,05	0,17
V_{sp}	**0,75**	-0,10	1,00	-0,10	**-0,51**	**0,42**	-0,31	0,27	**-0,66**	0,12	-0,01	**-0,83**	0,17	0,15	**0,42**	0,22
IR	-0,32	-0,12	-0,10	1,00	0,27	**-0,48**	0,32	0,28	0,12	0,21	0,13	0,14	0,13	**-0,47**	0,08	**-0,52**
E_{app}	**-0,50**	-0,16	**-0,51**	0,27	1,00	**-0,77**	**0,80**	**-0,40**	**0,84**	**0,43**	**0,58**	**0,46**	0,30	**-0,75**	**-0,73**	**-0,54**
G'	**0,56**	0,21	**0,42**	**-0,48**	**-0,77**	1,00	**-0,81**	-0,26	**-0,57**	-0,30	**-0,45**	**-0,45**	-0,14	**0,91**	0,13	**0,93**
tanδ 25°C	**-0,49**	**-0,44**	-0,31	0,32	**0,80**	**-0,81**	1,00	-0,02	**0,77**	0,04	**0,87**	0,21	-0,14	**-0,73**	-0,32	**-0,61**
tanδ 50°C	0,07	-0,12	0,27	0,28	**-0,40**	-0,26	-0,02	1,00	**-0,51**	-0,14	-0,17	-0,18	-0,17	-0,23	**0,92**	**-0,53**
tanδ 60°C	**-0,73**	-0,14	**-0,66**	0,12	**0,84**	**-0,57**	**0,77**	**-0,51**	1,00	-0,10	**0,61**	**0,62**	-0,21	-0,37	**-0,71**	-0,23
tanδ 65°C	0,34	0,05	0,12	0,21	**0,43**	-0,30	0,04	-0,14	-0,10	1,00	-0,05	-0,15	**0,98**	**-0,61**	-0,35	-0,40
m 0,005 s^{-1} 25°C	-0,17	**-0,56**	-0,01	0,13	**0,58**	**-0,45**	**0,87**	-0,17	**0,61**	-0,05	1,00	-0,19	-0,19	**-0,48**	-0,32	-0,25
m 0,005 s^{-1} 38°C	**-0,84**	0,31	**-0,83**	0,14	**0,46**	**-0,45**	0,21	-0,18	**0,62**	-0,15	-0,19	1,00	-0,18	-0,12	-0,34	-0,28
m 0,005 s^{-1} 60°C	**0,42**	0,13	0,17	0,13	0,30	-0,14	-0,14	-0,17	-0,21	**0,98**	-0,19	-0,18	1,00	**-0,46**	-0,33	-0,26
m 0,25 s^{-1} 25°C	0,21	0,27	0,15	**-0,47**	**-0,75**	**0,91**	**-0,73**	-0,23	-0,37	**-0,61**	**-0,48**	-0,12	**-0,46**	1,00	0,17	**0,91**
m 0,25 s^{-1} 38°C	0,24	-0,05	**0,42**	0,08	**-0,73**	0,13	-0,32	**0,92**	**-0,71**	-0,35	-0,32	-0,34	-0,33	0,17	1,00	-0,15
m 0,25 s^{-1} 60°C	0,34	0,17	0,22	**-0,52**	**-0,54**	**0,93**	**-0,61**	**-0,53**	-0,23	-0,40	-0,25	-0,28	-0,26	**0,91**	-0,15	1,00

Une discussion générale sur l'application aux pâtes de farine de l'essai en conditions lubrifiées est proposée dans Launay et Michon **[4]**.
L'analyse d'image des mies des meilleures recettes basée sur les opérations de morphologie mathématique, suivie d'une classification des textures en fonction de la finesse (F1) et de l'hétérogénéité de la mie (F2) **[5]** est obtenue par Analyse en Composantes Principales (ACP). Des corrélations entre les propriétés rhéologiques des pâtes et les coefficients de structures des mies sont recherchées. Le niveau de significativité est fixé à 0,05.

3. Résultats et discussion

La matrice de corrélation entre les propriétés rhéologiques des pâtes (IR, E_{app}, m et tanδ) et structurales des mies (F1, F2, Vsp) pour les meilleures recettes HPMC-Eau est donnée dans le Tableau 1 et les figures 1 et 2 montrent les résultats de l'ACP correspondante.

Seuls les résultats obtenus selon les trois premières composantes principales (CP1, CP2 et CP3) sont présentés ici car elles sont les plus significatives et expliquent respectivement plus de 60 % et 56% de la variance totale.

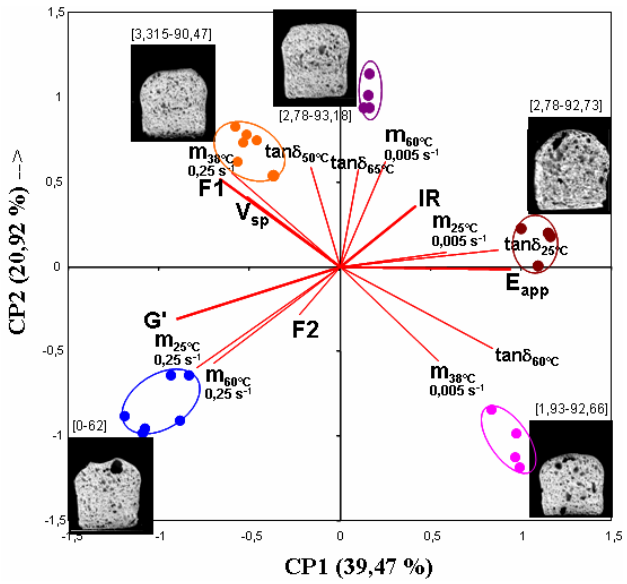


Figure 1 : Axes 1 et 2 de la carte de ressemblance issue de l'ACP sur les propriétés rhéologiques des pâtes (IR, E_{app}, G', tan δ et m) et les propriétés texturales de la mie (F1, F2, V_{sp}).

La première composante principale (CP1) oppose globalement les mies de texture fine (à gauche de la carte) aux mies de texture plus aérée (à droite de la carte). La deuxième composante principale (CP2), oppose les mies comportant des alvéoles de taille homogène (en haut de la carte) à celles comprenant un mélange d'alvéoles de petite, de moyenne ou de grosse taille (en bas de la carte). Notre interprétation est en accord avec celle de LASSOUED *et al.* **[5, 6]** qui pour des pâtes de blé tendre avaient montré que la première composante principale décrivait la finesse de la mie et la deuxième son hétérogénéité. Il faut néanmoins noter que F2 n'est pas significatif sur cette carte d'ACP. Si les photos de mie confirment la tendance d'un axe 2 classant les mies en fonction de leur degré d'hétérogénéité, statistiquement, nos résultats ne confirment pas ceux de LASSOUED *et al.* **[5, 6]**. L'axe 2 est plutôt décrit par les valeurs de tan δ mesurées entre 50 et 65°C (qui sont corrélées et seule tan 65°C a, donc, été utilisée). Il semble que dans cette gamme de température, les propriétés rhéologiques de la pâte [2,78-93,20] sont assez différentes de celles des autres pâtes conduisant à la formation d'une structure alvéolaire à la fois aérée (alvéoles assez grosses) et régulière.
Aucune corrélation significative n'est trouvée entre tanδ et IR contrairement à DAVIDOU *et al.* **[7]** pour des pâtes de blé tendre. A chaud (60°C), tan δ est inversement corrélé à F1 (r = -0,73), ce qui corrobore les résultats de LASSOUED **[5]** pour des pâtes céréalières de blé tendre. Ceci pourrait signifier que la pâte des PSG est plus structurée au moment où l'amidon passe la transition pâte - mie vers les 60°C grâce notamment à la gélification de l'HPMC qui s'opère dans la même gamme de température. Vers 60°C, la pâte ne se distend pas trop, les alvéoles restent petites et il y a globalement peu de ruptures entre les alvéoles. Le pain conserve un volume spécifique important, ce qui signifie qu'il y a eu peu de retombée au four. Il faut noter, enfin que le volume spécifique est directement corrélé à F1 (r = 0,75) : plus la mie est fine, plus la quantité de gaz retenue est grande.

Le caractère rhéoducissant "m", étudié aux grandes déformations (70 %) serait un indicateur de la résistance de la pâte à la rupture des bulles au moment de leur croissance **[5]**. Aux faibles vitesses de déformation biaxiales (0,005 s^{-1}) à la température de fermentation (38°C), m est inversement corrélé avec la finesse de la mie F1 (r = -0,84) et le volume spécifique V_{sp} (r = -0,83). L'augmentation plus

importante de la viscosité de la pâte lors de l'étirement du film de pâte entre deux bulles au cours de la fermentation entraîne une diminution de l'expansion. En revanche il semble que l'augmentation de la résistance de la pâte lors de l'étirement qui en principe permet de limiter la coalescence pendant la fermentation ne semble pas être le facteur important dans le processus de construction de las structure de la mie puisque les mies obtenues sont moins fines. Ce sont donc, probablement, les propriétés viscoélastiques de la pâte au moment de la transition pâte mie (tanδ 60°C) qui influencent le plus la finesse de la mie.

La carte axe 1 et axe 3 a été également représentée puisque l'axe 3 apporte 14% de l'information, ce qui est encore tout à fait significatif (Figure 2). Néanmoins, cela ne permet pas d'apporter plus de significativité sur F2 et ne met pas en évidence d'autres relations entre les grandeurs rhéologiques et la structure de la mie ou le volume spécifique du pain.

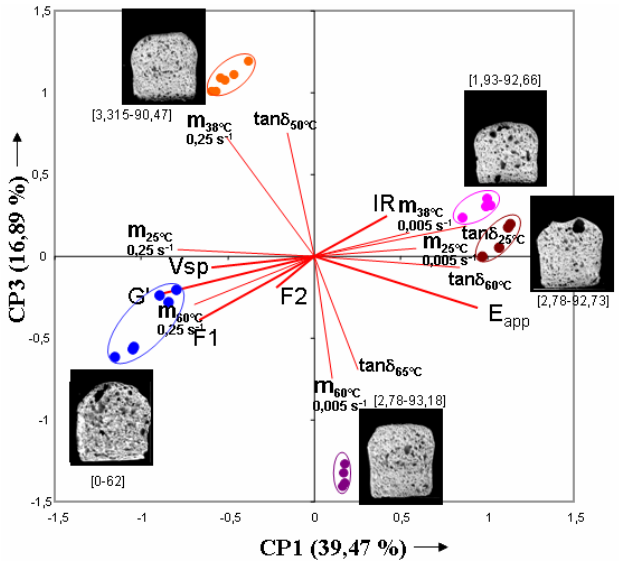


Figure 2 : Axes 1 et 3 de la carte de ressemblance issue de l'ACP sur les propriétés rhéologiques des pâtes (IR, E_{app}, G', tan δ et m) et les propriétés texturales de la mie (F1, F2, V_{sp}).

4. Conclusion

L'ACP a permis la classification des PSG en se basant sur les opérations de morphologie mathématique faites par analyse d'image sur les meilleures recettes. La première composante principale décrit la finesse de la mie et la deuxième l'hétérogénéité de celle-ci, confirmant ce qui a été observé pour des pâtes de blé tendre. Aucune corrélation n'est trouvée entre tanδ et IR contrairement à ce qui a été observé pour des pâtes de blé tendre. A chaud (60°C), tan δ est inversement corrélé à la finesse de la mie (F1) (r = -0,73), comme c'est également le cas pour des pâtes de blé tendre. La finesse de la mie augmente avec le volume spécifique des pains (r= 0,8). Aucune corrélation n'est observée entre l'hétérogénéité de la mie (F2) et le caractère rhéodurcissant "m" des PSG aux différentes vitesses de compression biaxiales aux fortes déformations (70 %). En revanche un caractère rhéodurcissant mesuré à 38°C à faible vitesse d'extension biaxiale plus marqué semble conduire à l'obtention d'un plus faible volume spécifique.

5. Remerciements

Nous remercions l'I.T.G.C. de *Guelema* pour leur approvisionnement en légumes secs de variété connue.

6. Références bibliographiques

[1] Bloksma, A. H. Rheology of the breadmaking process. *Cereal Food World*, 35, 228-236 (1990).

[2] Mc Carthy, D. F., Gallagher, E., Gormley, T. R., Schober, T. J., & Arendt, E. K. Application of Response Surface Methodology. *Cereal Chem.*, 82, 609-615 (2005).

[3] Benatallah, Le., Michon, C., Agli, A. Zidoune, M. N. & Launay, B. Formulation and manufacturing of gluten free bread : technological feasibility of a formula with rice supplemented with field bean. *IUFOST XIIIth congress Food is Life*, Nantes, France, *CD of proceeding*, 17-21 September 2006.

[4] Launay B. & Michon C. Biaxial extension of wheat flour dough: lubricated squeezing flow and stress relaxation properties. *Journal of Texture Studies.* Accepté à paraître en 2008).

[5] Lassoued, N. Structure alvéolaire des produits céréaliers de cuisson en lien avec les propriétés rhéologiques et thermiques de la pâte : Effet de la composition. *Thèse de doctorat*, ENSIA, France (2005).

[6] Lassoued, N., Delarue, J., Launay, B. & Michon, C. Baked product texture: correlations between instrumental and sensory characterization using Flash Profile. *Journal of Cereal Science*, 48, 133–143 (2008).

[7] Davidou, S., Michon, C., Ben Thabet, I. & Launay, B. Influence of shaping and orientation of structures on rheological properties of wheat flour dough measured in dynamic shear and in biaxial extension. *Cereal Chem.*, 85, 403-408 (2008).

Libération des stimuli sensoriels en « bouche » : Approche rhéologique et biomécanique du pharynx

Clément de Loubens[1], Olivier Monnoye[2], Isabelle Souchon[1], Maud Panouillé[1], Albert Magnin[2]

[1] *INRA / AgroParisTech, UMR 782 Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, CBAI 78850 Thiverval Grignon*

[2] *Laboratoire de Rhéologie, UMR 5520 CNRS, INPG, UJF, BP 53, 38041 Grenoble cedex 9*

Résumé : La libération des arômes lors de la déglutition dépend de la quantité du bol enduisant les muqueuses pharyngées. Un modèle assimilant la déglutition à un phénomène d'enduction réalisé par des cylindres rotatifs et lubrifiés par un film de salive est développé. Les résultats de ce modèle étudiés dans le cas newtonien montre que l'enduction des parois du pharynx se fait plutôt à forces données.

Mots-clé : Viscosité, Biomécanique, Lubrification, Enduction, Déglutition

1. Introduction

La qualité aromatique des produits alimentaires explique pour une grande part les choix et les préférences des consommateurs. Toutefois, l'étape d'aromatisation des produits reste fastidieuse et coûteuse en temps, car elle est souvent empirique (essais – erreurs). Pour être perçues, les molécules responsables de l'arôme, doivent être libérées du bol alimentaire par entraînement gazeux et transférées par la respiration jusqu'aux récepteurs olfactifs. Ainsi, la connaissance des mécanismes expliquant la libération des molécules responsables de stimuli sensoriels en bouche et leur modélisation permettraient une approche plus raisonnée de la formulation des produits alimentaires.

Un premier modèle numérique a été proposé pour simuler la libération des composés d'arôme en bouche en prenant en compte les propriétés thermodynamiques aux interfaces des molécules d'arômes et la physiologie de l'individu (débit respiratoire, volume et surface du pharynx) [1]. Une meilleure prise en compte de l'interaction entre l'individu et le produit améliorerait ce modèle. Cela permettrait de comprendre la génération de surfaces d'échange par la création d'un film sur les muqueuses en fonction des propriétés rhéologiques du produit et des sollicitations mécaniques appliquées.

Le travail présenté repose sur une analyse physiologique et biomécanique de la déglutition conduisant à l'élucidation des mécanismes physiques régissant la formation et la répartition d'un film sur les muqueuses. Cette analyse a permis de déboucher sur un système d'étude théorique. Ce système assimile la déglutition à un phénomène d'enduction réalisé par deux cylindres rotatifs et lubrifiés par un film de salive. Il est résolu numériquement dans le cas des bols alimentaires considérés comme newtonien. La dernière partie du travail présente des applications.

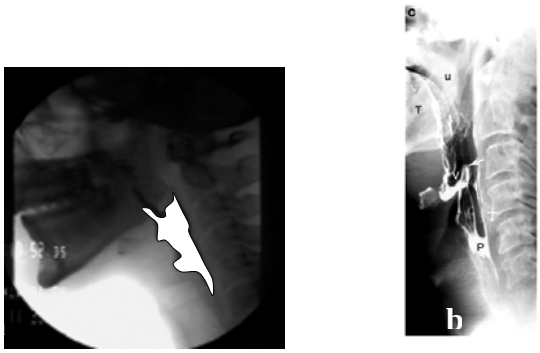


Figure 1 : (a) Échantillon de baryte (en blanc) lors de la phase d'enduction de la déglutition. (b) Résidus de baryte (en blanc) sur les muqueuses après déglutition [2].

2. Physiologie et cinématique de la déglutition

La déglutition est réalisée par une onde péristaltique chassant le bol alimentaire du pharynx vers l'œsophage (Figure 1a). Durant cette onde, un film va être créé dans le contact formé par les deux parois du pharynx. Ce film va se répartir sur les parois comme l'atteste les radiographies réalisées après déglutition de baryte radio opaque (Figure 1b).

En se plaçant dans un repère lié à l'onde péristaltique, le phénomène d'enduction des muqueuses est stationnaire et le mécanisme de déglutition est équivalent à deux cylindres contrarotatifs (Figure 2). L'originalité du problème est la lubrification par la salive. Dans une première approche, le système est supposé symétrique et indéformable. Il est résolu dans le cas des fluides newtoniens. Les données physiologiques étant insuffisantes *a priori* pour connaître les sollicitations imposées par le pharynx, le système est résolu à vitesse et jeu imposé.

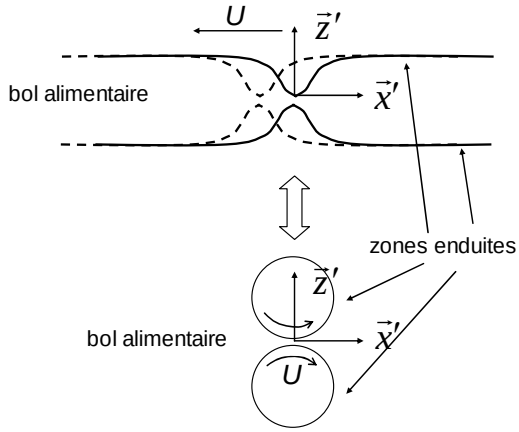


Figure 2 : Schéma du péristaltisme et système d'étude.

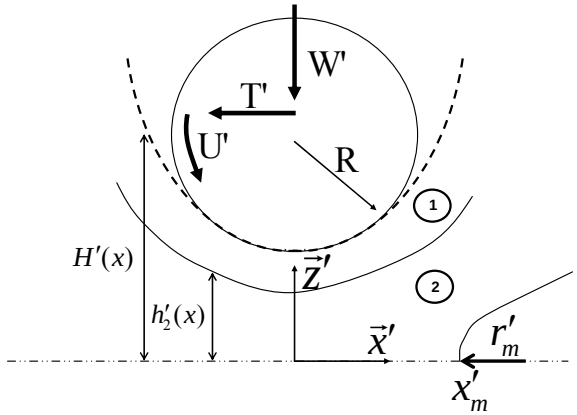


Figure 3 : Géométrie étudiée

3. Formulation du problème

Le problème est formulé en tenant compte de la théorie de la lubrification. La géométrie étudiée est symétrique. Les cylindres sont supposés indéformables. Leurs profils circulaires sont approximés par des paraboles (Figure 3). Les quantités relatives à la salive et au bol sont notées 1 et 2 respectivement. Entre les deux épaisseurs de fluide, on suppose les effets de diffusion et de tension de surface négligeables. Les grandeurs notées « ' » sont dimensionnées. On suppose le débit de salive noté q'_1 (i.e. l'épaisseur initiale de salive sur la parois) connu et on calcule le débit de bol noté q'_2.

On note H'(x) le demi jeu entre les deux cylindres, H'_0 son minimum, $h'_2(x)$ l'épaisseur du film formé par le fluide 2, U' la vitesse des cylindres, W' et T' la charge et la traînée par unité de largeur, R le rayon des cylindres, $u'_i(x',z')$ le champ de vitesse. On pose $\eta = z/H(x)$, $\beta = h_2(x)/H(x)$ et $H'(x) = H'_0 + x'^2/2R$.

Les variables adimensionnées sont définies dans le cas à jeu et vitesse imposés par :

$$z = \frac{z'}{H'_0}, \quad x = \frac{x'}{\sqrt{2.R.H'_0}}, \quad u_i = \frac{u'_i}{U'}, \quad p = \frac{p'H'_0}{\mu_1 U}\sqrt{\frac{H'_0}{2.R}},$$

$$q_i = \frac{q'_i}{U'.H'_0}, \; W = \frac{W'/2R}{\mu_1 U'/H'_0}, \; T = \frac{T'H'_0}{\mu_1 U'\sqrt{2RH'_0}}$$

Les équations du mouvement sont écrites dans le cadre de la théorie de la lubrification. Les conditions aux limites sont données par le non glissement aux parois, la symétrie, et la continuité des vitesses et des contraintes à l'interface des deux fluides. Après intégration des équations du mouvement, application des conditions aux limites et intégration des champs de vitesse, on a :

$$q_1 + q_2 - \frac{1}{\cos^2\theta} = \frac{1}{3.\cos^4\theta}\frac{dp}{d\theta}\left[\beta^3\left(1-\frac{1}{\alpha}\right)-1\right] \text{ (Eq. 1)}$$

$$q_2 - \frac{\beta}{\cos^2\theta} = \frac{1}{2\cos^4\theta}\frac{dp}{d\theta}\left[\beta^3\left(1-\frac{2}{3\alpha}\right)-\beta\right] \text{ (Eq. 2)}$$

avec le changement de variable $\theta = A\tan(x)$ et $\alpha = \mu_2/\mu_1$ le ratio de viscosité.

Les conditions aux limites en pression utilisées tiennent compte de données physiologiques. En amont, les données de manométrie pharyngée [3] montrent qu'il n'y pas de surpressions dû à la présence du sphincter oesophagien supérieur chez les sujets sains, ainsi $p(\theta = -\pi/2) = 0$. En aval, on considère qu'il y a séparation du film lorsque que l'on atteint un point de stagnation [4] en η=0 :

$$p(\theta_m) = -\frac{1}{Ca.r_m} \text{ (Eq. 3) et } u(0,\theta_m) = 0 \text{ (Eq. 4)}$$

avec r_m le rayon de courbure en sortie, θ_m l'abscisse de sortie et Ca le nombre capillaire modifié donné par : $Ca = \frac{\mu U}{\sigma}\left(\frac{2R}{H_0}\right)^{1/2}$ avec σ la tension de surface (N/m).

Si le ménisque est modélisé comme un arc de cercle entre deux plaques, on a : $q_1+q_2+r_m=H(\theta_m)=1+\tan^2(\theta_m)$ (Eq. 5).

L'espace est discrétisé en 3000 nœuds selon θ. Le ratio de (Eq.1 et 2) donne un polynôme en β dont les racines sont

déterminées pour chaque noeud. Le gradient de pression, θ_m et r_m sont déterminés respectivement par (Eq. 2, 4 et 5). On itère sur q_2 jusqu'à vérifier (Eq. 3).

4. Résultats

Les débits totaux (q_1+q_2) pour α=1 et Ca variant de 0.1 à 1000 sont trè bien corrélés à ceux obtenus par Coyle [4] (figure 4). A partir de Ca=1, le débit est indépendant du Ca. Pour les nombres capillaires faibles, le débit est surestimé dû à la présence de recirculations au niveau du ménisque qui ne peuvent être prises en compte dans la théorie de la lubrification [4]. Dans le cas d'une monocouche et à Ca=1000, le débit vaut 1.3016 (quelque soit α).

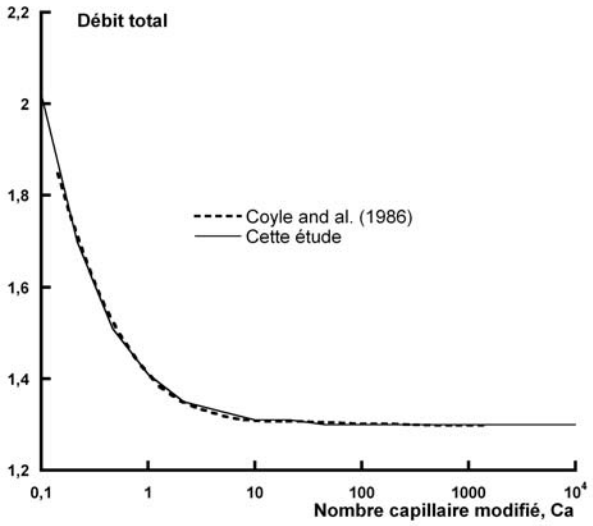


Figure 4 : Débit total en fonction du nombre capillaire modifié pour α=1.

La figure 5 présente le débit de bol selon le ratio de viscosité dans le cas à jeu et vitesse imposés. On peut différentier trois régimes. Pour les faibles et forts ratios de viscosité, q_2 tend vers des constantes dépendantes de q_1.

Les figures 6 et 7 montrent que la charge et la traînée augmentent avec α. Les cas asymptotiques correspondants au débit de salive nul (W=0.32α et T=1.9α) et à la monocouche de salive (W=0.32 et T=1.9) sont aussi représentés. Les cas intermédiaires (q_1 compris entre 0 et 1.3016) se situent entre ces deux droites.

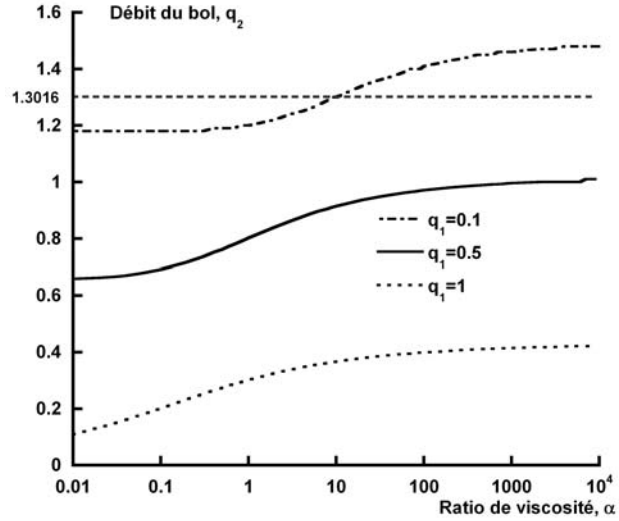


Figure 5 : Débit du bol en fonction du ratio de viscosité à jeu et vitesse imposés (Ca=1000).

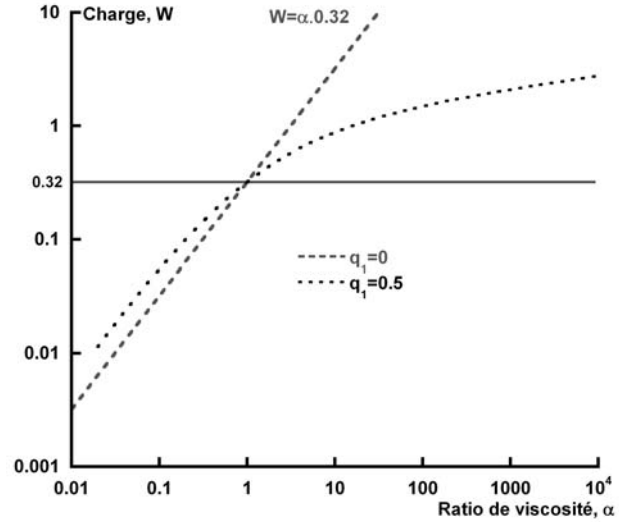


Figure 6 : Charge en fonction du ratio de viscosité à jeu et vitesse imposés (Ca=1000).

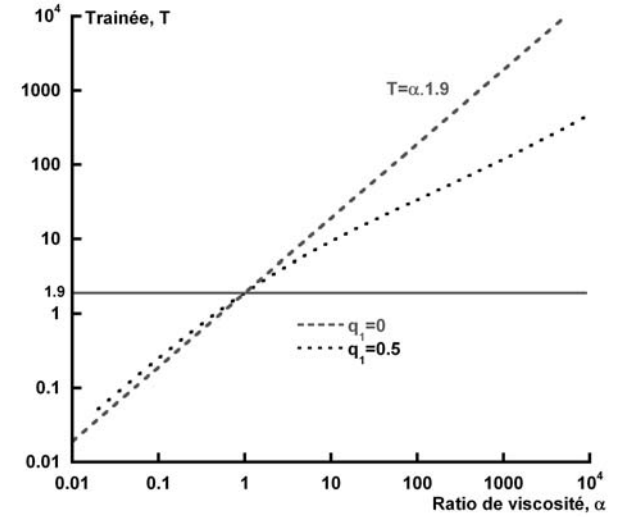


Figure 7 : Traînée en fonction du ratio de viscosité à jeu et vitesse imposés (Ca=1000).

5. Applications

Lors de la déglutition, la vitesse de l'onde U varie entre 50 et 200 mm/s [5]. A partir de [6], on peut estimer un rayon de courbure variant de 30 à 60mm. Sachant que la salive a une viscosité de 2 à 10 mPa.s, une tension de surface de 50mN/m et en considérant un jeu H'_0 de 100µm, la séparation du bol sur les muqueuses est réalisée à un nombre capillaire d'environ 10. Le ratio de viscosité va varier en fonction du bol de 0.1 (eau) à des valeurs élevées (produits à seuil d'écoulement). Typiquement, pour un yaourt, le ratio de viscosité est compris entre 10^3 et 10^5.

Le type de sollicitations imposées par le muscle reste une question ouverte. Le modèle actuel montre que lorsque le ratio de viscosité augmente, la charge et la traînée augmentent d'autant plus que le débit de salive est faible. Si l'on compare de l'eau et un yaourt dont les ratios de viscosité sont respectivement 1 et 10^3, pour un débit de salive de 0.5, la traînée varie d'un facteur 60. La déglutition étant une phase réflexe, les forces générées par les muscles doivent être limitantes. Bien que la présence de salive aux interfaces diminue l'accroissement des forces lorsque l'on augmente le ratio de viscosité, les résultats actuels suggèrent que la déglutition se fait à un niveau de forces donné.

Il a d'ailleurs été constaté que lorsque la viscosité du bol augmente de 0.2 à 60 Pa.s, la durée de la vague péristaltique augmente de 0.3 à 0.5s [8]. On peut faire l'hypothèse que l'onde péristaltique ne se déplace pas à vitesse donnée, mais à charge et traînée données.

6. Conclusion

Le modèle développé montre que l'enduction des parois du pharynx se fait plutôt à forces données. Les résultats obtenus par l'approche proposée dans cette étude devront être comparés aux observations sur la libération d'arômes in vivo pour des yaourts de différents niveaux de viscosité [1, 7].

Un grand nombre de produits alimentaires vont réalisés des bols présentant un comportement non newtonien et peuvent même être inhomogènes. Une des prochaines étapes sera la prise en compte des ces paramètres afin de déterminer les comportements rhéologiques permettant de favoriser la libération des solutés aussi bien lors de la déglutition que lors de l'ensemble de la digestion

7. Références

[1] Tréléa, I.C., Atlan, S., Déléris, I., Saint-Eve, A., Marin, M., Souchon, I. Mathematical model for in vivo aroma release during consumption of semi-solid food. *Chem. Sens.*, 33, 181-192 (2008).

[2] Levine M.S., Rubesin S.E., *Radiologic investigation of dysphagia.* Am. J. Roentgenol., Vol. 154, Issue 6, 1157-1163 (1990).

[3] Williams R.B., et al., Space-time pressure structure of pharyngo-esophageal segment during swallowing, Am J Physiol Gastointest Liver Physiol, 281:G1290-G1300 (2001).

[4] Coyle D.J., Macosko C.W., Scriven L.S., Film-splitting flow in forward roll coating, J. Fluid. Mech., 171:183-207 (1986).

[5] Chang, M.W., E. Lin, and J.N. Hwang, *Contour tracking using a knowledge-based snake algorithm to construct three dimensional pharyngeal bolus movement.* Dysphagia, 14(4): p. 219-227 (1999).

[6] Meng, Y., M.A. Rao, and A.K. Datta, *Computer simulation of the pharyngeal bolus transport of Newtonian and non-Newtonian fluids.* Food and Bioproducts Processing. 83(C4): p. 297-305 (2005).

[7] Saint-Eve A., Martin N., Guilemin H., Semon E., Guichard E., Souchon I., Flavored Yogurt Complex Viscosity Influences Real-Time Aroma Release in the Mouth and Sensory Properties. J. Agric. Food Chem. 54:7794-7803.

[8] Dantas R.O., Kern, M.K., Massey B.T. , Dodds W.J., Kahrilas P.J., Brasseur J.G., Cook I.J., Lang I.M., *Effect of swallowed bolus variables on oral and pharyngeal phases of swallowing.* Am. J. Physiol., 258:G675-G681 (1990).

De la corrélation d'images numériques à l'identification en mécanique des solides

J.-N. Périé, F. Hild, S. Roux

LMT-Cachan, ENS de Cachan/CNRS-UMR 8535/Université Paris 6/PRES UniverSud Paris, 61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan Cedex, France.

Résumé : Une approche particulière de la corrélation d'images qui permet une grande liberté sur la base cinématique choisie est présentée. L'exploitation des champs de déplacement obtenus requiert le couplage à un problème mécanique, qui peut être prétraité comme dans certains cas de problèmes élastiques, ou faire l'objet d'un post-traitement adapté. Parmi les différentes méthodes qui existent nous détaillons celle de « l'écart à l'équilibre » qui permet d'identifier simplement les paramètres constitutifs y compris pour des lois non linéaires.

Mots-clé : Corrélation d'images numériques, Identification de lois de comportement, Identification élastique

1. Introduction

L'avènement de l'imagerie numérique a bouleversé la mécanique des fluides expérimentale grâce notamment à la technique de vélocimétrie par imagerie de particule (PIV). La même révolution se produit aujourd'hui en mécanique des solides au travers de ce que l'on dénomme la « Corrélation d'Images Numériques » (ou DIC, son acronyme anglais [1]). L'intérêt majeur de cette technique est de fournir un champ de déplacement, dont l'exploitation donne accès aux paramètres constitutifs de lois de comportement de plus en plus complexes [2,3]. Ici les mesures de champ expriment tout leur potentiel par la richesse des mesures, fournissant non seulement la base de l'identification mais aussi la validation de la modélisation, ou son adéquation à rendre compte des essais.

2. Corrélation d'images numériques

L'idée de base consiste à apparier des paires d'images en niveau de gris, représentées par des fonctions scalaires *f(x)* pour l'image de référence, et *g(x),* pour l'image déformée, en exploitation la « conservation du flot optique » qui se traduit par

$$g(x) = f(x + u(x)) \qquad (1)$$

La technique que nous proposons consiste à décomposer *u(x)* sur une base de fonction $\psi_i(x)$ convenablement choisie.

$$u(x) = \sum a_i \psi_i(x) \qquad (2)$$

La détermination des inconnues a_i se fait par minimisation de la différence quadratique

$$\Phi^2 = \iint (f(x) - g(x) + a_i \psi_i(x) \nabla f(x))^2 dx \qquad (3)$$

à partir de la linéarisation de la conservation du flot optique. Ceci permet d'écrire le simple système linéaire suivant à résoudre

$$M_{ij} a_j = b_i \qquad (4)$$

où

$$M_{ij} = \iint (\nabla f \otimes \nabla f) : (\psi_i \otimes \psi_j) dx$$
$$b_i = \iint \nabla f \cdot \psi_i (g - f) dx \qquad (5)$$

Pour éviter le piégeage dans des minima locaux, la détermination des amplitudes a_i se fait en itérant la solution du système linéaire précédent à partir d'images filtrées, puis correction de l'image déformée. A convergence, la coupure du filtre passe-bas utilisé est progressivement réduite jusqu'à la dernière étape qui s'effectue avec les images originales.

Cette procédure est basée sur une minimisation, et donc la valeur de la fonctionnelle objectif donne une appréciation globale de la qualité de l'appariement. De plus, cette fonctionnelle est l'intégrale spatiale d'une densité de résidus, et donc une cartographie spatiale de cette qualité est naturellement produite. Ceci permet de revenir sur le choix de la base si besoin est, et de localiser les lieux où la mesure n'est pas fiable.

Cette procédure convient pour toute sorte de base de fonctions, que l'on aura intérêt à choisir en fonction de l'exploitation ultérieure que l'on compte faire des champs

de déplacement ainsi déterminés. A noter cependant que plus le nombre de degrés de liberté (*i.e.* le nombre de fonctions ψ) augmente, plus l'incertitude de mesure sera grande.

3. Identification élastique

Pour l'identification des propriétés élastiques, nous suivons une stratégie dite « intégrée » où des solutions analytiques élastiques du champ de déplacement sont directement choisies comme base de solution [4]. Ceci réduit alors l'identification des paramètres élastiques à la seule corrélation d'images.

Ainsi, par exemple, un essai brésilien, (compression diamétrale d'un cylindre) peut être abordé par ce biais car la solution analytique est connue [5]. La base de champs utilisée consistera alors d'un mouvement de corps rigide (soit 3 inconnues à deux dimensions), et du champ solution élastique. Par ailleurs, ce dernier champ peut se mettre sous la forme suivante (il s'agit ici d'une propriété générique de tous les problèmes d'élasticité plane)

$$\psi(x) = (F/\mu)\varphi_1(x) + (\kappa F/\mu)\varphi_2(x) \qquad (6)$$

où F désigne l'intensité de l'effort exercé sur l'éprouvette, μ le module de cisaillement, et κ une fonction du coefficient de Poisson qui dépend de l'hypothèse de contrainte ou de déformation plane choisie. Si l'on considère que les deux champs $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ sont indépendants, et que l'effort appliqué est connu, alors l'estimation des amplitudes des champs fournie par la corrélation d'images donne accès directement aux propriétés élastiques μ et κ. Mieux encore, nous avons directement accès à l'évolution de l'erreur d'appariement en fonction de la variation de ces paramètres, et donc une estimation de l'incertitude de

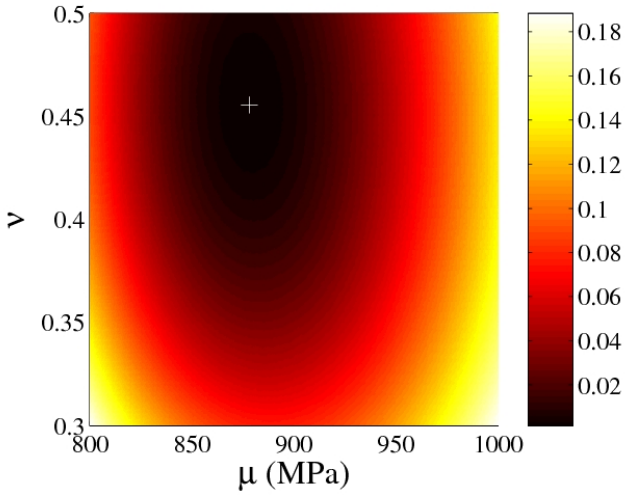


Figure 1 : Carte d'erreur d'appariement en fonction des valeurs des paramètres élastiques pour un essai brésilien sur un disque de polycarbonate (cf. Réf. [5]).

mesure sur ces champs, comme illustré sur la figure 1. A noter dans ce cas que pas plus de cinq degrés de liberté sont choisis et que nous disposons typiquement d'un million de pixels pour les déterminer au mieux, soit en général une excellente précision.

Il existe cependant nombre d'essais où la solution analytique n'est pas connue exactement. Ici deux stratégies s'ouvrent à nous : Nous pouvons rester proches de la philosophie précédente en choisissant une base de solutions élastiques suffisamment riche pour s'approcher du champ observé. Dans cette lignée, l'exploitation des potentiels de Kolossov et Muskhelishvili [6] est particulièrement utile car ils permettent d'exprimer tout champ de déplacement élastique à partir de deux fonctions holomorphes, qui peuvent par exemple se développer comme séries de Laurent, et dans lesquelles les singularités attendues peuvent être facilement incorporées.

La seconde stratégie est moins spécifique du cas bidimensionnel élastique, et requiert moins d'effort : il s'agit de choisir comme base de champ de déplacement, les fonctions de forme des éléments finis. On pourra alors utiliser des éléments qui se conforment à la géométrie de la matrice de pixels des images, en choisissant par exemple des éléments bilinéaires quadrilatéraux à quatre nœuds [7]. Le prix à payer pour cette simplicité est de s'assurer que ces champs obéissent aux équations de l'élasticité, ce qui impose un traitement numérique supplémentaire. On pourra ainsi adjoindre à la fonctionnelle objectif de la corrélation d'images une seconde fonctionnelle qui traduise la satisfaction des équations de l'élasticité, et l'on perçoit tout l'intérêt de pouvoir choisir le même langage de description pour la corrélation d'images et le calcul proprement mécanique. Il est aussi possible de traiter les données cinématiques obtenues par la corrélation d'images par post-traitement (seul cas que nous traitons ici, faute de place). Ce traitement nécessite un développement particulier car il déborde du cadre simplement élastique.

4. Méthode de l'écart à l'équilibre

Pour que le champ de déplacement soit la solution du problème élastique il doit d'une part satisfaire à la loi de comportement, et d'autre part le champ de contrainte qui en résulte doit être équilibré. Ces deux conditions incorporées dans un formalisme de type éléments finis donne lieu à la résolution d'un problème linéaire écrit de manière très générale selon

$$\mathbf{KU} = \mathbf{F} \qquad (7)$$

où **K** est la matrice de rigidité, **U** le vecteur nodal des champs de déplacement, et **F** le vecteur nodal des efforts appliqués. Habituellement **K** et **F** sont connus et l'on recherche **U**. Pour le problème de l'identification, **U** peut être considéré comme connu, comme résultant de la corrélation d'images, **F** représentant les conditions de l'essai est connu, mais en revanche **K** est recherché. Pour un solide élastique (mais également obéissant à des lois

de comportement plus complexes) homogène, peu de paramètres constitutifs sont recherchés par rapport au nombre des conditions représentées dans l'Equation (7). Les données sont donc très largement surnuméraires et il est donc naturel de chercher une formulation faible en minimisant la norme

$$\Phi_{EE} = \left\| \mathbf{KU} - \mathbf{F} \right\|^2 \qquad (8)$$

dite d'écart à l'équilibre [8]. A ce stade, toute norme est légitime. Cependant la sensibilité spectrale joue un rôle majeur. En effet, les images étant bruitées, la mesure du champ de déplacement le sera également. On peut au demeurant évaluer facilement cette sensibilité au bruit pour chaque degré de liberté élémentaire (chaque valeur nodale), et calculer la matrice de covariance du vecteur **U**. Ce « bruit » du déplacement sera concentré sur les plus hautes fréquences avec une forte anti-corrélation entre premiers voisins. Dans l'équation (8), si une simple norme euclidienne est choisie, les hautes fréquences seront très fortement pondérées, d'où une grande sensibilité au bruit de mesure. Un autre choix de norme permet de s'affranchir en partie de cette difficulté : Choisissons un solide homogène élastique de référence qui dans la même géométrie possède une matrice de rigidité $\mathbf{K}_0$, et formons la norme suivante

$$\Phi_{EE} = \left(\mathbf{KU} - \mathbf{F}\right)^t \mathbf{K}_0^{-2} \left(\mathbf{KU} - \mathbf{F}\right) \qquad (9)$$

Cette dernière forme (dite écart à l'équilibre reconditionné [9]) présente de nombreux avantages. D'une part, sa sensibilité spectrale est bien meilleure que la norme euclidienne, et d'autre part, elle est simplement quadratique en **K**. Le calcul des paramètres élastiques devient alors trivialement un très petit système linéaire. Bien entendu l'opérateur $\mathbf{K}_0^{-1}$ n'est pas calculé explicitement, mais son produit scalaire avec (**KU–F**) est un simple problème élastique homogène avec conditions aux limites de Dirichlet. Il s'agit cependant de l'étape de calcul la plus coûteuse. Le choix du solide de référence apparaît ici quelque peu arbitraire. Il est naturel de le choisir comme proche du solide à identifier, mais imposer la liaison $\mathbf{K} = \mathbf{K}_0$ donne lieu à une forme non quadratique en **K**. En pratique, quelques itérations suffisent à confondre ces deux matrices. A ce point on observe que l'on a simplement minimisé la norme (euclidienne !) entre champs de déplacement mesuré et calculé. C'est le point de départ de la stratégie habituelle de recalage [10]. Il est aussi intéressant de noter que le choix d'une norme fondé sur $\mathbf{K}^{-1}$ au lieu de $\mathbf{K}_0^{-2}$ dans l'équation (9) donnerait la méthode de l'erreur en loi de comportement [11,12]. On voit donc que toutes ces méthodes sont voisines à l'exception de leurs sensibilités spectrales différentes. A noter cependant que d'autres méthodes existent comme la méthode des champs virtuels [13]. L'article collectif Réf. [3] présente une revue de différentes stratégies proposées.

5. Comportements non linéaires

Le formalisme présenté ci-dessus s'applique au cas où les propriétés élastiques sont inhomogènes. Dans chaque zone où les propriétés sont constantes, elles peuvent être déterminées dans ce formalisme. La difficulté vient de la prolifération des inconnues lorsque ces zones deviennent de petites tailles. Dans ce cas, les systèmes à résoudre deviennent de moins en moins bien conditionnés, donnant ainsi de plus en plus d'incertitude sur leurs déterminations.

Paradoxalement, le cas des comportements homogènes non linéaires (endommagement ou plasticité) s'aborde plus facilement. En effet, entre deux étapes de chargement, le problème incrémental se met sous la forme d'un problème élastique inhomogène, mais où l'inhomogénéité est simplement paramétrée par l'histoire des déformations. Or ces déformations sont connues comme le sont les déplacements. Il suffit alors de paramétrer la loi de comportement choisie avec quelques coefficients judicieusement choisis, et d'optimiser la fonctionnelle (8) sommée sur la séquence de champs de déplacement obtenue sur un essai.

Cette procédure s'adapte en particulier très bien à l'endommagement, où le choix naturel de la matrice de rigidité de référence est celle du milieu non endommagé [9]. Il existe même des cas particulièrement simples où le problème d'identification lui-même reste linéaire, alors même que la loi de comportement ne l'est pas.

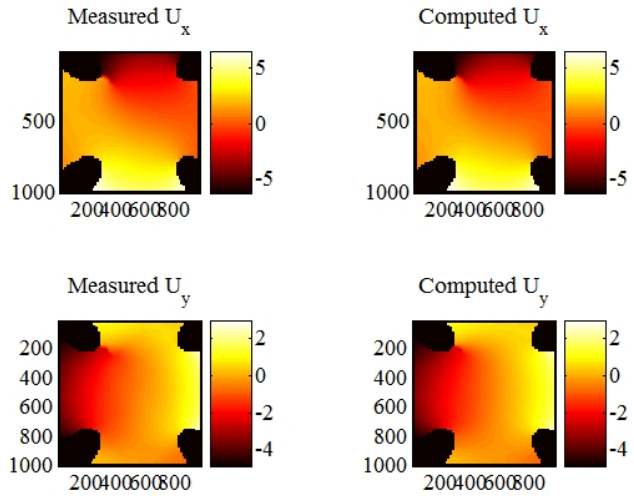


Figure 2 : Comparaison entre champs mesuré par corrélation d'images et calculé par identification. Il s'agit d'un essai expérimental de bitraction sur une éprouvette cruciforme d'un échantillon de matériau composite (matrice polymère renforcée de fibres de verre).

La figure 2 illustre le résultat d'une telle identification sur un essai de bitraction sur un échantillon de matériau composite conduit jusqu'à la rupture. Une loi d'endommagement isotrope est choisie. L'identification porte alors sur la croissance de l'endommagement, *D,* avec une déformation scalaire équivalente, ε_{eq}. Cette loi est décomposée sur une base de fonctions $(1\text{-}\exp(-\varepsilon_{eq}/\varepsilon_i))$

dont les échelles caractéristiques, ε_i, suivent une progression géométrique.

A noter que d'autres méthodes ont également démontré leur applicabilité dans un cadre de lois d'endommagement [14].

6. Conclusions et perspectives

Nous avons montré quelques applications du couplage entre mesures de champ par corrélation d'images et identification de propriétés mécaniques tant élastiques que non linéaires. Les performances croissantes des techniques de mesures de champ, et le besoin croissant d'identifier et de valider des lois de plus en plus complexes rendent cruciales les interfaces entre expérimentations fines et modélisations. Le rapprochement des deux étapes que sont mesures cinématique et identification, et leurs interactions (plutôt que leur mise en œuvre séquentielle) ouvre des perspectives extrêmement séduisantes pour l'avenir.

Il est également à souligner que la corrélation d'images commence à être utilisée également pour le *pilotage* d'essais. On perçoit alors clairement l'enjeu d'une chaîne complète, continue et interactive depuis la machine d'essai mécanique jusqu'au calcul mécanique en matière de caractérisation optimale du comportement de matériaux.

Références

[1] Rastogi, P.K. (Edt.) *Photomechanics*. Springer, Berlin (2000).

[2] M. Grédiac, The use of full-field measurement methods in composite material characterization: interest and limitations, *Composites: Part A* **35**, 751-761, (2004)

[3] S. Avril, M. Bonnet, A.-S. Bretelle, M. Grédiac, F. Hild, P. Ienny, F. Latourte, D. Lemosse, S. Pagano, E. Pagnacco and F. Pierron, Overview of identification methods of mechanical parameters based on full-field measurements, *Exp. Mech.* **48**, 381-402 (2008)

[4] S. Roux et F. Hild, Stress intensity factor measurements from digital image correlation: post-processing and integrated approaches, *Int. J. Fract.* **140**, 141-157, (2006)

[5] F. Hild et S. Roux, Digital image correlation: from displacement measurement to identification of elastic properties, *Strain* **42**, 69-80, (2006)

[6] N.I. Muskhelishvili, *Some basic problems of the mathematical theory of elasticity*. P. Noordholl Ltd, Grönigen (Holland) (1953)

[7] G. Besnard, F. Hild et S. Roux, Finite-element displacement fields analysis from digital images: Application to Portevin-Le Châtelier bands, *Experimental Mechanics* **46**, 789-803, (2006)

[8] D. Claire, F. Hild et S. Roux, A Finite element formulation to identify damage fields: The equilibrium gap method, *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **61**, 189-208, (2004)

[9] S. Roux et F. Hild, Digital Image Mechanical Identification (DIMI), *Exp. Mech.* **48**, 495-508, (2008)

[10] K.T. Kavanagh et R.W. Clough, Finite element applications in the characterization of elastic solids, *Int. J. Solids Struct.* **7**, 11-23, (1971)

[11] P. Ladevèze, *Updating of Complex Structure Models.* Aérospatiale, les Mureaux (France), rapport 33.11.01.4, (1983)

[12] H.D. Bui et A. Constantinescu, Spatial localization of the error of constitutive law for the identification of defects in elastic solids. *Arch. Mech.* **52**, 511-522, (2000)

[13] M. Grédiac, Principe des travaux virtuels et identification, *C. R. Acad Sci. Paris* **309,** 1-5, (1989)

[14] H. Chalal, F. Meraghni, F. Pierron et M. Grédiac, Direct identification of the damage behaviour of composite materials using the virtual fields method, *Composites: Part A* **35,** 841-848, (2004)

Application de la dynamique des fluides computationnelle à l'étude des ciments osseux de phosphate de calcium utilisés en cyphoplastie

M. Barracó,[1,2] S. Laforgue,[1] M.D. Vlad,[1] R. Torres,[1,2] J. López,[1] E. Fernández[1]

[1]*Interdepartment Research Group for the Applied Scientific Collaboration (IRGASC)*

[2]*Department of Fluid Mechanics, Technical University of Catalonia (UPC)*

Avda. Diagonal 647, 08028-Barcelona (Spain)

Résumé : Les ciments osseux de phosphate de calcium (CPC) ont été largement utilisés en orthopédie et dans le domaine dentaire (fractures osseuses, tumeurs osseuses et ostéoporose), principalement du fait de leur minéral similitude avec les tissus osseux, leur grande biocompatibilité et leur bonne ostéointégration après implantation *in vivo*. Dernièrement, avec le progrès des techniques chirurgicales d'invasion minimale, les CPC ont été utilisés dans le traitement de fractures vertébrales par compression, à la suite de problèmes d'ostéoporoses. Dans le cas de ces traitements, le ciment est injecté manuellement ou à l'aide de pistolets d'injection à travers des canules directement dans la structure poreuse. Néanmoins, les chirurgiens ont identifié d'importants problèmes au niveau du remplissage des cavités vertébrales (mauvaises propriétés d'injection, filtration sur pression et décohésion du ciment) lors de l'injection, ce qui se traduit par une instabilité osseuse en raison des faibles propriétés mécaniques. Pour ces raisons, plusieurs auteurs ont mis en avant la nécessité de prévoir différentes études d'injection afin d'identifier les point-clé qui devraient être contrôlés dans le but d'optimiser les techniques de vertebro- et cypho-plasties. L'objectif de cette étude est d'appliquer la dynamique des fluides computationnelle dans l'étude du protocole d'injection et dans la compréhension du comportement des CPC durant le remplissage des cavités vertébrales.

Mots-clé : Rhéologie, dynamique des fluides computationnelle, phosphate de calcium, ciments osseux, injection, cyphoplastie.

1. Introduction

Les ciments de phosphate de calcium ont été largement utilisés en orthopédie et dans le domaine dentaire, principalement du fait de leur similitude structurelle avec le tissu osseux, de leur haute biocompatibilité et de leur bonne ostéointégration. Dernièrement, avec le progrès des techniques chirurgicales d'invasion minimale, ces ciments ont été utilisés dans le traitement de fractures vertébrales par compression, à la suite de problèmes d'ostéoporoses. Dans le cas de ces traitements, le ciment est injecté manuellement ou à l'aide de pistolets d'injection à travers des canules (Figure 1).

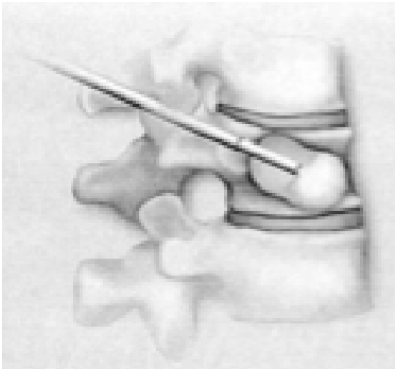


Figure 1. Injection du CPC à l'aide d'une seringue dans la cavité vertébrale créée par le gonflement du ballonnet.

Cependant, les problèmes identifiés par les chirurgiens lors du remplissage des cavités osseuses, obligent à étudier en profondeur les aspects clés et les variables ayant une influence durant le protocole d'injection du ciment. En ce sens, la présente étude donnera une première approximation sur ce thème, tout d'abord d'un point de vue computationnel, comme première étape, pour évaluer et identifier les conditions de fluide appropriées qui permettent d'établir ces protocoles d'injection.

2. Organisation

Les résultats computationnels présentés ont été obtenus à l'aide de COMSOL Multiphysics [1-3], programme de résolution numérique d'équations aux dérivées partielles au moyen d'éléments finis. L'étude a été menée à bien à travers plusieurs étapes. La première étape a permis la mise en place de conditions de simulation initiales qui permettent d'évaluer que le modèle utilisé, ainsi que les modèles numériques établis sont consistants, et que de plus les résultats sont vérifiables théoriquement et expérimentalement. Les paramètres, comme la longueur d'établissement, les profils de vitesse en écoulements

établis et non établis et les chutes de pression pour un fluide newtonien (densité égale à 2.200 kg/m^3 et viscosité dynamique de 2 Pa.s) en écoulement non établi dans un tube (diamètre de 3,175 mm et longueur de 12 cm) sont les paramètres utilisés pour ajuster ce *setup* initial. La vitesse d'injection est représentative d'un protocole clinique et correspond à un débit de 4 à 7 cm^3/min [4]. Dans cette première étape également, une analyse paramétrique a été effectuée, à partir de laquelle il a été possible de déterminer les niveaux de pression d'entrée admissibles pour des conditions de fluide données dans la canule, ainsi que l'influence de la viscosité sur le courant établi. Ces éléments sont d'un intérêt particulier lors de la conception de systèmes d'injection automatiques, du fait de l'identification des niveaux d'opération et de travail dans le dispositif.

Pour faciliter la convergence des simulations, les étapes ultérieures s'appuient des résultats obtenus lors des étapes précédentes, permettant également ainsi de réduire les efforts computationnels de calculs. La seconde étape se base sur la solution précédente pour ajouter dans les équations de Navier-Stokes un paramètre non newtonien de la viscosité. Le modèle utilisé est un modèle potentiel grâce auquel seront déterminés les mêmes paramètres que ceux déterminés lors de la première étape, pour un fluide pseudoplastique ou dilatant.

La troisième étape introduit une fonction non linéaire et non stationnaire de la viscosité : [4]

$$\eta = \left[a\left(\frac{t}{t_s}\right) + b \right] \times \left(\frac{\gamma}{\gamma_s}\right)^{-c(t/t_s)+d} \qquad (1)$$

Ce modèle intègre une dépendance linéaire en fonction du temps, aussi bien au niveau de l'indice de consistance qu'au niveau de l'indice de non linéarité. Cette équation ne laisse pourtant pas entrevoir les complexités du modèle complet, quand évolueront aussi bien le temps que les vitesses de déformation, et plus, si l'évolution de la viscosité est prise en compte, due à la prise du ciment à mesure que le temps passe. La représentation de la viscosité en fonction du temps, paramétrée avec la vitesse de déformation, devrait permettre de sélectionner le domaine de valeurs le plus approprié pour l'étude (Figure 2). Dans cette étude, bien que lorsque le temps augmente, la prise du ciment accroisse la viscosité de celui-ci, la durée du protocole d'injection est telle que cet effet (du moins pour les ciments utilisés) est très faible et dans certains cas nous pouvons considérer que sa variation est minime. Ces conclusions mettent en avant l'importance des résultats obtenus lors du *setup* initial quand il s'agit de décrire un flux qui souhaite être étudié.

Jusqu'à maintenant, les différentes étapes considéraient que le fluide remplissait entièrement la canule d'injection. Néanmoins, il y a un temps initial précis durant lequel le courant doit s'établir. Cette remarque ne remet pas en question les résultats obtenus jusqu'à maintenant, mais est utile si l'on souhaite simuler le remplissage des cavités vertébrales et vérifier ainsi que le fluide remplisse correctement ces cavités, ainsi que les interstices poreux, caractéristiques du tissu osseux. Dans la quatrième étape, afin de simuler ce phénomène, nous nous servons de la méthode *Level Set* (LS) [5] pour décrire la progression du fluide dans la canule de manière à simuler le remplissage précédemment mentionné.

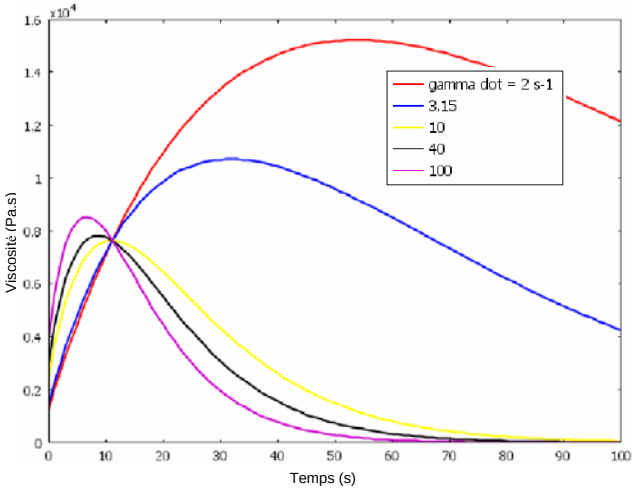


Figure 2. Représentation de l'équation (1) en fonction du temps pour différentes vitesses de déformation.

De manière succincte, les techniques de LS constituent un ensemble de techniques numériques qui permettent d'approcher les équations de mouvement d'un front de propagation (dans sa forme initiale, un front de la flamme) à l'initial, aux termes d'une équation aux dérivées partielles et dont la solution permet de suivre l'évolution du front d'avancement.

Les résultats des prévisions de la progression du fluide à l'aide de LS peuvent maintenant être contrastés avec les résultats obtenus lors des précédentes étapes, et fournir une information complémentaire sur les niveaux de pression adéquats en entrée pour assurer un protocole d'injection le plus uniforme possible tout au long de son déroulement. Ceci correspond à l'information qui doit être fournie à un système automatique d'injection pour réguler à chaque moment le processus.

3. Résultats

Par la suite, certains résultats des étapes mentionnées précédemment sont présentés. L'utilité du *setup* initial se démontre dans la Figure 3. La qualité de la discrétisation décrit de manière fiable les effets de confinement du flux dans la canule à partir de l'évaluation de la longueur d'établissement. Tant pour un fluide Newtonien, pseudoplastique ou dilatant, les effets déterminés en entrée sont négligeables. En pratique, ces effets, se minimisent en arrondir les bords d'entrée.

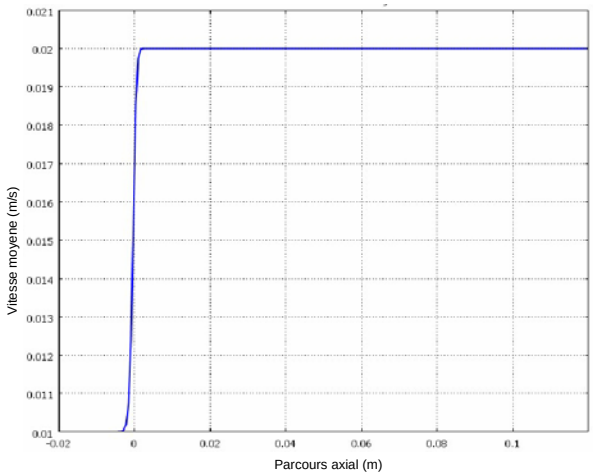


Figure 3. La longueur d'établissement est très faible (6 µm), ainsi que les effets en entrée peuvent être négligeables.

En référence à la seconde étape de l'étude et comme exemple de l'influence de la viscosité dans la diffusion de quantité de mouvement, dans la Figure 4, sont présentés les profils totalement établis correspondants à un fluide newtonien (couleur verte), pseudoplastique (couleur bleue) et dilatant (couleur rouge).

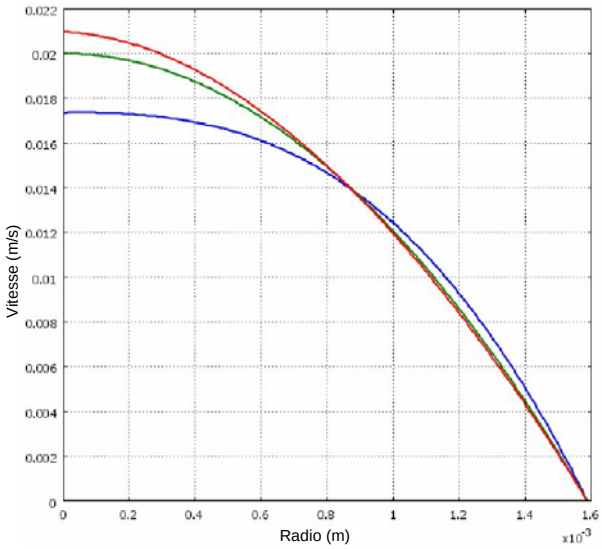


Figure 4. Influence du comportement newtonien (vert), pseudoplastique (bleu) et dilatant (rouge) dans la diffusion de quantité de mouvement.

Dans la Figure 5 sont présentés les détails du maillage structuré utilisé pour simuler la progression du fluide tout au long de la canule d'injection, ainsi que les conditions aux limites servant à la méthode LS. La simulation présentée dans la Figure 5 correspond à un fluide newtonien de densité 2.200 kg/m^3, de viscosité de 10 Pa.s et de vitesse 1 cm/s. Il a été commenté précédemment que le temps nécessaire au processus d'injection n'est pas suffisant pour observer des variations significatives de la viscosité, même si le comportement rhéologique du ciment est loin d'être newtonien.

Selon la Figure 6, les différents niveaux de pression au long de la canule en différents instant « t » sont présentés. Cette information est fondamentale lors de la détermination des niveaux de pression en entrée pour un niveau de pression au pont d'injection pré-établi, là où se à lieu le remplissage vertébral. Ceci étant, en accord avec les conditions établies dans la simulation et en référence à la Figure 6, les différentes courbes nous informent des divers niveaux de pression nécessaires en entrée de la canule pour assurer que le fluide établi correspond exactement à celui que l'on souhaite étudier.

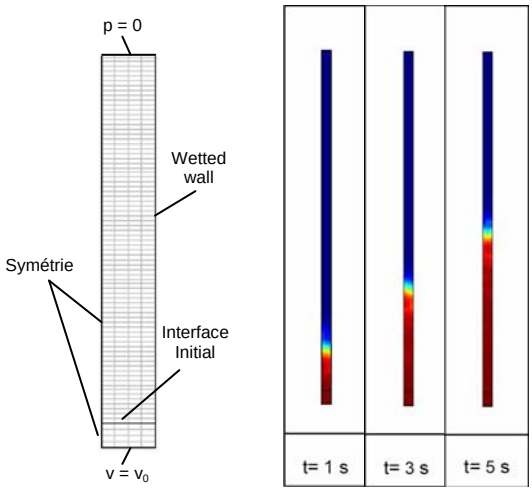


Figure 5. Maillage structurel et conditions aux limites *Level Set* pour une canule d'injection et visualisation de la progression du fluide en différents instants « t ».

L'augmentation de la pression en entrée est nécessaire pour vaincre la résistance croissante du fluide à mesure que celui-ci progresse dans la canule. Selon la courbe correspondant au temps t=12s (courbe noire), le débit souhaité en entrée impose une pression d'entrée d'environ 2700 Pa supérieure à la pression au point d'injection (pression établie arbitrairement dans ce cas à zéro).

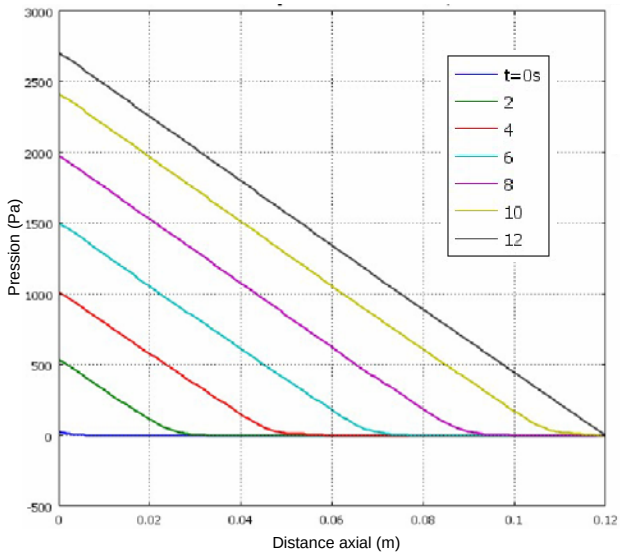


Figure 6. Évolution de la pression en différents instants « t » lors de la progression du fluide le long de la canule.

Une fois les conditions au point d'injection déterminées, il est alors possible de simuler le remplissage d'une cavité vertébrale, comme celles présentes en cyphoplastie. La Figure 7 présente un détail du maillage utilisé, ainsi que

les résultats de la simulation. Les appendices autour de la cavité représentent le tissu osseux « spongieux ».

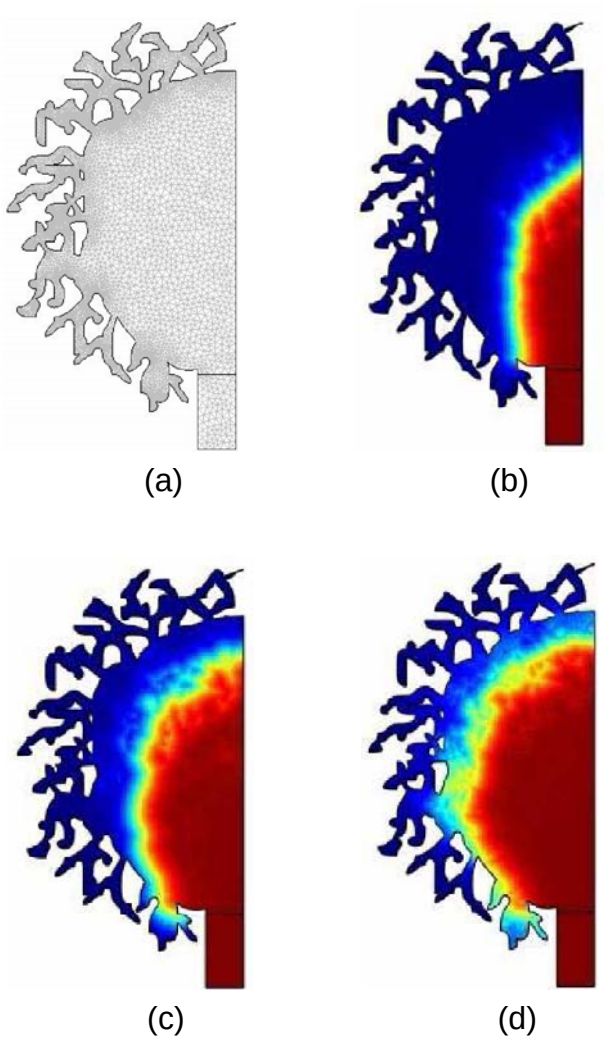


Figure 7. Progression du remplissage d'une hypothétique cavité osseux à l'aide de *Level Set*. Les conditions initiales sont déterminées par les conditions en sortie de la canule.

Néanmoins, il sera nécessaire d'ajouter de nouvelles considérations si l'on souhaite évaluer les possibles problèmes de fuites de ciment qui apparaissent lorsque la résistance au flux, au niveau du tissu osseux « spongieux » est faible et les niveaux de pression de travail élevés. Ce dernier point est l'un des problèmes qui peuvent être contrôlés à partir des résultats présentés dans cette étude.

3. Conclusions

Les résultats de la présente étude mettent à disposition un bon nombre de conclusions d'une aide inestimable pour de futures études similaires. En premier lieu, cette étude présente un cadre de travail approprié à la description de fluides newtoniens in général et non seulement à la simulation d'injection de ciments osseux à travers des canules et des seringues.

Grâce à cette technique, il est également possible de modifier à tout moment les propriétés du flux ou du fluide et permet ainsi d'évaluer les effets et influences de ces modifications sur le procédé d'injection.

D'autre part, cette étude se base sur des techniques spécifiques lors de la description de la progression du flux à l'aide de *Level Set*. Cet élément est particulièrement important pour déterminer *a priori* les conditions idéales de pression qui permettent d'utiliser un débit approprié au remplissage correct des cavités vertébrales, ainsi que des consignes et des niveaux de travail idéaux de systèmes automatiques destinés à cet effet.

4. Bibliographie

[1] COMSOL Multiphysics, User's guide. Version 3.3, COMSOL AB, 2006.

[2] COMSOL Multiphysics. *Chemical Engineering Module*, User's guide, Version 3.3, COMSOL AB, 2006.

[3] R. TORRES, J. GRAU. *Introduccion a la mecánica de fluidos y transferencia de calor con COMSOL multiphysics.* Addlink Software Científico, 2007.

[4] G. BAROUD, T. STEFFEN. *A new canula to ease cement injection during vertebroplasty*. Eur Spine J 2005, 14:474-479.

[5] S. OSHER, R.FEDKIW, *Level Set methods and dynamics implicit surfaces*, Applied Mathematical Sciences 153, Springer 2003.

A propos des bétons

Michel Guérinet
Eiffage Construction

1. Béton et bâtiment :

Chacun a pu constater que lorsque des sujets concernant le béton sont abordés au cours de rencontres scientifiques, c'est essentiellement de bétons à hautes performances (BHP) dont il est question. Et c'est assez normal puisque ces matériaux, exceptionnels à de nombreux points de vue, focalisent l'attention et les travaux des chercheurs dans ce domaine. S'il paraît bien normal que de tels bétons tiennent la vedette dans les colloques et autres symposiums, il faut cependant bien noter qu'ils ne représentent qu'un assez faible pourcentage des bétons mis en œuvre chaque jour par la profession!

Les BHP ont été essentiellement utilisés dans le domaine des Ouvrages d'Art, structures nécessitant des matériaux très résistants, du fait des sollicitations élevées auxquelles elles sont soumises, et des durabilités garanties très contraignantes qui sont exigées compte tenu de l'importance des investissements associés. Dans de tels ouvrages, le béton brut reste apparent et son aspect final est donc un paramètre incontournable. Cela conduit à des ouvrages aux dimensions spectaculaires mais également esthétiques à l'œil (offrant de plus des possibilités d'illustrations attractives et valorisantes dans les exposés). Bref, ils constituent des supports idéaux pour les interventions portant sur le domaine du béton. Rappelons qu'ils ne représentent que 5,5% seulement de la consommation du ciment en France d'après les statistiques du syndicat français de l'Industrie Cimentière en 2006.

A l'opposé, les bétons de bâtiment (65,5% de la consommation du ciment pour le bâtiment en 2006 suivant les mêmes statistiques) restent en général dans des gammes modestes de résistance et leur aspect final se trouve souvent masqué en service par un revêtement décoratif ou une isolation. Le recours aux BHP, dans ce domaine de fortes consommations de béton, se heurte, sur le plan technique, aux problèmes de déformabilité toujours délicats pour des structures horizontales qui supportent des cloisons. Il se heurte également aux difficultés de mariage de bétons de qualité diverses pour les poteaux intégrés dans une suite d'empilements verticaux auxquels sont naturellement étroitement associés poutres et planchers réalisés en bétons de différentes natures. Malgré la multitude de réalisations en matière de bâtiment, rares sont celles qui peuvent offrir des thèmes suffisamment novateurs pour servir de support à des interventions intéressantes consacrées aux bétons.

Ne traitant alors pratiquement que des propriétés des bétons haut de gamme dans les échanges techniques relatifs aux bétons, il est naturel que les enseignants, qui sont d'ailleurs en général également des chercheurs, présentent à leurs étudiants des cours axés sur ces bétons d'exception; au détriment de ceux traditionnellement mis en œuvre dans le bâtiment et qui ne sont pas vraiment traités comme il se devrait, mais souvent simplement évoqués. Le sujet mériterait certainement une beaucoup plus grande attention sur le plan pédagogique.

Illustrant le célèbre principe de PARETO, ce n'est donc qu'une faible partie très particulière du volume des bétons mis en œuvre par la profession qui influence considérablement les échanges et la culture dans ce domaine.

2. Un exemple de problème spécifique au bâtiment - la vibration

Prenons un exemple particulièrement intéressant et représentatif. Si l'on s'intéresse à la vibration des bétons dans le bâtiment, force est de constater qu'il s'agit d'un domaine complexe. Que ce soit pour la vibration de voiles, en général minces, ou pour celle de dalles et hourdis souvent de faible épaisseur, de réels problèmes techniques se posent dont la solution est souvent difficile à bien déterminer!

Dans le cas des voiles, l'application des règles pratiques de vibration conduit au choix d'aiguilles de faible diamètre. Leurs zones d'influence limitées obligent alors à multiplier les opérations de déplacements des pervibrateurs, accompagnées de nombreuses remontées et descentes imposées aux appareils par les dispositions d'armatures et la présence d'inserts. Ces multiples manœuvres étant fortement consommatrices de temps, elles ont une incidence certaine sur les coûts, paramètre très sensible dans le bâtiment où la concurrence est féroce. Il est alors tentant de recourir à des

pervibrateurs plus puissants pour réduire le nombre de ces opérations, au prix d'éventuels défauts disparaissant souvent ensuite sous un habillage de surface qui masquent le béton brut.
Pour ce qui est de la vibration des dalles minces, l'utilisation d'aiguilles impose de les traîner dans le béton. Le serrage assuré est alors assez relatif. Il est gêné, en particulier, par les nappes d'armatures et s'accompagne d'une nette tendance à une ségrégation parasite qui ne peut qu'être nuisible.

Ces techniques de vibration, qui sont ainsi utilisées de façon approximatives depuis de nombreuses années dans le domaine du bâtiment, ne semblent malheureusement pas avoir mobilisé l'intérêt des chercheurs. Est-il trop tard pour s'en préoccuper?

3. L'apparition des BAP

L'apparition et le développement relativement récents des bétons autoplaçants, souvent dénommés BAP, a offert une alternative intéressante aux problèmes posés par la vibration. Ces bétons assez pointus sont naturellement entrés dans la gamme des bétons nobles et attractifs pour la recherche. Les approches spécifiques à de tels bétons sont, en effet, assez voisines de celles menées pour les BHP (ce sont des bétons à hautes performances rhéologiques) et nombreux sont les chercheurs qui se sont alors intéressés à ce matériau, en particulier dans le cadre du Projet National B@P.

Mais quel est réellement le positionnement qui peut être escompté pour les BAP au sein de notre profession?

Il faut déjà noter que les BAP se prêtent naturellement mal à la réalisation de formes de pente et, de ce fait, ne sont pas vraiment adaptés à la réalisation de tabliers d'ouvrages d'art. Leur intérêt pour les appuis se limite surtout au niveau des zones très armées, et dont la vibration s'avère difficile, telles que les chevêtres de certains ouvrages. Ils présentent par contre un intérêt certain pour la réalisation des ouvrages souterrains du fait des facilités de pompage qu'ils peuvent offrir. Leur impact au niveau des Ouvrages d'Art est donc limité.

Par contre, pour la préfabrication, les BAP présentent un intérêt certain. Ils permettent de diminuer notablement les agressions sonores dues aux outils de vibration et participent également à la simplification des coffrages ainsi qu'à l'augmentation de leur durée de vie. Les BAP sont des bétons dont les caractéristiques mécaniques sont en général plutôt élevées et qui s'inscrivent parfaitement dans la gamme des bétons utilisés traditionnellement en usine. Le transport limité de ces bétons en préfabrication constitue encore un facteur favorable. Cette activité est donc un domaine privilégié d'application des BAP (plus de la moitié des produits à démoulage différé sont réalisés en BAP en 2008).

En ce qui concerne le bâtiment, l'approche est totalement différente. Si le recours au BAP permet d'éliminer la vibration, c'est au prix d'un matériau plus couteux à l'achat. Son utilisation n'est pas naturellement concurrentielle et ne peut vraiment s'imaginer dans ce secteur d'activité que :

- si elle est imposée au départ dans les spécifications du Marché,
- ou s'il s'avère qu'elle est susceptible d'apporter un intérêt particulier à l'exécution.

Si les BAP constituent un saut technologique notable dans le domaine des bétons du bâtiment, la mise au point de spécifications adaptées constitue un exercice délicat pour les rédacteurs de marchés, des généralistes souvent peu spécialisés dans un domaine aussi complexe que celui de ces bétons particuliers (voir à ce sujets les "Recommandations pour l'emploi des bétons auto-plaçants" publiées conjointement par le PN B@P et l'AFGC en janvier 2008). C'est pourquoi les BAP sont rarement imposés dans les pièces écrites. Or leur surcoût à l'achat comparé aux prix des bétons standards constitue un important élément dissuasif pour les nombreuses PME du secteur souhaitant rester dans le domaine concurrentiel tout en ne pratiquant que des études de prix standards.

Car faire une étude de rentabilité globale en matière de réalisation dans le bâtiment reste tout à fait exceptionnel. Dans cette activité, la multiplicité des sources de coûts conduit plutôt à rechercher naturellement la dépense minimale poste par poste, ce qui ne permet certainement pas de viser un coût minimal global mais garantit simplement une maîtrise plus aisée des dépenses et du résultat.

La qualité de finition des parements résultant de l'utilisation des BAP offre une opportunité à priori très intéressante. Encore faut-il qu'elle soit bien utilisée en cherchant à valoriser les propriétés spécifiques au béton! Vouloir faire réaliser des grandes surfaces parfaitement unies, sensibles au moindre écart de coloration ou au moindre défaut

de coffrage et mettant de plus bien en évidence la fissuration naturelle du béton armé est fortement dissuasif pour les entreprises. Face à cet impossible challenge qui ne peut déboucher que sur une insatisfaction du client, elles préféreront se tourner vers d'autres solutions alternatives dont elles savent bien mieux maîtriser la réalisation. Les entreprises feront appel à la technique dite des PREMURS par exemple, qui permet une réception préalable des éléments en usine. Et même si le souhait initial du concepteur était de limiter les joints visibles, le prix fera en général basculer la décision du client! Ces solutions recentrent encore l'usage des BAP vers le domaine de la préfabrication.

Notons encore que les contrôles de rhéologie, qui doivent être assez systématiques avec les BAP, sont beaucoup plus contraignants que ceux réalisés pour les bétons traditionnels. Mais ils sont indispensables pour ces bétons, bien qu'assez difficiles à mettre en place sur des chantiers de bâtiment qui manquent d'expérience en la matière. Les temps d'attente à la mise en œuvre doivent également être bien contrôlés et les étanchéités des coffrages doivent être améliorées lorsque ces bétons sont utilisés. Les sous-faces de dalles en BAP soulignent les empreintes des joints entre plaques de coffrage et n'évitent donc pas un traitement de surface. Ces petits problèmes apparemment mineurs, et bien d'autres qui changent les habitudes des pratiques du gros œuvre dans le bâtiment, prennent une grande importance sur les chantiers où ils sont perçus comme sources de coûts. Ils participent alors fortement à limiter le développement du béton auto-plaçant sur des chantiers à contraintes économiques fortes.

Ainsi, si les bétons auto-plaçants ont apporté beaucoup à notre profession, dont une intéressante alternative à la vibration, ils ne semblent pas avoir encore détrôné les anciennes pratiques dans le domaine du bâtiment où la vibration continuera à être pratiquée avec plus ou moins de succès!

4. Les domaines de recherche pour les bétons du bâtiment:

L'exemple développé ci-dessus à propos de la vibration aurait pu être abordé en prenant en considération beaucoup d'autres sujets (par exemple le retrait dont l'approche actuelle reste assez approximative dans le bâtiment). Rares sont les études ayant cherché à préciser la bonne adéquation entre classes d'exposition et spécifications imposées au béton. Par ailleurs, il est évident que l'approche par la performance, qui va être de plus en plus utilisée comme le préconise la norme européenne sur les bétons, ouvre la voie à de très nombreux sujets d'étude. Le béton classique du bâtiment devrait donc intéresser le domaine de la recherche en offrant des sujets potentiellement importants et couvrant des domaines très vastes.

Les BAP ont participé à l'établissement d'un premier contact intéressant entre la recherche et l'activité gros-œuvre du bâtiment. Il est raisonnable d'espérer que ce contact soit à l'origine d'activités futures nombreuses dans des domaines jusqu'alors assez ignorés et qui, de ce fait, attendent nombreux les chercheurs intéressés. Ceux qui se pencheront sur ces travaux seront alors au cœur de l'activité principale de notre profession en matière de matériau béton, et donc au centre de l'activité la plus porteuse au niveau emploi!

Etalement de pâtes de sulfates de calcium adjuvantées

C. Baux [(1)(2)], C. Lanos [(2)], P. Estellé [(2)]

[(1)] *K&Co Cavaillon,* [(2)] *UEB - LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, INSA-IUT, Rennes*

Résumé : Des essais d'étalement sont réalisés avec différents volumes d'échantillons de suspensions concentrées de sulfates de calcium et d'eau. Un modèle analytique permet d'estimer le seuil de mise en écoulement et un paramètre caractéristique lié à la tension de surface. L'évolution de ces paramètres est suivie en fonction de la variation de la fraction volumique solide et en fonction de la teneur en adjuvant modificateur de fluidité. Différents types de comportements sont notés.

Mots-clé : Suspension concentrée, seuil de mise en écoulement, tension de surface.

1. Introduction

Les liants à base de sulfate de calcium sont très largement utilisés dans la construction, essentiellement dans le second œuvre afin de réaliser des pièces d'habillage moulées ou en ajout avec d'autres liants minéraux tel que les ciments Portland (chapes auto-lissantes par exemple). Ces liants minéraux sont généralement obtenus par cuisson d'un gypse naturel ou synthétique à température plus ou moins élevée (150 à 350°C). Cette phase de préparation conditionne la solubilité et la réactivité du produit. Les propriétés rhéologiques des suspensions obtenues lors de leur mélange avec l'eau sont donc très variées, les fractions volumiques solides de ces mélanges étant généralement inférieures à 0,4. La détermination précise de ce paramètre est compliquée par une mise en solution partielle de la phase solide.

Afin d'adapter les caractéristiques rhéologiques de telles suspensions, les fournisseurs sont amenés à modifier la composition en intégrant dans les formulations des agents fluidifiants, dispersants… Parmi les produits récents, on note la présence des poly-carboxylates, type d'adjuvant amené à remplacer les produits à base de poly-mélamines et poly-naphtalènes sulfonés dont l'usage est à terme condamné par l'évolution des normes sanitaires. Les polymères de type poly-carboxylates s'adsorbent sur les particules, modifient les conditions de répulsion inter particulaires et présentent des effets stériques. Ces adjuvants permettent de formuler des suspensions très concentrées (fraction volumique solide proche de 0,6) tout en réduisant drastiquement le seuil de mise en écoulement.

La rhéologie de ces suspensions très particulières est abordée à l'aide de tests simples d'étalement couramment utilisés par la profession. L'objectif de l'étude est de découpler l'action de l'adjuvantation sur la réduction de seuil de mise en écoulement des suspensions de la modification des conditions de tension de surface. En effet, ces adjuvants sont à classer entre les fluidifiants et les tensio-actifs. Pour réaliser cette étude les tests d'écoulement sont systématiquement répétés avec deux volumes d'échantillons. L'interprétation des résultats permet d'estimer un seuil de mise en écoulement et un paramètre lié à la tension de surface. Les essais sont réalisés sur un sulfate de calcium commercial associé à des adjuvants commerciaux variés. Le dosage en adjuvant et la fraction volumique solide de la solution constituent deux paramètres de l'étude.

2. Matériaux et techniques expérimentales

3.1 Pâtes de sulfates de calcium

Le sulfate de calcium utilisé pour l'étude est principalement un hémihydrate β ($CaSO_4.0,5H_2O$) commercial nommé Molda3 Normal (BPB). Cette poudre minérale constitue ce que l'on appelle communément un « plâtre à mouler ». La poudre présente une granulométrie centrée autour de 50 µm. Du Kerysten (K&Co), anhydrite commerciale est également utilisée pour certains tests. Les pâtes sont obtenues par ajout d'eau et malaxage à l'aide d'un batteur électrique (capacité 1 litres, malaxage 45s à vitesse lente). Les compositions font varier le rapport pondérale P/E (plâtre sur eau) entre 1,55 et 1,85, ce qui correspond à une gamme de fraction volumique comprise entre ϕ=0,34 et 0,38. Ces valeurs de P/E sont au dessus de la gamme prescrite par le producteur de plâtre pour une utilisation sans adjuvant (1,35<P/E<1,60). Différentes adjuvantations commerciales sont testées, l'adjuvant étant ajouté avant malaxage :

- Melment F10 - BASF : Poly-mélamines sulfonées
- Semperactis SP 20 - K&Co : poly-carboxylates
- Rhéomix GT205 Ma - BASF : poly-carboxylates
- Melflux 1641F - BASF : poly-carboxylates
- Flow 8200 - Elotex : poly-carboxylates
- Cimfluid Allégro P2 - Axim : poly-carboxylates

3.2 Technique de mesure de l'étalement

Le test d'étalement est réalisé à l'aide d'un anneau métallique placé sur une plaque de verre. Deux géométries sont utilisées. L'une correspond au test « FLS » [1] généralement utilisé par les plâtriers (diamètre 60mm, hauteur 50 mm). La seconde correspond à un diamètre de 30mm et une hauteur de 50 mm. Lors du test, l'anneau est rempli de pâte juste après le malaxage puis l'anneau est soulevé manuellement. L'étalement est libre et la mesure du diamètre d'étalement est réalisée après arrêt de l'écoulement.

3. Modélisation de l'étalement

La relation entre l'étalement d'un volume de pâte dont le comportement rhéologique présente un seuil de mise en écoulement et la valeur de ce seuil a été proposé par [2, 3]. Dans le cas d'un seuil de mise en écoulement faible, il se peut que l'étalement soit principalement conditionné par les conditions de tension de surface au bord de la galette formée [3]. Nous envisageons donc de réviser la formulation de [2] pour construire une relation entre le diamètre d'étalement, le volume de l'échantillon, le seuil de mise en écoulement du fluide et les effets de tension de surface en périphérie de la galette. La géométrie du problème est présentée sur la figure 1.

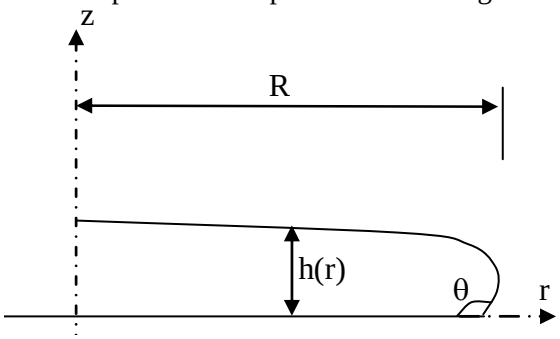


Figure 1 : géométrie de la galette obtenue après le test d'étalement.

A l'arrêt de la galette, l'équilibre de la pâte permet d'écrire [2] :

$$\rho.g.h.\frac{dh}{dr} = -\tau_c \qquad (1)$$

$$p = \rho.g.(h(r) - z) \qquad (2)$$

où τ_c est le seuil de mise en écoulement et p la pression au sein du fluide. Dans son étude [3] propose de prendre h(R) = 0. Nous proposons d'analyser les conditions d'extrémité en intégrant les effets de tension de surface. En notant $\gamma_{S/G}$ la tension de surface entre solide et air, $\gamma_{S/L}$ la tension de surface entre solide et liquide et γ la tension de surface entre liquide et air la relation de Young permet d'écrire :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{S/G} - \gamma_{S/L}}{\gamma} \qquad (3)$$

où θ est l'angle de mouillage. Au point de mouillage en périphérie de la galette, une force linéique F s'exerce donc :

$$F = \gamma.\cos\theta \qquad (4)$$

L'étude simplifiée de l'équilibre du bord de la galette est présentée sur la figure 2. Le principe est de présenter les effets de tension de surface au bord de la galette sous la forme d'une pression équivalente exercée sur la galette.

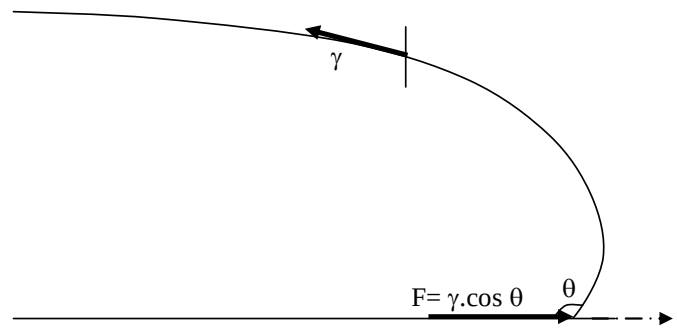


Figure 2 : analyse des effets de tension de surface.

En considérant que les effets de tension de surface sont mécaniquement équivalents à une pression uniformément distribuée sur la hauteur de la galette en r= R nous obtenons :

$$p(R) = \frac{\gamma}{h(R)}.(1 - \cos\theta) \qquad (5)$$

Cette pression doit être équivalente à la pression moyenne déduite de l'équation (2). Ceci permet d'écrire :

$$\frac{\rho.g.h(R)}{2} = \frac{\gamma}{h(R)}.(1 - \cos\theta) \qquad (6)$$

donc :

$$h(R) = \sqrt{\frac{2.\gamma}{\rho.g}.(1 - \cos\theta)} \qquad (7)$$

La hauteur donnée par l'équation 7 n'est pas rigoureusement celle obtenue en r = R. Il conviendrait de déterminer la forme exacte de l'interface pour positionner le lieu où l'on obtient cette hauteur. Ce travail peut être réalisé en écrivant à l'aide de l'équation de Laplace-Young la relation entre la pression au sein du fluide en tout point de l'interface et la courbure de l'interface puis en l'intégrant. Nous considérons cependant que R est suffisamment grand pour négliger ce problème. L'intégration de l'équation (1) en tenant compte de h(R) obtenu avec l'équation (7) fournit l'expression de h(r) :

$$h(r) = \sqrt{\frac{2.\tau_c}{\rho.g}.(R - r) + \frac{2.\gamma}{\rho.g}.(1 - \cos\theta)} \qquad (8)$$

L'intégration de h(r) de 0 à R permet de relier le volume de l'échantillon Ω aux paramètres recherchés :

$$\Omega = \int_0^R 2.\pi.r.h(r).dr \qquad (9)$$

$$\frac{\Omega}{2.\pi} = \frac{1}{A^2}\left(4.44089\times10^{-17} B^{0.5} \left(-6.0048\times10^{15} B^2 - 1.5012\times10^{16} A B R + 1. A^2 R^2\right)\right) + \frac{0.266667 (B + A R)^{0.5} (1. B^2 + 2. A B R + 1. A^2 R^2)}{A^2} \quad (10)$$

où $A = 2.\tau_c/(\rho.g)$ et $B = 2.\gamma.(1-\cos\theta)/(\rho.g)$. Le dernier terme de l'équation (10) est prépondérant. Nous obtenons donc une relation approchée du type :

$$\Omega = 2.\pi.0{,}266667.\frac{(A.R+B)^{2,5}}{A^2} \quad (11)$$

Ceci peut s'écrire sous la forme :

$$\left(\frac{\Omega}{2.\pi.0{,}266667}\right)^{0,4} = A^{0,2}.R + \frac{B}{A^{0,8}} \quad (12)$$

En réalisant deux essais avec deux volumes d'échantillons différents, il est alors possible d'évaluer A et B et donc le seuil de mise en écoulement τ_c et le paramètre lié aux effets de tension de surface $\gamma.(1-\cos\theta)$. Si on néglige les effets de tension de surface dans l'équation (12) en posant B=0, on obtient l'équation liant l'étalement au seuil présentée par [3]. Si le seuil est négligeable devant les effets de tension de surface, les équations (11) et (12) ne sont plus appropriées. Dans ce cas h(r) est constant et la relation est $\Omega = \pi.h.R^2$.

4. Résultats et analyse

Une première analyse consiste à évaluer l'ordre de grandeur de l'erreur commise sur l'évaluation du seuil d'étalement des suspensions testées lorsque les effets de tension de surface sont négligés. La figure 3 présente les résultats obtenus pour tous les tests réalisés. On peut noter que les seuils estimés avec la formule de [3] sont largement différents pour des tests réalisés avec des volumes d'échantillons différents.

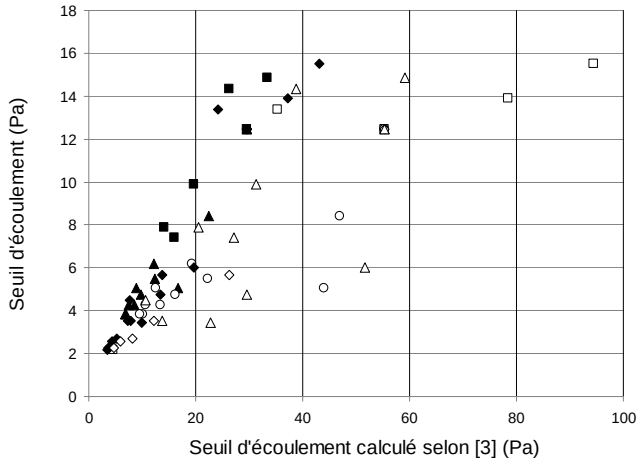


Figure 3 : Seuil d'écoulement évalué en tenant compte des effets liées aux tensions de surface comparé au seuil d'écoulement estimé selon la formule de [3] : marque pleine = essais sur grand volume (FLS), marque creuse = essais sur petit volume.

Afin de confirmer la modélisation et valider l'indépendance du seuil en fonction du volume d'échantillon, des tests d'étalement sont réalisés sur une pâte non adjuvantée avec trois volumes d'échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure 4. On constate que les points expérimentaux s'alignent correctement dans le repère choisi comme l'équation (12) le prédit. On peut donc juger la modélisation adaptée au dépouillement de nos essais.

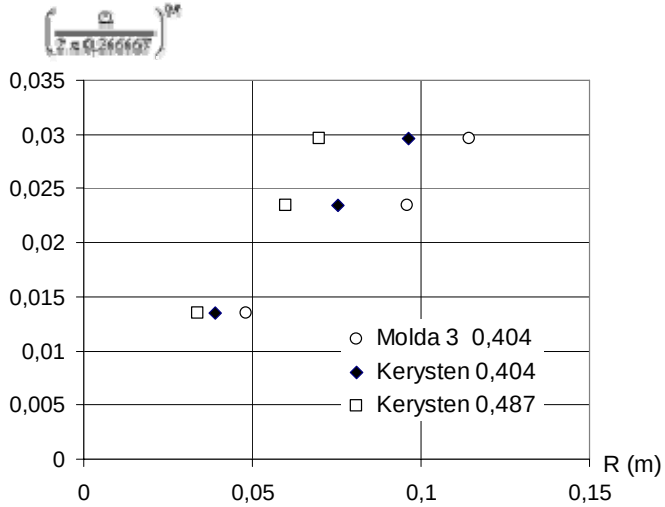


Figure 4 : Résultats des tests d'étalement réalisés sur une pâte à l'aide de différents volumes d'échantillons.

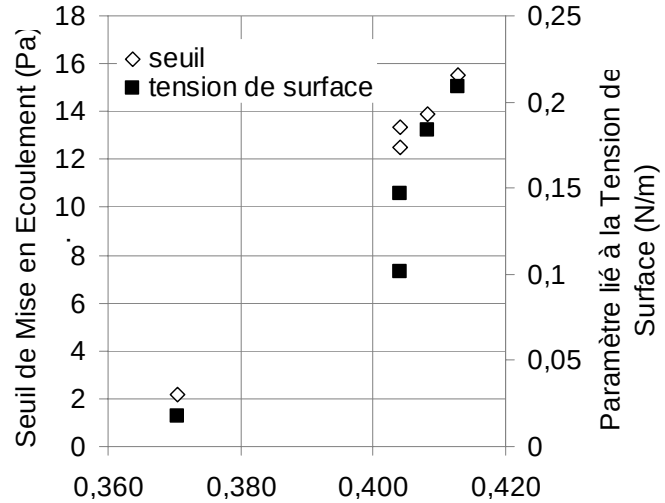


Figure 5 : évolution de τ_c et $\gamma.(1-\cos\theta)$ en fonction de la fraction volumique solide ϕ de pâtes non adjuvantées.

Le seuil de mise en écoulement τ_c et le paramètre de tension de surface $\gamma.(1-\cos\theta)$ mesurés sur une pâte non adjuvantée sont des fonctions croissantes de la fraction volumique solide ϕ. Les résultats des tests d'étalement réalisés sur les différentes formulations sont interprétés sur les figures 6 et suivantes. L'évolution de τ_c et de $\gamma.(1-\cos\theta)$ sont tracés en fonction du dosage en adjuvants des suspensions. Le seuil de mise en écoulement et le paramètre de tension de surface sont des fonctions décroissantes de la teneur en adjuvant fluidifiant. On peut noter que le paramètre de tension de surface évolue entre 0,03 N/m et 0,17 N/m, la tension de surface de l'eau pure étant de 0,07 N/m. Le seuil évolue de 15 Pa à 3 Pa. On peut donc considérer que les adjuvants testés sont des fluidifiants et également des tensio-actifs. Les deux propriétés sont plus ou moins corrélées.

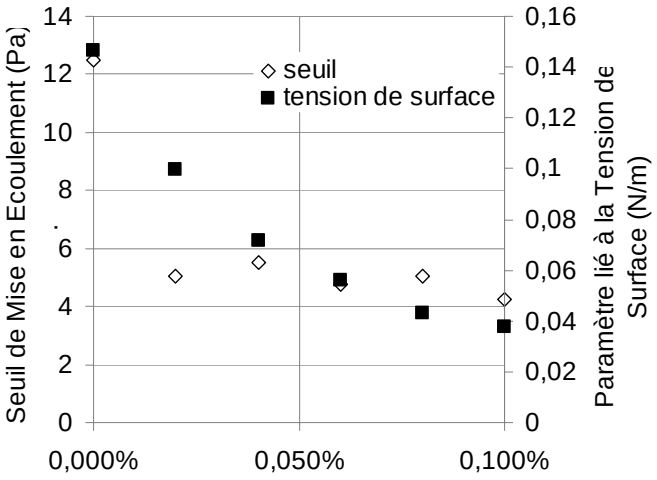


Figure 6 : évolution de τ_c et $\gamma.(1-\cos\theta)$ en fonction du dosage en adjuvant Melment F10 - BASF exprimé en % de la masse d'hemihydrate.

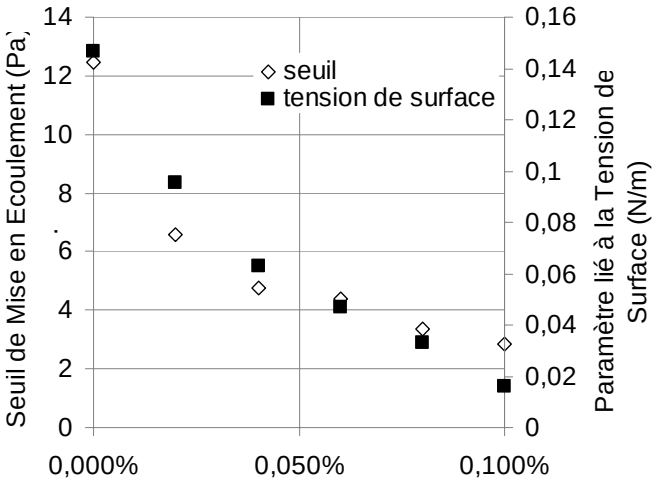


Figure 7 : évolution de τ_c et $\gamma.(1-\cos\theta)$ en fonction du dosage en adjuvant Semperactis SP 20 - K&Co exprimé en % de la masse d'hemihydrate.

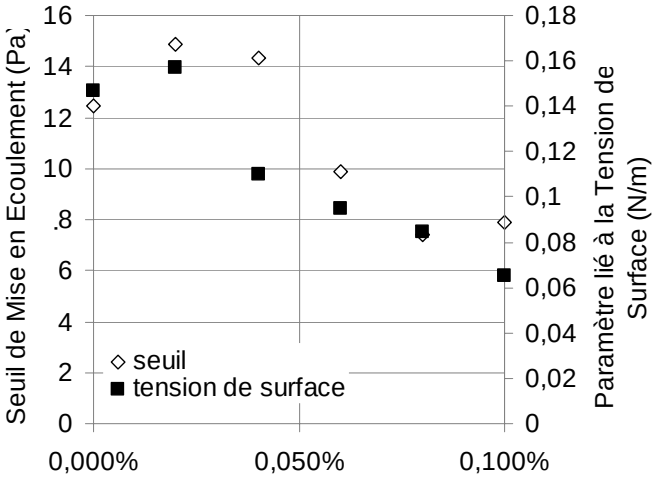


Figure 8 : évolution de τ_c et $\gamma.(1-\cos\theta)$ en fonction du dosage en adjuvant Rhéomix GT205 Ma - BASF exprimé en % de la masse d'hemihydrate.

Pour le Melment F10 (figure 6), la diminution du seuil est très importante dès les faibles dosages. Puis le seuil n'évolue pas considérablement. Les évolutions sont beaucoup plus régulières en présence du Semperactis SP 20 (figure 7). Des résultats similaires sont d'ailleurs obtenus avec le Melflux 1641F et le Cimfluid Allégro P2. Dans le cas du Rhéomix GT 205 Ma, la diminution du seuil n'est notable qu'à partir d'une teneur de 0,05% (figure 8). A l'inverse, le Flow 8200 conduit à une diminution rapide du seuil, cependant pas aussi flagrante que celle obtenue avec le Melment F10 (figure 9).

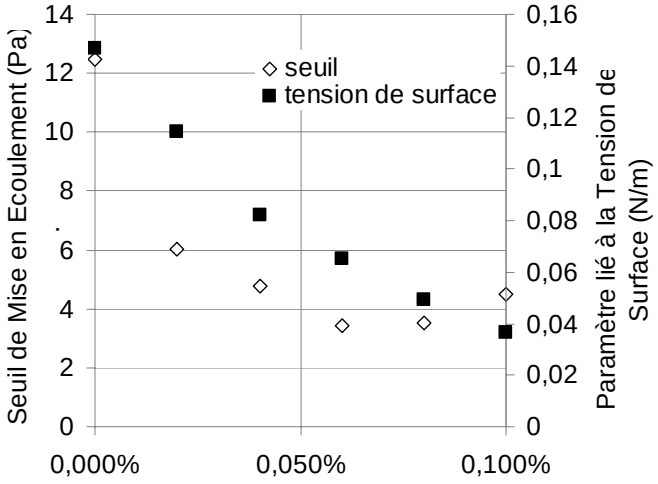


Figure 9 : évolution de τ_c et $\gamma.(1-\cos\theta)$ en fonction du dosage en adjuvant Flow 8200 - Elotex exprimé en % de la masse d'hemihydrate.

5. Conclusions

Des tendances claires sont identifiées dans cette étude sur le lien entre le type et la structure de l'adjuvant utilisé et l'évolution du seuil de mise en écoulement ou des conditions de tension de surface.

Ces données permettent d'orienter le choix et le dosage de l'adjuvantation au regard de la rhéologie souhaitée pour le mélange.

6. Bibliographie

[1] norme ISO DIN 3050.

[2] ROUSSEL, N., COUSSOT, P.: Fifty-cent rheometer for yield stress measurements: From slump to spreading flow, Journal of Rheology, 49(3) 705-718 (2005).

[3] ROUSSEL, N., COUSSOT, P.: Ecoulements d'affaissement et d'étalement : modélisation, analyse et limites pratiques, Revue Européenne de Génie Civil, vol. 10(1), 25-44 (2006).

Mesures en état quasi stationnaire sur pâtes de ciment : liaison entre modèles thixotropiques, relaxations en vitesse contrôlée, fluages en contrainte contrôlée

Faber Fabbris

Centre Technique de Groupe – Italcementi, Guerville
ffabbris@ctg.fr

Résumé : La thixotropie des pâtes de ciment engendre des difficultés théoriques et pratiques vis-à-vis de leur caractérisation rhéologique. Dans les mesures en vitesse contrôlée il est possible d'obtenir une bonne corrélation avec des modèles de type Moore. La nature des matériaux et les outils de mesure rendent pourtant préférable la mesure en contrôle de contrainte, où le modèle de Moore s'avère inadapté. Nous proposons une technique de mesure qui permet de dépasser certaines des difficultés citées, et de montrer le lien entre comportement au fluage et caractère viscoélastique du système. Un modèle empirique pour décrire ces comportements est également suggéré.

Mots-clé : Rhéologie, ciment, thixotropie, fluage, relaxation

1. Introduction

Les systèmes à base de ciment manifestent en général un comportement thixotropique, du à la surface chargée des particules de ciment, dispersées dans un milieu liquide. L'effet combiné *charge de surface/agitation brownienne* conduit à des effets dépendants du temps, qui doivent être prise en compte lors de la mesure rhéologique.

Indépendamment de la modélisation choisie, la présence d'un ou de plusieurs minimums dans la courbe *Énergie potentielle/distance intersurfacique* témoigne de la possibilité de floculation du système, qui possède alors un état d'équilibre stable (point P1 dans la figure 1- système en repos) [1]. L'application d'une sollicitation (par exemple une contrainte de cisaillement constante dans le temps) engendre un déplacement de cet état d'équilibre, soit une variation de l'énergie potentielle du système (dimensionnellement, le produit d'une contrainte pour une déformation correspond à une énergie volumique).

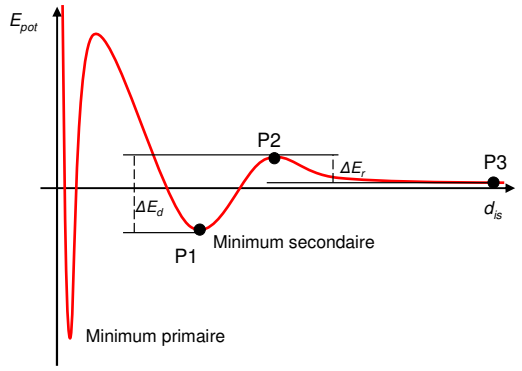


Fig.1. Énergie potentielle en fonction de la distance entre les surfaces des particules de ciment (redessiné depuis [1])

Si la sollicitation appliquée au système en P1 est telle que $\Delta E_{appliquée} < \Delta E_d$, la déformation est réversible e le système revient en P1 dès l'arrêt de la sollicitation (comportement *élastique*). Si $\Delta E_{appliquée} > \Delta E_d$, le système dépasse le maximum en P2 et se déforme tant que la sollicitation persiste (par ex. jusqu'au point P3, comportement *visqueux*). Si la sollicitation cesse, le mouvement brownien ramène progressivement les particules à leur état d'équilibre originaire (P1), par dépassement de la barrière ΔE_r (récupération thixotropique).

Ces comportements typiques des systèmes de particules chargées rende particulièrement délicate l'évaluation de leur comportement rhéologique.

2. Modèles

Les deux tendances du système (désagrégation sous l'action d'une sollicitation, réagrégation par effet du mouvement brownien) sont traduites mathématiquement par plusieurs modèles d'emploi courant.

Nous pouvons citer à ce titre les modèles de type Moore [2]:

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1-\lambda) - b\lambda\dot{\gamma}^n \qquad (1)$$

qui font intervenir un paramètre de structuration, λ :

$$\lambda = (\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty) \quad , \quad 0 < \lambda < 1 \qquad (2)$$

où η_0 et η_∞ sont respectivement les valeurs maximales et minimales de la viscosité manifesté par le système. Le premier des termes de droite dans l'équation (1) traduit la tendance du système à se restructurer (proportionnelle à la distance de l'état de structuration maximale, λ=1), le

deuxième la tendance du système a se déstructurer sous l'action d'une sollicitation (proportionnelle à l'état de structuration et à la puissance n du gradient de vitesse). Pour $\dot{\gamma}=$ constante (relaxation), la solution générale de l'équation (1) est particulièrement simple :

$$\lambda(t)=\frac{a-[a-(a+b\dot{\gamma}^n)\lambda(0)]\,e^{-(a+b\dot{\gamma}^n)t}}{a+b\dot{\gamma}^n}. \qquad (3)$$

En précisant la condition initiale $\lambda(0)$, nous pouvons obtenir le comportement du système en fonction du temps.

3. Mesures à gradient de vitesse constant (relaxation)

Nous présentons un exemple de mesure en gradient imposé - succession de relaxations. (Pâte de ciment à E/C=0,27, rhéomètre a contrainte imposée, AR1000 de TA Instruments, géométrie vane R_i=12,5 mm, R_e=15 mm ; les paliers sont appliqués à partir des valeurs le plus élevées, à échéance logarithmique, de 400s^{-1} à 2s^{-1}).

Chaque point de la courbe en figure 2 correspond à la valeur quasi-stationnaire (20s) du couple mesuré sous application d'un gradient constant. Le modèle (1) permet, malgré sa simplicité, de modéliser chaque étape de relaxation, outre la courbe dans tout son étendu. À titre d'exemple, nous présentons (fig.3) la réponse en relaxation correspondante aux point D, E et F de la figure 2. Nous avons déduit λ(0) par régression.

Le modèle de type Moore permet donc de modéliser le comportement du système soumis à l'application d'un gradient constant.

Dans la pratique, l'application de gradients de vitesse constants sur un système s'avère plus ou moins facile, selon que le rhéomètre soit ou pas conçu à ce fin. Pour un rhéomètre à contrainte imposée, il est difficile d'accéder les régions de contraintes le plus faibles et définir expérimentalement la valeur η_0.

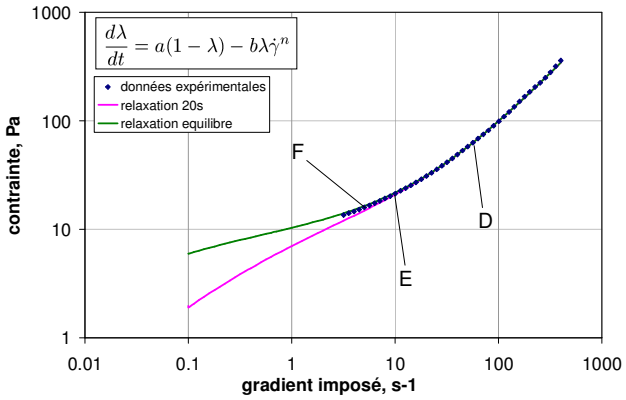


Fig.2. Rhéogramme d'une pâte de ciment obtenu par application d'une succession de relaxations. Pour la courbe modèle on obtient : a=1,42·10^{-4} s^{-1} ; b=5,6·10^{-3} ; n=0,85 ; η_∞=0,8 Pa·s ; η_0=386 Pa·s.

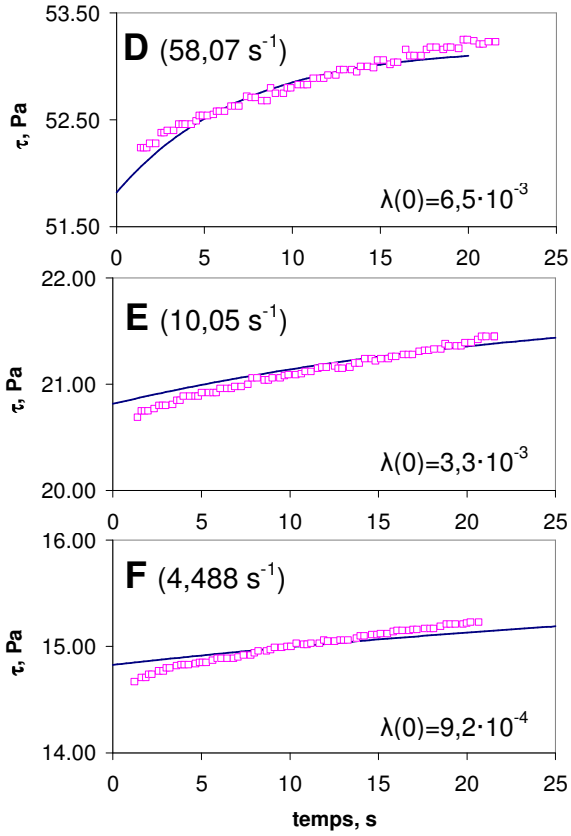


Fig.3. Données de relaxation relatifs aux points D, E, et F de figure 2. Les valeurs de a, b, et de n sont naturellement les mêmes de figure 2.

4. Mesures à contrainte constante (fluage)

L'utilisation de rhéomètres à contrainte imposée permet d'accéder à des régions plus étendues quand l'appareil est utilisé en modalité fluage. Nous pouvons ainsi toucher aux différents comportements type du matériau (voir §1).

À titre d'exemple, nous présentons le rhéogramme obtenu sur une pâte de ciment à E/C=0,6, soumis à une succession de fluages avec le même appareil que dans §3.

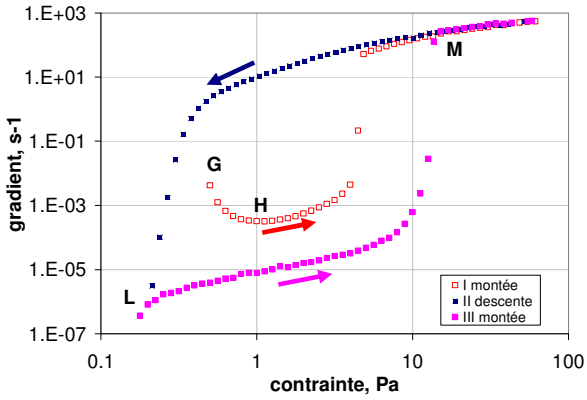


Fig.4. Rhéogramme d'une pâte de ciment (succession de fluages). Les trois courbes correspondent à l'imposition de contraintes comprises entre 0,2 et 60 Pa, d'abord en augmentant les contraintes, après en les réduisant, enfin en les augmentant à nouveau.

La figure 4 montre l'amplitude de l'intervalle de valeurs accessibles avec des essais en contrainte (presque 10 décades en gradient de vitesse). La thixotropie du système détermine une réponse asymétrique en fonction du vers de variation de la contrainte appliquée (histoire de sollicitation ou de repos). Dans ce sens, nous apprécions la différence significative entre la courbe 'de montée' (obtenue par variation croissante des contraintes appliquées) lors qu'elle est obtenue avant l'étape 'de descente', et celle réalisée après. Le matériau est, dans le premier cas, en train de se restructurer pendant la mesure même (comme témoigne la diminution du gradient entre les points G et H de figure 4). Dans le deuxième, la courbe de descente a été réalisée en atteignant, pour chacun des points de la courbe, le gradient de vitesse d'équilibre : le système se trouve alors, en L, dans son état de structuration maximale pour la contrainte appliquée. *Il est donc fort préférable de réaliser l'étape 'de descente' avant l'étape 'de montée'*, préférence pas toujours explicite dans les travaux d'autres auteurs [3].

Cette procédure permet de mettre en outre en évidence les différents comportements type du système. Cette possibilité est illustrée, à titre d'exemple, dans les figures 5 et 6 (pâte de ciment à E/C=0,6). Les fluages réalisés en correspondance des trois points Q, R et S montrent trois réponses différentes : dans le cas Q, un comportement *visqueux* (avec proportionnalité entre déformation et temps) ; dans le cas R une réponse avec composante *élastique* (évolution du système vers une valeur asymptotique de la dérivée $d\gamma/dt$) ; l'accès à la région des déformations réversibles (et donc au comportement *élastique* du système) est confirmé par le comportement du point S : *la réponse du système à la diminution de la contrainte est celle d'une déformation négative, possible avec la prévalence des forces conservatives par rapport à celles de dissipation visqueuse.*

Ceci est confirmé ultérieurement par le fait que la même contrainte appliquée dans la phase d'augmentation de la sollicitation (point S') produit une *déformation positive*. (La condition $\gamma < 0$ déclenche la deuxième étape de la mesure).

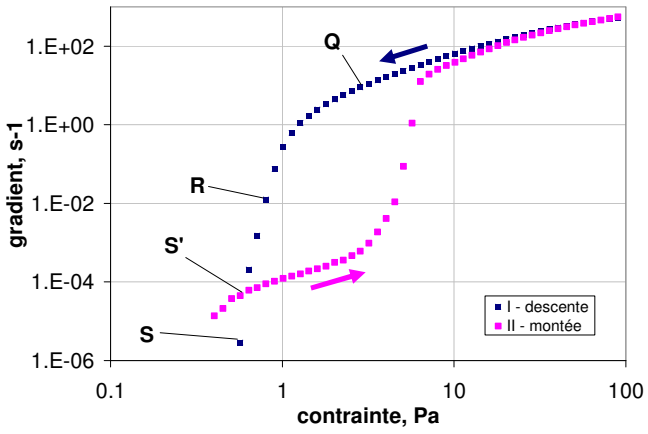


Fig.5. Rhéogramme d'une pâte de ciment obtenu par application d'une succession de fluages. Le τ varient ente 90 Pa et 0,2 Pa, d'abord en réduisant les contraintes, après en les augmentant.

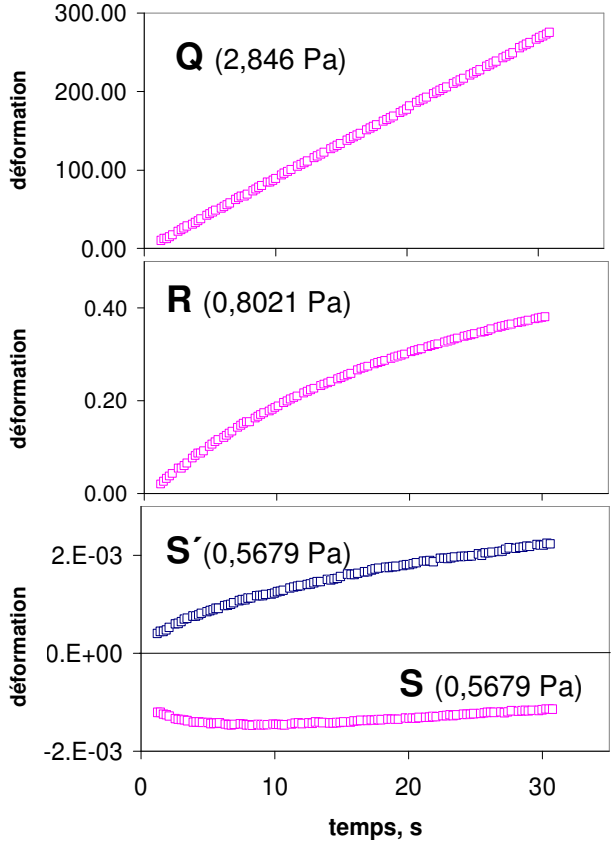


Fig.6. Données de fluage relatifs aux points Q, R, S et S' de figure 5 (30s). À remarquer la différence d'échelle entre les trois courbes et les déformations exclusivement négatives en S.

Le modèle de type Moore ne serait pas être aisément appliqué dans le cas de ces fluages. Si nous considérons, à côté de l'équation (1), la relation constitutive gradient/contrainte

$$\tau = (\eta_\infty + c\lambda)\dot{\gamma} \quad , \quad c = \eta_0 - \eta_\infty \tag{4}$$

elle donne, introduite dans la (1) :

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1-\lambda) - b\lambda\left(\frac{\tau}{\eta_\infty + c\lambda}\right)^n \tag{5}$$

Il est possible de séparer les variables dans la (5) mais qui écrit n'est pas à connaissance d'un intégral général de cette équation pour n quelconque, même en forme implicite. Dans le cas particulier $n = 1$ nous obtenons:

$$\frac{2(a(c+\eta_\infty) - b\tau)\arctan\left(\frac{b\tau + a(\eta_\infty + c(2\lambda - 1))}{\psi}\right)}{\psi} + \tag{6}$$
$$+\log(b\tau\lambda + a(\lambda-1)(\eta_\infty + c\lambda))\Big|_{\lambda(0)}^{\lambda(t)} = -2at$$

où nous avons posé pour brévité :

$$\psi = \sqrt{-a^2(c+\eta_\infty)^2 - b^2\tau^2 + 2ab(c-\eta_\infty)\tau} \tag{7}$$

La (6) n'est clairement pas maniable avec aisance, au-delà de sa forme implicite, pour les conditions de réalité de ψ. Il serait donc souhaitable utiliser un modèle qui

permet de décrire le comportement du système dans ce différent cas de figure.

Dans l'exemple suivant, nous présentons des courbes typiques et un modèle empirique qui permet de les décrire avec suffisante précision.

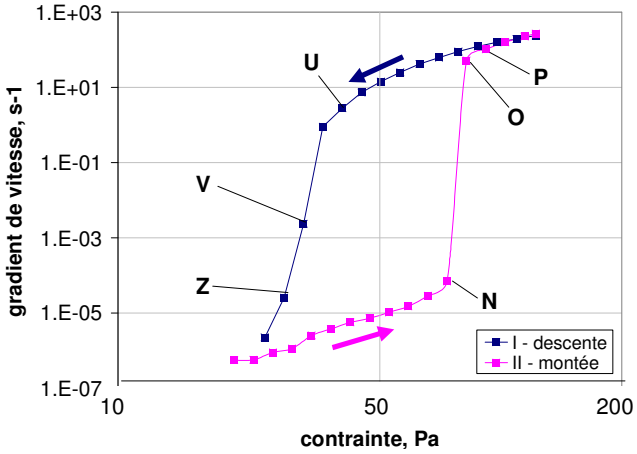


Fig.6. Rhéogramme d'une pâte de ciment à E/C=0,55 obtenu par application d'une succession de fluages. Imposition de contraintes comprises entre 120Pa et 20Pa, d'abord en réduisant les contraintes, après en les augmentant.

Tableau I : valeurs des paramètres pour la fig.7

	U	V	Z	P	O	N
a	7,13	7,12	5,06	11,7	11,9	1,18
k	5,14	$-5{,}41\cdot10^{-1}$	2,39	5,74	5,93	5,85
t_0 (s)	$\mathbf{6{,}34\cdot10^{-1}}$	$\mathbf{2{,}849\cdot10^{1}}$	$\mathbf{3{,}47\cdot10^{2}}$	$\mathbf{6{,}1\cdot10^{-1}}$	**5,05**	$\mathbf{7{,}37\cdot10^{1}}$
γ_0	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$4{,}85\cdot10^{-3}$	$1{,}01\cdot10^{-2}$	$4{,}52\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$5{,}52\cdot10^{-3}$

Toutes les courbes de la figure 7 (échelle logarithmique pour les déformations) ont été modélisées avec l'équation

$$\gamma = \gamma_0 (t/t_0) \exp \frac{a}{1+(t/t_0)^{-k}} \qquad (8)$$

qui surgit de façon spontanée quand on considère la relation équivalente entre les logarithmes de γ et t :

$$\ln\gamma - \ln\gamma_0 = \ln t - \ln t_0 + \frac{a}{1+\exp(-k(\ln t - \ln t_0))} \qquad (8')$$

si l'on représente les données en échelle logarithmique. Dans les (8) et (8'), t_0 a la signification d'un *temps caractéristique* et correspond au point d'inflexion de la courbe en échelle logarithmique (figure 7). Il représente le temps en correspondance duquel se vérifie la *transition entre les deux régimes d'écoulement* ('élastique' et 'visqueux', voire courbe O), *transition qui se vérifie donc pour toute sollicitation.* Dans le cas de la courbe N le temps caractéristique est supérieure à l'extrême droit de l'intervalle de mesure ; dans la courbe P, il est inférieur à l'extrême gauche de l'intervalle. Nous considérons donc qu'une transition entre deux états d'écoulement se vérifie dans tous le cas, pourvu que le temps d'observation soit suffisamment

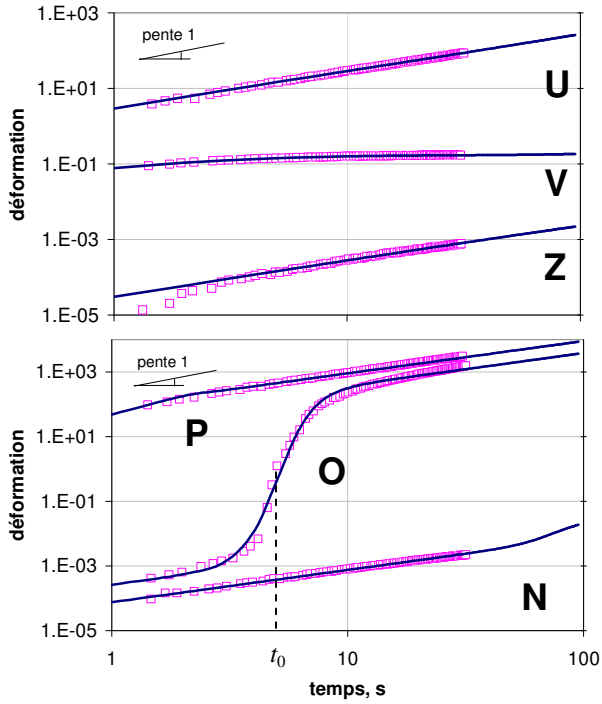


Fig.7. Courbes de fluage (30s) pour les points de figure 6, et modélisation avec la loi (8). Dans tous les cas, $R^2 > 0{,}95$.

étendu. A titre d'exemple, la transition N > O de la figure 6 ('seuil d'écoulement') se manifesterait, pour la contrainte appliquée en N, en correspondance de t_0=73,7s, lorsque pour le point P se interviendrait à t_0=0,6s (en dehors de la région de mesure). Le paramètre γ_0 correspond à une *déformation caractéristique* liée à cette transition, $\gamma_0 \cdot \exp(a/2)$ étant le point d'inflexion de la courbe en échelle logarithmique (ordonnée de t_0). Nous observons enfin que la transition se fait dans deux façons différentes selon la *direction dans laquelle la contrainte varie* : en particulier, pour le point V, nous avons modélisé la déformation par une valeur de k négative. Avec $\gamma_0 < 0$ nous pouvons décrire les déformations négatives comme celles de la figure 6.

La possibilité d'associer une relation constitutive à l'équation (8) fera l'objet d'une communication successive. Nous nous bornons ici à signaler que le deuxième terme du membre de gauche de la (8') représente une dépendance logistique entre $(\ln\gamma - \ln\gamma_0) \equiv G$ et $(\ln t - \ln t_0) \equiv T$, dépendance qui correspond à une équation différentielle du type

$$\frac{dG}{dT} = G\,(1-G) \qquad (9)$$

les affinités de laquelle avec la (1) n'ont pas besoin d'être signalées au lecteur.

[1] L. Struble, The rheology of fresh cement paste. In: Adv. Cem. Mat., Cer. Trans.16, (ACerS, Westerville, OH, 1991).

[2] D. Quemada, *Modélisation Rhéologique structurelle* (Lavoisier, Paris, 2006).

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

Apports de la rhéométrie dynamique et du couplage rhéométrie-microcalorimétrie pour l'étude de la cohésion des pâtes de ciment

S. Garrault, M. Zajak, H .Minard et A. Nonat

ICB, Université de Bourgogne - Institut Carnot de Bourgogne UMR 5209 CNRS, France

Résumé : Le passage de la pâte de ciment d'un matériau mou à un solide dur se produit en plusieurs étapes successives. Tout d'abord, les grains anhydres coagulent pour former une structure connectée, puis, les hydrosilicates de calcium (noté C-S-H) qui sont les principaux produits d'hydratation du ciment précipitent sur la surface des grains en particulier aux points de contact préalablement formés et vont ainsi former la phase percolante de la matrice cimentaire. Ces hydrosilicates, particules nanométriques, renforcent la structure en augmentant la surface de contact entre les grains. La cohésion de la pâte de ciment augmente alors avec la quantité d'hydrates formée. Une fois que les hydrosilicates de calcium forment une couche continue dense autour des grains anhydres, l'hydratation est limitée par la diffusion des réactifs à travers cette couche, les C-S-H continuent à se former et vont alors combler la porosité de la matrice.

La rhéométrie en mode dynamique permet de suivre, à travers l'augmentation du module élastique, l'évolution de la cohésion, au cours du temps, au jeune âge et de parfaitement distinguer les périodes de coagulation et de renforcement de la structure par les C-S-H.

La représentation de l'évolution du module élastique de la pâte de ciment en fonction du taux de C-S-H formé, obtenu par microcalorimétrie isotherme, permet de mettre en évidence les deux régimes successifs que sont la formation de la couche dense de C-S-H puis le comblement de la porosité résultante.

Il est donc ainsi possible d'évaluer l'influence de différents paramètres sur la coagulation des particules anhydres et sur la cohésion par les C-S-H de la structure coagulée. On peut citer parmi ces paramètres : la présence d'autres constituants du ciment (aluminate tricalcique, gypse…), la présence d'électrolytes dans la solution d'hydratation, la température.

Mots-clé : Ciment, rhéologie, microcalorimétrie, hydratation, coagulation, rigidification

1. Evolution de la cohésion d'une pâte de ciment

Le passage de la pâte de ciment d'un matériau mou à un solide dur se produit en plusieurs étapes successives associées à l'évolution chimique[1, 2]. Tout d'abord, les grains anhydres se dissolvent puis coagulent rapidement pour former une structure connectée, puis, les hydrosilicates de calcium (noté C-S-H) qui sont les principaux produits d'hydratation du ciment précipitent sur la surface des grains en particulier aux points de contact préalablement formés et vont ainsi former la phase percolante de la matrice cimentaire. La structure coagulée est renforcée : en suspension diluée il devient difficile de casser les agrégats et la pâte « prend ». La rigidification de la structure n'est pas due à des modules de forces plus grands mais bien à la multiplication du nombre de contacts entre particules. Les C-S-H étant des nanocristallites ils augmentent de façon considérable le nombre de liens du réseau interconnecté. La prise n'est donc pas une transition. Le début de prise et la fin de prise ne font référence qu'à une résistance donnée selon une norme établie. La résistance de la pâte évolue continûment avant et après ces points de repères.

La coagulation peut être mise en évidence par rhéomètrie dynamique[3]. En effet, si l'on applique à la pâte une déformation sinusoïdale suffisamment faible pour ne pas la détruire, et que l'on mesure la contrainte induite dans le matériau par la déformation, il est possible de mesurer le module élastique (G') exprimant le caractère solide du matériau et le module visqueux (G'') exprimant le caractère liquide du matériau en fonction du temps. Après la fin du gâchage le matériau passe d'un caractère liquide G'' > G' à un caractère solide G' > G''. Cette transition rapide est due à la coagulation des grains. L'augmentation des modules d'un ou deux ordres de grandeur, visible en échelle logarithmique, est significative de l'évolution importante brutale de la structure de la pâte dans les premières minutes[4].

Cette structure connexe est cependant très peu résistante puisque une faible sollicitation mécanique telle que le malaxage la détruit mais elle se reconstruit spontanément dès que la sollicitation s'arrête, l'évolution est donc réversible. La structure rigidifiée quant à elle, ne peut plus être détruite par la même sollicitation mécanique, l'évolution est alors irréversible. La Figure 1 représente l'évolution temporelle du module élastique superposée au flux de chaleur cumulé déterminé par

microcalorimétrie, représentatif de l'avancement de l'hydratation d'une pâte de ciment. Le module G' augmente d'autant plus que l'hydratation s'accélère, il croît avec la quantité d'hydrates qui se forment entre les grains anhydres.

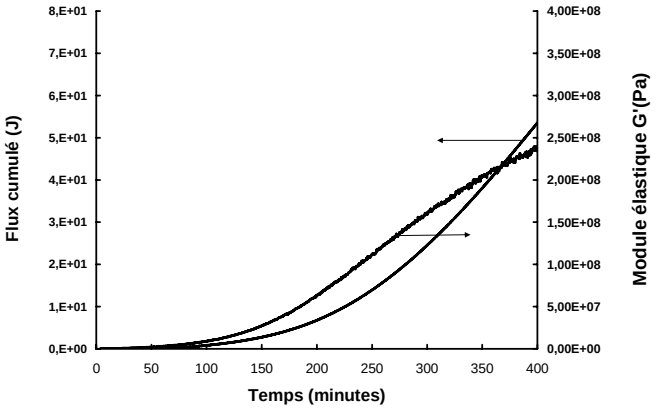


Figure 1 :Evolution temporelle du module G' superposée au flux cumulé de chaleur obtenu par microcalorimétrie, représentatif de l'avancement de l'hydratation d'une pâte de ciment.

Si on représente l'évolution du module élastique G' en fonction de l'avancement de l'hydratation, c'est à dire du taux d'hydrates formés, comme c'est le cas sur la Figure 2, on peut distinguer deux régimes successifs : pour les faibles taux d'hydrates, pour une même quantité d'hydrate, le module élastique G' augmente plus que pour les taux d'hydrates plus élevés. Le premier régime correspond au renforcement de la structure coagulée par les C-S-H qui précipitent aux points de contact; chaque hydrate formé participe à augmenter le module élastique, c'est la rigidification proprement dite de la structure coagulée. Les hydrates forment ainsi une couche dense autour des grains anhydres Le deuxième régime correspond au colmatage de la porosité; l'hydratation est limitée par la diffusion des réactifs à travers cette couche. Les hydrates qui précipitent ne créent pas forcément de nouveaux contacts entre grains d'anhydres, c'est à dire des nouveaux chemins de percolation, mais participent à boucher la porosité intergranulaire.

La pente à l'origine de la courbe G' = f(avancement) a été nommée "rendement mécanique des C-S-H". La notion de rendement mécanique a été utilisée pour évaluer la cohésion par les C-S-H de la structure coagulée dans différents milieux. L'ordonnée à l'origine quant à elle est caractéristique de la structure coagulée.

D'après les résultats de précédent travaux sur l'étude cinétique de l'hydratation au jeune âge, la couche de C-S-H qui se forme pendant la période accélérée de l'hydratation peut posséder des propriétés différentes suivant les conditions : présence d'électrolytes, température différente, présence d'autres phases…...

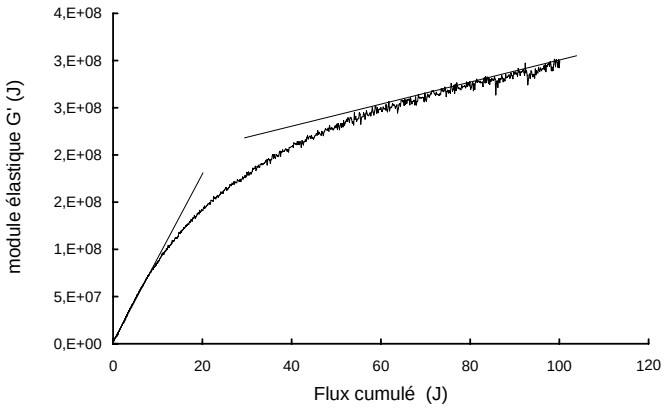


Figure 2: Evolution du module élastique G' en fonction de l'avancement de l'hydratation.

Nous allons chercher à en mesurer les conséquences sur les caractéristiques mécaniques de la pâte au jeune âge. Les études présentées ici sont réalisées non pas avec du ciment mais du silicate tricalcique (Ca_3SiO_5), sa phase principale, dont l'hydratation conduit aux hydrosilicate de calcium hydratés (C-S-H).

2. Matériel

Deux rhéomètres à déformation imposée ont été utilisés : le RDA II et l'ARES, tous deux commercialisés par la société Rhéometrics. Avec ces appareils, l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale de la forme suivante:

$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ (avec ω la fréquence) (1)

La valeur de cette déformation est choisie dans le domaine de viscoélasticité linéaire (domaine où le matériau n'est pas déstructuré). La réponse, obtenue par mesure du couple (contrainte résultante), est également sinusoïdale et déphasée par rapport à la déformation. La contrainte mesurée est de forme :

$\tau = \tau_0 e^{i\omega t+\delta}$ (avec δ le déphasage) (2)

Dans le domaine linéaire, en régime oscillatoire, la relation entre contrainte et déformation est la suivante :

$\tau = G^*(\omega)\gamma$. (3)

G^* le module complexe se définit par :

$G^* = G' + iG''$ (4)

Dans cette expression G' est le module élastique et G'' le module visqueux. Les paramètres rhéologiques tels que la contrainte, la déformation, G' et G'' sont calculés à partir du couple mesuré et des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure utilisée. Dans les études présentées ici, un outil de type plan/plan a été utilisé, avec un diamètre de 5 mm et un entrefer de 2 mm. De manière à éviter les glissements aux interfaces plan de mesure/pâte, des rugosités des plans de mesure ont été réalisées en forme d'étoile à l'aide de colle et de grains de sable (épaisseur 100 à 200µm). Un dispositif permet de maintenir une atmosphère saturée en eau à l'intérieur de la cuve contenant l'échantillon.

Les microcalorimètres isothermes utilisés sont de type Tian-Calvet, fabriqués par les sociétés Setaram et Dam. Ils appartiennent à la famille des calorimètres à conduction. Ils sont placés dans une salle thermostatée à 25°C. Ils présentent deux avantages certains : une très grande sensibilité (entre 1 et 10µW) et un mode de fonctionnement qui défend toute modification de cinétique par une variation de température. La microcalorimétrie isotherme permet de suivre, in situ et de façon continue, l'évolution de l'hydratation d'une pâte de ciment ou de silicate tricalcique[5].

3. Influence de la température

Les résultats obtenus au cours d'hydratation de pâte de Ca_3SiO_5 à différentes températures (Figure 3) montrent que, plus la température d'hydratation est basse, plus le rendement mécanique des CSH est élevé. Ceci est vrai jusqu'à 25°C, au-delà de cette température la proportionnalité entre l'augmentation de module et l'avancement de l'hydratation reste quasi constante et peut même augmenter.

Plusieurs faits peuvent expliquer cet effet. Tout d'abord, au cours de l'hydratation, les C-S-H qui germent et qui se développent près des points de contact entre les grains anhydres vont augmenter le nombre de contacts entre les grains. Il a été montré que si l'hydratation est effectuée à 5°C,le nombre d'îlots de croissance était environ 3 fois plus grand que dans le cas de l'hydratation à 45°C[6]. Dans ces conditions, pour un même degré d'hydratation, la probabilité de créer de nouveaux chemins de percolation à l'origine de l'augmentation du module élastique est plus grande.

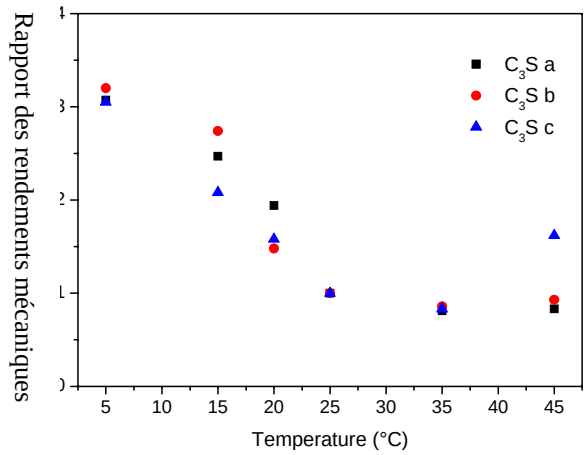


Figure 3: Rendement mécanique obtenu à la température T divisé par celui obtenu à 25°C en fonction de la température d'hydratation pour différentes pâtes de Ca_3SiO_5. Ainsi les trois types de Ca_3SiO_5 peuvent être comparés.

Une fois que les grains sont totalement recouverts par la couche de C-S-H formée pendant la période accélérée de l'hydratation, c'est cette couche qui est la phase percolante de la pâte. La surface de contact entre les grains sera d'autant plus grande, donc le module d'autant plus élevé, que la couche sera épaisse. Des simulations numériques de la cinétique d'hydratation au jeune âge ont permis de mettre en évidence que la couche de C-S-H devait être plus épaisse à 5°C qu'à 25 ou 45°C [6, 7] ce qui va dans le sens de l'augmentation observée.

4. Influence de l'aluminate tricalcique, seconde composante du ciment.

Il a été observé que, pendant les premières minutes, les modules élastiques des pâtes de mélanges « Ca_3SiO_5-$Ca_3A\ l_2O_6$» augmentent très rapidement et sont toujours supérieurs à ceux mesurés lorsque le silicate tricalcique seul est gâché dans l'eau. Les modules élastiques sont d'autant plus élevés que la teneur en $Ca_3A\ l_2O_6$ dans le mélange est importante. Il est connu que cette augmentation initiale et rapide des modules est relative à l'hydratation de la phase aluminate qui provoque un raidissement précoce de la pâte, communément appelé la "prise rapide".

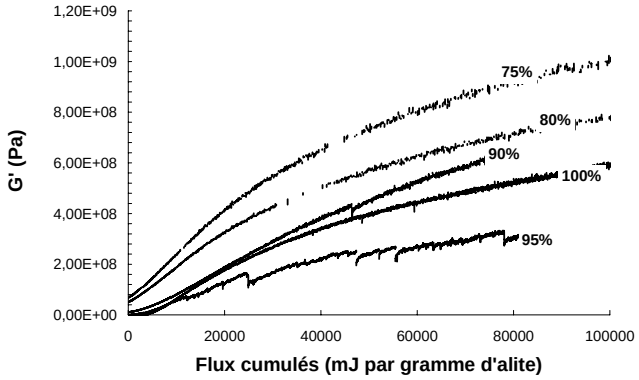


Figure 4 : Evolution des modules G' en fonction du flux cumulé (par gramme de Ca_3SiO_5) pour chaque pâte de mélange, L/S=0.5.

L'ordonnée à l'origine de la Figure 4 pour chaque mélange représente la valeur du module obtenue à la fin de la période de l'hydratation de l'aluminate tricalcique (environ 120 minutes). Cette grandeur est d'autant plus grande que la quantité de $Ca_3A\ l_2O_6$ dans le mélange est importante. On peut cependant remarquer que l'accroissement du module due à l'hydratation du $Ca_3A\ l_2O_6$ dans le mélange est relativement faible par rapport à l'augmentation du module due à l'hydratation de Ca_3SiO_5. A titre de comparaison sur la Figure 5 l'augmentation du module en fonction du pourcentage d'hydratation de la pâte dans le cas de Ca_3SiO_5 pur et dans le cas des mélanges Ca_3SiO_5-$Ca_3A\ l_2O_6$ sont reportées. Dans ce dernier, la valeur du

module est prise à 120 minutes, temps pour lequel le $Ca_3A\ l_2O_6$ est pratiquement entièrement hydraté. Il est indiscutable que dans ce cas, l'hydratation rapide initiale du $Ca_3A\ l_2O_6$ raidit la pâte mais n'apporte que peu de cohésion.

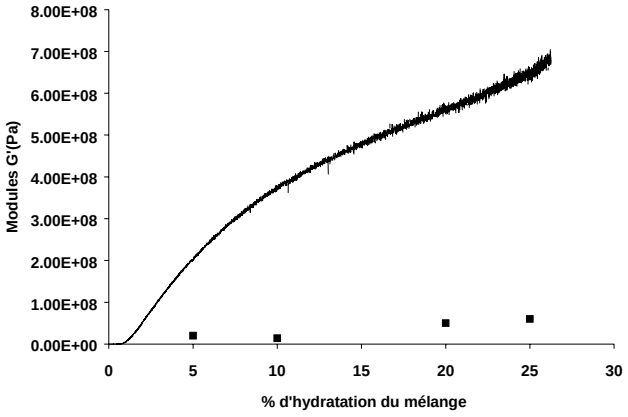


Figure 5 : Evolution des modules en fonction du pourcentage d'hydratation de la pâte dans le cas de Ca_3SiO_5 pur (évolution continue) et dans le cas des mélanges Ca_3SiO_5- $Ca_3A\ l_2O_6$ (à 120 minutes).

Lorsque le pourcentage de $Ca_3A\ l_2O_6$ dans le mélange augmente, le rendement mécanique des C-S-H évolue de manière non monotone (Figure 6). Il est plus faible que dans le cas de l'alite pure pour des ajouts de 5 et 10% et plus élevé pour des ajouts de 20 et 25% de $Ca_3A\ l_2O_5$. L'origine de la variation non monotone du rendement mécanique est à rechercher dans l'évolution physico-chimique des mélanges ; en effet le rapport Eau/Ciment est constant et la masse volumique des mélanges est pratiquement constante.

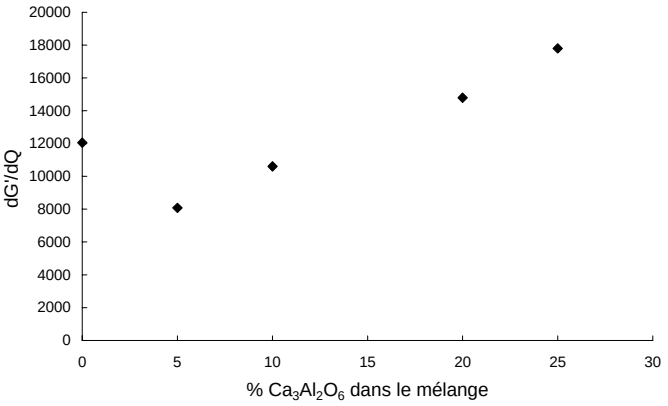


Figure 6: Evolution du rendement mécanique des C-S-H (défini par dG'/dQ) en fonction du pourcentage de $Ca_3A\ l_2O_6$ dans les mélanges Ca_3SiO_5 - $Ca_3A\ l_2O_6$.

L'hydratation du $Ca_3A\ l_2O_6$ fournit des ions aluminates en solution qui ont un effet négatif sur le rendement mécanique des C-S-H [8]. En revanche, l'effet positif peut être attribué à la présence des produits d'hydratation de l'aluminate tricalcique qui constituent une quantité importante de petites particules et augmente le nombre de chemins de percolation. Comme les produits d'hydratation de l'aluminate tricalcique servent de support pour la croissance des C-S-H, les surfaces en vis-à-vis se multiplient très rapidement et les modules augmentent d'autant plus que la teneur en $Ca_3A\ l_2O_6$ dans le mélange est importante.

[1] Jiang, S.P., Mutin, J.C. and Nonat, A. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, I. The fundamental processes involved during the cement setting. Cement and Concrete Research, 25(4), 779-789 (1995).

[2] Jiang, S.P., Mutin, J.C. and Nonat, A. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process. Cement and Concrete Research, 26(3), 491-500, (1996).

[3] Nachbaur, L., et al., Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. Cement and Concrete Research, 31(2), 183-192 (2001).

[4] Nachbaur, L., *Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silcate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon (1997).

[5] Damidot, D., Nonat, A. and Barret, P. Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration in diluted Suspensions by Microcalorimetric Measurements. J.A.C.S., 73(11), 3319-3322 (1990).

[6] Zajac, M., *Etudes des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécaniques finale des pâtes et micromortiers de cimenr Portland*, Thèsede doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France (2007).

[7] Zajac, M., et al., Effect of temperature on the development of CSH during early hydration of C3S. 12 th International congress on the chemistry of cement, Montréal, Canada (2007).

[8] Minard, H., *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C_3S - C_3A - sulfates - alcalins*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France (2003).

Influence de la nature des superplastifiants sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires : application à la formulation des bétons autoplaçants.

A. Benmounah[(1)], M. Samar[(1)], R. Kheribet[(1)], M. Debiane[(1)], M. Saidi[(2)]

[(1)] *Laboratoire des matériaux minéraux et composites (LMMC), Université de Boumerdès, Algérie.*
[(2)] *Département génie des matériaux, Faculté des sciences de l'ingénieur (FSI), Université de Boumerdès, Algérie.*
E-mail : benmounah2000@yahoo.fr

Résumé : Trois superplastifiants polynaphtalène sulfonate ou PNS, polymélamine sulfonate ou PMS et polycarboxylate ou PCP, ont été ajoutés à une pâte cimentaire à base de ciment CEMI 42.5 et de pouzzolane (70% de ciment + 30% de pouzzolane), avec un rapport E/C+P = 0.35. Les résultats des essais effectués à l'aide d'un rhéomètre AR 2000, nous ont permis : d'étudier l'influence des ces trois superplastifiants sur le comportement rhéologique de cette pâte ; de comparer l'efficacité des ces adjuvants sur la défloculation des grains de ciment de cette pâte. Les résultats obtenus ont montré que l'influence de ces superplastifiants était liée à leur nature.
L'augmentation des pourcentages des superplastifiants fait diminuer la contrainte de cisaillement et la viscosité plastique jusqu'à une valeur minimale, entraînant ainsi un écoulement presque newtonien. Avec une teneur minimale de 1.25%, le polycarboxylate donne les meilleurs résultats pour la formulation d'un BAP tandis que le PMS améliore les propriétés mécaniques par l'obtention des résistances à la compression de 47MPa à 28jours. Par contre, le PNS s'est révélé efficace à des températures inférieures 85 °C. La détermination des points de saturation de ces superplastifiants, nous a permis de formuler un BAP ayant des propriétés rhéologiques et physico mécaniques satisfaisantes, avec un rapport E/C+P = 0.31.
Mots clés : ciment, rhéologie, superplastifiants, contrainte de cisaillement, viscosité plastique, béton autoplaçants.

1. Introduction

Les superplastifiants , produits organiques ayant des groupements fonctionnels différents, sont ajoutés au béton dans des proportions liées à leur point de saturation . Ils facilitent la fluidité du béton en dispersant les grains de ciment. Le béton peut être alors transporté sur des parcours plus ou moins longs et sa mise en place sera facilitée (1) .

A cet effet, dans ce travail , nous nous sommes intéressés à l'action de trois superplastifiants (poly naphtalène sulfonate ou PNS, polymélamine sulfonate ou PMS et polycarboxylate ou PCP) sur les propriétés rhéologiques et physico-mécaniques d'une pâte cimentaire(70% ciment+30% de pouzzolane) avec un rapport eau/liant E/L = 0.35.

2. Matériels et Méthode :

2.a). Matériaux :

Le ciment utilisé est CEMII 42.5 avec addition de pouzzolane dont les proportions suivantes 70% de ciment + 30% de pouzzolane: la composition chimique et minéralogique ainsi que leurs caractéristiques physiques sont données respectivement par le **tableau 1** et **2**.
Lessuperplastifiants utilisés sont des polycarboxylates polyoxyéthylène (**PCP)**, Poly Naphtalène Sulfonate (**PNS**) et Les polycondensats de formaldéhyde et de mélamine sulfonée (**PMS**).

Les polycarboxylates polyoxéthylène (PCP) :

Il s'agit en fait d'une chaîne d'acide polymétacrylique sur laquelle sont greffées des chaînes polyoxyéthylènes
L'idée généralement retenue pour expliquer l'action de ce type de molécule est une adsorption à la surface des minéraux par l'intermédiaire des fonctions carboxylates de la chaîne porteuse, les chaînes POE ayant pour rôle d'apporter l'effet fluidifiant par encombrement stérique (2) .

Poly Naphtalène Sulfonate (PNS) *:* Le PNS est un polymère constitué de la répétition d'un même motif de formule :
[-CH2-C10H5(SO3-Na+)-]. Celui-ci est composé d'un groupement naphtalène sur lequel est greffée en position β une fonction sulfonate .
Les polycondensats de formaldéhyde et de naphtalène sulfoné (PNS), sont d'une efficacité dispersante très liée à la nature du ciment. Ils sont un peu plus retardateurs que les PMS et sont légèrement entraîneur d'air.

Les polycondensats de formaldéhyde et de mélamine sulfonée (PMS).

Les polycondensats de formaldéhyde et de mélamine sulfonée (PMS), appartiennent à la catégorie des superplastifiants/réducteurs d'eau. Ils sont efficaces pour des températures inférieures à 85°C à cause d'une stabilité chimique limitée. Ils ne sont pas entraîneurs d'air. Ils ne posent pas de problème de teinte et sont préférés aux PNS pour des résistances aux jeûnes âges

2.b). Méthodes d'essais :

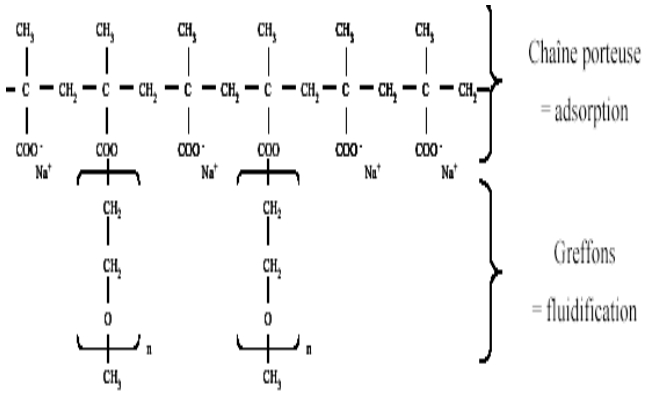
Les essais de rhéologie ont été réalisés a 20°C à l'aide d'un rhéomètre AR2000 équipé d une vane Rotor en Vitesse imposée selon le protocole suivant :pré cisaillement à 50 s^{-1} pendant 60 s suivi d'une période de repos de 30 s ,ensuite une rampe linéaire croissante de vitesse de 0-435 s^{-1} est appliquée à partir du rhéomètre.Les courbes d'écoulement ont été modélisées par le logiciel Rhéology Advantage data Analysis (Version –V4.021)

Tableau 1 : composition chimiques et minéralogique du ciment et la pouzzolane

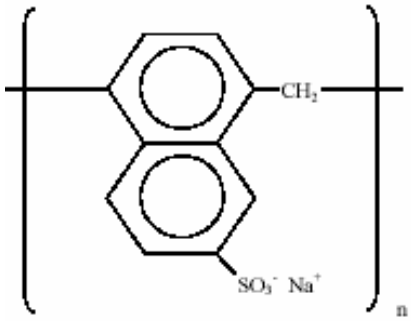
	El.	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	Na_2O + K_2O	MgO	CaO_1	PAF	C_2S	C_3S	C_3A	C_4AF
Ciment	%	66.5	23.3	4.9	1.98	0.34	058	1.66	0.71	0.41	22.9	58.12	9.6	6.02
Pouzzolane	%	11,05	44,72	16,42	8,94	0,07	4,42	4,37	-	-	-	-	-	-

Tableau 2 : Caractéristiques physiques

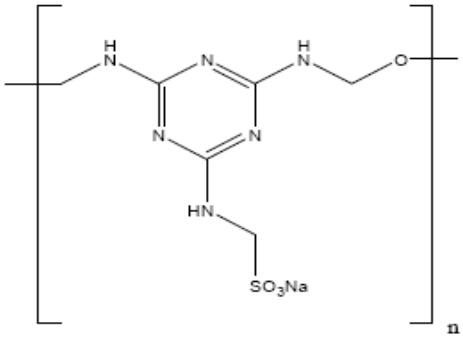
	Caractéristique	résultats	unité
Ciment	Consistance normale	25,4	%
	fin de prise (Fp)	295	min
	Masse spécifique	3,14	g/cm^3
	Surface spécifique (SSB)	3500	cm^2/g
	Exp. à chaud	1,75	mm
Pouzzolane	L'activité minérale	**109.65**	**mg/g.**
	SSB	**7300**	**cm^2/g**



(a) Structure chimique des polycarboxylates polyoxyethylène**.**

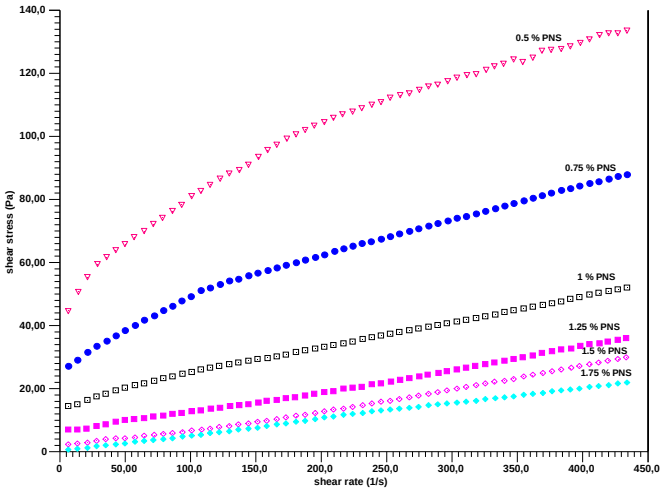


(b) Structure du Poly Naphtalène Sulfonate**.**

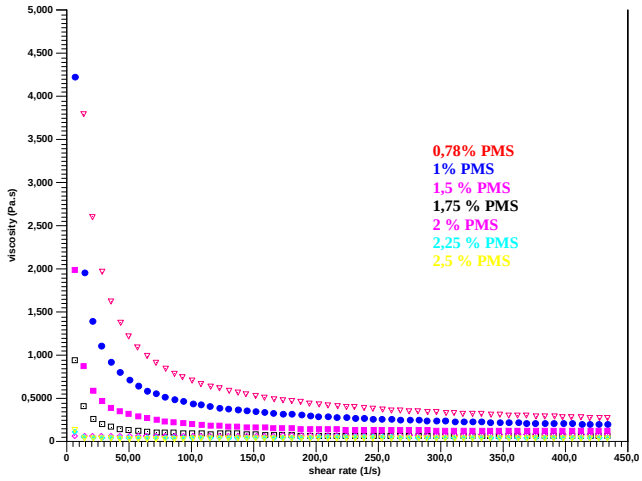


(c) Structure Polycondensats de formaldéhyde et de mélamine sulfonée.

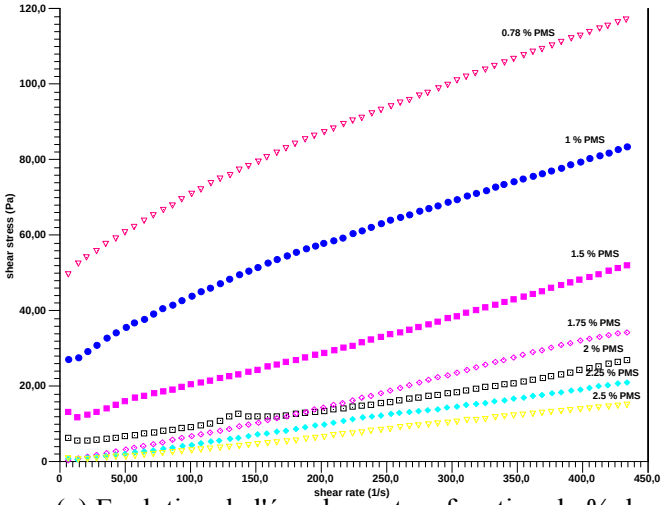
Figure 1. Formule semi-developpée des superplastifiants



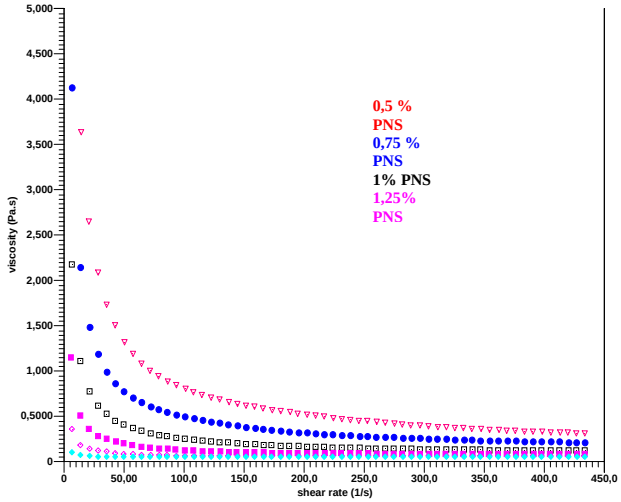
(a) Evolution de l'écoulement en fonction du % PNS



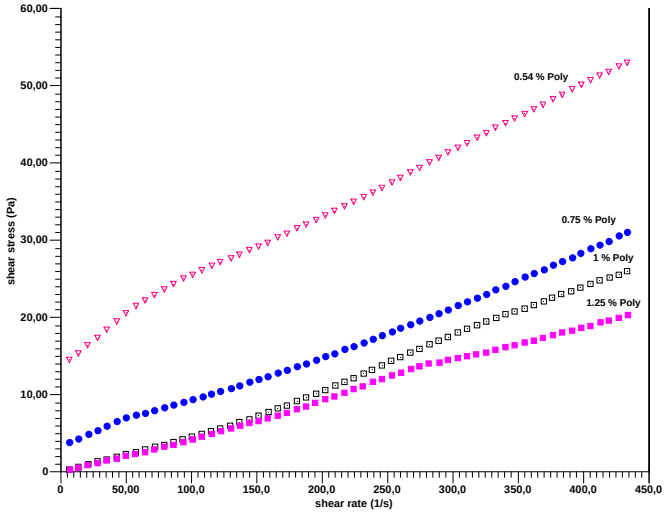
(b) Variation de la viscosité en fonction du % de PNS



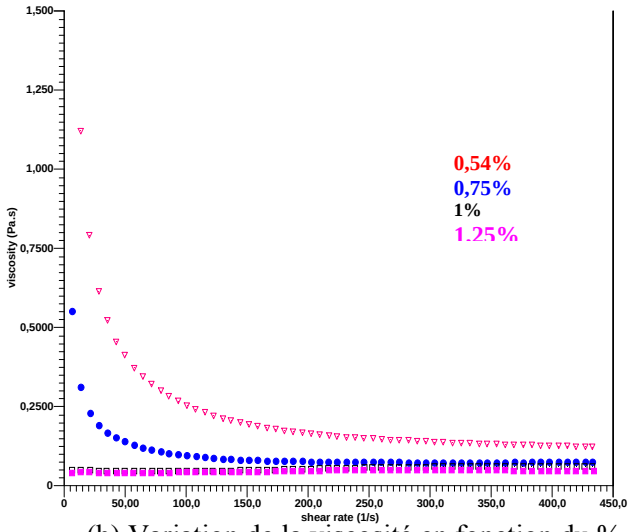
(a) Evolution de l'écoulement en fonction du % du PMS



(b) Variation de la viscosité en fonction du % PMS



(a) Evolution de l'écoulement en fonction du % du PCP



(b) Variation de la viscosité en fonction du % PCP

3. Résultats et discussions :

3.1. Comportement rhéologique de la pâte cimentaire en fonction des trois superplastifiants.

Cas du PNS :

Avec différents pourcentages de superplastifiant, les résultats sont représentés sous forme des rhéogrammes.
On remarque que plus le pourcentage en adjuvant (PNS) augmente plus l'écoulement se rapproche de l'écoulement newtonien grâce à l'effet dispersant du PNS. On remarque également qu'à un certain dosage (1,75%PNS), la pâte s'écoule sans le moindre effort (absence de la yield value). Voir figure **2 (a)**

La figure **2 (b)**, montre que plus le pourcentage en superplastifiant augmente plus la viscosité de la pâte diminue jusqu'à ce qu'elle soit constante; cela peut être expliqué par l'effet dispersant du PNS qui s'adsorbe à l'interface des grains du ciment créant ainsi des forces répulsives entre les particules, réduisant ou éliminant carrément l'adhésion entre les particules voisines.

Cas du PMS :

Même remarque que pour le comportement précédant mais avec une efficacité différente pour le PMS.
On peut constater que l'écoulement newtonien est presque atteint cette fois-ci avec une concentration de 2,5% du PMS. Voir la figure **3 (a)** et **(b)**.
Dans la figure **3 (b)**, on remarque que la viscosité diminue avec l'augmentation du pourcentage en PMS,
La viscosité de la pâte se stabilise à une concentration du PMS relativement grande (2,5%) d'où la dispersion presque totale des particules du ciment.
Par conséquent le PNS est plus efficace que le PMS en de point de vue de dispersion.

Cas du PCP :

Sur la figure **4 (a)** et **(b)**, on remarque que le polycarboxylate joue le même rôle que le PNS et le PMS (plus le % augmente plus l'écoulement se rapproche de l'écoulement newtonien) mais avec une efficacité rhéologique meilleure que celles des deux autres précédents. D'ailleurs avec une concentration de 1,25%, l'écoulement de la pâte est presque newtonien
Il est à noter que pour les polycarboxylates, les effets stériques sont prédominants, en particulier pour les polymères possédant des longues chaînes latérales hydrophiles. A cause de leur faible densité de charge, l'effet électrostatique de cette classe de superplastifiants est réduit par rapport à celui des polymères sulfonés.(3)

3.2. Application des résultats à la formulation d'un BAP

En fonction des points de saturation obtenus, les BAP ont été formulés avec un E/C+P = 0.31.

Tableau : caractéristiques physiques des BAP à l'état frais .

Comp.	SP %	E / C+F	Stabilité au tamis (%)	Etalement (cm)	Rc (28j) (MPa)
BAP à base de PNS	1,75	0,31	1	72	39
BAP à base de PMS	2,5	0,31	1	72	47
BAP à base de polycarboxylate	1,25	0,31	1,5	73	41

Les propriétés rhéologiques à savoir l'étalement au cône d'Abrams et la stabilité au tamis des trois bétons sont identiques et sont conformes aux exigences des BAP.
Par ailleurs on constate une augmentation des résistances mécanique atteignant la valeur de 47MPa pour la composition à base de PMS. Ce gain de résistance mécanique est lié à la nature du superplastifiant .
Les superplastifiants s'adsorbent sur la surface des particules de ciment en modifiant les proprietés physiques et chimiques de ces derniers, d'où la dispersion et la défloculation des grains de ciment ce qui assurent la fluidité du béton . Les deux principaux mécanismes de dispersion sont la répulsion électrostatique et l'encombrement stérique.(4)

Conclusion

Les trois superplastifiants utilisés (PNS , PMS,PCP), en l'occurrence ,agissent de façon positive et spécifique sur les propriétés rhéologiques des pâtes cimentaires.

En effet ,les rh éogrammes enregistrés et exprimant l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement, montrent que le comportement de cette pâte cimentaire est proche du modèle rhéologiques de Herschel-Bulkley .

Par ailleurs ,avec un rapport E/(C+P)=0,31 l'incorporation du PMS à une concentration de 0,78%, nous a permis d'atteindre des résistances mécaniques de l'ordre de 47MPa .

Enfin, l'ajout de 0,57% de PCP avec un rapport E/(C+P)=0,31, donne un meilleur comportement rhéologique de notre pâte.

Références bibliographiques

(1) T.Nawa ,T.Izuri ,Y.Edamatsu : State-of-the-art report on materials and design of self compacting concrete ,Int , Workshop self compacting conct . 1998 160-190

(2) T.Nawa, H.Ichiboji and M.Kinoshita. Influence of temperature on fluidity of cement paste containing superplasticizers with polyethylene oxide graft chains. International conference CANMET-2000 Nice France

(3) Yamada K,Takahashi T,Hanehara S,Matsuhisa M , Effect of the chemical structure on the properties of polycarboxylates –type water reducer.Cem Conc Res 2000;30(2): 197-207

(4) Uchikawa H,Sawaki D,Hanihara S.Influence of kind and added timing organic admixture type and addition time on the composition, structure and property of fresh cement paste Cem Concr Res 1995;25(2):353-364

Comportement rhéologique d'un coulis de géopolymères

Auteurs : ZIBOUCHE Fatima[1] – KERDJOUDJ Hacène[2]

[1]Laboratoire Matériaux Minéraux et Composites : LMMC. Université de Boumerdès
[2]Laboratoire Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire. USTHB Alger

Résumé

Les géopolymères étudiés ou polymères inorganiques sont obtenus par réaction hydrothermale entre du métakaolin, matériau métastable très réactif et des solutions concentrées de silicate alcaline pour un rapport Si/Al = 1,7 et 2. Le degré de formation du polymère est influencé par des paramètres type température de cure, concentration des alcalins, quantité de solides initiale etc. L'activation alcaline du métakaolin formant le polymère inorganique est un processus exothermique. Il se manifeste en trois étapes. La première très importante est celle de la dissolution et est exothermique. Elle est suivie d'une période d'induction dans laquelle le taux d'échange de chaleur diminue. L'étape finale de laquelle résulte le matériau est celle d'une réaction de réactivation exothermique. Ensuite le taux d'échange de chaleur diminue. Ces phénomènes sont suivis par calorimétrie de conduction pour mesurer les chaleurs isothermes et par l'étude de comportements rhéologiques.

Mots clés*:* Métakaolin. Géolymérisation. Rhéologie. Calorimétrie de conduction

1. Introduction

Les "géopolymères" ou "polymères inorganiques"sont des matériaux aluminosilicates qui possèdent d'excellentes propriétés physiques et chimiques. [1]. Ils résultent d'une réaction chimique exothermique entre un aluminosilicate tel le métakaolin et une solution de silicate dans un environnement fortement alcalin. [2]. Selon Xu et Van Deventer [3], les étapes de base de la géopolymérisation impliquent la dissolution des oxydes d'aluminosilicates solides dans la solution MOH (M : métal d'alcalin), la diffusion ou transport de Al et de Si complexes dissous de la surface des particule à l'espace inter-particule, la formation d'une phase de gel résultant de la polymérisation entre solution de silicate supplémentaire et de Al et Si complexes et finalement le raffermissement de la phase de gel.

Les alcalis sont des réactifs et pas des modificateurs de réaction. Il apparaît que le rapport molaire SiO2/M2O de la solution d'activation est un facteur critique dans la synthèse des géopolymères. Le rapport SiO2/M2O dans une solution de silicate alcaline affecte le degré de polymérisation de l'espèce dissoute. [4]. [5]. Lors de la géopolymérisation, les solutions alcalines induisent une certaine quantité d'atomes de Si et d'Al pour se dissoudre ou hydrolyser une matière de base telle que l'aluminosilicate, forme des ''geomonomers'' dans les solutions puis se polycondensent pour former des réseaux rigides sous l'action de la chaleur.

Dans le système Na2O-SiO2-Al2O3, l'addition de métakaolin une solution de silicate de sodium est accompagnée de la transformation de l'oxygène non pontant du silicate de sodium en un lien sur l'oxygène, c.-à-d., les atomes d'oxygène liés à des atomes de silicium ou d'Al de l'argile. Les cations de Na équilibrent les charges négatives créées par formation des liaisons d'Al-O-Si ou de l'oxygène non pontant restant. Dans un tel système une grande variété structurale et complexe du réseau existe. [2].

Les géopolymères synthétisés dans ce travail, sont à base de métakaolin L'objectif est l'étude de l'activation alcaline, sur la texture des géopolymères correspondants comparé à celle obtenue à partir d'une métakaolinite pure. Le comportement hydraulique post synthèse de ces géopolymères est examiné.

2. Procédures expérimentales

2.1. Matières

Deux kaolins sont utilisés comme matière première, précurseurs solides. L'un est un kaolin Algérien issu du gisement de Tamazert (Est Algérien) commercialisé par la société Algérienne des kaolins, symbolisé par KF3. L'autre est un kaolin commercial KF4,

fourni par SIGMA-ALDRICH. Les résultats de l'analyse chimique couplée à la diffraction des rayons X, montrent la composition minéralogique inscrite dans le tableau 1. Les deux métakaolins respectivement MKF3 et MKF4 subissent un traitement thermique à 850°C pendant deux heures des deux kaolin.

Les solutions d'hydroxyde de sodium sont préparées par dissolution de NaOH (Reagent grade à 98% fourni par SIGMA-ALDRICH), dans l'eau, avec tous les conteneurs tenus scellés partout où c'est possible pour réduire au minimum la contamination par carbonatation atmosphérique. C'est la seule source de Na2O. Les solutions de silicate de sodium (SiO2/Na2O = 2), utilisées comme précurseur liquide, se préparent par dissolution de la silice amorphe 60 (0,040-0,063 mm) fournie par MERCK, dans les solutions alcalines appropriées sous agitation jusqu'à clair. Le stockage de la solution pour un minimum de 24 h avant utilisation permet un équilibre.

Tableau 1 : Minéraux et rapport molaire silice/alumine de chacun des kaolins.

KF3	KF4
Kaolinite : 70, illite : 20, quartz 10	Kaolinite : 96, quartz 4
MKF3 : 2,48/1=SiO2/Al2O3	MKF4 : 2,1/1= SiO2/Al2O3

2.2. Synthèse géopolymères et caractérisations

Les calculs des rapports Si/Al dans la synthèse des géopolymères sont liés au nombre de moles de silice contenues dans les métakaolins. La proportion Al2O3/Na2O est autour de 1:1 et le rapport molaire H2O/Na2O = 11. Les rapports SiO_2/Na_2O varient en fonction de ceux de Si/Al = 1,7 et 2. La préparation des géopolymères est réalisée en mélangeant mécaniquement à l'hélice rapide, les quantités stœchiométriques du métakaolin et la solution de silicate alcaline. La présence d'agglomérats dans le coulis est à proscrire en vertu de l'objectif d'imprégnation. La nature colloïdale dans le mélange réactionnel peut entraîner une décantation dans le temps. La suspension doit rester stable. Les milieux alcalins favorisent la défloculation des argiles, notamment les ions Na^+. Les échantillons subissent un traitement à 50°C et un temps de cure de 24 heures.

L'appareil de diffraction de rayons X est un Philips PW 1700 de géométrie θ – 2 θ, à source de rayonnement Cu kα de longueur d'onde 1,54 Angstrom. Il est muni d'un logiciel d'identification de phases, le X'Pert Pro de Panalytical.

Les spectres 27Al et 29Si MAS NMR, sont obtenus à partir d'un appareil Bruker ASX 00MHz (champ de 11,7 T). Les échantillons broyés très fins sont placés dans des rotors en zircone, de volume 0.115 cm3 et les fréquences de rotation de 10 et 12 kHz sont utilisés pour le 27Al (400 accumulations) et 29Si (accumulations de 1800), respectivement. On applique une impulsion unique aux deux noyaux, ^{29}Si et ^{27}Al, pour écarter l'aimantation de sa position d'équilibre puis on observe la précession. Une impulsion de π/2 est appliquée pour le ^{29}Si qui est un noyau de spin ½, et pour le ^{27}Al de spin supérieur à 1/2, l'impulsion est de π/12 afin de n'exciter que la transition centrale et rester ainsi quantitatifs. La même durée d'impulsion 2 µs et temps de retard entre les impulsions successives 2 s, sont utilisés pour 29Si et 27Al. La référence de déplacements chimiques choisie pour le silicium est le TMS Tétraméthyle silane, et l'hexahydrate $Al^{3+}.6H_2O$ pour l'aluminium.

Un calorimétre LANGAVANT mesure la chaleur de transformation des coulis soumis à des variations de températures dans une atmosphère contrôlée.

Les géopolymères sont pesés dès la sortie des moules. Ils sont placés dans de l'eau pour voir leur comportement, laquelle est changée tous les jours. Ils sont pesés à chaque fois.

3. Résultats et discussions

Des résultats relatifs aux sites observés par 29Si and 27Al NMR sont résumés dans le tableau 2. Ils montrent que le kaolin KF3 a une structure désorganisée par rapport au kaolin KF4 de structure très organisée. Les kaolins KF4 et KF3 sont constitués d'une raie intense vers -91 ppm représentant les sites de silicium

type Q_3, signe d'un réseau organisé. [6]. Le KF3 montre en plus une raie plus large à -91 ppm de type Q_3 désorganisé traduisant une dualité organisé – désorganisé dans le réseau minéralogique de ce kaolin ainsi que une raie vers -107 ppm, du à la présence d'une grande quantité de quartz. Une raie intense vers 0 ppm, signe d'un réseau organisé, représentant les atomes d'aluminium hexacoordonnés pour les deux kaolins et une raie discrète vers 67 ppm seulement pour KF3, représente des atomes d'aluminium tétracoordonnés signe de réseau désorganisé.

Tableau 2 : valeurs de déplacements chimiques et constitutions des kaolins.

kaolin	Al (VI)	Al (IV)	Si Q3 org	Si Q3 désorg	Quartz
	0 ppm	67 ppm	-91 ppm	-91 ppm	-107 ppm
%KF4	100	0	98	2	
%KF3	94	6	70	28	2

Les diagrammes X des métakaolins inscrits sur la figure 1, montrent l'amorphisation des kaolins respectifs. Des phases cristallines de quartz et d'illite subsistent après traitement thermique dans le cas du MKF3, ainsi que des traces de kaolinite. L'illite étant un aluminosilicate peut intervenir et influencer la géopolymérisation.

La figure 2 représente les spectres RMN de ^{27}Si des métakaolins MKF4 et MKF3. La valeur du déplacement chimique, évolue de -91 à -105 ppm. La superposition des spectres des deux métakaolins utilisés, (figure 2), montre un décalage entre leurs courbes, pouvant s'expliquer par l'influence des phases secondaires contenues le métakaolin MKF3, telles que l'illite et le quartz. Le métakaolins MKF3 et MKF4, présentent un très large pic −103 ppm avec une largeur à mi hauteur élevée, attribuée aux sites Q3. Les déplacements chimiques d'une illite pure notés par Carolla [7], sont Al(VI) : 3,2 ppm, Al(V) : 24,8 ppm, Al(IV) : 65,2 ppm, Si(Q3) : 86,8ppm, Si(Q3) : 92,0 ppm.

La RMN ^{27}Al du métakaolin MKF4, a montré une augmentation du signal entre 50 et 60 ppm. Quand au MKF3, les changements structuraux importants sont pour les déplacements chimiques entre 20 et 30 ppm, et entre 50 et 60 ppm. Les bandes de résonance des aluminiums sur la figure3 se chevauchant sont les pics à 67 et 59 ppm, 28 ppm, 2 ppm, attribués respectivement aux espèces Al(IV), et Al(V), Al(VI). L'espèce Al(V) est prépondérante sur les deux autres.

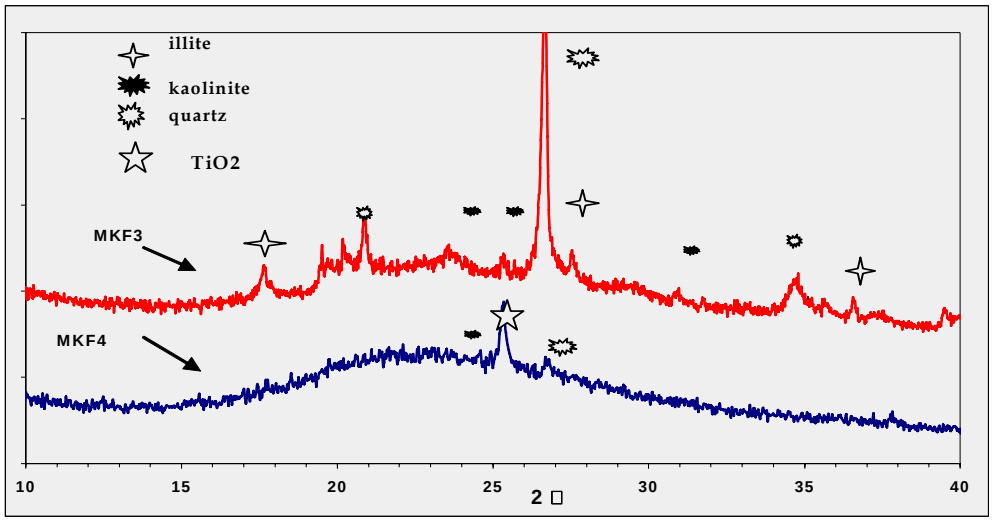


Figure1 : Diagramme X des métakaolins

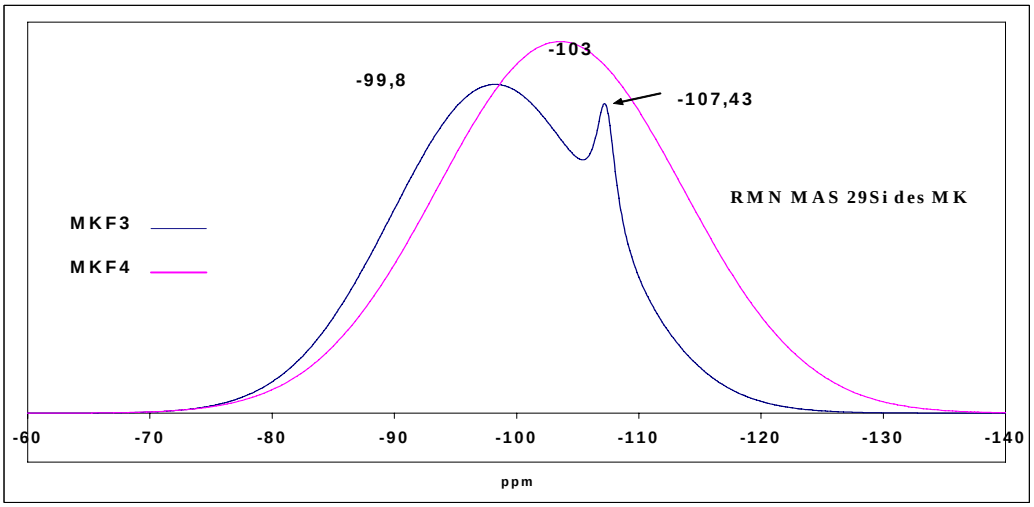


Figure 2 : spectres RMN de ^{27}Si des métakaolins MKF4 et MKF

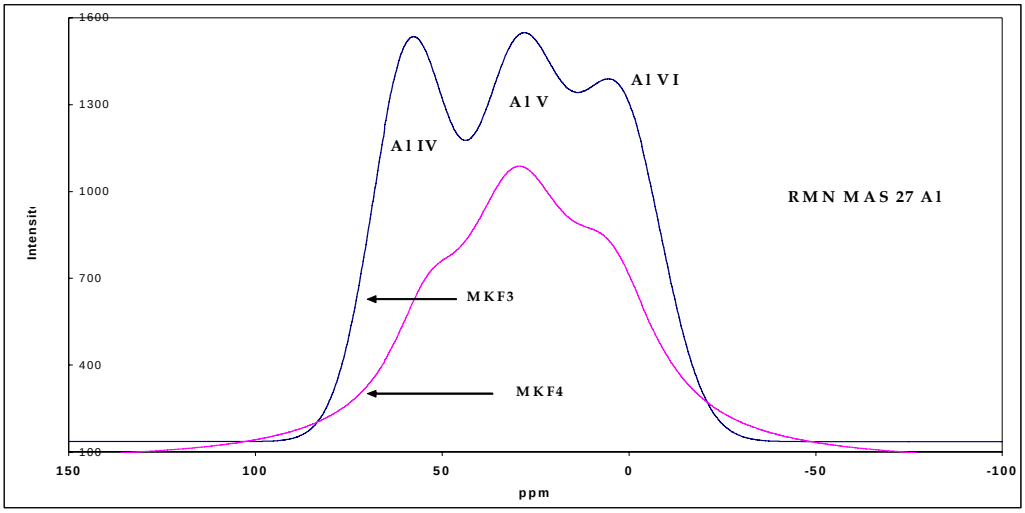


Fig. 3: ^{27}Al NMR spectra of the MKF3 and MKF4 metakaolin samples.

La figure4 permet les observations suivantes : les courbes montrent un premier pic de dissolution qui est assez faible. Ensuite une période d'induction précède un deuxième pic important avec échange intense de chaleur indiquant la formation du polymère inorganique. Le degré d'échange calorifique diminue juste après. Les espèces présentes dans le mélange initial sont les monomères $HSiO^-$ et SiO_3^2 provenant de la solution d'activation et les monomères $HAlO^{2-}$ et AlO_3^{3-} provenant de la dissolution du métakaolin. L'appréciation de l'étape de la dissolution intervenant dans la géopolymérisation n'est pas entièrement claire. [8]. La proportion SiO2/Na2O dans une solution de silicate alcaline affecte le degré de polymérisation de l'espèce dissoute. La polymérisation de ces espèces en un réseau tridimensionnel s'opère lentement et s'accélère par chauffage. L'aluminium s'intègre aux polymères de silice en site tétraédrique et capte un alcalin. Cette polymérisation fixe le rapport Na2O/Al2O3 égal à 1.

Le métakaolin offre une bonne réactivité vis-à-vis des milieux alcalins, du fait des configurations IV, V, et VI de l'aluminium dont le site V est particulièrement instable Ils libèrent rapidement les atomes d'aluminium qui viennent former des monomères $HAlO_2^-$ et AlO_3^{3-}, qui sont en position tétraédrique. Les chaînes tétraédriques des métakaolins peuvent être considérées comme de la silice amorphe, dont la dissolution est accélérée à pH basique.

Des phases cristallines de types zéolitiques sont formées, en concurrence avec une phase amorphe. La diffraction de rayons X de la figure 5, illustre l'apparition de ces phases. Les pics de quartz et des restes d'illite indiquent la présence de ces minéraux ainsi qu'une faible présence de zéolites.

Cependant, sur les spectres de RMN MAS ^{27}Al il est impossible de différencier les Al (IV) d'origine zéolitique des Al (IV) d'origine géopolymérique. La seule certitude c'est la réactivité de l'aluminium dans le métakaolin qui est converti en Al (IV) comme indiqué sur la figure6.

Les résultats de RMN ^{29}Si inscrit sur la figure7 montrent que le centre de gravité des bandes de résonance des spectres de RMN ^{29}Si des géopolymères évolue de -85 à -95 ppm vers les hauts champs. Cela est attribué au remplacement de l'aluminium comme premier voisin par d'autres

noyaux de silicium. Le déplacement apparaissant à -107,34 ppm est celui du au quartz du kaolin KF3 utilisé. Ces résultats concordent à ceux d'études citées. [8]. Normalement avec les aires des différents pics, le rapport Si/Al devrait pouvoir être retrouvé. [9]. Le décalage de pics, plus les largeurs à mi-hauteur pouvant varier, la supposition d'une distribution statistique engendrent une forte incertitude sur les résultats. Les tableaux 4,5 et 6 tiennent compte de ces suppositions.

Le centre de gravité des populations évoluent vers les $Q^4(0Al)$ et les distributions des populations semblent relativement statistiques. Compte tenu des incertitudes mentionnées avant, les rapports recalculés par les aires donnent des résultats proches de ceux résultats attendus. Mais ils sont systématiquement supérieurs. Ceci est peut-être dû au fait que tous les aluminiums n'ont pas réagi.

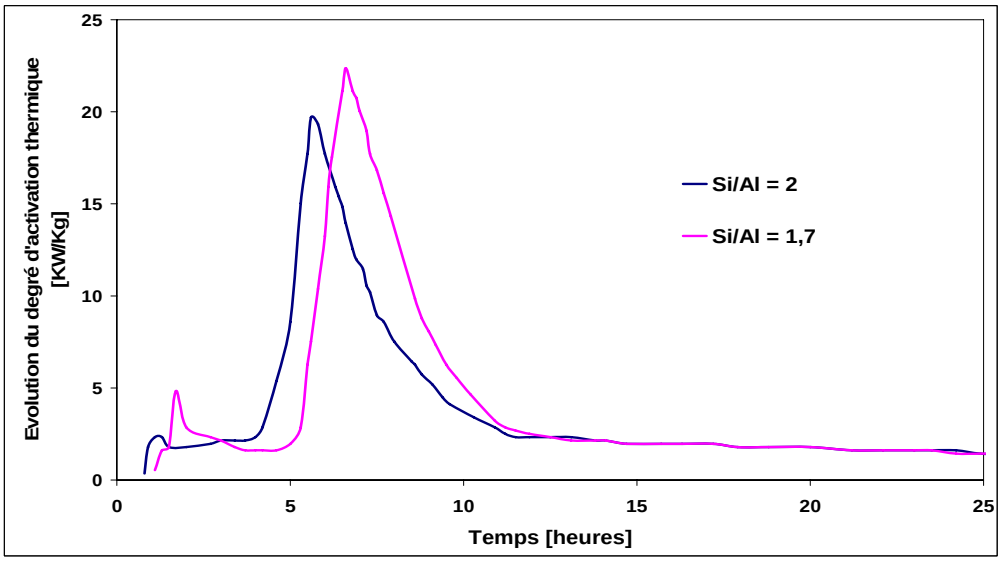


Figure4. Evolution du degré de chaleur en fonction du temps

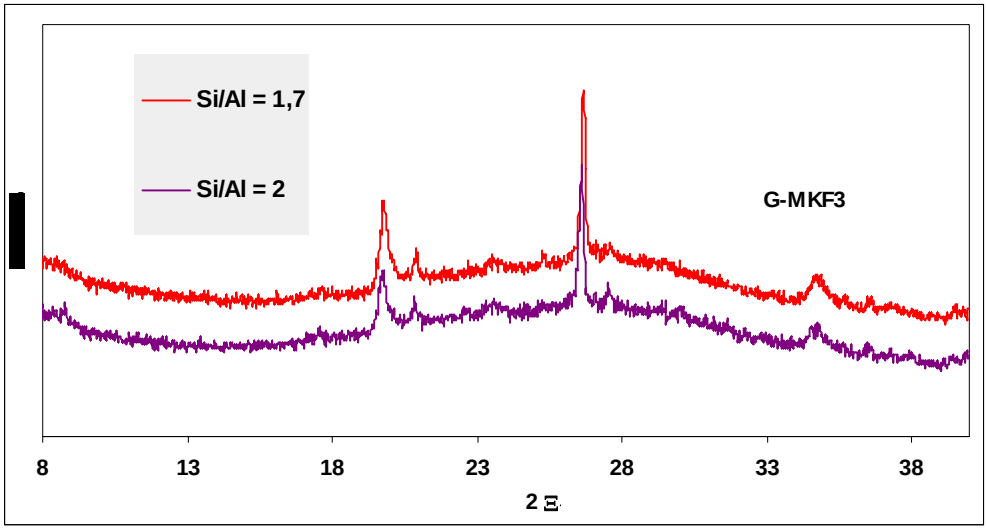


Figure 5: DRX d'échantillons géopolymères G-MKF3 à base de MKF3

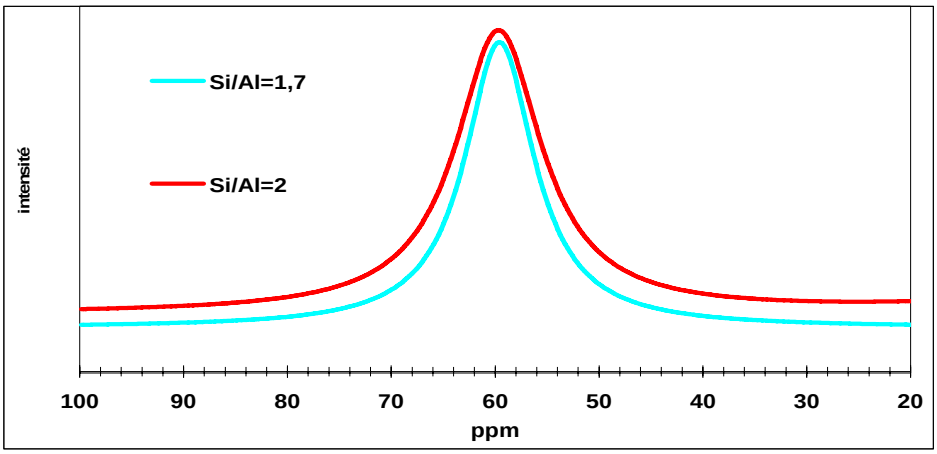


Figure 6 : RMN 27Al de différents rapports Si/Al, d'échantillons G-MKF3

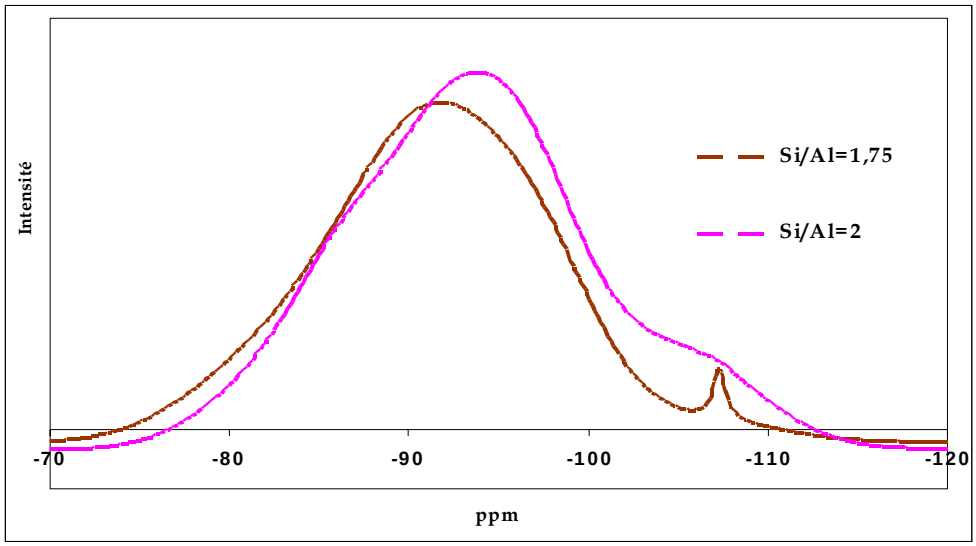


Figure 7 : RMN MAS 29Si de géopolymères en fonction du rapport Si/Al

Tableaux 4 : Déplacement des résonances selon l'évolution du rapport Si/Al (en ppm):

	Q^4(4Al)	Q^4(3Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
1,75	-81,5	-87,5	-92,5	-98	-107
2	-81	-87	-92	-97,5	-105,5

Tableaux 5 : Prépondérance des populations avec l'évolution du rapport Si/Al (en%):

	Q^4(4Al)	Q^4(3Al)	Q^4(2Al)	Q^4(1Al)	Q^4(0Al)
1,75	11,78	24,89	36,25	22,65	1,78
2	4,59	19,09	34,12	32,3	9,9

Tableau 6 : Comparaison des taux Si/Al introduits et recalculés

introduit	Recalculé by aires	% erreur
1,75	1,89	8
2	2,69	34

Les échantillons de géopolymères mis dans l'eau perdent du poids du fait de la solubilité du silicate. Le pH de la solution aqueuse élevé au départ, diminue ensuite. Les géopolymères du métakaolin MKF3 sont tous de couleur rouge due probablement à la présence de fer. Ceux issus du métakaolinMKF4 sont blancs. Les deux types de géopolymères sont des solides dures, ne se rayent à l'ongle. La figure 8 représente le comportement dans l'eau de ces matériaux

Dans certaines matrices de géopolymères, la formation de structure aluminosilicate est prépondérante, mais l'existence de zones possédant encore la structure du métakaolin de départ privilégie

la formation de du silicate de sodium, à l'extérieur des feuillets à condition que l'alcalin soit en excès. (Micrographies MEB de la figure 9).

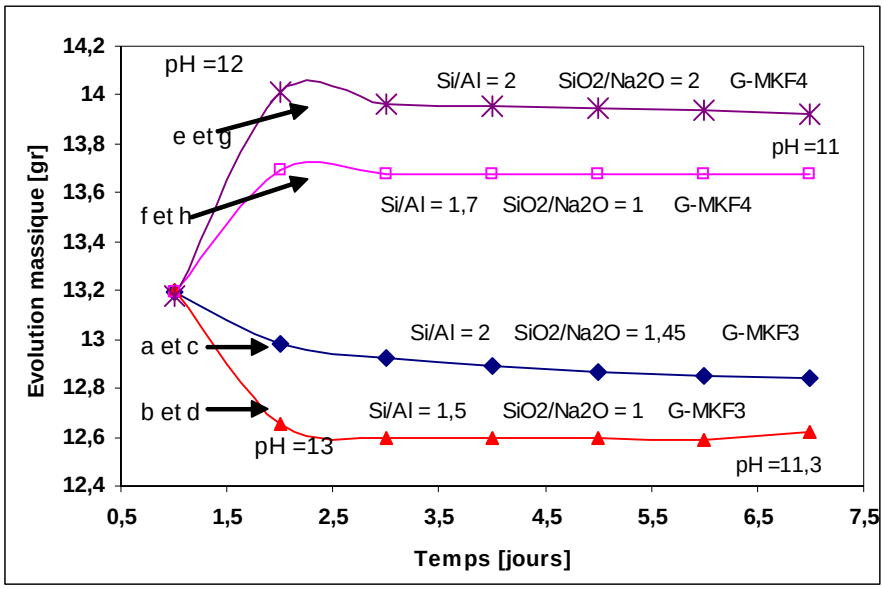
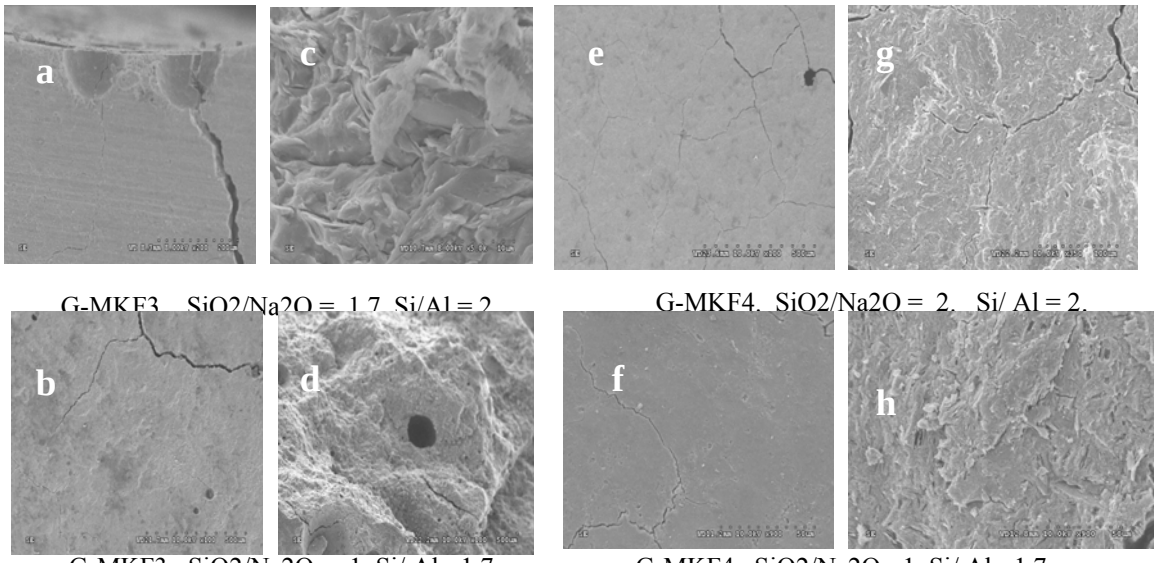


Figure 8 : Comportement dans l'eau de géopolymères



G-MKF3. SiO2/Na2O = 1,7. Si/Al = 2

G-MKF4. SiO2/Na2O = 2. Si/ Al = 2.

G-MKF3. SiO2/Na2O = 1. Si/ Al= 1,7

G-MKF4. SiO2/Na2O= 1. Si/ Al= 1,7.

Figure 9 : Micrographies MEB. Surface : a, b et e, f. Fracture : c,d et g,h

4 Conclusion

Les résultats ont permis de dire que, pendant la géopolymérisation, les Al(V) et Al(VI) étaient en grande convertis en Al(IV) en s'associant avec un alcalin pour conserver l'électroneutralité. Mais il restait toujours un excès d'alcalin et silice ce favorisait la formation de silicate de sodium. La dissolution des matières de départ, étape majeure a un rôle double : d'abord, l'espèce polysialate se formant est libérée des matières de départ d'une façon semblable comme dans la formation de précurseur zéolite. Ensuite, la dissolution active les surfaces. La dissolution plus lente dans les phases secondaires freine les réactions de liaison qui contribuent à la structure finale des géopolymères. La microscopie électronique à balayage (SEM) a permis un examen visuel de la microstructure du matériau cristallin et/ou amorphe. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire 29Si MAS-NMR a fournit des informations sur le type des divers tétraèdres SiO4 réticulés ainsi que les effets caractéristiques de décalage qui permettent pour déterminer le nombre d'Al tétraédriques reliés par l'intermédiaire des ponts oxygène à un tétraèdre SiO4 donné.

5 Bibliographie

[1]. Duxson, P., Ferna´ndez-Jime´nez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., Van Deventer, J.S.J., 2007c. Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science. 42. 2917–2933.

[2]. Davidovits, J., 1994a. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Materials Education 16, 91–139.
[3]. Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2002a. Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM. Cement and Concrete Research 32, 1705–1716.
[4]. Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S.J., 2007b. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects 292 (1), 8–20.
[5]. Swaddle, T.W., 2001. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. Coordination Chemistry Reviews 219-221, 665–686.
[6] FITZGERALG. J. 1998. Solid State MAS NMR Spectroscopy of inorganic materials. Washington: ASC Symposium serie 1998 n° 717, pp300.
[7]. D.L. Carrolla, T.F. Kempa, T.J. Bastowa,b, M.E. Smitha. Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 28 (2005) 31–43.
[8]. Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J., 2002. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. International Journal of Mineral Processing 66 (1–4), 121–143.

Caractérisation de l'écoulement du béton frais

P. Estellé, C. Lanos, T.P. Duc

UEB, LGCGM, Equipe Matériaux et Thermo-Rhéologie, IUT Rennes

Résumé : Le comportement rhéologique de différents bétons est étudié à l'aide d'un rhéomètre adapté à la consistance de ce type de matériau, équipé d'une géométrie à ailettes. Les essais permettent d'évaluer le seuil statique et le comportement sous cisaillement de trois types de bétons industriels destinés à des procédés de moulage différents. Les caractéristiques rhéologiques identifiées avec le rhéomètre et d'autres tests traditionnels sont comparées et la reproductibilité de composition est évaluée.

Mots-clé : Rhéometrie, Bétons, Courbes d'écoulement, Comportement rhéologique, Seuils

1. Introduction

Les suspensions minérales concentrées telles que les bétons présentent des comportements rhéologiques complexes qui sont généralement évalués au moyen d'essais empiriques (affaissement, étalement, L-Box, test de ségrégation, …). De tels essais permettent d'évaluer le seuil d'écoulement de ces matériaux mais fournissent peu d'information quant à leur viscosité, ainsi qu'à l'évolution de leur comportement sous cisaillement. Dans ce but, des appareils de mesure adaptés à ces fluides fermes ont déjà été développés et présentent généralement des géométries classiques mais de grande taille [1,2]. Ces appareils restent limités du fait du choix initial de la géométrie ou de la méthode d'analyse de l'essai [3].

On se propose ici d'étudier le comportement rhéologique de différents bétons au moyen d'un rhéomètre développé par l'équipe, proche de l'appareil ICAR [4] et adapté à la consistance des bétons.

On s'intéresse en particulier à l'évaluation des seuils statiques et dynamiques de ces matériaux, ainsi qu'à l'identification de leur courbe d'écoulement. Les essais réalisés sur différents types de bétons permettent d'identifier les paramètres caractéristiques du comportement rhéologique de ces fluides et permettent également de juger de la reproductibilité de gâchées successibles, réalisées dans un cadre industriel. Des conclusions relatives à la régularité (ou non) de la formulation et/ou de la fabrication des bétons sont tirées de ces travaux qui permettent en outre de déterminer une gamme de consistance exploitable au regard du process industriel de mise en œuvre utilisé.

2. Matériel et matériaux

2.1 Rhéomètre à béton

La rhéométrie des bétons est étudiée à l'aide d'une géométrie vane à 4 pales (voir figure 1). La géométrie utilisée est caractérisée par une hauteur h de 15 cm et un diamètre D de 15,65 cm. Le béton est placé dans un container cylindrique (35 cm de diamètre) dont la paroi interne est pourvue d'une rugosité adaptée à la taille des grains (de l'ordre du cm). Le capteur de couple présente une capacité de 100 Nm et la vitesse de rotation de l'outil peut atteindre 120 t/min maximum, la vitesse de rotation du moteur (4000 tr/min maximum) étant modifiée par un réducteur. Un capteur de vitesse de rotation mesure également la vitesse vraie de l'outil. L'échantillon placé dans son container est levé à l'aide d'une table élévatrice jusqu'à immersion de l'outil et affleurement à la surface.

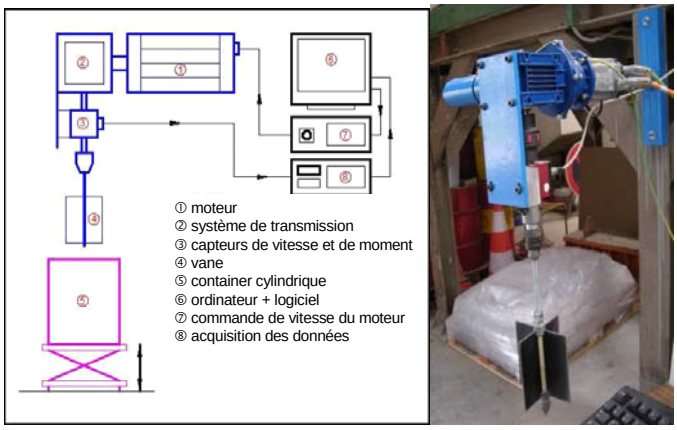


Figure 1 : Schéma de principe du rhéomètre à béton.

Le moteur du rhéomètre est piloté par ordinateur. Un logiciel associé permet de générer et lancer le protocole expérimental. L'acquisition des données, vitesse vraie de rotation de l'outil Ω et couple M, est instantanée. Le

protocole utilisé, décrit par la figure 2, est le suivant. On impose à l'outil une vitesse de rotation de 1 tr/min pendant 20s, puis la vitesse de rotation augmente linéairement pendant 100s jusqu'à 45 tr/min. Cette vitesse est maintenue pendant 20s, puis décroît linéairement jusqu'à 0 en 100s. La figure 3 montre un exemple de l'évolution du couple durant un essai.

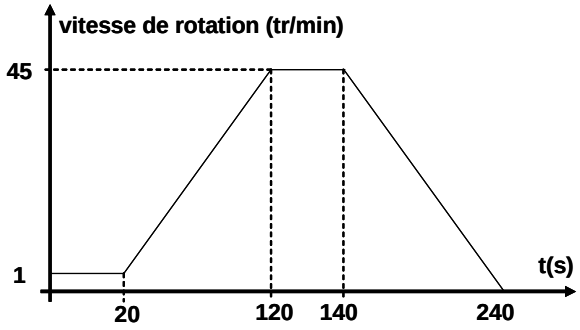


Figure 2 : Protocole d'essai indiquant l'évolution de la vitesse de rotation de l'outil imposée.

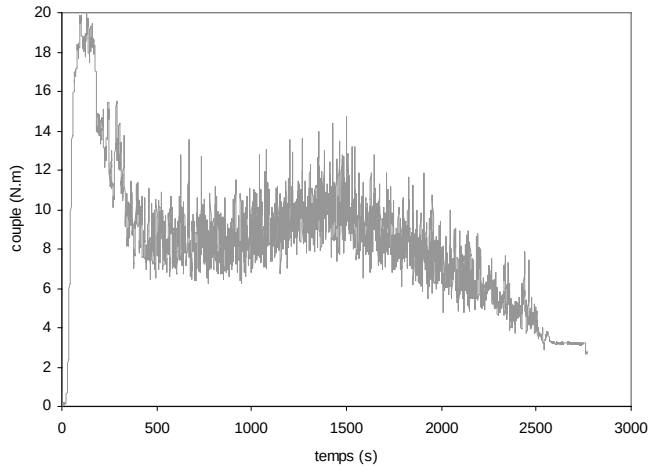


Figure 3 : Evolution du couple en fonction de la durée de l'essai – cas d'un béton de prédalle.

La première partie de l'essai est destinée à déterminer le seuil statique des bétons. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement est déterminée par l'équation (1) [5], le seuil statique de mise écoulement correspondant à la valeur maximale de contrainte dans cette partie.

$$\tau = \frac{2M}{\pi D^3}\left(\frac{h}{D}+\frac{1}{3}\right)^{-1} \qquad (1)$$

La partie rampe croissante/décroissante doit permettre d'évaluer leur comportement sous cisaillement. Dans ce cas, les équations (2) et (3) permettent de tracer la courbe d'écoulement à partir des données expérimentales et de la géométrie d'essai.

$$\dot{\gamma} = 2\Omega \qquad (2)$$

$$\tau = \frac{M}{2.\pi.h.(D/2)^2} \qquad (3)$$

L'équation (2) donne une estimation satisfaisante de la vitesse de cisaillement au droit de l'extrémité de l'outil en rotation dans la mesure où la zone de l'échantillon en cisaillement ne s'étend pas jusqu'à la paroi du container. Une expression plus pertinente de la vitesse de cisaillement est proposée par [6,7] mais cette expression fait intervenir le terme dΩ/dM, grandeur qui est passablement bruité en présence d'un fluide à grosses occlusions solides tel que le béton. Ceci aurait pour conséquence de pénaliser l'identification de la courbe d'écoulement.

En parallèle, des essais traditionnels d'étalement ou d'affaissement, essais de caractérisation rhéologique empiriques, sont réalisés sur chaque composition. Les seuils de cisaillement sont identifiés à l'aide de ces essais selon la procédure donnée par [8,9].

2.2 Bétons étudiés

Trois types de bétons sont étudiés. Ces bétons sont utilisés dans un contexte industriel pour réaliser des éléments constructifs destinés au bâtiment. Leur composition a été finalisée afin d'assurer une mise en forme optimale du béton frais (par moulage) et de respecter les impératifs en terme de comportement mécanique du béton durci à différentes échéances. On distingue ainsi trois bétons industriels nommés ici béton de poutrelle, béton auto-plaçant, béton de prédalle. Le béton de poutrelle est destiné à une mise en forme par moulage sous vibration. Ce béton subit un démoulage rapide (environ 30 minutes) en frais. Le béton auto-plaçant doit remplir le moule sans assistance de vibration. Il est donc très fluide et présente un seuil de cisaillement bas. Le béton de prédalle est un béton traditionnel moulé en faible épaisseur. Le démoulage est réalisé après durcissement du béton. Les compositions des bétons ne sont pas indiquées ici (données relevant de la confidentialité) mais elles sont conformes aux dosages habituels. La concentration en ciment est voisine de 350 kg/m^3 de béton frais, le dosage en eau est tel que la fraction volumique solide de la suspension reste voisine de 0,85. Le recours à différents adjuvants fluidifiants permet de garantir les propriétés rhéologiques recherchées.

Les propriétés rhéologiques des bétons sont étudiées sur une série de gâchées réalisées sur une période de 4h et correspondant au remplissage d'une série de moules (4 à 8 gâchées selon le béton étudié). Chaque gâchée est réalisée à l'aide d'un malaxeur industriel de 1,25 m^3. L'opérateur pilotant le malaxeur respecte une fiche de formulation. Il peut, si nécessaire, corriger certains paramètres de mélanges, typiquement le dosage en eau de façon à intégrer les aléas d'introduction d'eau par les

constituants solides, sables et graviers, qui peuvent avoir été laissés exposés aux intempéries. Ces corrections ne doivent cependant pas compromettre les propriétés recherchées (moulage et résistance).

L'échantillon de béton est prélevé sur la chaîne, sur le lieu de remplissage des moules. L'étude rhéologique est lancée 5 minutes après réception du béton.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Seuil statique

La fermeté des bétons de poutrelle et de prédalle permet de réaliser des essais d'affaissement au cône d'abrams et d'obtenir une mesure d'affaissement. Les travaux numériques de Roussel [10] permettent d'évaluer l'évolution de la hauteur d'affaissement en fonction du seuil statique du matériau. Ici, la mesure de seuil statique obtenue par le rhéomètre et la mesure d'affaissement permet de comparer les points expérimentaux avec les résultats de [10]. Comme le montre la figure 4, on constate un bon accord entre les données numériques et expérimentales.

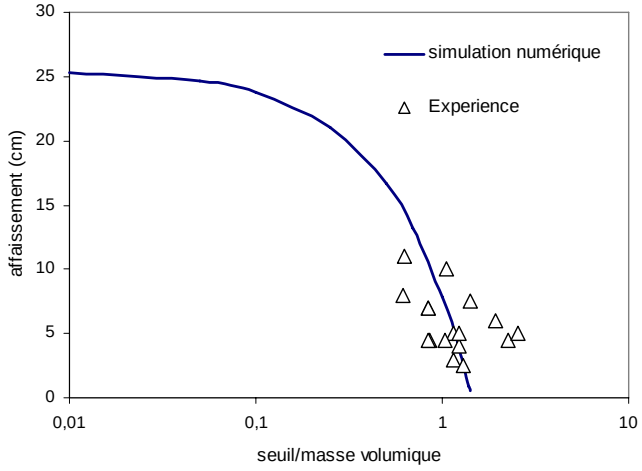


Figure 4 : Comparaison entre l'affaissement et le seuil statique des bétons de poutrelle et prédalle estimé selon l'équation (1).

3.2 Courbe d'écoulement des bétons de poutrelle

La figure 5 décrit les résultats obtenus pour les bétons de poutrelles en exploitant les mesures obtenues avec le rhéomètre et en appliquant les équations (2) et (3). On note sur ces courbes que la déstructuration est lente durant le cisaillement. La présence d'une thixotropie élevée nécessaire au procédé de démoulage rapide est logique. Les courbes d'écoulement identifiées sur les branches de vitesse de cisaillement décroissante sont relativement linéaires, ce qui permet de proposer un modèle rhéologique de type Bingham pour ces bétons en cisaillement entretenu. Les seuils statiques au démarrage de l'essai sont 5 fois plus élevés que les seuils dynamiques estimés en callant un modèle de Bingham sur les courbes d'écoulement.

D'après les opérateurs, les bétons testés, le plus ferme et le plus souple, correspondent aux limites tolérables vis-à-vis du process de moulage. On constate donc que les variations de dosage entre gâchée induisent des variations de grandeurs rhéologiques considérables, ce qui n'était pas évident avant cette étude.

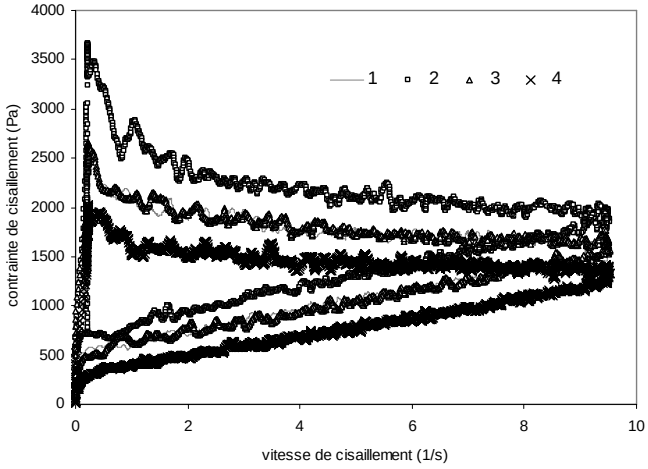


Figure 5 : Courbes d'écoulement des bétons de poutrelle – Evolution du comportement rhéologique sous cisaillement et comparaison des gâchées.

3.3 Courbes d'écoulement des bétons de prédalle

La figure 6 décrit les résultats obtenus pour les bétons de prédalle. La thixotropie est beaucoup moins marquée pour ces bétons qui présentent également une régularité de production plus affirmée. Les courbes d'écoulement présentent une viscosité plastique pratiquement divisée par 2 par rapport à celle estimée pour le béton de poutrelle. Par contre, les seuils dynamiques (compris entre 500 et 1000 Pa) sont doubles. Le comportement est donc assimilable à un comportement plus proche d'un comportement plastique parfait.

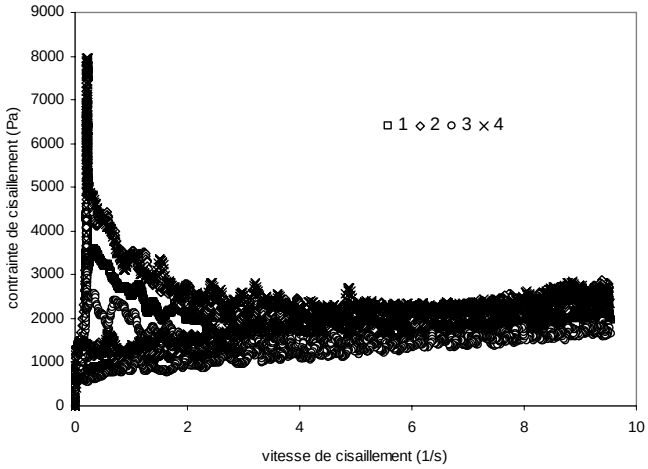


Figure 6 : Courbes d'écoulement des bétons de prédalles – Evolution du comportement rhéologique sous cisaillement et comparaison des gâchées.

3.4 Béton auto-plaçant

La figure 7 présente les résultats obtenus pour les gâchées de béton auto-plaçant. La reproductibilité est plus satisfaisante. La zone cisaillée dans l'entrefer présente, comme dans les cas précédents, un diamètre externe inférieur à celui du container. L'équation (2) reste licite. Contrairement aux bétons précédents, le béton auto-plaçant présente un comportement différent durant la phase de montée en vitesse. D'autre part, une ségrégation de l'échantillon est constatée sur ces bétons après essais. Il conviendrait donc de revoir le protocole expérimental et limiter la durée de l'essai et/ou la vitesse de rotation de l'outil. Les seuils de cisaillement dynamiques sont très faibles, de l'ordre de 40 Pa à 50 Pa. Les valeurs de contraintes au moment de l'arrêt de l'essai varient elles entre 20 et 25 Pa. Ces dernières valeurs sont à comparer aux seuils estimés par mesure d'étalement (diamètre de galette égale à 71 cm ou 72 cm, pour une hauteur de 2 à 2,5 cm au centre) [8], comprise entre 20 Pa et 23 Pa. On peur constater la bonne corrélation entre ces deux valeurs et les seuils à l'arrêt.

Les couples mesurés sont faibles ce qui induit un rapport signal/bruit plus défavorable pour ce matériau fluide. Les résultats restent cependant tout à fait exploitables.

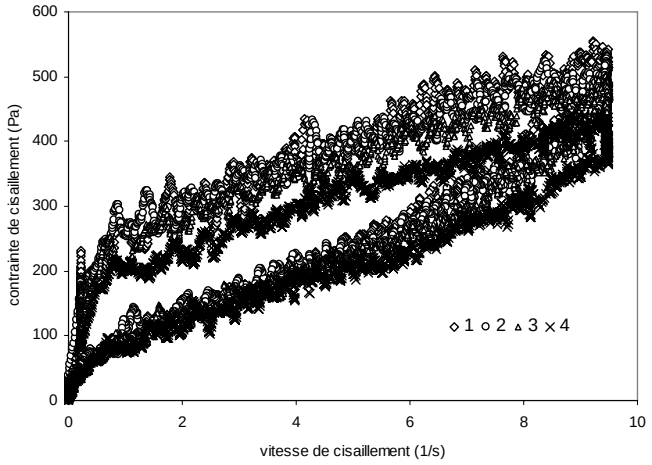


Figure 7 : Courbes d'écoulement des bétons auto-plaçants – Evolution du comportement rhéologique sous cisaillement et comparaison des gâchées.

4. Conclusion

Le comportement rhéologique de bétons industriels a été étudié au moyen d'un rhéomètre muni d'une géométrie à ailettes. Les différents essais permettent de mettre en évidence les différences de comportement et de propriétés rhéologiques en fonction de la composition et de l'utilisation des différents bétons. Certains des paramètres identifiés ont été favorablement comparés aux valeurs obtenus par des essais empiriques.

Finalement, le rhéomètre développé, associé à sa méthode de dépouillement apparaît comme un outil pertinent et particulièrement adapté au développement de nouvelles formulations sur la base de critères rhéologiques et au contrôle de qualité. Il reste toutefois à réduire l'influence du bruit sur le signal expérimental de la mesure de couple.

Références

[1] Balfill P.F.G, Beaupré D., Chapdelaine F., De Larrard F., Domone P., Nachbaur L., Sedran T., Wallevik O., Wallevik J.E., Comparison of concrete rheometers : international tests at LCPC Nantes, October 2000, NISTIR 6819, Ed. Ferraris C.F., Brower L.E., September 2001.

[2] Ferraris C.F., Brower L., Comparison of concrete rheometers: international testes at MBT (Cleveland, USA), may 2003, NIST, NISTIR 7154, September 2004.

[3] Lanos C., Estellé P., Rhéométrie sur bétons frais, 42ème Colloque du GFR, Clermont-Ferrand, 10-12 octobre 2007, p. 51.

[4] Koehler, E.P. (2004). "Development of a Portable Rheometer for Fresh Portland Cement Concrete," MS Thesis, University of Texas at Austin, 419 pp.

[5] Nguyen Q.D., Boger D.V., Direct yield stress measurement with the vane method, J. Rheology 29(3) 335-347 (1985).

[6] Estellé P., Lanos C., Perrot A., Processing the Couette viscometry data using a Bingham approximation in shear rate calculation, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 154 31-38 (2008).

[7] Estellé P., Lanos C., Perrot A., Amziane S., Processing the vane shear flow data from Couette analogy, Appl. Rheol. 18:3, 34037 (2008).

[8] Roussel, N., Coussot, P., *Ecoulement d'affaissement et d'étalement : modélisation, analyse et limites pratiques*, Revue Européenne de Génie Civil, vol. 10, n°1, 25-44 (2006).

[9] Roussel, N., Le Roy, R., The Marsh cone: a test or a rheological apparatus? , Cement and Concrete Research, vol. 35, n° 5, 823-830 (2005).

[10] Roussel N., Correlation between yield stress and slump: comparison between numerical simulations and concrete rheometers results, Materials and structures 39:501-509 (2006).

Etude du frottement béton/paroi - Influence du volume de pâte

Samir Bouharoun[1], Yannick Vanhove1, Chafika Djelal[1], Isabelle Dubois[2]

[1]*Laboratoire d'Artois Thermique Mécanique et Instrumentation, FSA, TechnoParc Futura, F-62400 Béthune*

[2]*Centre de Recherche Lafarge, 95 Rue du Montmurier, BP 15, 38291 St Quentin Fallavier*

Résumé : La maîtrise des opérations de coulage du béton constitue un enjeu économique très important puisque la qualité des surfaces du béton en dépend. La qualité des parements ou encore la durabilité du béton peut être directement reliée aux propriétés de la pâte constituant le béton. L'objectif de cette étude est d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes s'opérant à l'interface béton/coffrage. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un tribomètre plan/plan permettant de recréer les conditions de chantier. Les résultats obtenus mettent en évidence le rôle du volume de pâte sur le comportement tribologique du béton. La contrainte de frottement varie de manière significative avec le volume de pâte contenu dans le béton.

Mots clés : béton, volume de pâte, coffrage, contrainte de frottement, pression

1. Introduction

Ces dernières années, une attention croissante est portée au comportement du béton frais et à la facilité avec laquelle on peut le mettre en place dans les coffrages ou le pomper afin d'optimiser les coûts d'exécution des chantiers.

La caractérisation du béton frais est encore généralement limitée sur chantier à un seul paramètre : l'ouvrabilité, censée rendre compte du comportement du béton lors de sa mise en œuvre. Une bonne ouvrabilité du béton diminue les risques de malfaçon et améliore la qualité finale de l'ouvrage.

L'ouvrabilité d'un béton est fortement liée au volume de pâte du béton. La pâte est un élément unique et actif du béton enrobant les granulats et remplissant les vides existants dans le squelette granulaire. La pâte joue le rôle de lubrifiant. Cependant le mouvement des granulats est limité par les forces de frottement intergranulaires et celles avec les parois des coffrages ou des tuyaux lors des pompages [1].

L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence du volume de pâte d'un béton sur les mécanismes intervenant au cours de la mise en mise en œuvre du béton dans les coffrages et dans les tuyaux lors des pompages. Des essais de frottement ont été effectués à l'aide d'un tribomètre plan/plan. Quatre bétons ont été étudiés avec un volume de pâte de : 28%, 30%, 32% et 34%.

L'analyse des résultats montre que d'une part la contrainte de frottement est linéaire quelque soit la formulation testée (loi de Coulomb) et que d'autre part, la contrainte de frottement augmente quand le volume de pâte augmente. Des hypothèses sont proposées pour expliquer les différents mécanismes se déroulant à l'interface béton/paroi.

2. Caractérisation des matériaux

L'étude concerne le comportement tribologique de quatre bétons de classe S3, très plastique, sur des surfaces en acier E24 identiques aux parois des coffrages.

2.1 Les bétons

L'influence de la quantité d'éléments très fins apportés par le ciment et le filler a été étudiée en formulant quatre bétons possédant 28%, 30%, 32%, 34% de volume de pâte. Les compositions des bétons sont données au tableau 1.

Bétons	1	2	3	4
Volume de pâte (%)	28	30	32	34
Ciment CEM I 52,5 CP2 (kg/m^3)	232	248	265	282
Filler calcaire (kg/m^3)	77	83	88	94
Sable de l'Oise 0/4 (kg/m^3)	838	815	792	768
Gravillon concassé 4/8 (kg/m^3)	778	756	734	712
Gravillon concassé 8/12,5 (kg/m^3)	287	279	271	263
Eau (L)	176	189	201	214

Tableau 1 – Composition des bétons

Les rapports Eau/Ciment (E/C), Ciment/Filler et Gravillon/Sable (G/S) ont été gardés constants pour les quatre compositions. La granulométrie du béton

est très étalée. Elle est de l'ordre du micron pour les grains de ciment et de filler calcaire et peut atteindre 12,5 mm de diamètre pour les gravillons. Seront appelées *particules fines ou fines* tous les éléments du sable, de ciment et fillers dont le diamètre est inférieur à 63 µm. La forme anguleuse de ces grains peut jouer un rôle important sur la contrainte de frottement à l'interface béton/paroi.

La figure 1 présente les proportions de constituants exprimées en pourcentage pour les quatre bétons. Le béton dosé à 34% possède 2,2% de fines de plus que le béton dosé à 28%.

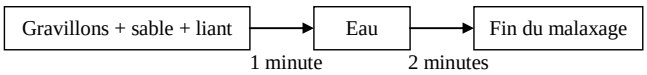
Afin de mesurer la consistance du béton, des essais d'affaissement au cône d'Abrams ont été réalisés. La méthode d'essai est définie par la norme NF P 18-451. Les propriétés des bétons sont données tableau 2.

Bétons	1	2	3	4
Affaissement (mm)	120	130	140	150
Eau/(ciment+filler)	0,57			
Gravillon/sable	1,27			

Tableau 2 – Propriétés des bétons

Le malaxeur qui est utilisé pour fabriquer le béton est équipé de plusieurs pales afin d'optimiser le malaxage. Des gâchées de 25 litres ont été réalisées.

Dans notre cas, la norme NF P 18-404 intitulée « Bétons – Essais d'étude, de convenance et de contrôle – Confection et conservation des éprouvettes » est prise en considération. La gâchée de béton est réalisée à partir des matériaux secs. Le mode opératoire est le suivant :



Cette norme recommande de ne pas mouiller le malaxeur afin d'éviter toute consommation inutile d'une partie des fines du béton. Il est préférable de réaliser une gâchée préliminaire avec le béton à tester et de le jeter ensuite.

2.1 Surface métallique

Concernant la plaque du tribomètre, celle-ci a été prélevée dans des parois de coffrage (Outinord), pour se placer dans des conditions de chantier. Le principal paramètre d'un coffrage est sa rugosité (légère inégalité de surface). La rugosité influence directement le frottement du béton sur le coffrage. Une rugosité moyenne a été mesurée à l'aide d'un rugosimètre portable : R=7µm (R est la distance moyenne entre le pic le plus haut et le plus bas des profils de rugosité de la plaque).

3. Tribologie à l'interface béton/paroi

Le tribomètre [2, 3] permet d'étudier le frottement entre un échantillon de béton et une surface métallique. Sur ce tribomètre, le contact se produit entre deux surfaces planes. Le principe consiste à faire glisser une plaque métallique (Figure 2) entre deux échantillons de béton. Le matériau est placé dans des porte-échantillons cylindriques de 120 mm de diamètre. Des joints d'étanchéité sont montés sur les porte-échantillons afin d'éviter tout départ de fluide.

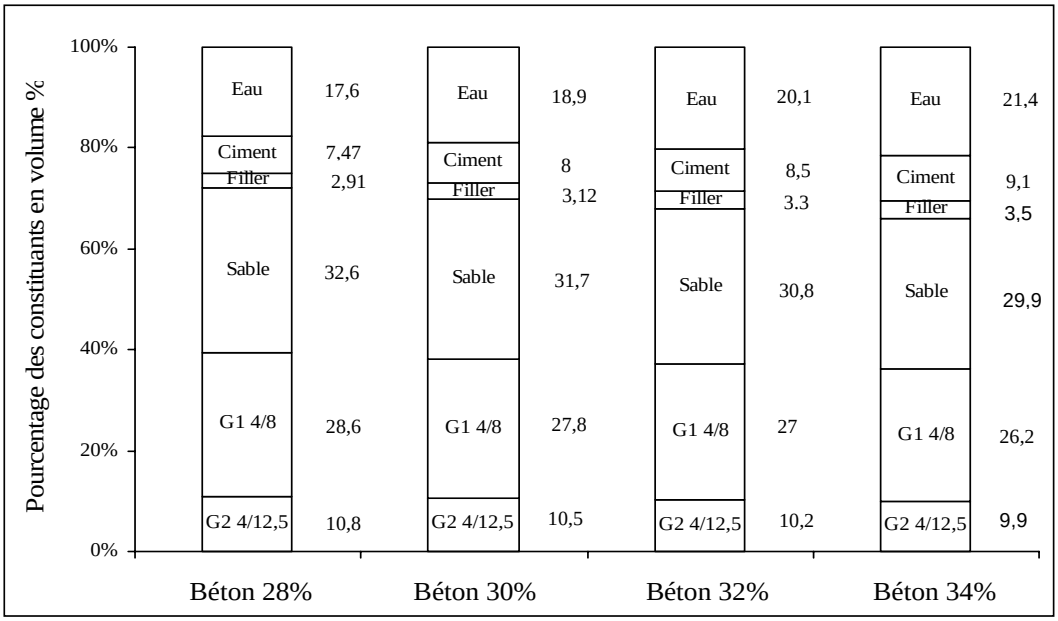


Figure 1 – Proportions des constituants des bétons

Les échantillons de béton sont appliqués contre la plaque par l'intermédiaire de vérins. La mise en mouvement de la plaque s'effectue à l'aide d'un moteur accouplé à une vis sans fin. Le déplacement de la plaque est de 800 mm.

Figure 2 – Tribomètre

La pression de contact peut atteindre 170 kPa. La vitesse de glissement varie de 0 à 300 mm/s.
La contrainte de frottement ou tangentielle est définie comme suit :

$$\tau_f = \frac{Force\ \ mesurée - Force\ \ parasite}{Section\ \ du\ \ porte\ \ échantillon} = \frac{F_{mes} - F_{par}}{Sc}$$

F_{par} est la résultante des forces de frottement parasites due au système d'étanchéité contre la plaque. La surface en contact entre le béton et la plaque est calculée à partir du diamètre du porte-échantillon. Dans notre cas, celle-ci est de Sc = 113.1 cm².

4. Résultats et discussion

Dans le domaine du bâtiment et des travaux publics chaque coulage du béton fait appel à des gammes de pressions et de vitesses particulières. Les vitesses de remplissage sont en moyenne de 6m/h (1,67 mm/s) pour des pressions inférieures à 90 kPa pour des coffrages standard de 2,5 m de hauteur. Les pressions retenues pour cette étude varient de 30 à 90 kPa ce qui correspond respectivement à une poussée du béton sur une hauteur de 1,3 m à 3,8 m.
L'influence de la pression a été étudiée pour un béton directement en contact avec la plaque, sans agent de démoulage.

4.1 Influence de la pression

La figure 3 présente l'évolution de la contrainte de frottement enregistrée en fonction du temps pour le béton à 28 % de pâte pour différentes pressions. Toutes les courbes enregistrées présentent la même allure quelque soit la pression et le volume de pâte testés.

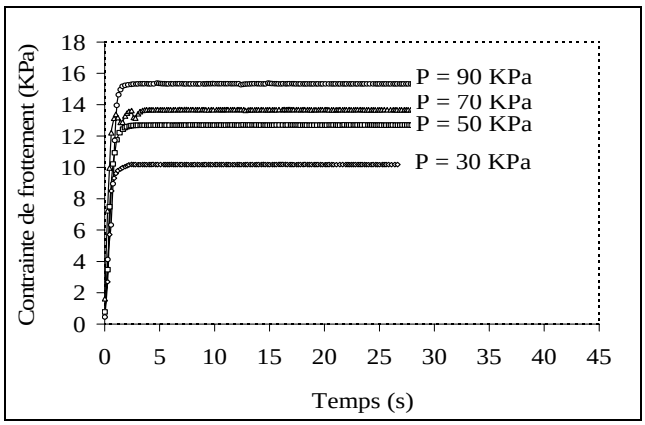


Figure 3 – Evolution de la contrainte de frottement en fonction du temps pour un volume de pâte de 28%

La figure 4 présente l'évolution de la contrainte de frottement en fonction de la pression de contact pour un béton possédant 28% de volume de pâte.
La contrainte de frottement croît quand la pression augmente. La contrainte normale appliquée au matériau est transmise à la phase granulaire et à la pâte formée par le liant (ciment, filler). Cette contrainte va entraîner la migration d'une partie de la phase liquide et des fines vers l'interface (Figure 5a). Une couche limite lubrifiante composée d'eau et des fines apparaît alors à l'interface. La plaque de rugosité faible (0,9 μm) ne possède pas de rainures suffisamment profondes pour permettre à la couche limite de s'écouler.

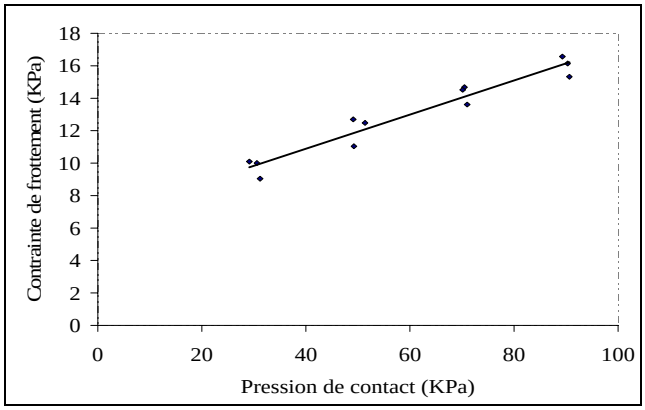


Figure 4 – Evolution de la contrainte de frottement en fonction de la pression de contact

Pour les faibles pressions, celle-ci reste emprisonnée à l'interface béton/plaque. Elle se met alors en pression et reprend une partie de la contrainte normale (pression) (Figure 5b).
Quand les pressions augmentent, on suppose que la phase liquide initialement emprisonnée à l'interface va migrer dans l'échantillon sous l'effet de la pression (figure 5c). L'épaisseur de la couche limite n'est pas suffisamment importante pour empêcher le contact des granulats sur la surface métallique. Les grains de

ciment et de filler sont en contact de la plaque. Une énergie plus importante est nécessaire pour cisailler la couche limite. Ce phénomène entraîne une augmentation de la contrainte de frottement, ce qui explique l'augmentation de la contrainte de frottement. Le frottement est alors de type granulaire.
Les phénomènes sont identiques pour les autres bétons.

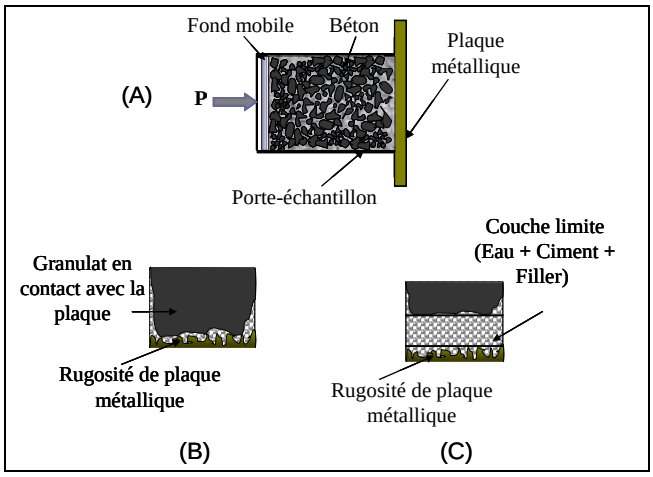


Figure 5 – Mécanismes intervenant à l'interface béton/paroi

4.2 Influence du volume de pâte

La figure 6 présente l'évolution de la contrainte de frottement en fonction de la pression pour les quatre bétons. On peut observer que la contrainte de frottement diminue quand le volume de pâte diminue.

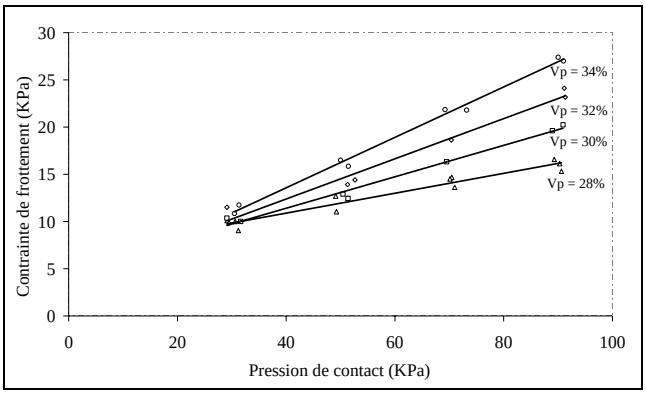


Figure 6 – Evolution de la contrainte de frottement en fonction de la pression de contact pour volumes de pâte compris entre 28% et 34%.

Les grains de ciment en contact avec l'eau ont tendance à s'agglomérer sous forme d'amas (flocs) avec une structure en château de cartes (figure 7). Ce phénomène est lié à la présence de charges électriques sur la surface des grains et lorsque l'on ne les combat pas (absence de réducteur d'eau), ils tendent à piéger un certain volume d'eau à l'intérieur des amas de grains [4]

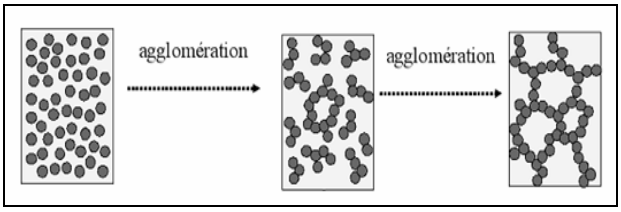


Figure 7 – Agglomération des grains de ciment

Avec l'augmentation du pourcentage de pâte, le nombre de flocs augmente ce qui entraîne un encombrement dans la couche limite. Sous l'effet de la pression de contact, ces agglomérats ont plus de difficultés à se mouvoir, la couche limite devient plus rigide, ce qui induit une augmentation plus importante de la contrainte de frottement. Le béton 34% possède 2,2% de fines (ciment + filler) de plus que le béton à 28 % de pâte. L'encombrement dans le béton est plus important. Ce phénomène peut expliquer les contraintes plus élevées pour le béton 34%.

5. Conclusions

L'accroissement de la quantité de pâte dans un béton entraîne une plus grande fluidité du béton mais également une augmentation de la contrainte de frottement. Ce résultat surprenant pourrait s'expliquer par l'encombrement des fines particules dans la couche limite qui engendre alors une augmentation du frottement à l'interface béton/plaque de coffrage. Les résultats présentés dans le cadre de cette étude contribuent à mieux comprendre l'influence du volume de pâte sur le comportement tribologique des bétons conventionnels.

6. Bibliographie

[1] Chapdelaine F., Etude fondamentale et pratique sur le pompage du béton, Thèse de doctorat, Université de Laval, Québec, Canada, Janvier 2007, p.154.
[2] Vanhove Y., Djelal C, Magnin A., A device for studying fresh concrete friction, Cement Concrete and Aggregates, Vol. 26, N°2, December 2004, p. 35-41.
[3] Djelal C., Vanhove Y., Magnin A., Tribological behaviour of self compacting concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 34, N° 5, 2004, p. 821-828.
[4] Rixom M.R., Mailvaganam N.P., Chemical admixtures for concrete, E.& F.N. Spon, Ed., London, 1986, Second edition.

Courbes d'écoulement dans les systèmes de mélange : Vers une approche simplifiée

P. Estellé, C. Lanos

UEB, LGCGM, Equipe Matériaux et Thermique de l'Habitat, IUT Rennes

Résumé : Le comportement rhéologique de fluides cisaillés dans des géométries de mélange est étudié à partir d'une procédure simplifiée de calcul de la vitesse de cisaillement. L'applicabilité de cette procédure est examinée dans le cas de fluides newtoniens et non newtoniens, en s'intéressant à l'influence de la géométrie de mélange. Les résultats sont favorablement comparés à ceux issues de la littérature. On montre ainsi que cette procédure permet de s'affranchir de la détermination préalable d'un rayon virtuel nécessaire à l'application de l'analogie de Couette, ainsi que du choix à priori du comportement rhéologique du fluide cisaillé.

Mots-clé : Rhéometrie, Mixer, Vitesse de cisaillement, Courbe d'écoulement

1. Introduction

Il est souvent nécessaire de mélanger et disperser des systèmes afin de produire des matériaux complexes. Ces procédés de mélange peuvent être réalisés à partir de géométries de forme variable : ancre [1], hélice [2], vane [3]. Ces géométries sont également utilisées pour évaluer ou suivre les propriétés rhéologiques des matériaux, en particulier durant les changements de phase ou les traitements thermiques. Le problème principal consiste alors à établir une relation fiable entre le couple et la vitesse de rotation de la géométrie et une contrainte et une vitesse de cisaillement caractéristique du cisaillement du fluide. Différentes méthodes ont été développées dans ce sens [4].

Ainsi, la vitesse de cisaillement est généralement reliée à la vitesse de rotation par une constante liée à la géométrie utilisée [5]. Cette constante s'obtient par une méthode de pente ou d'ajustement de viscosité. Cette dernière solution requiert deux essais au moins et dépend du comportement rhéofluidifiant du fluide utilisé. Une méthode plus récente est basée sur l'analogie de Couette [6,7,2]. Elle consiste à déterminer un rayon interne équivalent à celui d'un cylindre virtuel, qui permet d'obtenir un couple identique appliquée à la géométrie de mélange et au cylindre virtuel pour une même vitesse de rotation. Cette procédure requiert de définir au préalable la nature du comportement du fluide - généralement de type loi puissance – et de calibrer le système de mélange. L'évaluation du rayon interne virtuel est déterminée au préalable en utilisant un fluide newtonien de viscosité connue.

On se propose ici d'appliquer une procédure développée pour une géométrie Couette [8,9] permettant de générer simplement la courbe d'écoulement du fluide cisaillée. L'objectif est de s'affranchir des limitations mentionnées ci-avant : pré spécification de la loi de comportement, étalonnage de la géométrie, essais préliminaires avec un fluide Newtonien.

Dans le but de valider notre procédure, nous avons considéré des données expérimentales issues de la littérature, en étudiant en particulier l'influence du comportement du fluide, ainsi que la forme de la géométrie de mélange.

2. Théorie

La relation contrainte-vitesse de cisaillement dans une géométrie Couette est établie en considérant localement le fluide en écoulement comme étant un fluide de Bingham [8]. Pour un tel fluide, l'expression de la vitesse de cisaillement dépend du régime d'écoulement dans l'entrefer. Ainsi, la vitesse de cisaillement s'exprime par les équations (1) et (2), lorsque respectivement le fluide est partiellement cisaillé, complètement cisaillé dans l'entrefer.

$$\dot{\gamma} = 2M\frac{d\Omega}{dM} \qquad (1)$$

$$\dot{\gamma} = 2\frac{M\dfrac{d\Omega}{dM}}{(1-\dfrac{R_b^{\,2}}{R_c^{\,2}})} - \frac{\Omega. - M.\dfrac{d\Omega}{dM}}{\ln\left(\dfrac{R_b}{R_c}\right)} \qquad (2)$$

Où R_b et h désignent le rayon et la hauteur du cylindre interne, et R_c est le rayon externe. Ω et M représentent respectivement la vitesse de rotation du cylindre interne et son couple.

Le principe de maximisation de la dissipation d'énergie au sein de l'écoulement permet de distinguer la vitesse de

cisaillement caractéristique entre les équations (1) et (2). Ainsi à partir d'une rampe croissante et/ou décroissante en vitesse de rotation Ω_j, on peut calculer la vitesse de cisaillement, ainsi que la contrainte correspondante à partir de l'équation (3).

$$\tau = \frac{1}{2}\left(\tau_j + \tau_{j-1}\right) \text{ avec } \tau_j(M) = \frac{M_j}{2.\pi.h.R_b^{\,2}} \qquad (3)$$

Notons que la dérivée $\frac{d\Omega}{dM}$ est simplement approchée par $\frac{\Omega_j - \Omega_{j-1}}{M_j - M_{j-1}}$.

Cette procédure d'obtention d'une courbe d'écoulement dans une géométrie Couette a été testée et validée pour différents fluides et tailles d'entrefer [8]. Elle a été étendue avec succès à une géométrie vane pour plusieurs types de matériaux [9]. On se propose de l'appliquer ici à des géométries de type mixer, et de comparer nos résultats à ceux issus de la littérature.

3. Application expérimentale

3.1 Influence du comportement rhéologique

Un nouveau type de mélangeur-rhéomètre, nommé Rheo-FX et détaillé par la figure 1, a été développé par [10]. Ses caractéristiques géométriques sont les suivantes : R_2=14,26mm, R_1=19mm, et H=17,7mm. Ce système a été utilisé pour caractériser les propriétés rhéologiques de suspensions énergétiques, en s'appuyant sur l'analogie de Couette décrite en introduction. Les constantes de ce rhéomètre et le rayon virtuel équivalent ont été obtenus en utilisant plusieurs fluides newtoniens, de viscosité variable, ainsi qu'une géométrie de Couette (rayon interne R_b=18,96mm, rayon externe R_c =19,99mm, hauteur h=23,49mm). Le rayon virtuel équivalent ainsi obtenu est 17,17mm. Les données couple/vitesse de rotation obtenues par [10] pour 3 fluides newtoniens (liquifex H, urethane H-200-AT (Vosschemie), huile de silicone Rhodorsil 47V500) sont utilisées pour tracer la courbe d'écoulement de ces matériaux via la procédure proposée ici. Le rayon R_b considéré ici, égal à 17,42mm, est obtenu seulement par des considérations géométriques [11], et est proche du rayon virtuel.

La figure 2 décrit les résultats obtenus par l'approximation de Bingham pour les deux géométries, Couette et Rheo-FX, dans le cas des fluides visqueux newtoniens. On constate, comme attendu, que les fluides se comportent comme des fluides newtoniens, et que les courbes obtenues par les deux géométries concordent parfaitement. L'ajustement d'une droite de régression sur ces courbes permet d'évaluer la viscosité de chacun des fluides. Le calcul de l'erreur relative sur la viscosité obtenue par rapport à la viscosité connue des fluides est également réalisé. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 1. On constate que l'erreur maximale dans le cas de la géométrie Couette est de 6,6%, et 14 % dans le cas du rhéomètre Rheo-FX.

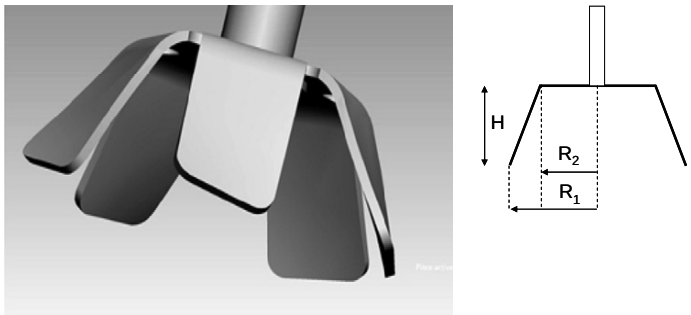


Figure 1 : Rheo-FX développé par [10], gauche : vue complète ; droite : vue schématique de profil.

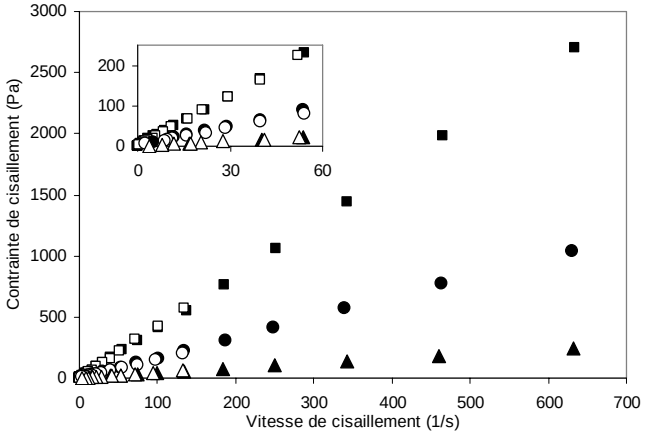


Figure 2 : Courbes d'écoulement de fluides newtoniens en géométrie Couette (symboles noirs) et Rheo-FX (symboles clairs) par l'approximation de Bingham - ☐ Liquiflex ; ○ Urethane ; △ 47V500.

Fluide	η(Pa.s) - Couette	Erreur (%)	η(Pa.s) – Rheo-FX	Erreur (%)
Liquiflex	4.2	5.8	4.2	5.6
Urethan	1.7	5.1	1.5	14
47V500	0.4	6.6	0.46	8

Tableau 1 : Viscosité des fluides obtenue par régression des courbes d'écoulement.

Les courbes d'écoulement obtenues pour des suspensions énergétiques (nommées E1 et E4, [10, 11]) sont présentées sur la figure 3. Guillemin et al. [10] ont considéré dans leurs travaux que ces suspensions se comportent comme un fluide en loi puissance. Comme attendu, ces suspensions se comportent comme un fluide rhéofluidifiant. L'ajustement d'une loi puissance sur les courbes de la figure 3 permet d'évaluer les paramètres de cette loi et de les comparer à ceux obtenus par [10], qui sont considérés comme des valeurs de référence (seul ce

rhéomètre est utilisé pour caractériser les suspensions). Les résultats sont décrits par le tableau 2. On constate dans ce cas aussi la bonne concordance des paramètres identifiés. L'erreur maximale sur l'évaluation de la consistence est de 9,3%, celle sur l'évaluation de l'index d'écoulement est de 10,9%.

Notons finalement que, du fait du comportement rhéologiques des matériaux, seule l'équation (2) est ici caractéristique de la vitesse de cisaillement du fluide.

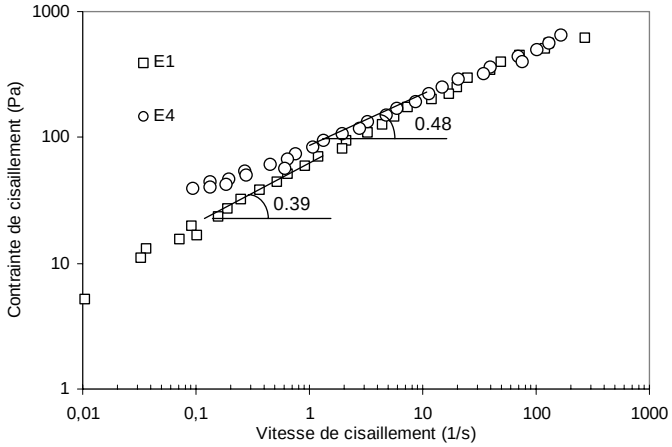


Figure 3 : Courbes d'écoulement des suspensions énergétiques obtenues par le Rheo-FX et l'approximation de Bingham.

	k (Pa.s^n)	Erreur (%)	n (-)	Erreur (%)
E1	58.3	4.8	0.48	10.9
E4	81.2	9.3	0.39	2.1

Tableau 2 : Consistence et index d'écoulement des suspensions énergétiques obtenus par régression des courbes d'écoulement.

3.2 Influence de la géométrie de mélange

Roos et al. [3] ont évalué récemment dans quelle mesure des géométries de mélanges peuvent être utilisées pour évaluer les propriétés rhéologiques de suspensions alimentaires contenant de larges particules. Trois types de géométries ont été utilisées dans cette étude (voir figure 4) : une géométrie vane de grande dimension à 6 pales (40mm de diamètre et 60mm de hauteur), une géométrie vane de faible dimension à 4 pales (20mm de diamètre et 40mm de hauteur), et une hélice (36mm de diamètre and 40mm de hauteur). Le container cylindrique est identique dans tous les cas, de rayon 48,8mm. Comme dans la section précédente, les auteurs [3] ont dépouillés les essais réalisés avec les trois géométries à partir de l'analogie de Couette, et en assumant que les fluides se comportent comme un fluide en loi puissance. Les essais réalisés avec une préparation à base de framboise, contenant des particules de 2 mm de diamètre moyen sont ici analysés à partir de l'approximation de Bingham.

La figure 4 reporte les courbes d'écoulement obtenues pour ce matériau, pour les 3 géométries utilisées. Les symboles noirs représentent les résultats de [3], qui sont comparés à ceux générés par notre procédure (symboles clairs).

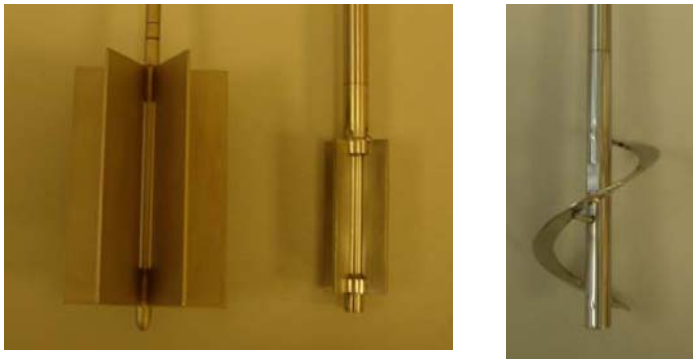


Figure 4 : Géométries utilisées par [3], gauche : vanes ; droite : hélice.

On constate que les courbes sont en bon accord, indépendamment de la géométrie de cisaillement. Avec les géométries à ailettes, nous avons utilisé le rayon réel du cylindre équivalent, qui est proche et légèrement supérieur au rayon virtuel [11]. Cette approximation influence faiblement les résultats dans le cas de fluide en loi puissance, en particulier pour des vitesses de cisaillement supérieure à 10 s^{-1} [9]. Dans le cas de l'hélice, le rayon approprié est celui de la partie interne de la géométrie, valeur proche du rayon virtuel [11]. Ceci tend à prouver que le cisaillement se produit dans la partie intérieure de l'hélice.

Les valeurs moyennes de consistence et d'index d'écoulement sont respectivement 21,6 Pa.s^n et 0,34. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par [3], respectivement 21 Pa.s^n et 0,37. De plus, la figure 4 montre l'indépendance des géométries de mesure vis-à-vis du comportement rhéologique de la suspension. La taille de l'entrefer étant différente pour chaque géométrie, la gamme de vitesse de cisaillement obtenue diffère sensiblement, notamment à faible vitesse de cisaillement. Plus grand est l'entrefer, plus faible est la gamme de vitesse. Ce résultat est comparable au cas d'un fluide newtonien dont le cisaillement est généré avec deux vanes de diamètre différent [9]. Ici aussi, la comparaison des équations (1) et (2) montre que le fluide est cisaillé dans tout l'entrefer.

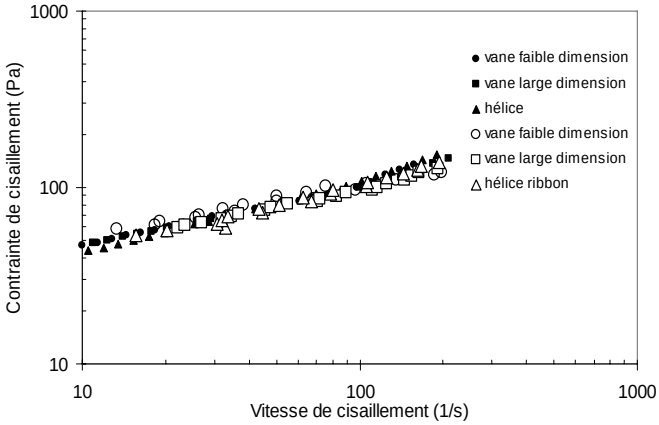


Figure 5 : Courbes d'écoulement de la suspension alimentaire à base de framboise – symboles noirs [3] ; symboles clairs : approximation de Bingham

4. Conclusion

L'application d'une procédure simplifiée pour déterminer la courbe d'écoulement généré par une géométrie de mélange a été testée et validée. L'influence du comportement rhéologique du fluide, ainsi que la forme de la géométrie a été étudiée. Les résultats montrent que cette procédure permet d'identifier le comportement du fluide, indépendamment du système de mélange. Les paramètres évalués sont en accord avec ceux issus de la littérature. De plus, le choix à priori du comportement du fluide n'est pas nécessaire, ni le calcul d'un rayon virtuel, en particulier lorsque le fluide est cisaillé le long d'une surface cylindrique.

Références

[1] Anne-Archard D., Marouche M., Boisson H.C.,.Hydrodynamics and Metzner–Otto correlation in stirred vessels for yield stress fluids, Chem. Eng. J., 125, 15-24 (2006).

[2] Choplin L., In situ rheological follow-up of food processes: application to emulsification and ice cream fabrication process, Proceedings of the 2nd ISFRS, Zurich, Switzerland, 63-68 (2000).

[3] Roos H., BolmstedT U., Axelsson A., Evaluation of new methods and measuring systems for characterisation of flow behaviour of complex foods, Appl. Rheol. 16 19-25 (2006).

[4] Steffe J.F., Rheological methods in food engineering process, 2d Edition, Freeman Press, East Lansing, USA, 1996.

[5] Metzner A.B., Otto R.E., Agitation of non-Newtonian fluids, AICh J, 1 3-10 (1957).

[6] Bousmina M., Ait-Kadi A., Faisant J.B., Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, J. Rheol. 43 415-433 (1999).

[7] Ait-Kadi A., Marchal P., Choplin L., Chrissemant A-S., Bousmina M., Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy, Canadian J Chem Eng, 80, 1166-1174 (2002).

[8] Estellé P., Lanos C., Perrot A., Processing the Couette viscometry data using a Bingham approximation in shear rate calculation, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 154 31-38 (2008).

[9] Estellé P., Lanos C., Perrot A., Amziane S., Processing the vane shear flow data from Couette analogy, Appl. Rheol. 18:3, 34037 (2008).

[10] Guillemin J.P., Menard Y., Brunet L., Bonnefoy O., Thomas G., Development of a new mixing rheometer for studying rheological behaviour of concentrated energetic suspensions, J Non-Newtonian Fluid Mech. 151 136-144 (2008).

[11]Estellé P., Lanos C., Shear flow curve in mixing systems - A simplified approach, Chem. Eng. Sci., accepté pour publication (2008).

Une nouvelle méthode de mesures pour la sédimentation et la structuration des pâtes

Sofiane Amziane[(b)], Arnaud Perrot[(a)] et Thibaut Lecompte[(a)]

(a) Limat B, Université de Bretagne Sud, rue du Saint Maudé, BP 92116, 56321 Lorient cedex
(b) LAMI, Polytech'Clermont, Université Blaise Pascal, 4, avenue des Landais - BP 206, 63174 Aubière

Résumé : Un nouvel essai base sur l'immersion d'une plaque rigide rugueuse dans une pâte est développé pour permettre une étude simple de la structuration et de la sédimentation de pâtes non newtonienne. A cause des déformations du matériau au repos liées à des mouvements et des réarrangements locaux de particules (sédimentation, structuration), la masse apparente de la plaque immergée varie avec le temps. L'évolution du seuil de cisaillement ainsi que le taux de sédimentation peuvent être évalués au cous du temps

Mots-clé : contrainte seuil, sédimentation, pâte, viscoplasticité

1. Introduction

Dans une pâte, les particules en suspension ont tendance à sédimenter sous l'effet de la gravité où à se réarranger sous l'effet d'interactions de natures diverses au sein du fluide porteur.

Partant de la base de l'échantillon, la sédimentation induit une augmentation de densité jusqu'à obtention d'un équilibre. La cinétique de sédimentation est reliée aux interactions inter particulaires, aux densités des particules et du fluide ainsi qu'aux propriétés rhéologiques du fluide porteur. Un des buts de l'essai présenté est de permettre la description de la sédimentation des suspensions par une méthode simple et peu chère (au regard des méthodes classiques).

La propriété affectée par la sédimentation et la structuration est principalement le seuil de cisaillement (τ_0). Aussi, une particule sédimentera seulement si la différence entre sa densité et celle du fluide porteur est suffisante pour vaincre le seuil de cisaillement du fluide.

Pour une suspension, le seuil de cisaillement est directement influencé par la concentration volumique en particules. Une méthode pour déterminer le seuil de cisaillement des pâtes consiste, par exemple, à utiliser un rhéomètre de géométrie vane en cisaillant le matériau à faible vitesse de cisaillement (stress growth test[1]). La contrainte pic obtenue peut être assimilée au seuil de cisaillement. Pour un matériau homogène sans sédimentation au repos, comme des pâtes de ciment concentrées avant le début de la prise, où de la bentonite, il a été montré que le seuil de cisaillement du matériau augmente linéairement au repos :

$$\tau_0 = \tau_{0i} + A_{thix} t \qquad (1)$$

Où A_{thix} est le taux d'augmentation du seuil de cisaillement du matériau en Pa/s, τ_{0i} est le seuil de cisaillement initial de la pâte [2]. Cette augmentation du seuil de cisaillement est couramment décrite à l'aide d'un rhéomètre. Dans ce papier, une approche alternative est proposée pour mesurer très simplement l'évolution de la rhéologie du matériau au cours du temps liée à sa structuration.

2. Dispositif expérimental et méthode

2.1 Dispositif expérimental

Le principe du test développé s'inspire du travail de Kee et al. [3] qui consiste en la mesure de la réponse en contrainte au mouvement d'une plaque immergée dans une pâte. La différence principale est qu'ici aucun mouvement n'est imprimé à l'outil rhéologique représenté par la plaque. C'est le mouvement des particules liées à la structuration de la pâte ou à la sédimentation des particules qui génère de ce fait une contrainte traduite par la mesure des variations de la masse apparente de la plaque. L'appareillage est composé d'une plaque rigidement fixée à une balance. La plaque est abaissée dans un récipient destiné à recevoir le matériau testé (Fig. 1). La masse apparente de la plaque est mesurée avec une précision de 0,01 g en enregistrant les données de la balance en continu. Le récipient en PVC est cylindrique de diamètre 85 mm et de hauteur 170 mm. La plaque est placée dans la direction de l'axe du

cylindre. Pour l'essai, le récipient est rempli d'une hauteur de matériau $H_{matériau}$ = 167 mm. L'épaisseur de la plaque est de 3 mm, sa largeur est de 35 mm et sa hauteur de 210 m. Elle est recouverte de papier de verre à poncer présentant une rugosité moyenne de 200 µm. Ce papier est utilisé pour éviter un glissement du matériau sur la plaque et permettre un cisaillement mesurable. La distance entre la plaque et les parois du récipient permet d'éviter un effet de paroi lié à la présence des grains qui influencerait la mesure de la contrainte, comme le démontre Tchamba et al. [12].

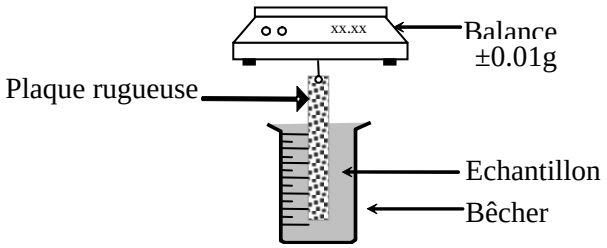


Fig. 1 : Schéma de l'essai de plaque.

Le protocole de mesure est le suivant :

- La plaque est partiellement immergée dans le matériau et l'enregistrement de la masse commence.
- Deux méthodes sont utilisées pour immerger la plaque dans la suspension : a) la plaque est immergée dans le récipient contenant le matériau; b) la plaque est placé à la hauteur désiré et le matériau est ensuite versé dans le récipient.
- La longueur de la portion immergée de la plaque est mesurée avant le début de l'essai.
- Pour s'assurer de la bonne reproductibilité des tests, après immersion de la plaque, une vibration est appliqué au matériau pendant 30 secondes (amplitude 5 mm et fréquence 50 Hz). La vibration n'est pas effectuée dans le cas de l'étude de la sédimentation pour ne pas accélérer le processus.

Il faut noter que l'évaporation de l'eau qui peut produire un artefact de mesures est contrecarrée par la mise en place d'un film d'huile sur la surface libre. La précision et la reproductibilité des mesures dépend des paramètres suivants : la profondeur d'immersion (1 mm), la masse mesurée et des conditions expérimentales comme la température et le taux d'humidité. Les différences entre deux tests sur le même matériau ont été évaluées à moins de 5 %.

2.2. Analyses des données enregistrées

La modélisation de la variation de la masse apparente de la plaque découle de l'équation d'équilibre en force de celle-ci. Trois forces agissent sur la plaque : la poussée d'Archimède, la gravité et les forces dues au cisaillement à l'interface plaque/matériau. Dans l'air, la masse de la plaque sous la gravité g reste constante :

$$M_0(t) \times \vec{g} = \overrightarrow{F_{gravity}} \qquad (1)$$

Lorsque la plaque est immergée, sa masse apparente mesurée par la balance (fig. 1) résulte de l'équilibre statique de la plaque dans un fluide à seuil :

$$M(t) \times \vec{g} = \overrightarrow{F_{gravité}} + \overrightarrow{F_{Archimède}} + \overrightarrow{F_{cisaillement}} \qquad (2)$$

Où $F_{gravité}$ est le poids de la plaque, $F_{Archimède}$ est la force liée à la pousse d'Archimède et $F_{cisaillement}$ est la force due au cisaillement à l'interface entre le matériau et la plaque. Ce test n'est pas réellement intrusif car les seuls mouvements sont liés au réarrangement inter particulaire lié à la nature du matériau. En d'autres termes, la plaque agit comme une paroi supplémentaire. A partir de l'équation (2), la variation de la masse induite par l'immersion s'écrit :

$$\Delta M(t) = M(t) - M_0(t) = \frac{1}{g}(-F_{Archimède}(t) + F_{cisaillement}(t) \qquad (3)$$

Lors de la sédimentation, les propriétés locales du matériau changent le long de la plaque (le matériau devient hétérogène dans la direction verticale). Le récipient est suffisamment large pour assumer que le problème est unidimensionnel. $F_{Archimède}$ et $F_{cisaillement}$ dépendent respectivement de la densité moyenne à une hauteur donnée et de la contrainte de cisaillement locale sur la plaque, l'équation (4) devient alors:

$$\Delta M(t) = -l.e.\int_0^H \rho(z,t)dz + \frac{l}{g}\int_0^H 2\tau(z,t).dz \qquad (4)$$

Où H est la hauteur de la plaque immergée, e est l'épaisseur de la plaque, l sa largeur, τ la contrainte locale de cisaillement à l'interface matériau/plaque, ρ est la densité locale et t le temps.

Le cheminement théorique est présenté de manière plus détaillé en référence [7].

3. Résultats expérimentaux et discussions

3.1. Mesures de structuration sur une pâte de ciment

Comme mentionné dans l'introduction, le seuil de cisaillement de certains matériaux à seuil augmente au repos linéairement avec le temps en suivant l'équation (1). En principe, le test à la plaque doit être capable de mesurer A_{thix} qui reflète la structuration du matériau au repos. Pour vérifier cette hypothèse, une pâte de ciment est testée. La pâte de ciment utilisée présente un rapport Eau/Ciment de 0,35. Deux litres de ce mélange sont préparés avec de l'eau distillée. A la fin de la période de malaxage, le test à la plaque est effectué à une température de 20°C et une humidité relative de 60 %.

Dans le même temps, le seuil de cisaillement est déterminé en réalisant des « vanes » tests sur des échantillons ayant été soumis à différents temps de repos après malaxage (5 min, 15 min, 30 min, 40 min and 90 min). Les mesures sont effectuées avant la prise de la pâte. La figure 2 montre la bonne corrélation des contraintes obtenues avec le « vane test [4]» et la plaque. L'utilisation de l'équation (4) permet de retrouver le même seuil de cisaillement que celui mesuré avec le vane à un instant t. La pâte de ciment transfert donc une partie de son poids en s'accrochant sur la plaque. Cependant la valeur de la contrainte de cisaillement est physiquement limitée par le seuil de cisaillement.

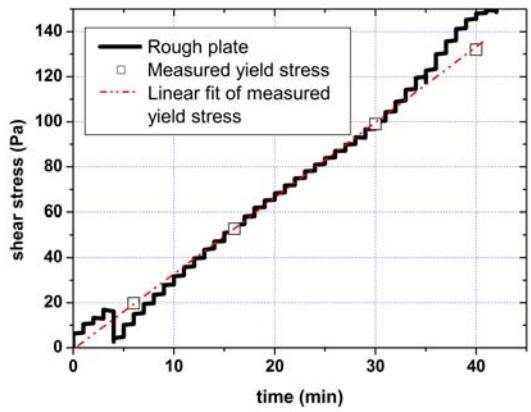


Fig. 2 : Evolution de la contrainte de cisaillement de la pâte de ciment mesurée par l'essai à la plaque et le vane test.

Des études précédentes [5] ont montré que quand le matériau est laissé au repos, une déformation verticale de 0.003 se produit quelques heures après la mise en place dans une colonne coffrante. Ceci est suffisant pour permettre une mobilisation complète de la contrainte seuil obtenue pour une déformation critique d'un ordre de grandeur de 0.0005 pour une pâte de ciment. Donc, le seuil de cisaillement est atteint à l'interface plaque/matériau.

3.2. Mesure de sédimentation

Une suspension de carbonate de calcium (filler calcaire) est sélectionnée pour l'étude d'un matériau viscoplastique soumis à la sédimentation de ses grains. La valeur de la concentration volumique solide initiale est de ϕ_0=0,35. Un litre de mélange est préparé avec de l'eau distillée. Le mode de sédimentation est directement relié à la concentration volumique solide de la suspension, la différence de masse volumique entre grains et fluide porteur, le seuil de cisaillement et la viscosité du fluide. Dans notre cas, la floculation peut être négligée. A la fin du test, la concentration finale est homogène et est notée ϕ_{ds}. Pour interpréter les résultats obtenus pour ce matériau avec l'essai à la plaque, il est nécessaire de connaître la densité locale de la suspension au cours de la sédimentation. Il faut donc calculer en premier la cinétique de consolidation par la méthode de Richardson-Zaki [6] qui s'applique aux particules non-flocullantes. L'équation peut s'écrire de la manière suivante:

$$U_s(z,t) = U_0\left[1-\phi_s(z,t)\right]^n \qquad (5)$$

Où U_S est le taux de sédimentation de la suspension (i.e. La vitesse de chute d'une couche élémentaire d'épaisseur dz), U_0 est le taux de sédimentation théorique d'une particule seule dans le liquide, ϕ_S est la fraction volumique solide locale et n est l'exposant qui dépend du nombre de Reynolds. U_0 peut être calculé en écrivant l'équilibre en force agissant sur la particule en chute. La valeur obtenue est de $U_0 = 1.55\cdot10^{-6}$ m.s^{-1}. La fraction volumique solide à l'équilibre est calculée en utilisant l'équation de conservation du volume des grains entre le début et la fin de l'essai (ϕ_{ds}=0.49). L'équation de Richardson et Zaki est ensuite résolu en utilisant une méthode aux différences finies de degré 1. La hauteur de matériau [0,H] est divisé en n+1 pas chacun d'épaisseur dz = 2 mm et le temps est discrétisé en intervalles dt = 2 min . L'équation (7) est réarrangée comme suit:

$$\frac{\partial\phi(z,t)}{\partial t} = \frac{d\phi_0}{dt}\left(1-\phi(z,t)\right)^n \qquad (6)$$

Où $d\phi_0/dt$ est la variation de la fraction volumique solide d'une suspension avec des particules tombant à une vitesse U_0. Des conditions additionnelles sont nécessaires pour résoudre l'équation (8):

Si $\phi = \phi_{\max}$ alors $\partial\phi(z,t)/\partial t = 0$

Si $\phi = 0$ alors $\partial\phi(z,t)/\partial t = 0$

Ces conditions donnent à la fin du calcul deux régions homogènes. La plus haute est une zone complètement clarifiée sans particules et la plus basse est une zone dense de fraction volumique solide ϕ_{ds}. Cette procédure permet d'estimer la fraction volumique solide en tout point (z) et à tout moment (t).

Le test à la plaque est réalisé à une température constante de 20°C et une humidité relative de 60 %. Plusieurs tests à la plaque sont réalises en variant la profondeur de pénétration (30 mm; 60 mm; 90 mm; 120 mm et 150 mm). Entre chaque test, l'échantillon est remalaxé pour homogénéiser le matériau. Ce type de programme expérimental permet de localiser la structuration du matériau en sédimentation par discrétisation de l'échantillon. Les masses enregistrées sont tracées sur la figure 3. En utilisant l'équation (4) et en calculant le profil des concentrations volumiques solides (donc les masses volumiques), on calcule l'évolution de la contrainte moyenne sur une couche de matériau.

Par exemple, si on soustrait à la masse enregistrée lors de l'essai avec une plaque de 60 mm, la masse obtenue avec la plaque de 90 mm, on peut alors calculer l'accroissement de contrainte de cisaillement entre 60 et

90 mm de profondeur. Cette méthode met en évidence, l'hétérogénéité de structuration du matériau en fonction de la profondeur du matériau dans l'échantillon. (Figure 4). Pour une couche de 30 mm, la contrainte moyenne de cisaillement à l'interface est calculée à partir de l'équation (5) et des resultats du calcul de Richardson-Zaki (figure 4). Pour une profondeur de 120 à 150 mm (à partir de la surface libre de la suspension initiale) le matériau se consolide rapidement. En conséquence, le matériau se structure et la contrainte de cisaillement augmente.Pour une profondeur de 60 à 90 mm, au début du test, une période dormante apparaît durant laquelle la contrainte reste constante : la fraction volumique solide ne varie pas, les grains tombent à vitesse constante. Ensuite, lorsque la couche de matériau en consolidation atteint 90 mm, la contrainte de cisaillement commence à augmenter. Pour la profondeur 0-30 mm, Il n'y a pas de contraintes sur la plaque car initialement pour $\phi 0$ le seuil de cisaillement est inférieur à 2 Pa et à la fin de l'essai, il ne reste plus que de l'eau claire dans cette couche. Cette méthode semble donc tout à fait convenable pour l'étude de la structuration en contraintes des suspensions en sédimentation.

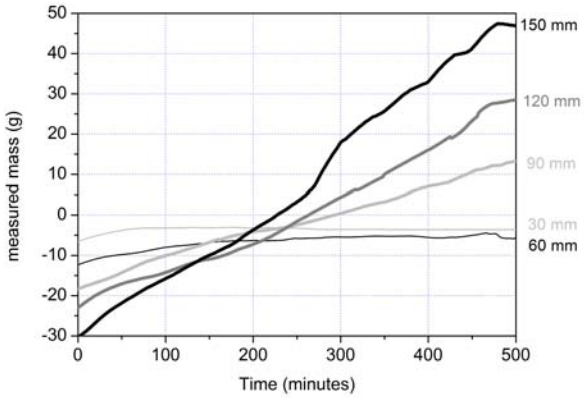


Figure 3: Masses enregistrées durant les essais à la plaque sur du carbonate de calcium (ϕ_0=0.35) pour différentes hauteurs d'immersion (30 mm, 60 mm, 90 mm, 120 mm et 150 mm)

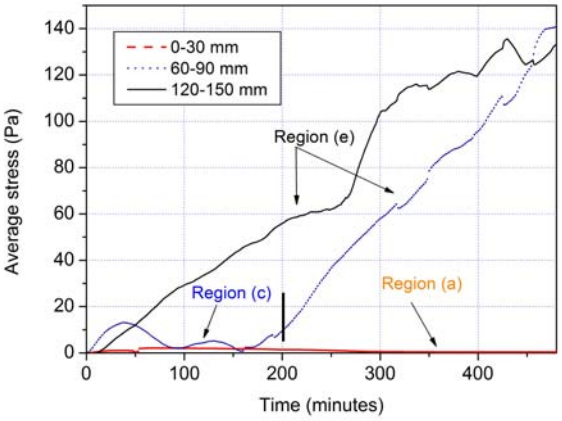


Figure 4: Contraintes de cisaillement moyennes à l'interface carbonate de calcium/plaque sur une couche de 30 mm. Essais réalisés pour différentes hauteurs d'immersion (30 mm, 60 mm, 90 mm, 120 mm et 150 mm)

4. Conclusion

Nous démontrons ici que l'essai à la plaque est une méthode très prometteuse car s'appuyant sur la sédimentologie et la rhéologie, elle donne des informations riches et intéressantes sur le comportement des suspensions viscoplastiques en structuration et/ou en sédimentation. De plus, une telle méthode s'avère peu onéreuse et d'une grande simplicité de mise en oeuvre puisqu'il suffit d'une plaque rugueuse et d'une balance de préférence reliée à un système d'acquisition.

Par ailleurs, on montre que la variation de masse apparente de la plaque immerge dans le matériau au repos peut être exprimée par une équation unique contenant deux termes seulement. Le premier relatif à la variation de la concentration en volume solide et donc de la force d'Archimède et le second concerne les contraintes mobilisées aux parois de la plaque. La consistance de la théorie est ensuite validée sur des suspensions de natures rhéologiques variées.

Sur une pâte de ciment ne présentant pas de sédimentation, la déformation du matériau (retrait au jeune âge) en fonction du temps est allié au comportement thixotrope. On mesure ici avec précision l'accroissement du seuil de cisaillement au repos.

Sur une suspension de filler calcaire à forte sédimentation, on détermine avec précision la vitesse de sédimentation.

Plus globalement, la méthode proposée peut trouver de nombreuses applications dans tous les domaines qui concernent la rhéologie des suspensions en évolution (prise, stabilité, structuration).

5. Bibliographie

[1] Nguyen Q D and Boger D V, 1983, J. Rheol., 27 321–49

[2] Roussel N, 2006, Cement Concr. Res., 36 1797–806

[3] De Kee D, Turcotte G, Fildey K and Harrison B., 1980, J. Texture Stud. 10, 281–8.

[4] Estellé, P., Lanos, C., Perrot, A., Amziane, S., (2008), Applied Rheology, 18 (3), pp. 34037-1-34037-6.

[5] Khayat K H and Guizani Z, 1997, ACI Mater., J. 94 332–40

[6] Richardson J F and Zaki W N 1954 *Trans. Inst. Chem. Eng.* **32** 35–53

[7] Amziane, S. Perrot, A. Lecompte T, Meas. Sci. Technol. 19 (2008.) 105702. (8pp)

Effet des additions minérales et de superplastifiant sur les propriétés rhéologiques des pâtes du béton autoplaçant BAP

B. Safi et A. Benmounah

Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites L.M.M.C/ F.S.I/ Université M'hammed Bougara-Boumerdes.

Email : safi_b73@yahoo.fr

Résumé

Notre présente étude est une contribution à la maîtrise des propriétés d'écoulement des bétons autoplaçants (BAP) à l'échelle des pâtes de ciment. Cette étude consiste également, à étudier le comportement rhéologique des pâtes dont le dosage en ciment et en eau sont fixes d'après la formulation calculée par la méthode japonaise. Nous avons varié le type des fines d'additions minérales (laitier de haut fourneau d'EL-HADJAR, pouzzolane et de tuf) d'une part, et d'autre part, le dosage du superplastifiant a été varié de manière a aboutir une meilleure caractérisation rhéologique. A cet effet, des essais à des vitesses imposées ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre (AR2000) sur des pâtes du BAP tout en respectant le protocole et les conditions d'essai. Les résultats des essais rhéologiques obtenus ont montré que le comportement rhéologique d'un béton BAP est contrôlé à partir de sa pâte. Les interprétations de ces résultats sont traitées d'une manière plus possible à fin de tirer la formulation d'un BAP qui sera présentée après l'optimisation des principaux paramètres rhéologiques tels que la contrainte cisaillement, la viscosité plastique (τ, ηp).

Mots clés: bétons autoplaçants, pâte de ciment, additions minérales, contrainte de cisaillement, viscosité plastique, rhéologie.

1. Introduction

En général, la stabilité rhéologique des bétons autoplaçants est assurée par l'utilisation des additifs organiques (super plastifiants et agent colloïdal) et minéraux (fillers) [1, 2]. En effet, l'utilisation d'adjuvants tels que les superplastifiants et les agents de viscosité permettent d'en contrôler la fluidité et la viscosité [3]. Toutefois, le comportement rhéologique de ces bétons qui se diffère d'un béton ordinaire, reste mal connu et dépend de plusieurs facteurs. Parmi ces facteurs, la formulation et la méthode utilisée pour le calcul des constituants du béton. Une telle méthode peut avoir différent comportement rhéologique avec mêmes dosages des constituants du béton [4].

Notre étude vient à apporter un outil de maîtrise des propriétés d'écoulement des bétons autoplaçants qui tient compte des principales paramètres rhéologiques du béton à l'échelle de la pâte pendant le calcule d'une formulation d'un béton BAP. Il est à noter que les travaux effectués dans ce sens, ont montrés qu'un bon comportement d'un BAP à l'état frais, est contrôlé à partir de sa pâte [1]. En pratique, la contrainte seuil nécessaire pour la mis en oeuvre du BAP doit être minimale, et d'autre part, la viscosité plastique du mélange béton doit être aussi minimale et constante mais sans ségrégation a fin de bien coulé le béton [1]. [Ozawa et al 1991] ont montré l'existence d'une relation entre la capacité de remplissage d'un béton BAP et le phénomène de ségrégation observé lors de la mise en place. Dans l'expérimentation, ce travail est une contribution à la maîtrise des propriétés d'écoulement (viscosité plastique et le seuil de cisaillement) de ce béton à l'échelle des pâtes de ciment dont l'utilisation des techniques de rhéométrie (rhéomètre AR200) s'avère nécessaire. Pour cela, ce travail a pour objectif de sélectionner une meilleure combinaison ciment-superplastifiant et d'optimiser une composition d'un béton autoplaçant dont les propriétés d'écoulement voulues, à partir d'une étude rhéologique sur des pâtes du BAP.

2. Etude de la rhéologie de la pâte cimentaire du béton autoplaçant

Les propriétés rhéologiques sont considérées comme l'un des facteurs les plus importants déterminants le bon comportement des bétons autoplaçants. Pour prévoir la fluidité du béton, plusieurs essais ont été établis, mesurant les propriétés rhéologiques de la pâte cimentaire, à l'état frais, tels que le test de fluidité, le test d'affaissement, et le rhéomètre [1].

A partir de la formulation globale du béton obtenue par la méthode japonaise, la partie pâte (sans granulats) sera l'objet de l'étude rhéologique. A cet effet, une série de pâtes de ciment est réalisée, à base de différents d'additions minérales tel que le laitier de haut fourneau d'EL-HADJAR, la pouzzolane et le tuf. Des essais rhéologiques ont été effectués sur ces pâtés dont le dosage en ciment et en eau sont fixes et on fait varié le type des fines d'ajouts et les proportions du superplastifiant (0, 1, 1.5 et 2 %) de manière à aboutir une meilleure optimisation des

caractéristiques rhéologiques. Les tests rhéologiques ont été réalisés en vitesse imposée à l'aide d'un rhéomètre (AR2000). En se limite à déterminer les principaux paramètres rhéologiques tels que la contrainte de cisaillement et la viscosité plastique (τ, ηp). L'exploitation des mesures rhéométriques a montré l'effet du pourcentage d'adjuvant et le type des fines d'additions, sur l'écoulement des pâtes cimentaires.

A une vitesse de cisaillement donnée où $\gamma = 0$ (c à d pendant le coulage du béton), le béton doit avoir des propriétés d'écoulement (viscosité plastique et le seuil de cisaillement) adéquates. L'étude rhéologique sera menée sur la pâte cimentaire du béton (sans granulats), c à d sur des mélanges fins ; ciment, eau, fines additions minérales utilisées et le superplastifiant susceptible d'entrer dans la composition d'un béton autoplaçant. La composition du béton est calculée à l'aide de la méthode japonaise [1, 5].

3. Contexte expérimental

3.1. Matériaux

- Le ciment portland utilisé dans cette étude, est un ciment de type CEM II 42,5, conforme aux normes européen EN. Les propriétés physiques, chimiques et minéralogiques du ciment sont données respectivement dans le tableau 1, 2 et 3.
- Les additions minérales introduites dans la composition, sont le laitier ; L, la pouzzolane ; P et le tuf ; T. Les propriétés physiques et chimiques des ajouts sont données respectivement dans le tableau 1 et 2.
- Les adjuvants utilisés sont le superplastifiant est un polycarboxylate MIDAFLAW 30 (plages du dosage 0.5% à 2.0% ppc) et un agent de viscosité (agent colloïdale ST5 SIKA).
- Le granulat fin (sable) est un mélange de deux sables (35.48 % sable fin et 64.52 % sable grossier). Les gros granulats sont les graviers de classe ; G1 (3/8) et G2 (8/15).

Formulation de la pâte de ciment :

La combinaison des matériaux fins (ciment, fines d'ajout et l'eau) a permis de préparer des pâtes à différents dosages du superplastifiant. Le dosage de ciment et les fines d'additions est donné par la formulation du tableau 4, et en fait varier le dosage du superplastifiant de 1, 1.5 et 2 % ppc (par poids de ciment). Ces pâtes présentent comme suite : ciment + eau + fines d'addition + superplastifiant.

3.2. Matériel et conditions d'essais

Pour déterminer les principales caractéristiques rhéologiques des pâtes considérées, nous avons utilisé un rhéomètre AR2000 (figure.1.a), avec une géométrie vanne rotor. Par ailleurs, l'intérêt de cette géométrie est que le cisaillement est applique de manière uniforme sur la pâte. Les mesures sont effectuées à 20°C ± 1°C. La mesure est réalisée en vitesse imposée (450 s-1). Un pré cisaillement à 100 s-1 pour toutes les pâtes pendant 5 secondes, suivi d'une période de repos de 10 secondes comme conditions pour tous les essais. Dans la littérature, Struble [6] recommande de pré-cisailler la pâte de ciment pour obtenir des mesures reproductibles en rhéologie et Ferraris [7] a montré une dépendance de la vitesse de pré-cisaillement sur la fluidité.

4. Résultats et Discussions

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci après sous forme des rhéogrammes.

4.a). Identification du comportement rhéologique des pâtes de ciment

Le logiciel du rhéomètre TA Data Analysis « Thermal Advantage instruments », nous a permis d'identifier le comportement rhéologique de ces pâtes. En effet, par calage des modèles existants dans le logiciel, nous avons pu faire identifier le comportement rhéologique de ces pâtes. D'après les résultats obtenus, toutes les pâtes ont un comportement de celui Herschel-Bulkley décrit par l'equation (1), ce qui est conforme à ce qu'on trouve dans la littérature [8].

Les rhéogrammes des pâtes cimentaires de la figure 2, 3 et 4, correspond l'évolution de la contrainte de cisaillement (shear stress) en fonction de la vitesse de cisaillement (shear rate). Il est clair d'après ces figures que le comportement rhéologique des pâtes suit le modèle de Hershel-Bulkley décrit par l'équation suivante :

$$\tau = \tau_0 + K . \dot{\gamma}^n \qquad \textbf{(1)}$$

$\boldsymbol{\tau_0}$ est la contrainte seuil ; **K** est la consistance ; **n** est l'indice d'écoulement avec n <1.

Les rhéogrammes de la figure 2 montres que les pâtes cimentaires au laitier à différents dosages de superplastifiant ont le même comportement rhéologique et les courbes d'écoulement coïncident avec celle donnée par le modèle Hershel-Bulkley. Tandis que, les courbes des pâtes élaborées à base d'ajout de fines de pouzzolane et de tuf (figure 3 et figure 4), se rapprochent de celui de modèle Hershel-Bulkley qu'à partir un dosage de 1.5 % de superplastifiant. Cela, peut être traduit par la nature des fines d'ajout minérale à savoir la porosité de la pouzzolane qui nécessite un dosage élevé du superplastifiant.

Fig.1a) Rhéomètre **AR2000**

Fig.1b) Géométrie la vanne rotor

Tableau 1 : Propriétés physiques des matériaux

	Ciment C	Laitier L	Pouzzolane P	Tuf T
Poids spécifique (g/cm^3)	3.2	3.04	2.71	2.66
Surface spécifique (cm^2/g)	3900	> 5000	> 5000	> 5000

Tableau 2 : Composition chimique des matériaux

%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	CaO_l	$Na_2O + K_2O$
Ciment	20.71	5.45	3.63	60.04	2.15	2.37	0.83	0.88
Pouzzolane	44.74	16.42	8.94	11.03	4.37	0.07	-	5.42
Laitier	37,14	6,85	4,14	40,94	5,26	1,01	-	0.86
Tuf	62,94	12,46	1,83	6,95	1,10	1,56	-	4.94

Tableau 3 : Composition minéralogique du ciment

Eléments	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaO_l
%	58.12	18.01	05.62	13.06	01.0

C_3S = $3CaO.SiO_2$; **C_2S** = $2CaO.SiO_2$; **C_3A** = $3CaO.Al_2O_3$ et **C_4AF** = $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$

4.b). Détermination des principaux paramètres rhéologiques des pâtes cimentaires

Afin d'optimiser les meilleures paramètres rhéologiques des pâtes cimentaires élaborées tels que la contrainte de cisaillement et la viscosité plastique (τ, ηp) et qui nous donne un bon comportement à l'écoulement du BAP, nous avons procédés à déterminer ces principales caractéristiques par les tests rhéologiques effectués. Les résultats obtenus montrent l'évolution de la contrainte de cisaillement et la viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement. Ces résultats sont représentés par les rhéogrammes des figures suivantes.

- Effet du superplastifiant sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires :

Les résultats des tests rhéomètriques, montrent une diminution remarquable de la contrainte de cisaillement et la viscosité plastiques pour tous les mélanges des pâtes de ciment à différents dosages du superplastifiant. En effet, à 1.5% d'adjuvant de superplastifiant, une réduction d'environ 30 % à 70% de la contrainte de cisaillement pour les pâtes de ciment à base de pouzzolane et de tuf (figure 5 et figure 7), et pour celles des pâtes à base de laitier, une léger diminution de la contrainte de cisaillement a été enregistrée (figure 6). Il apparaît d'après ces courbes, que le superplastifiant joue son rôle de fluidifiant, celui ci améliore les principales propriétés rhéologiques par la diminution de celles-ci. En effet, selon le mode d'action du superplastifiant et l'interaction adjuvant- particule à savoir la compatibilité et l'affinité entre le ciment et le superplastifiant, ce dernier enrobe les grains et surtout les particules fines (ciment et fines d'ajouts), en s'adsorbant à leur surface et faire en sorte de les défloculé [8, 9 et 10].

Concernant la viscosité plastique des mélanges, il est clair et d'après les rhéogrammes obtenus, que plus le dosage de superplastifiant augmente plus la viscosité devient plus au moins constante [12]. Cela veut dire que les pâtes deviennent un fluide Newtonien à des dosages plus élevés d'adjuvants. Et que la viscosité a chutée d'une manière remarquable pour les pâtes à base de pouzzolane et de tuf (**figure 5** et **figure 7**).

- Effet de la nature des additions minérales sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires :

Il est à noter que, la présence de la fraction fine (la pouzzolane, le laitier et le tuf) influe considérablement sur les propriétés rhéologiques. Ce constat à été confirme par les auteurs [2, 8 et 11].

La figure **8** représente l'évolution de la contrainte de cisaillement et la viscosité plastique des pâtes ciment à base de différents ajouts pour un dosage de 1.5% de superplastifiant. Il est clair que d'après ces rhéogrammes, les pâtes cimentaire ont même comportement rhéologique à des vitesses de cisaillement plus élevées (>100 s^{-1}). Il est à signaler

que pour les pâtes à base de laitier, on peut y aller jusqu'au 2% d'adjuvant.

D'après la figure **8** et selon ce résultat, des formulations des bétons ont été choisies pour cela.

Le dosage de superplastifiant de 1.5%, a été optimiser et adopter pour touts les bétons BAP à base des trois fines d'additions minérales (la pouzzolane, le laitier et le tuf).

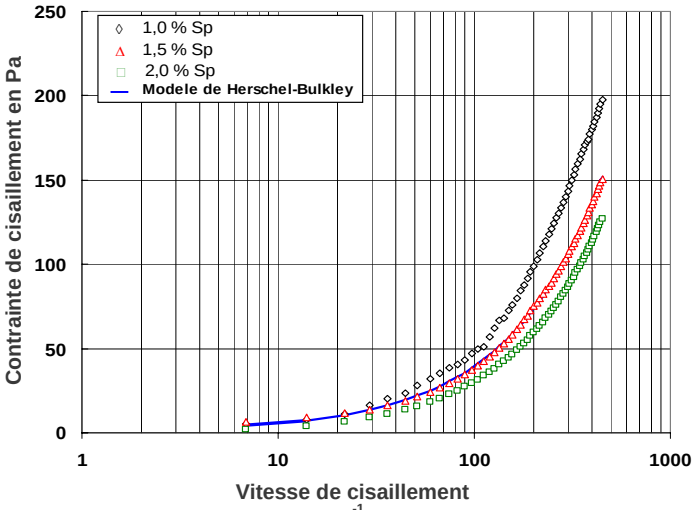


Fig.2 Rhéogrammes des pâtes cimentaires à base de fines de pouzzolane à différents dosages de superplastifiants

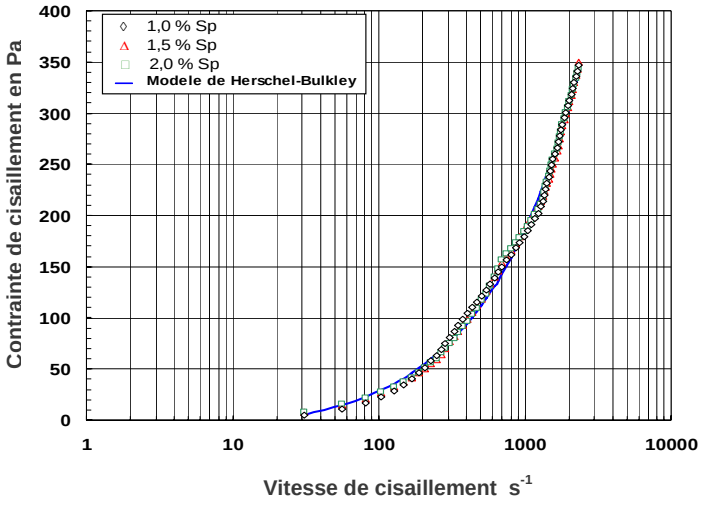


Fig.3 Rhéogrammes des pâtes cimentaires à base de fines de laitier à différents dosages de superplastifiants

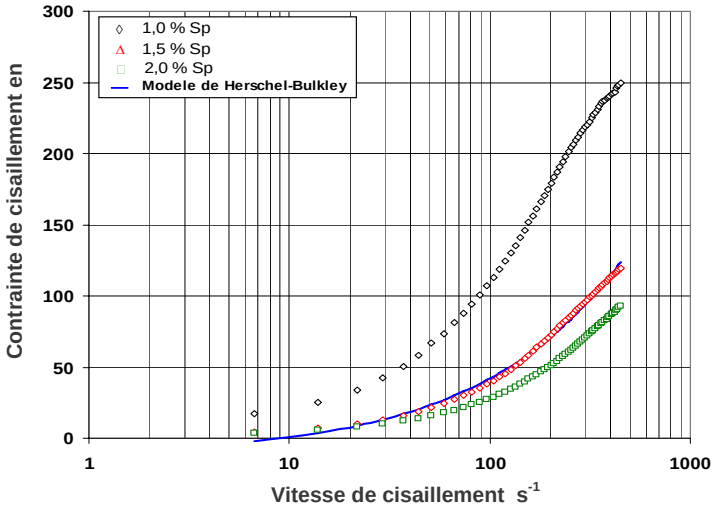


Fig.4 Rhéogrammes des pâtes cimentaires à base de fines de tuf à différents dosages de superplastifiants

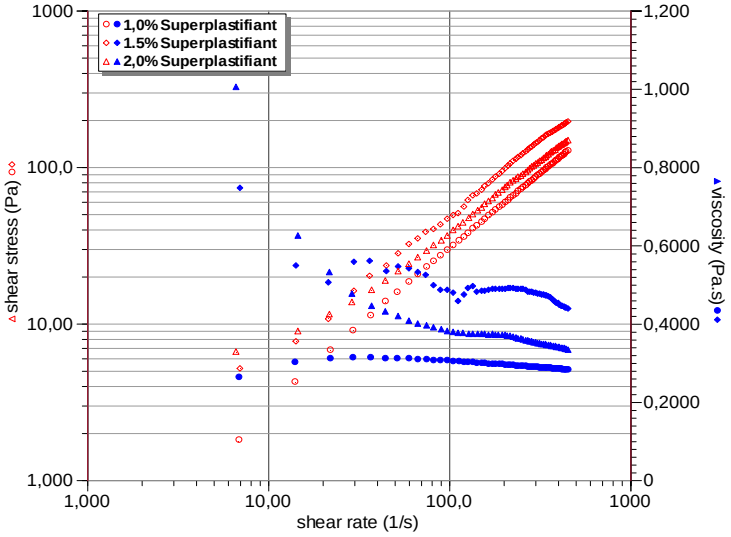


Fig.5 Rhéogrammes des pâtes cimentaires à base de fines de pouzzolane à différents dosages de superplastifiants

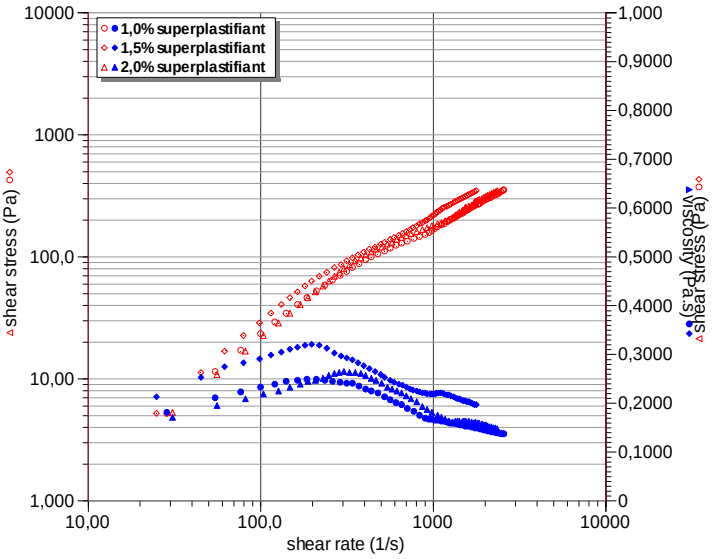


Fig.6 Rhéogrammes des pâtes cimentaires à base de fines de laitier à différents dosages de superplastifiants

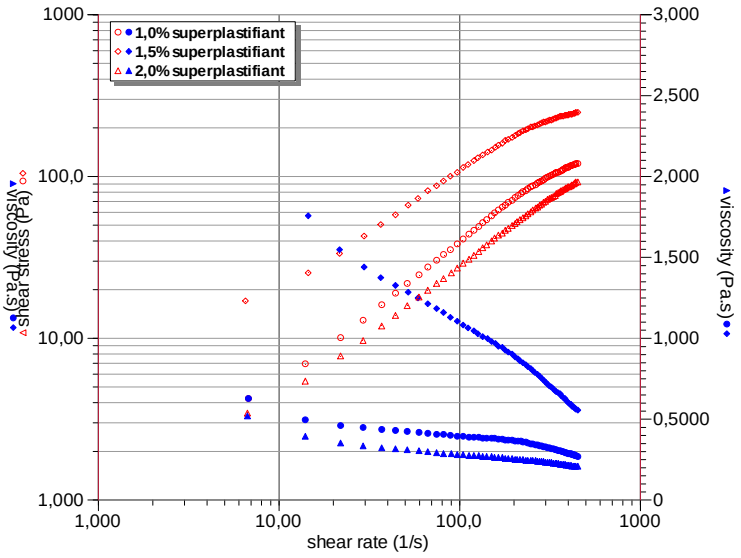


Fig.7 Rhéogrammes des pâtes cimentaires à base de fines de tuf à différents dosages de superplastifiants

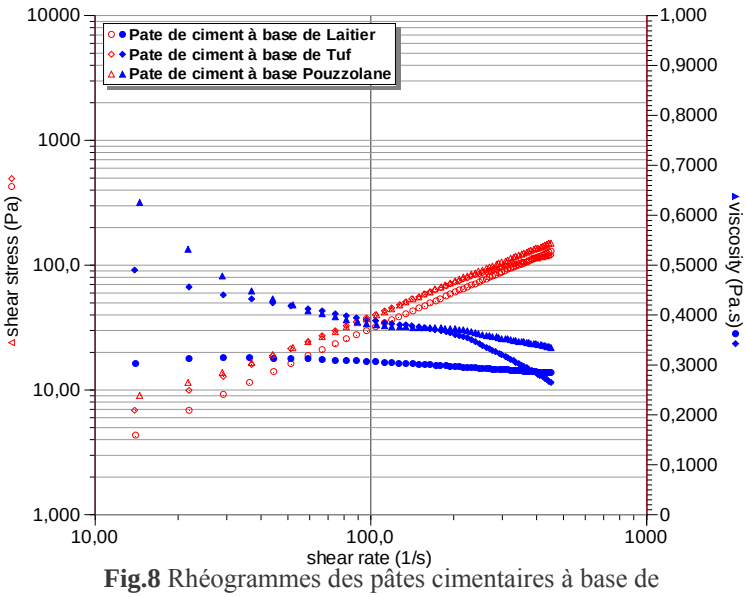


Fig.8 Rhéogrammes des pâtes cimentaires à base de différents d'ajouts de fines à 1.5 % de superplastifiants

4.c). Formulation d'un BAP après l'optimisation des paramètres

L'optimisation de la composition de la pâte effectuée dans l'étude rhéologique, nous a mené à des résultats des essais sur béton frais, tel que la boite en L, l'étalement au cône et la stabilité au tamis.

5. Conclusion

L'étude rhéologique menée sur les pâtes de ciment élaborées à base des différents types d'ajouts (la pouzzolane, le laitier et le tuf) et de superplastifiant, nous a permis de voir l'influence de ces derniers sur les paramètres rhéologiques (τ, η_p) et aussi de confirmer que l'optimisation des paramètres rhéologiques de la pâte constitue un facteur très important qui à son tour détermine le bon comportement rhéologique d'un BAP. En effet, cette étude nous a permis de conclure qu'après l'optimisation des paramètres rhéologiques (τ, η_p) de la pâte du BAP, les bétons formulée après contrôle rhéologique de la pâte cimentaire, ont donnée des meilleures résultats dont l'étalement au cône, la boite en L ainsi que la stabilité au tamis. De plus, ce type de béton a une bonne mise en place sans vibration et sans phénomène de ségrégation ce qui lui confère un bon comportement rhéologique et bon remplissage dans les systèmes confinés (trop ferraillés).

Références :

[1] TURCRY P., "Retrait et fissuration des bétons autoplaçants : Influence de la formulation", Thèse de doctorat, Ecole centrale de Nantes et l'Université de Nantes, Nantes, France (2004).

[2] PIGEON M., MARCHAND J. and PLEAU R.,. "Frost resistant concrete", Construction and Building Materials, 10 (5), 339-348 (1996).

Fig.9 Détermination expérimentale des caractéristiques du BAP selon la méthode Japonaise

[3] ASSIÉ S., "Durabilité des bétons autoplaçants", Thèse de doctorat ; Institut National des Sciences Appliquée de Toulouse INSA, Toulouse, France (2004).

[4] Ferraris C.F., Martys N.S., "De la pâte de ciment au béton : Modélisation et mesures expérimentales des propriétés rhéologiques"; National Institut of Standards and Technology NIST, USA, Proceedings. 36éme Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Marne la Vallée, October 10 (12), 226-230 (2001).

[5] EL BARRAK M., "Contribution a l'étude de l'aptitude à l'écoulement des bétons autoplacants à l'état frais". Université de TOULOUSE III – PAUL SABATIER., U.F.R. P.C.A (2005).

[6] Struble, L. and Sun, G.K., "Viscosity of Portland-Cement Paste as a Function of Concentration". Advanced Cement Based Materials, 2 (2), 62-69 (1995).

[7] Ferraris, C.F. "Measurement of the rheological properties of high performance concrete"; *State of the art report. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **104** (5), 461-478 (1999).

[8] CYRA M.; LEGRANDB C., MOURET M., "Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives", *Cement and Concrete Research* **30**, 1477 (2000).

[9]AITCIN P.C. "Interaction ciment/superplastifiant 'cas polysulphonate", *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées* –REF, France, 4373, 87-88 (2001).

[10] JIANG S., KIM B. G., P-C AÎTCIN, "Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility", *Cement and Concrete Research* **29**, 71–78 (1999).

[11] Ferraris C., Obla K., Hill R., "Influence of mineral admixutures on rhéology of cement paste", *Cement and Concrete Research* **31** (2), 245-255 (2001).

[12] LIM G. G, HONG S. S., KIM D. S., LEE B-J., J-S RHO. "Slump loss control of cement paste by adding polycarboxylic type slump-releasing dispersant", *Cement and Concrete Research* **29**, 223–2 (1999).

Injection de fluides non-Newtoniens en milieu poreux

X. Clain, C. Chevalier, J. Canou, J-C. Dupla, P. Coussot

Université Paris Est, Laboratoire Navier
LMSGC, 2 allée Kepler, 77420 Champs-sur-Marne

Résumé : Dans cette étude, nous menons des expériences d'injection d'un fluide à seuil dans un milieu poreux modèle afin d'en dégager une loi générale d'écoulement. Nous cherchons plus particulièrement à déterminer si cette loi peut être déduite directement des caractéristiques rhéologiques du fluide. Les premiers résultats nous permettent d'ores et déjà de prédire le gradient de pression minimal nécessaire à l'injection d'un fluide à seuil en fonction de sa contrainte seuil.

Mots-clé : Fluide non-Newtonien, Injection, Herschel-Bulkley, milieu poreux

1. Introduction

L'écoulement d'un fluide non newtonien dans un milieu poreux est un problème fréquemment rencontré dans nombre d'applications industrielles dans des domaines très variés : utilisation de solutions de polymères pour un meilleur rendement dans la récupération du pétrole brut dans les réservoirs, traitement des sols pollués, ou encore injection de pâtes de ciment dans des sols visant à les consolider en génie civil.

La plupart des matériaux utilisés à ces fins présentent un ou plusieurs caractères non-newtoniens : rhéofluidification, rhéoépaississement, contrainte seuil, thixotropie ou encore viscoélasticité. Dans ce travail nous nous focalisons sur les effets résultant du seuil de contrainte du matériau injecté. Par conséquent le fluide principalement utilisé dans le cadre de cet article est un gel de Carbopol qui présente la particularité de ne s'écouler que lorsque la contrainte qui lui est imposée dépasse une contrainte seuil τ_0. On s'attend à ce que cette spécificité rhéologique engendre un comportement non trivial en écoulement dans un milieu poreux. Par exemple à pression imposée il est probable que certains pores assez larges autoriseront le passage du fluide à seuil alors que d'autres plus petits ne le permettront pas. Du coup, si le poreux est constitué d'une distribution de tailles de pores, la fraction de pores dans lesquels le fluide est en mouvement diminue avec la pression, jusqu'à un arrêt total pour une pression critique.

En utilisant comme milieu poreux un empilement compact de billes de verre, nous réalisons des expériences d'injection afin de déterminer la relation existante entre gradient de pression et la vitesse du fluide dans le milieu poreux et nous tentons également d'interpréter ces résultats en fonction des caractéristiques rhéologiques du fluide.

Ces résultats seront décrits et analysés dans les parties 3 et 4 de cet article. Nous nous attacherons dans un premier temps (partie 2) à décrire le contexte du problème soulevé et à présenter les travaux réalisés à ce sujet.

2. Contexte et état de l'art

Le modèle le plus couramment utilisé pour la description du comportement des fluides à seuil est le modèle d'Herschel-Bulkley [1] :

$$\tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}^n \qquad (1)$$

où μ_0 est la viscosité plastique du fluide à seuil, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et, enfin, n représente le caractère rhéoépaississant (n>1) ou rhéofluidifiant (n<1) du matériau.

Le comportement d'un fluide à seuil en milieu poreux a été étudié par de nombreux auteurs (Park, 1972 [2]; Al-Fariss et Pinder, 1987 [3] ; Mendes et Naccache, 2002 [4] ; Chase et Dachavijit, 2003 [5]). Toutefois, ces derniers ont tous utilisé le même modèle analogique pour représenter l'écoulement dans le poreux : une assemblée de tubes capillaires parallèles, ayant la même perméabilité (pour un fluide newtonien) que le milieu poreux. La vitesse moyenne du fluide à travers le milieu poreux est alors égale à la vitesse moyenne du fluide dans un des tubes multiplié par la porosité.

En considérant l'écoulement stationnaire d'un fluide à seuil dans un tube de rayon $\boldsymbol{R}$ et de longueur $\boldsymbol{L}$, il est possible d'obtenir la relation liant le débit $\boldsymbol{Q}$ à la différence de pression [6] :

$$\boldsymbol{Q} = \frac{\pi \boldsymbol{R}^3}{\mu_0^{1/n_f}} \frac{(\tau_{\boldsymbol{R}} - \tau_0)^{1/n_f + 1}}{\tau_{\boldsymbol{R}}^{\,3}} \left[\frac{(\tau_{\boldsymbol{R}} - \tau_0)^2}{(3 + 1/n_f)} + \frac{2\tau_0(\tau_{\boldsymbol{R}} - \tau_0)}{(2 + 1/n_f)} + \frac{\tau_0^{\,2}}{(1 + 1/n_f)} \right] \qquad (2)$$

où $\tau_R = R\Delta P / 2L = gradP\,\frac{R}{2}$ est la contrainte de cisaillement sur la paroi du tube et L est la longueur du tube.

Ce modèle présente deux inconvénients : (1) il existe une infinité de manière de construire une perméabilité donnée à partir de tubes capillaires en modifiant leurs rayons et leur longueur ; ce point amène d'ailleurs à des divergences au niveau des résultats des différents auteurs (Balhoff, 2003 [7]) ; (2) le modèle des tubes capillaires ne rend pas compte des singularités géométriques que l'on peut retrouver dans le milieu poreux. Il occulte notamment la notion de distribution de tailles de pore que l'on retrouve dans un milieu poreux réel et qui est à l'origine du fait que certains chemins, à contrainte donnée, seront fermés au fluide. Il existe également dans un milieu poreux réel, au niveau des pores, des passages convergent-divergent, empêchant de considérer le champ de vitesse comme similaire à celui que l'on peu retrouver dans une simple conduite cylindrique.

Partant de ce constat, Balhoff propose en 2003 un modèle numérique pour la construction du milieu poreux tenant en compte des hétérogénéités présentes dans la nature et permettant la détermination du champ de pression dans ce milieu poreux reconstitué. Ses résultats diffèrent de ceux des auteurs précédents surtout au voisinage des faibles gradients de pression où la géométrie d'un milieu poreux réel impose le plus de contraintes à un fluide non-Newtonien.

3. Montage et protocole expérimental

Des expériences d'injection d'un fluide à seuil dans un milieu poreux modèle ont été menées. Notre montage expérimental est composé de deux parties principales (fig. 1) : la première est une chambre de transfert dotée dans sa partie basse d'un réservoir rempli d'huile relié à une pompe nous permettant d'en contrôler la pression. En augmentant la pression au sein de l'huile, celle-ci va déplacer une membrane qui va pousser à son tour sur le fluide à seuil logé dans la partie haute de la chambre de transfert. Le fluide est alors dirigé à l'aide d'un tube en plastique de 1 cm de diamètre et 15 cm de longueur vers la seconde partie du dispositif. Juste avant de pénétrer dans le milieu poreux le fluide passe par une chambre d'homogénéisation qui consiste en un cône en métal dont la base inférieure a la même section que le tube en plastique en entrée et la base supérieure la même section que le milieu poreux. Cet élément a pour but de s'assurer que le fluide à seuil arrivera d'un même front sur la section inférieure du milieu poreux et ne créera pas de chemin préférentiel avant même que l'ont ait commencé à injecter.

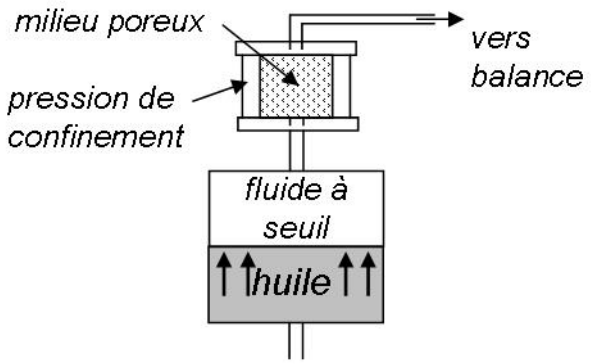


Fig 1 – Dispositif expérimental composé d'une chambre de transfert et du milieu poreux. La pression d'huile est contrôlée

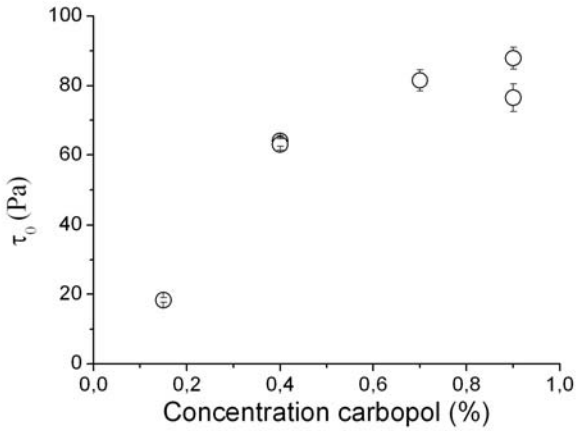


Fig 2 – Variation de la contrainte seuil du gel de carbopol en fonction de la concentration en polymère.

En sortie du milieu poreux le fluide est collecté et pesé au cours du temps, nous permettant alors d'accéder au débit massique pour une pression donnée.

Le milieu poreux de forme cylindrique de 8cm de diamètre pour une hauteur $h = 4cm$ est un empilement compact de billes de verre d'un diamètre D de 0,2cm ($\rho = 2,5 g.cm^{-3}$) de porosité $\varphi = 0,38$ et de perméabilité $K = 3.10^{-5} cm^2$, entouré d'une membrane imperméable, et maintenu par une pression d'eau de confinement de 300kPa.

Le fluide que nous utilisons est un gel de Carbopol, qui consiste en une suspension de particules de polymère hydratées. Ce gel présente les caractéristiques d'un fluide à seuil rhéofluidifiant *comme le montre les rhéogrammes de la figure 3.* En modifiant la concentration massique des particules en suspension, il est possible de modifier la contrainte seuil de ce gel comme indiqué sur la figure 2. On peut remarquer la présence de deux valeurs de seuil (75Pa et 85Pa) pour un gel de Carbopol de concentration 0,9%. Cela s'explique par le fait que la mesure d'une tension seuil reste une opération délicate et une erreur supplémentaire due à l'histoire du gel testé vient s'ajouter au résultat final.

4. Résultats et interprétations

Dans cette section nous présentons les résultats de rhéométrie pour le gel et les résultats des expériences d'injection. Les rhéogrammes ont été obtenus en imposant des paliers de contrainte en montée puis en descente et en mesurant le gradient de vitesse correspondant en géométrie cône-plan avec des surfaces sablées pour éviter tout glissement aux parois. Le temps d'attente entre deux mesures est de 5 secondes et le temps d'acquisition lors d'une mesure est également de 5 secondes. Dans le but d'assurer la pertinence des résultats lors des expériences d'injection, nous avons vérifié que le fluide recueilli en sortie du milieu poreux présentait les mêmes caractéristiques que le fluide injecté et ainsi que l'expérience n'induisait pas de déstructuration du gel. Ces courbes sont donc indexées « entrée » pour le fluide injecté et « sortie » pour le fluide récupéré.

Les courbes d'injection ont été obtenues en relevant le débit massique de fluide en sortie du poreux pour une pression donnée. Ces deux informations nous permettent de remonter respectivement au gradient de pression imposé :

$$\boldsymbol{gradP} = \frac{\Delta \boldsymbol{P}}{\boldsymbol{h}} \qquad (4)$$

et à la vitesse débitante du fluide à l'intérieur du milieu poreux :

$$\boldsymbol{v} = \frac{\boldsymbol{Q}}{\boldsymbol{S}} \qquad (5)$$

$\Delta \boldsymbol{P}$ étant la pression d'huile imposée, $\boldsymbol{h} = 4\boldsymbol{cm}$ la hauteur du milieu poreux, $\boldsymbol{Q}$ le débit de fluide et $\boldsymbol{S}$ la section du milieu poreux. Les résultats sont présentés sur la figure 3.

Pour ces deux séries de mesures, nous avons ajusté les données par des modèles de type Herschel-Bulkley à trois paramètres:

$$\tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}^{n_f} \qquad (6)$$

pour les rhéogrammes et :

$$\boldsymbol{gradP} = \boldsymbol{gradP}_0 + \mu_P \boldsymbol{v}^{n_P} \qquad (7)$$

pour les courbes d'injection. Ces courbes et les données sont représentées sur la figure 3. Nous remarquons notamment dans le cadre des expériences d'injection qu'elles fournissent une bonne approximation de la réalité et que le modèle d'Herschel-Bulkley peut être utilisé dans une certaine mesure pour modéliser ces courbes. Disposant alors des paramètres issus du modèle, nous pouvons tenter d'établir les relations qu'il peut exister entre les caractéristiques rhéologiques intrinsèques au fluide et son comportement en milieu poreux.

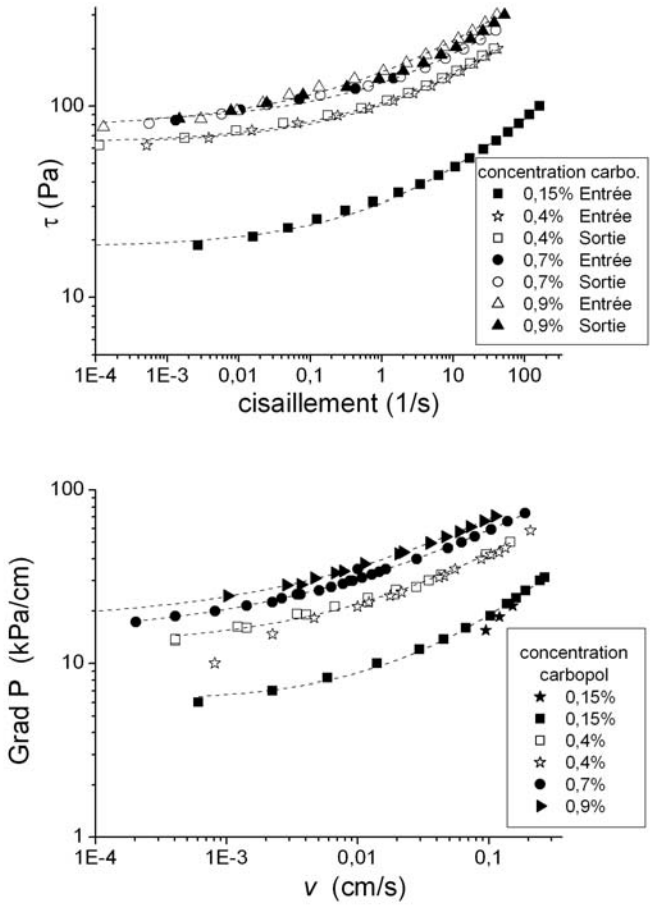


Fig 3 – **Rhéogrammes** (en haut) et courbes d'injection (en bas) du gel de Carbopol à différentes concentrations Milieu poreux de porosité $\varphi = 0,38$, $\boldsymbol{h} = 4.\boldsymbol{cm}$ et $\boldsymbol{S} = 50,2.\boldsymbol{cm}^2$

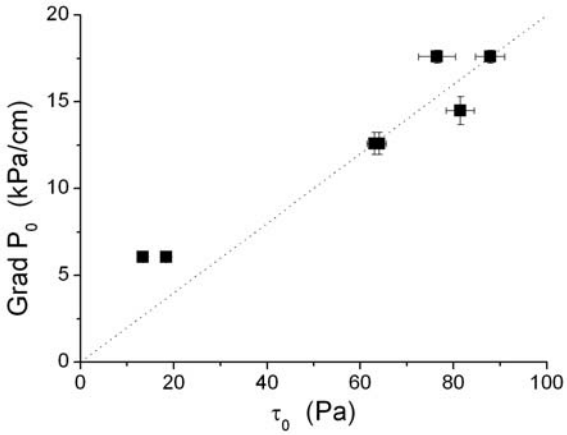


Fig 4 – Relation entre τ_0 contrainte seuil du fluide et gradient seuil à appliquer pour l'injection du fluide à seuil. Ligne : ajustement linéaire des données

Nous nous intéressons tout particulièrement à la relation existant entre la contrainte seuil du fluide et le gradient de pression seuil nécessaire à appliquer à ce même fluide pour l'injecter dans notre milieu poreux. Cette relation est illustrée par la figure 4. En première approche, nous

pouvons assumer que la relation liant ces deux paramètres est linéaire.
Ce résultat se retrouve en se plaçant à débit nul dans l'équation (2), on obtient alors $\tau_0 = \tau_R = 4\frac{gradP}{d}$.

Si dans notre cas nous considérons que d, le rayon d'un pore, vaut environ un dixième du diamètre des billes de verre nous obtenons $gradP_0 = \frac{40\tau_0}{D}$. Pour $D = 0,2cm$ nous obtenons $gradP_0 \approx 200.\tau_0$, qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux de la figure 4.

La figure 5 représente la variation des indices de rhéofluidification n_f et n_p respectivement du fluide à seuil et de la loi d'écoulement en Herschel-Bulkley pour le fluide à seuil en milieu poreux en fonction de la concentration en Carbopol. Il apparaît que la concentration en Carbopol influe peu sur ces indices qui semblent globalement rester constants. En outre, grâce aux données il apparaît une relation liant n_p et n_f (sur la figure 5) : $n_f \approx n_p / (1+n_p)$.
Cependant, en utilisant le développement asymptotique de l'équation (2) lorsque $Q \to 0$ on trouve une forme analogue à (7) avec $n_p = n_f /(1+n_f)$. Cette divergence entre la théorie et les résultats expérimentaux suggèrent que le modèle des tubes capillaires ne rend pas bien compte de toutes les caractéristiques de l'écoulement réel dans le poreux, et qu'il nous faut poursuivre l'analyse.

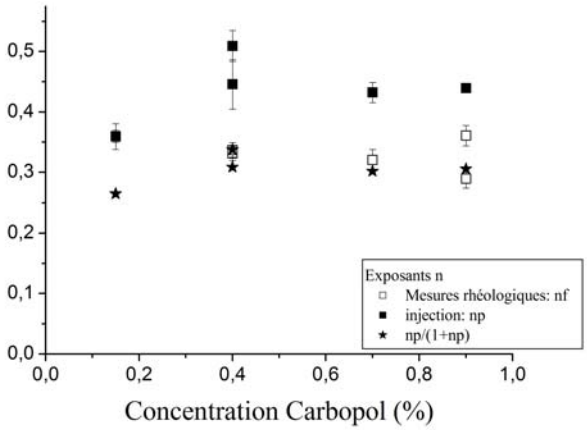


Fig 5 - Représentation des indices de rhéofluidification en fonction de la concentration en Carbopol et relation liant n_f et n_p

4. Conclusions et perspectives

A la différence des fluides newtoniens qui disposent d'une loi d'écoulement en milieu poreux (loi de Darcy, validée par des années d'expérimentation) le comportement des fluides complexes, notamment des fluides à seuil, en milieu poreux reste encore peu maîtrisé. Les modèles jusqu'alors utilisés n'étaient pas assez précis et la loi d'écoulement générale d'un fluide non-Newtonien en milieu poreux reste à établir.
Dans cette étude, nous avons réalisé des expériences d'injection afin d'en dégager une première loi générale d'écoulement. Il s'est révélé que le comportement du fluide à seuil en milieu poreux pouvait en partie être déduit de ses caractéristiques intrinsèques rhéologiques et cela nous permet alors d'estimer une première loi permettant de prédire le gradient de pression seuil à appliquer au fluide pour l'injecter en fonction de sa contrainte seuil :

$$gradP_0 \approx \frac{40\tau_0}{D}$$

Nous devons prochainement réaliser des expériences systématiques avec des empilements de billes de différentes tailles.

Néanmoins la compréhension du phénomène d'injection de fluides non-Newtonien en milieu poreux ne peut se faire uniquement à l'échelle macroscopique. La prochaine étape de notre travail consistera à accéder à l'échelle mésoscopique grâce à un imageur à résonance magnétique qui nous permettra de distinguer au sein du milieu poreux les éventuelles zones mortes et leur dynamique en fonction des paramètres d'injection, ainsi que la distribution statistique des vitesses.

Références

[1] Bird, R.B., Dai, G.C., Yarusso, B.J., The rheology and flow of viscoplastic materials, *Rev. Chem.Eng.*, 1, 1-70.

[2] Park, H.C. *The flow of non-Newtonian fluids through porous media*. Ph.D. Thesis, Department of chemical engineering, Michigan State University

[3] Al-Fariss, T., Pinder, K.L., Flow through porous media of a shear-thinning liquid witha yield stress. *Canadian Journal of chemical Engineering*, 69,(3), 391-405 (1987).

[4] Mendes, P.R.S., Naccache, M.F., Flows of bingham materials through ideal porous media: an experimental and theoretical study. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences*, 24 (2002)

[5] Chase, G.G., Dachavijit, P., Incompressible cake filtration of a yield stress fluid. *Separation and science technology* 38, 745-766 (2003)

[6] Skelland A.H.P., *Non-Newtonian flow and heat transfer*. (Wiley, New-York, 1967)

[7] Balhoff, M.T., Thompson, K.E., A macroscopic model for shear-thinning flow in packed beds based on network modeling. *Chemical Engineering Science* 61, 698-719 (2006)

Propriétés d'écoulement des coulis de ciment, Influence du mode de mélange, de l'adjuvantation et du rapport eau/ciment.

S. Mokéddem [1, 2], Ch. Lanos [3], B. Cazacliu [1], B. Guieysse [1]

[1] *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, route de Bouaye, BP 4129, 44341 Bouguenais Cedex*

[2] *Couvrot groupe Skako, ZA Ravennes les Francs, Avenue Jean Perrin, BP 50024, 59588 Bondues*

[3] *UEB - LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, INSA-IUT, Rennes*

Résumé : Les propriétés rhéologiques de pâtes de ciment sont étudiées à l'aide de tests simples : test au vane, écoulement au cône, étalement. L'étude permet d'évaluer l'effet du mode de malaxage (deux malaxeurs) et de la séquence d'introduction des constituants sur les paramètres rhéologiques identifiés : seuil d'écoulement, viscosité plastique, viscosité apparente. Les compositions sont choisis afin d'obtenir des pâtes de consistance de fluide à ferme, en modulant la teneur en adjuvant fluidifiant.

Mots-clé : Malaxage, adjuvantation, étalement, seuil de cisaillement, viscosité.

1. Introduction

Lors du malaxage d'un béton, le malaxeur est d'abord remplit par les constituants solides, puis on introduit l'eau et les adjuvants. Toutefois, un regain d'intérêt est constaté vis-à-vis de séquences alternatives de mélangeage, comme par exemple celle qui prévoit l'introduction d'un coulis de ciment et d'eau pré-mélangés sur des granulats secs (malaxage du béton en deux phases). La plage de consistance de tels coulis est différentes de celle mise en œuvre pour d'autres applications courantes : injection des gaines de précontrainte, réalisation de parois moulés de soutènement…

Cette étude consiste donc à analyser les propriétés d'écoulement d'une quarantaine des pâtes de ciment de consistances et compositions variées. Ces pâtes sont réalisées en exploitant différentes procédures d'introduction des composants et en utilisant deux systèmes de mélange de façon à pouvoir appréhender les effets des conditions de malaxage des constituants sur les propriétés rhéologiques des pâtes. Pour chaque gâchée on réalise un essai d'étalement au mini-cône, un essai d'écoulement au cône de Marsh et une mesure au rhéomètre équipé d'un outil vane. Les influences du dosage en eau, du type du fluidifiant et des conditions de malaxage sur les seuils d'écoulement et les viscosités identifiées sont étudiées.

2. Matériaux

Les essais sont réalisés avec un ciment CEM I 52,5 Lafarge St Pierre la Cour. Le ciment est associé à de l'eau et à trois type d'adjuvants fluidifiants à base de polycarboxylates : fluidifiant Omega 132 (Chryso), super-plastifiants Optima 175 (Chryso) et Semperactis SP 20 (K&Co). Les rapports massiques eau/ciment, compris entre 0,20 et 0,45, sont choisis de manière à obtenir avec chaque type d'adjuvant une large gamme de rhéologie de pâte, de fluide à ferme. Ces proportions permettent d'obtenir des pâtes dont la fraction volumique solide ϕ est comprise entre 0,45 et 0,53.

3. Procédure expérimentale

Les coulis sont homogénéisés de deux façon : soit à l'aide d'un agitateur tournant à 1500 tr/min (repéré par B sur les figures), soit en utilisant un mélangeur planétaire à mortiers de laboratoire (repéré par M sur les figures). Pour chaque type de mélangeur on utilise deux séquences de malaxage. Le premier protocole d'introduction pour agitateur (B1) correspond à l'introduction dans un premier temps de l'eau et de l'adjuvant ; le ciment est introduit en une seule fois dans le liquide puis mélangé pendant 3 minutes. Pour le deuxième protocole utilisant l'agitateur (B2), l'insertion du ciment dans le liquide est réalisée par moitié, avec 1'30 de mélange suivi par 1'30 de mélange supplémentaire après l'introduction de la deuxième moitié de ciment. Lors de l'utilisation du mélangeur planétaire l'eau adjuvantée est incorporée dans le ciment et mélangée pendant 3 minutes (protocole M1). Pour le deuxième protocole (M2) l'eau est insérée dans le ciment par moitié, mélangée 1'30 avec 1'30 de mélange supplémentaire après l'incorporation de la deuxième moitié. Dans tous les cas, l'eau et l'adjuvant sont pré-mélangés pendant 1 minute.

Pour chaque gâchée de 2,5 L, une partie du coulis est utilisée pour réaliser un test d'étalement au mini-cône,

une autre pour le test d'écoulement au cône de Marsh et une troisième pour des mesures au rhéomètre.

Les dimensions du mini-cône en téflon sont de hauteur 50 mm, de diamètres 100 mm à la base et 70 mm au sommet. Le diamètre de la galette est mesuré après stabilisation de l'écoulement sur une plaque en verre pré-mouillée. L'évaluation du seuil de cisaillement, Ki en fonction du rayon d'étalement de la galette sur la plaque, R, se fait à partir de la formule proposée par Roussel et Coussot [1] :

$$K_i = \frac{225.\rho.g.V^2}{128.\pi^2.R^5} \quad (1)$$

où ρ est la masse volumique du coulis, g l'accélération de la pesanteur et V le volume du cône.

Le temps d'écoulement au cône de Marsh correspond à l'écoulement de 500 mL de coulis (ajutage de 8 mm). Roussel et Le Roy [2] donne une expression du temps de vidange du cône de Marsh, t_v, d'un fluide visqueux newtonien de viscosité μ

$$\mu = \frac{(\rho - b_v.K_i).t_v}{a_v} \quad (2)$$

où a_v et b_v sont des constantes fonctions de la géométrie du cône.

Les mesures au rhéomètre sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre BrookField équipé d'une géométrie vane à 4 pales, hauteur 20 mm et diamètre 20 mm. Une très faible vitesse de rotation 0,5 tr/min est d'abord imposée durant 60 secondes. Un seuil de cisaillement statique est déterminé au pic de mesure de couple. Un seuil de cisaillement dynamique est calculé lorsque la courbe de couple est stabilisée (plateau). La courbe d'écoulement est ensuite déterminée, sans temps de repos, à partir d'une boucle de chargement / déchargement : montée de 0 à 100 tr/min durant 100 s, palier de 100 tr/min durant 100 s, descente à 0 tr/min durant 100 s. La viscosité plastique est estimée en ajustant un comportement de Bingham sur la courbe d'écoulement obtenue en estimant la vitesse de cisaillement au double de la vitesse de rotation du vane.

4. Résultats expérimentaux

Les caractéristiques rhéologiques mesurées (temps d'écoulement au cône de Marsh, diamètre d'écoulement au mini-cône, viscosité plastique et seuil de cisaillement statique au rhéomètre) sont représentées pour les coulis utilisant du superplastifiant optima 175 dans les figures 1-4 en fonction de la fraction volumique solide, ϕ. Des courbes assez semblables sont obtenues avec les autres fluidifiants testés.

Les protocoles avec introduction en deux étapes (B2, M2) produisent des coulis plus fluides, à fraction volumique solide égale. Ce constat est notable pour le temps de vidange et l'étalement. L'effet semble moins marqué pour les mélanges les plus fluides obtenus à l'agitateur. Les mêmes constats peuvent être faits en analysant les mesures fournies par le rhéomètre : viscosité plastique et seuil statique.

La comparaison entre modes de malaxage (modalité B1 pour l'agitateur et M1 pour le malaxeur), donne des conclusions plus contrastées. En effet, à fraction volumique solide égale, les coulis fabriqués en malaxeur présentent un temps de vidange légèrement plus faible et un seuil statique supérieur ainsi qu'un diamètre d'étalement supérieur. Ces constats sont amplifiés avec un protocole de malaxage en deux étapes (B2 et M2).

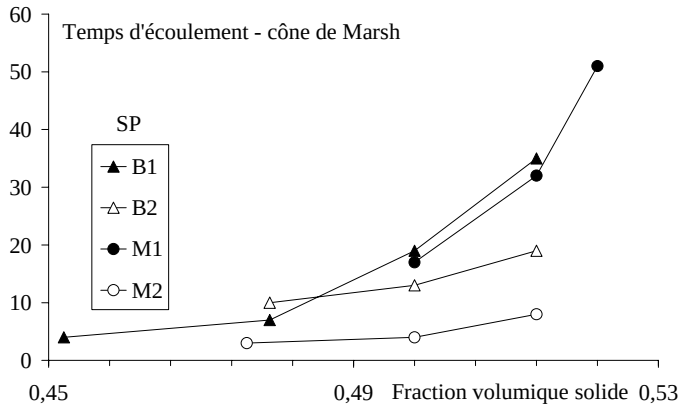


Figure 1 Temps de vidange en fonction de la fraction volumique solide pour un coulis adjuvanté de superplastifiant optima 175.

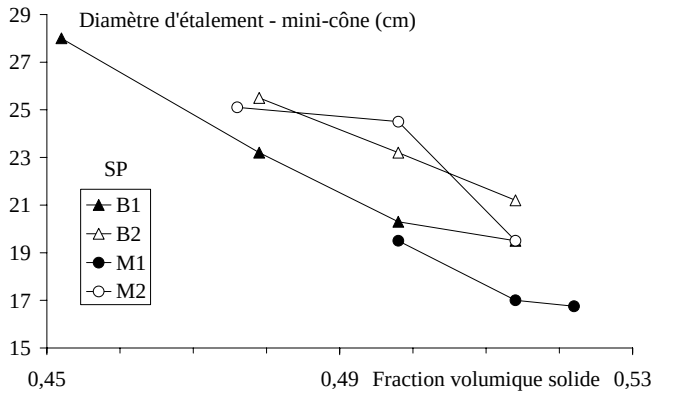


Figure 2 Diamètre d'étalement en fonction de la fraction volumique solide pour un coulis adjuvanté de superplastifiant optima 175.

On peut soupçonner une légère erreur de dosage (plus d'eau ou plus de superplastifiant) pour le coulis M2 de fraction volumique solide proche de 0,5. Notons qu'à l'exception de cet essai, les résultats obtenus au mini-cône et au rhéomètre pour la mesure du seuil statique semblent bien corrélées avec les évolutions de composition et de modalité de malaxage. La précision des mesures semble adaptée à la plage d'investigation analysée. Ceci semble également être le cas pour la

mesure du temps de vidange, mais n'est probablement pas vrai en ce qui concerne la mesure de la viscosité plastique.

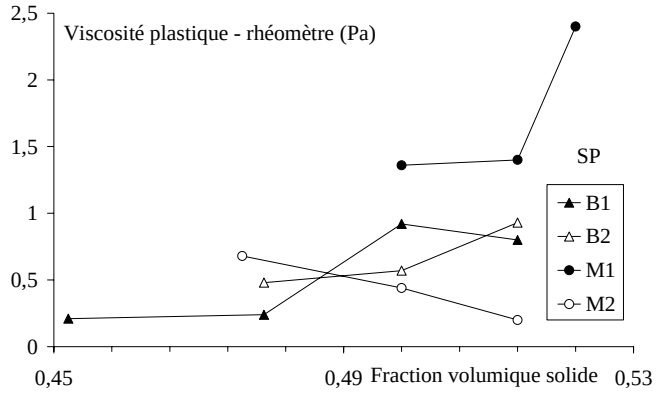


Figure 3 Viscosité plastique en fonction de la fraction volumique solide pour un coulis adjuvanté de superplastifiant optima 175.

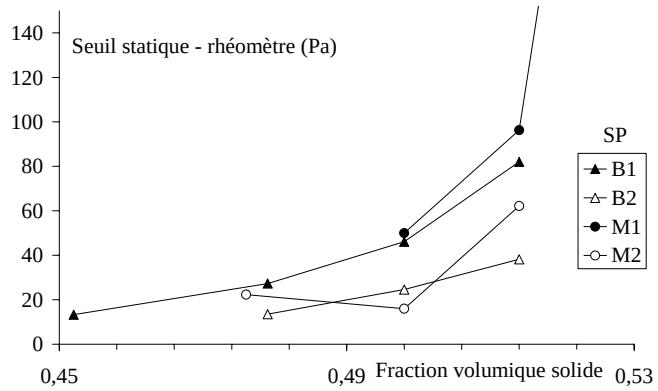


Figure 4 Seuil statique en fonction de la fraction volumique solide pour un coulis adjuvanté de superplastifiant optima 175.

La plage de fraction volumique solide qui confère au coulis une consistance de fluide à ferme évolue fortement selon l'adjuvantation utilisée (Figure 5 et 6). Pour les coulis sans adjuvant, la plage de fraction volumique solide se situe entre 0,41 et 0,46, avec un plastifiant elle entre évolue entre 0,44 et 0,48 et avec superplastifiant entre 0,47 et 0,52. Le cas de l'utilisation du Semperactis est particulier. Pour une fraction volumique solide plus élevée, plage comprise entre 0,52 et 0,57, on obtient des temps de vidange similaires à ceux obtenus avec les autres adjuvants, mais on observe des étalements bien plus importants que lors de l'utilisation d'autres adjuvants. Semperactis, agit comme un « destructeur de seuil » et présente certainement un rôle non négligeable sur les conditions de tension de surface.

En comparant globalement les systèmes d'agitation on retrouve le fait que les coulis obtenus avec l'agitateur sont plus fermes que les coulis obtenus avec le malaxeur, à fraction volumique solide égale. L'avantage de l'utilisation du malaxeur diminue avec l'efficacité de l'adjuvantation, au point de disparaître lors de l'utilisation du superplastifiant.

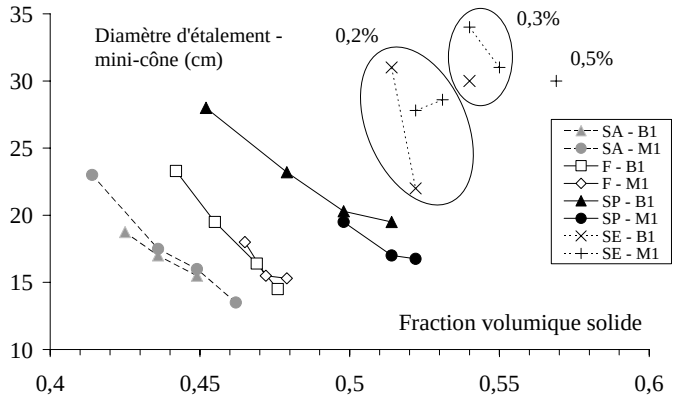


Figure 5 Diamètre d'étalement en fonction de la fraction volumique solide pour différents coulis adjuvanté ou non (SA = sans adjuvants, F = fluidifiant, SP = superplastifiant, SE = Semperactis avec indication du rapport massique SE/C)

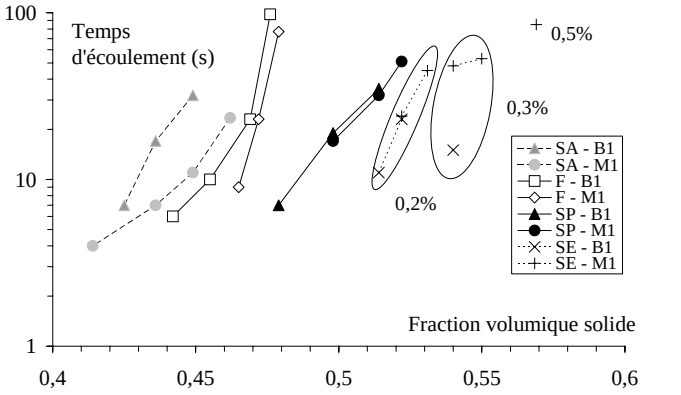


Figure 6 Temps de vidange en fonction de la fraction volumique solide pour différents coulis adjuvantés ou non (SA = sans adjuvants, F = fluidifiant, SP = superplastifiant, SE = Semperactis avec indication du rapport massique SE/C)

L'évaluation de la corrélation entre paramètres rhéologiques est réalisée en focalisant sur le lien entre viscosité équivalente obtenue au cône de Marsh et viscosité plastique obtenue à l'aide du rhéomètre, seuil induit par l'étalement et seuil statique estimé au rhéomètre et enfin seuil statique et seuil dynamique.

Il apparaît qu'une mauvaise corrélation est observée (Figure 7) entre la viscosité plastique et la viscosité newtonienne équivalente, déterminée à partir du temps d'écoulement par la relation (2). Ceci peut être en partie expliqué par une précision insuffisante de la mesure de temps de vidange. L'explication la plus pertinente demeure le fait que le seuil ne puisse être négligé dans le comportement de tels fluides.

A contrario, la corrélation entre le seuil de cisaillement statique et le seuil déterminé par l'étalement en appliquant l'équation (1) est très satisfaisante (Figure 8). Le modèle analytique est donc validé par les résultats de nos essais et ceci à une transformation linéaire près, qui pourrait être justifiée par la géométrie de l'expérimentation.

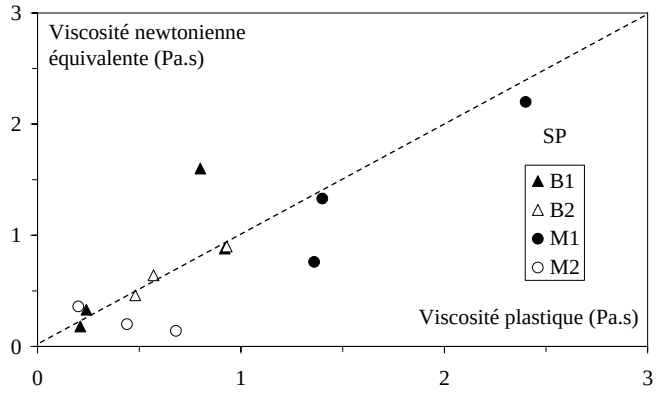


Figure 7 Viscosité newtonienne équivalente en fonction de la viscosité plastique pour un coulis adjuvanté de superplastifiant

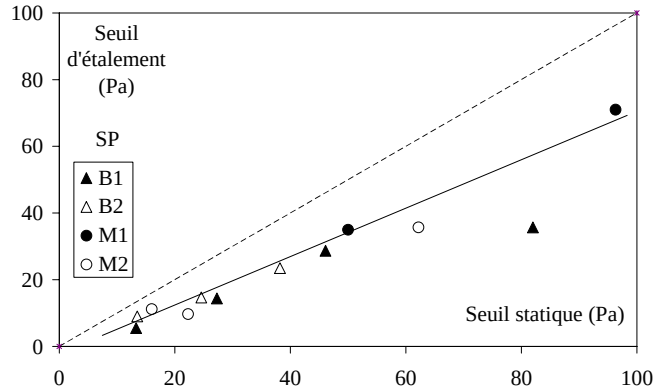


Figure 8 Estimation du seuil d'étalement en fonction du seuil statique pour un coulis adjuvanté de superplastifiant

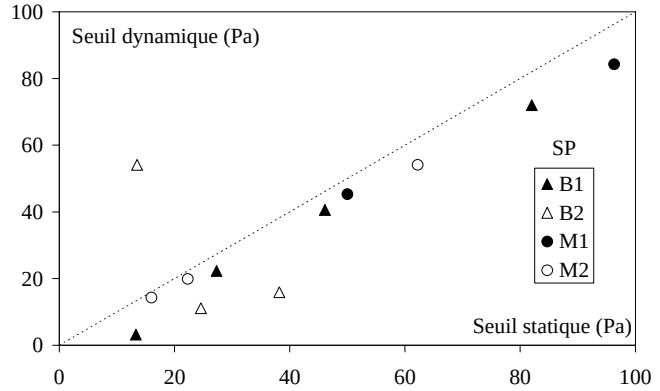


Figure 9 Comparaison entre seuil dynamique et seuil statique obtenus au rhéomètre pour un coulis adjuvanté de superplastifiant

La corrélation entre le seuil de cisaillement statique et le seuil de cisaillement dynamique est également satisfaisante. L'ensemble des mesures sur des coulis avec superplastifiant est représenté dans la figure 9, à l'exception de l'essai avec la fraction volumique la plus élevée (obtenue lors du protocole M1). Pour cet essai, le seuil statique a une valeur très élevée, ce qui n'est pas le cas du seuil dynamique. Des effets de fragmentation de l'échantillon en sont certainement les raisons.

5. Conclusions

Les tests au mini-cône et au cône de Marsh sont des mesures qui permettent de bien estimer les propriétés rhéologiques des coulis de ciment, allant de consistance fluide à pâteuse. Ces tests sont simples et suffisent à une caractérisation rapide et fiable des coulis.

Dans cette étude, la comparaison entre les paramètres estimés avec le rhéomètre et ces tests permet de proposer différentes corrélations. On a pu par ailleurs également observer, à fraction volumique solide égale, que les coulis sont plus fluides lorsqu'ils sont fabriqués avec un malaxeur plutôt qu'avec un agitateur. Cette différence tend à disparaître en présence d'une adjuvantation très efficace.

La séquence de remplissage du mélangeur peut changer de manière très importante la consistance du coulis produit. L'ordre d'introduction des constituants pourrait d'ailleurs être à l'origine, de la bonne efficacité de l'agitateur pour des coulis fortement adjuvantés.

Enfin, l'utilisation du Semperactis a montré l'efficacité supérieure de ce fluidifiant par rapport aux autres adjuvants utilisés dans l'étude. Il réduit de manière très importante le seul de cisaillement en aillant certainement un rôle marqué de tensio-actif

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Frantz Buisson et Elric Fillon pour leurs aides à la réalisation de ces essais.

6. Bibliographie

[1] Roussel, N., Coussot, P., *Ecoulement d'affaissement et d'étalement : modélisation, analyse et limites pratiques*, Revue Européenne de Génie Civil, vol. 10, n°1, 25-44 (2006).

[2] Roussel, N., Le Roy, R., The *Marsh cone: a test or a rheological apparatus?* , Cement and Concrete Research, vol. 35, n° 5, 823-830 (2005).

Comportement en fluage et recouvrance des pâtes cimentaires contenant le métakaolin.

M. S. Mansour [a], M.T. Abadlia [a], K. Bekkour [b]

[a] *Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites, LMMC/UniversitéM'hamed Bougara, Avenue de l'indépendance, 35000 Boumerdes, Algérie*

[b] *Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, IMFS, UMR 7507*
Université Louis Pasteur, 2 rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

Résumé : Dans ce travail, l'effet des ajouts minéraux sur le comportement rhéologique en écoulement, et en fluage/recouvrance des pâtes cimentaires a été étudié. Des tests rhéométriques à contrainte imposée ont été effectués grâce au rhéomètre AR2000, sur des pâtes cimentaires à base d'ajout minéraux tels que le métakaolin, à des taux de remplacement du ciment variables (5%, 10%, 15% et 20%). Ces pâtes sont mélangées avec 2% du superplastifiant polycarboxylate phosphonate modifié. L'étude rhéologique a révélé que des propriétés viscoélastiques des pâtes cimentaires sont mises en évidence et que le comportement en écoulement ou en fluage/recouvrance dépend du taux de remplacement du métakaolin. Il passe de solide viscoélastique (pâte de contrôle avec 0% MK), à liquide viscoélastique (pâte avec MK). De plus l'amélioration de la fluidité de l'écoulement des pâtes est montrée par la diminution de leur viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. Ainsi le métakaolin offre un meilleur comportement rhéologique de la pâte cimentaire à l'état frais.

Mots-clés : Rhéologie, fluage, recouvrance, pâte cimentaire, métakaolin, comportement.

1. Introduction

Plusieurs recherches ont été conduites afin d'améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques du béton, en utilisant des particules fines [1], [2]. Différents ajouts minéraux sont actuellement utilisés dans le béton. Les plus connus sont les cendres volantes, les laitiers de haut-fourneau, ainsi que la fumée de silice et le méta kaolin. Les ajouts minéraux affectent significativement la rhéologie des matériaux cimentaires à l'état frais. La résistance et la durabilité du béton sont associées à une microstructure dense, elle même contrôlée par les propriétés rhéologiques du béton à l'état frais.

La rhéologie est considérée comme l'un des facteurs les plus importants pour les bétons de très hautes performances. Pour prévoir la fluidité du béton, plusieurs essais ont été établis, mesurant les propriétés rhéologiques de la pâte cimentaire, à l'état frais. Le contrôle de la fluidité du ciment est un élément majeur pour son utilisation, car la fluidité de la pâte cimentaire a une influence sur son comportement et sur celui du béton. Dans le cadre de ce travail, une série de pâtes cimentaires contenant du métakaolin a été réalisée, puis étudiée rhéologiquement. Par ailleurs, l'effet du métakaolin sur l'écoulement de la pâte est analysé à partir des courbes d'écoulement et de la viscosité obtenues par le test statique d'une part, et sur son Comportement déterminé par les courbes de fluage/recouvrance du test dynamique d'autre part. Ainsi les meilleures formulations des pâtes cimentaires correspondantes aux meilleurs comportements sont déterminées. Les tests rhéologiques sont réalisés en contrainte imposée grâce au rhéomètre AR2000 avec la géométrie de cylindres coaxiaux (Vane). Plusieurs modèles rhéologiques cités dans la littérature sont utilisés pour représenter l'écoulement de ces pâtes cimentaires.

2. Fluage et recouvrance

L'ensemble des mesures de fluage et de recouvrance en contrainte imposée, représente souvent une technique rhéologique qui permet d'étudier le comportement viscoélastique des matériaux solides ou liquides. Les suspensions colloïdales ont souvent un comportement viscoélastique et les mesures de fluage/recouvrance peuvent êtres utilisés pour caractériser les aspects de leur comportement en écoulement. C'est une technique transitoire où une contrainte est imposée, et il en résulte une déformation mesurée en fonction du temps. La complaisance J peut être calculée à partir de ces mesures et sa variation avec le temps permet de caractériser le comportement du matériau Lors du test dynamique de fluage/recouvrance, une déformation est mesurée quand une contrainte est appliquée (fluage), ou relâchée

(recouvrance). A partir de là, une complaisance est déterminée. Les solides ou les liquides se comportent comme un solide élastique, un liquide visqueux, un solide viscoélastique ou comme un liquide viscoélastique [3] :

3. Procédure expérimentale

3.1 Caractérisation des matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans cette étude, sont le clinker, le gypse, et le méta kaolin. Le Méta kaolin est un matériau qui contient de la silice SiO_2 et de l'alumine Al_2O_3 dans une forme active à partir de laquelle elles réagissent avec l'hydroxyde de calcium Ca $(OH)_2$ obtenu lors de l'hydratation du ciment en présence d'eau, pour former des silicates de calcium stables possédant des propriétés liantes, et peuvent fortement améliorer la résistance et la durabilité du béton. Dans cette étude le Méta kaolin est obtenu par calcination du kaolin à 700°C, qui est une argile naturelle originaire de la région de TAMAZERT (MILIA -ALGERIE). Le ciment utilisé est un mélange de clinker broyé et de gypse. L'eau utilisée lors du malaxage est l'eau déionisée. Un superplastifiant CHRYSO Fluid Optima 175 à base de polycarboxylate et de phosphonate modifiés est utilisé pour la confection des mélanges

3.2 Appareillage

Dan ce travail, toutes les mesures ont été effectuées en utilisant le rhéomètre AR2000, à contrainte imposée avec une géométrie de cylindres coaxiaux (Vane). Les échantillons sont maintenus à une température de 20°C grâce à une circulation d'eau pendant les tests.

3.3 Préparation des pâtes cimentaires

Des ciments à base de clinker, de 5% de gypse avec un taux de métakaolin de 5%, 10%, 15% et 20% sont élaborés. Le rapport eau sur ciment pour la préparation de chaque pâte, est celui correspondant à sa consistance normale. Il varie entre 0.25 et 0.32. De plus, le dosage en super plastifiant est fixé à 2%. Un pré cisaillement de $500s^{-1}$ pour les pâtes pendant 60s, suivi d'une période de repos de 60s est retenu pour tous les essais. Ensuite les pâtes cimentaire sont cisaillées en appliquant une contrainte imposée.

4. Résultats et discussion

4.1 Microstructure du métakaolin :

La Figure.1 montre la morphologie du métakaolin et révèle qu'il possède une microstructure dense avec des particules fines. Celle ci a permis au métakaolin de jouer son rôle de micro filler dans le ciment, et d'engendrer une bonne fluidité de l'écoulement des pâtes cimentaires.

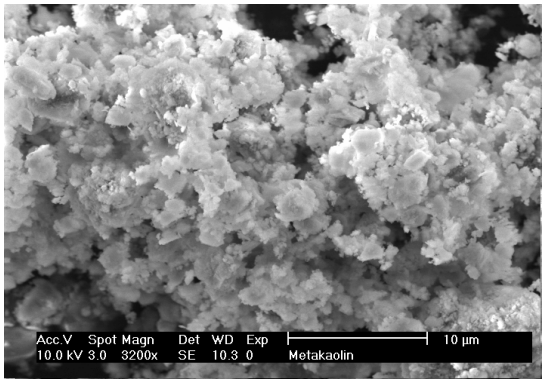


Figure.1. Microstructure du métakaolin.

4.2 Identification des lois de comportement :

Le modèle de Herschel-Belkley semble bien représenter l'écoulement des pâtes cimentaires. Ce modèle a permis de confirmer le comportement non newtonien des pâtes élaborées. La loi qui décrit ce modèle s'écrit :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{app} \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\tau > \tau_0) \text{ (Pa)} \qquad (1)$$

Où η_{app} est la viscosité apparente, τ_0 la contrainte seuil, et n caractérise le comportement de la pâte : rhéofluidifiant pour n inférieur 1 et rhéoépaississant pour n supérieur 1. Le comportement des pâtes cimentaires contenant le métakaolin est rhéofluidifiant comparé à celui de la pâte de contrôle (0%MK).

4.3 Test d'écoulement :

Le comportement des pâtes change avec le taux de remplacement du métakaolin. Les courbes d'écoulement des pâtes ont des formes similaires, et les contraintes de cisaillement augmentent en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement Figure.2. Par ailleurs ces courbes sont en dessous de celle de la pâte de contrôle où les contraintes de cisaillement sont plus faibles que celles de la pâte de contrôle (0%MK). Ainsi le MK améliore la fluidité de l'écoulement des pâtes, notamment le taux de remplacement de 10%MK et 15%MK. La Figure.3 représente l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. Les pâtes préparées présentent un comportement initial rhéofluidifiant jusqu'à une certaine limite de la vitesse de cisaillement, et ceci à cause de la diminution de la viscosité. Ensuite la viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement, mais reste plus faible que celle de la pâte de contrôle (0% MK). Quelque soit le

taux de remplacement, MK diminue la viscosité des pâtes par rapport à celle de la pâte de contrôle, ainsi il offre une bonne fluidité à leur écoulement.

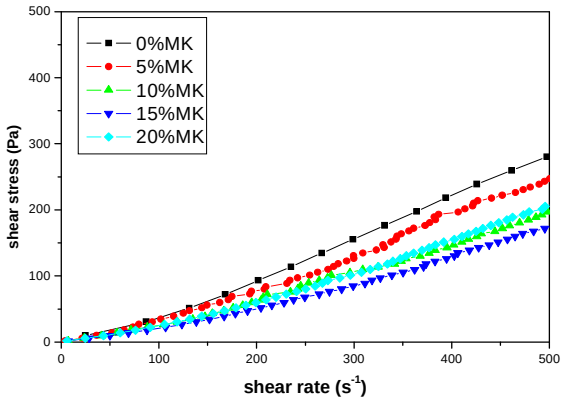


Figure.2. Courbes d'écoulement des pâtes cimentaires pour différentes proportions de MK.

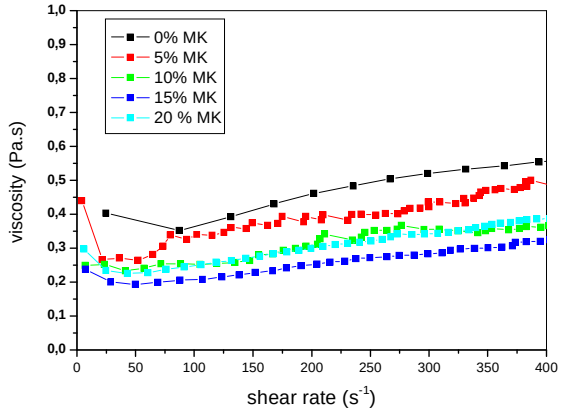


Figure.3. Evolution de la viscosité des pâtes cimentaires pour différentes proportions de MK.

4.4 Test de Fluage/Recouvrance :

Les mesures faites en fluage ont mis en évidence des propriétés viscoélastiques des pâtes cimentaires. La Figure.4 montre la variation de la complaisance en fonction du temps qui représente le comportement d'un solide viscoélastique de la pâte cimentaire de contrôle (0% d'ajout) avec une déformation instantanée et une déformation élastique retardée dépendante du temps (fluage). Une fois que la contrainte imposée est relâchée (recouvrance), une partie de la déformation est récupérée instantanément et le reste de la déformation élastique ne l'est pas.

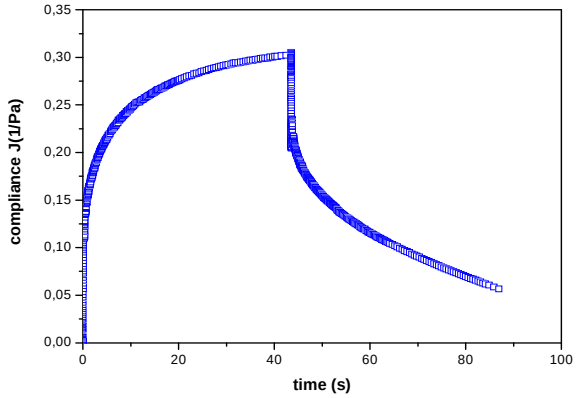
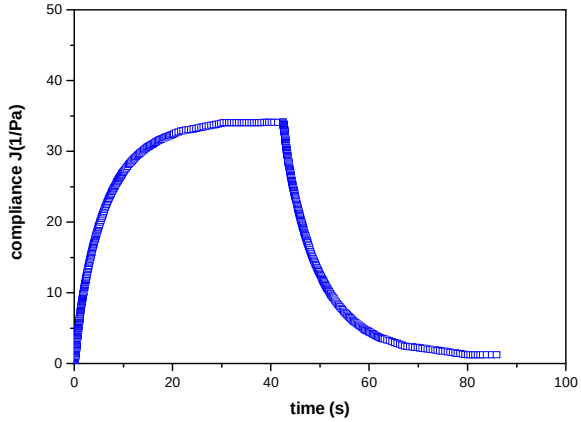


Figure.4. Comportement en fluage /recouvrance de la pâte cimentaire de contrôle (0% MK)

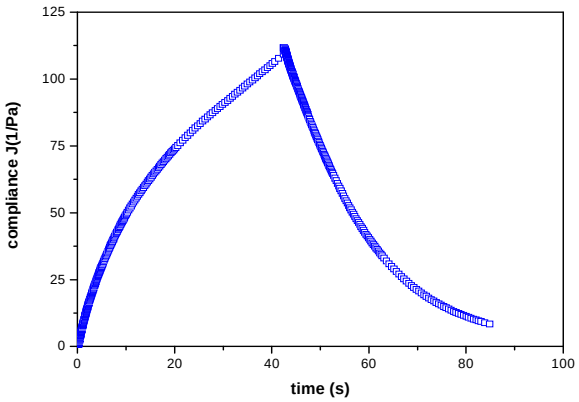
La Figure.5 montre que l'addition de MK change le comportement de la pâte de contrôle d'un solide viscoélastique à un liquide viscoélastique et ceci dans le cas des pâtes avec 10%MK et 20%MK (suite à l'effet pouzzolanique provenant de l'état amorphe et de la finesse de MK). Ainsi, le métakaolin améliore le comportement de la pâte cimentaire. Le modèle analogique de Kelvin-Voigt généralisé (assemblage en série d'un liquide de Maxwell et de plusieurs solides de Kelvin-Voigt) peut représenter de manière satisfaisante ce comportement viscoélastique. La fonction de fluage de ce modèle s'écrit alors :

$$f(t) = J_0 + t/\eta_N + \sum_{i=1}^{n} J_i(1 - e^{t/\theta_i}) \qquad (2)$$

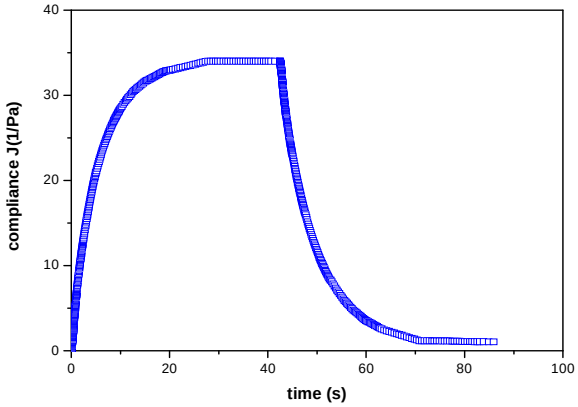
Où J_0 est la complaisance élastique instantanée, η_N est la viscosité newtonienne, J_i est la complaisance élastique retardée du i^{ème} élément de Kelvin- Voigt. $\theta_i = J_i . \eta_i$ le temps de retard du ième solide de Kelvin-Voigt; n est le nombre de solides de Kelvin-Voigt;.



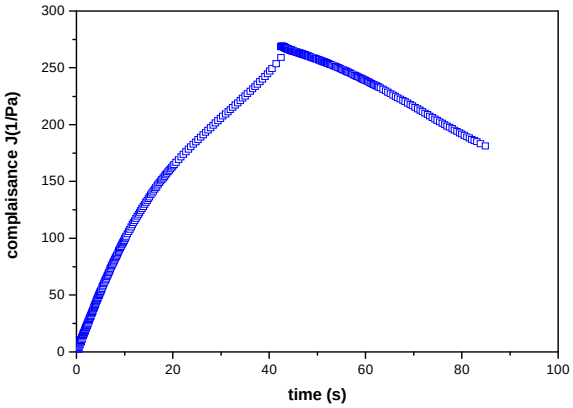
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure.5. Comportement en fluage/recouvrance des pâtes cimentaires contenant MK- a)5%, b)10%, c)15%, d)20%.

5. Conclusions:

- Cette étude expérimentale a conduit aux conclusions suivantes :
- L'utilisation du métakaolin dans les pâtes cimentaires, a révélé son influence sur les propriétés rhéologiques. La viscosité des pâtes cimentaires qui diminue en fonction du gradient de cisaillement (quelque soit le taux de remplacement de MK) comparée à celle de la pâte de contrôle. Ainsi le méta kaolin offre une bonne fluidité à l écoulement des pâtes notamment dans les cas de 10%MK et 15%MK.
- L'addition de 10%MK et 20%MK engendre un comportement liquide viscoélastique des pâtes cimentaires comparé au comportement solide viscoélastique de la pâte de contrôle (0%MK). Le modèle analogique de Kelvin-Voigt généralisé semble bien représenter le comportement viscoélastique des pâtes cimentaires.
- Les résultats obtenus lors du test de fluage/recouvrance concordent avec ceux obtenus lors du test d'écoulement à savoir l'amélioration de l'écoulement.
- La meilleure formulation des pâtes cimentaires est obtenue avec le taux de remplacement du ciment de 10%MK.

6. BIBLIOGRAPHIE

[1] Ferraris, C.F. Obla, K.H. Hill, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. Cem. Concr. Res., 31 (2), 245-255 (2001).

[2] Park, C.K. Noh, M.H. Park, T.H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures, Cem.Concr. Res., 35, 842-849 (2005).

[3] Struble, L.J. Schultz, M.A. Using creep and recovery to study flow behaviour of fresh cement paste. Cem.Concr.Res., 23, 1369-1379 (1993).

[4] Badogiannis, E. Metakaolin as a main cement constituent exploitation of poor Greek kaolin. Cem.Concr.Com., 27 (4), 197-203 (2005).

[5] Wong, H.S. Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance. Cem.Concr.Res., 35(1), 696-702 (2005).

[6] Neville, A.M. Properties of Concrete, Wiley, New York, pp. 243-255 (1996).

[7] Saasen, A. Marken, C. Blomberg, N. in: P.E.G. Banfill (Ed.), Rheology of Fresh Cement and Concrete. E. & F.N. Spon, London, p. 170 (1991).

[8] Zhang, X. Han, J. The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste. Cem. Concr. Res., 30 (5) 827-830 (2000).

Rhéologie des matériaux cimentaires renforcés en fibres : classification et prédiction

L. Martinie, P. Rossi et N. Roussel

Université Paris Est,
LCPC Paris, France

Résumé : L'ajout de fibres dans un matériau cimentaire, comme n'importe quelle autre inclusion, en modifie le comportement à l'état frais. Cependant, contrairement aux inclusions sphériques, l'écoulement peut induire une orientation privilégiée des fibres qui modifie les propriétés du matériau à l'état frais. Dans cet article, nous utiliserons des résultats issus d'essais suffisamment brefs pour que l'orientation des fibres soit négligeable de façon à nous focaliser sur le comportement isotrope des matériaux cimentaires renforcés en fibres. Les systèmes étudiés seront décrits par les paramètres suivant : la longueur des fibres L, leur diamètre d, leur facteur d'aspect r = L/d et le volume de fibres par mètre cube Φ. A partir de ces paramètres, nous établirons une distinction entre fibres rigides et fibres souples qui prend en compte le comportement rhéologique du fluide porteur ainsi que la rigidité et la forme des fibres. Dans une seconde partie, nous dériverons des résultats de la littérature dans le domaine de la littérature des polymères renforcés une classification des matériaux composites cimentaires. Enfin, dans une troisième partie, nous montrerons que cette classification peut permettre une prédiction qualitative de l'augmentation du seuil d'un béton, mortier ou pâte de ciment dans lequel des fibres sont incorporées.

Mots-clé : Matériaux cimentaires, fibres, seuil, volume critique

1. Introduction

L'ajout de fibres dans un matériau cimentaire, comme n'importe quelle autre inclusion, en modifie le comportement à l'état frais [1]. [2] a ainsi montré l'existence d'une concentration critique de fibres au delà de laquelle le béton ne s'écoule plus. Cependant, contrairement aux inclusions sphériques, l'écoulement peut induire une orientation privilégiée des fibres qui modifie les propriétés du matériau à l'état frais. Dans cet article, nous utiliserons des résultats issus d'essais suffisamment brefs pour que l'orientation des fibres soit négligeable de façon à nous focaliser sur le comportement isotrope des matériaux cimentaires renforcés en fibres. Les systèmes étudiés seront décrits par les paramètres suivant : la longueur des fibres L, leur diamètre d, leur facteur d'aspect r = L/d et le volume de fibres par mètre cube Φ. A partir de ces paramètres, nous établirons une distinction entre fibres rigides et fibres souples qui prend en compte le comportement rhéologique du fluide porteur ainsi que la rigidité et la forme des fibres. Dans une seconde partie, nous dériverons des résultats de la littérature dans le domaine des polymères renforcés une classification des matériaux cimentaires contenant des fibres rigides. Enfin, dans une troisième partie, nous montrerons que cette classification peut permettre une prédiction de l'augmentation du seuil d'un béton, mortier ou pâte de ciment dans lequel des fibres sont incorporées.

2. Distinction entre fibres flexibles et fibres rigides

Il est difficile de distinguer des fibres rigides des fibres flexibles. Par exemple, malgré un module d'Young du carbone presque identique à celui de l'acier, la forme allongée des fibres carbone utilisées en général dans l'industrie leur confère un caractère souple. De plus, même si une fibre semble rigide dans l'air ou dans l'eau, elle peut être considérée flexible au sein d'une suspension cimentaire. Il est donc important d'établir un critère de rigidité prenant en compte le module d'Young et la forme de la fibre, ainsi que la consistance du matériau cimentaire auquel elle est ajoutée. Un tel critère est proposé ici, considérant la fibre comme une poutre uniformément chargée. On exprime alors le rapport entre la flèche de la fibre et la longueur de la fibre, qui sera négligeable dans le cas d'une fibre rigide.

Dans un premier temps, on fait l'hypothèse que la fibre est soumise à une charge uniforme (en N/m) de l'ordre de grandeur de $\tau_0 d$, où τ_0 est le seuil de la suspension cimentaire. La force exercée par le fluide sur la fibre peut bien sûr être calculée de façon exacte, mais nous ne considérons ici en première approche que des ordres de grandeurs. La flèche f de la fibre est donc de l'ordre de :

$$f \cong \frac{\tau_0 d l^4}{EI} \qquad (1)$$

où E est le module d'Young de la fibre et I est de l'ordre de d^4.

Finalement, le rapport de la flèche et de la longueur de la fibre est de l'ordre de :

$$\frac{f}{l} = \frac{\tau_0}{E} r^3 \qquad (2)$$

Ce ratio est par exemple d'ordre 0,03 % dans le cas de fibres d'acier standard (r = 50, E = 210000 Mpa) plongées dans un béton auto-plaçant (seuil = 50 Pa), alors qu'il est de l'ordre de 66 % pour des fibres de carbone (r = 500, E = 190000 Mpa) plongées dans un béton ordinaire (seuil = 1000 Pa). On peut donc conclure par ce critère objectif que les fibres standards en acier des BAP peuvent être considérées comme rigides, contrairement aux fibres de carbone renforçant les bétons ordinaires. Dans la suite de ce travail, nous nous focaliserons sur le cas des fibres rigides au sens du critère (2).

3. Régimes d'écoulement des suspensions de fibres rigides

D'un point de vue du comportement rhéologique, dans la littérature, les suspensions de fibres droites rigides relèvent de manière générale de quatre régimes définis ci-dessous : dilué, semi-dilué, semi-concentré et concentré [3].

Une suspension de fibres est dite diluée si chaque fibre peut effectuer librement des rotations selon trois degrés de liberté, sans affecter les fibres avoisinantes. La figure 1 (à gauche) représente le volume minimum autour de la fibre nécessaire à un tel degré de liberté. Ce volume est de l'ordre de L^3. Si n est le nombre de fibres par unité de volume (*i.e.* $n \cong \Phi / Ld^2$), la suspension de fibres est classée en régime dilué si le critère suivant est respecté :

$$\frac{1}{n} >> L^3 \text{ ou } nL^3 << 1 \text{ équivalent à } \Phi r^2 << 1 \qquad (3)$$

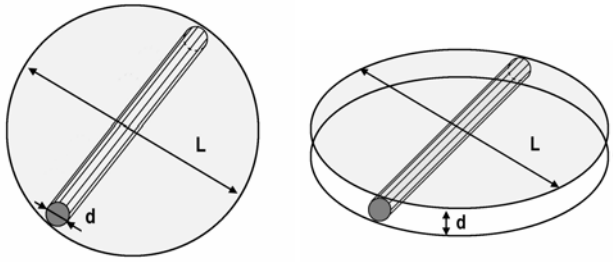


Figure 1. volume "libre" autour d'une fibre; (gauche), transition entre les régimes dilué et semi-dilué; (droite), transition entre les régimes semi-dilué et semi-concentré.

Si la concentration en fibres de la suspension augmente, il devient nécessaire de considérer que chaque fibre crée des perturbations dans l'écoulement, qui se répercutent sur les lignes de courant des autres fibres dans un voisinage d'environ une longueur de fibre. La dissipation d'énergie totale ou l'énergie nécessaire pour initier l'écoulement croît et avec elle la viscosité macroscopique et le seuil du système. Le régime de la suspension reste semi-dilué si le critère suivant est rempli (Fig. 1 (droite)).

$$\frac{1}{n} >> dL^2 \text{ ou } nL^2 d << 1 \text{ équivalent à } \Phi r << 1 \qquad (4)$$

Quand ce critère n'est plus rempli, des contacts mécaniques directs entre les fibres deviennent non négligeables, dissipant de l'énergie à leur tour (ce qui a pour effet d'augmenter la viscosité) et créant un réseau additionnel d'interactions de type « contacts directs » dans le système (d'où l'augmentation du seuil). Cette transition est très proche de celle qui a lieu quand des granulats sont ajoutés à un béton auto-plaçant pour le transformer en béton à rhéologie ordinaire [4]. Ces contacts deviennent dominants si :

$$\frac{1}{n} >> d^2 L \text{ ou } nLd^2 << 1 \text{ équivalent à } \Phi << 1 \qquad (5)$$

Finalement, pour le régime concentré,

$$\frac{1}{n} \cong d^2 L \text{ ou } nLd^2 \cong 1 \text{ équivalent à } \Phi \cong 1 \qquad (6)$$

La distance moyenne entre deux fibres voisines est inférieure au diamètre d'une fibre. Les contacts directs entre les fibres dominent le comportement du système. Cette situation est cependant difficile à atteindre car elle nécessite un empilement idéal des fibres.

Ces régimes et leurs limites sont réunis dans le Tab. 1.

Φr^2	Φr	Φ	**Régime**
$\Phi r^2 << 1$	$\Phi r << 1$	$\Phi << 1$	dilué
$\Phi r^2 >> 1$	$\Phi r << 1$	$\Phi << 1$	semi-dilué
$\Phi r^2 >> 1$	$\Phi r >> 1$	$\Phi << 1$	semi-concentré
$\Phi r^2 >> 1$	$\Phi r >> 1$	$\Phi \cong 1$	concentré

Table 1. classification des suspensions de fibres rigides.

4. Application aux composites cimentaires

Dans l'industrie des matériaux cimentaires, r varie de 10 à 100. Pour des valeurs de r plus élevées, on peut considérer les fibres comme non rigides (*cf.* Eq. (2)) et la théorie présentée ici ne s'applique pas.

Dans l'industrie, la fraction volumique de fibres Φ varie de 0.1 % à 10 %. Par conséquent, Φr^2 varie de 1 à 1000, et Φr de 0.1 à 10.

On en déduit que les composites cimentaires utilisés dans la pratique ne se situent donc plus dans la gamme diluée, mais qu'ils ne contiennent pas assez de fibres pour atteindre le régime concentré. C'est donc la valeur de Φr qui régit le comportement d'un composite cimentaire. Ce paramètre contrôle en effet la transition entre le régime semi-dilué, dans lequel les fibres n'interagissent que par des effets hydrodynamiques, et le régime semi-concentré,

dans lequel les contacts directs entre fibres jouent un rôle important dans le comportement du système.On a tracé Fig. 2 le seuil réduit de composites cimentaires (*i.e.* le rapport du seuil du matériau renforcé en fibres sur le seuil de la pâte de ciment, du mortier ou du béton sans fibre) en fonction du paramètre Φr. Ces résultats sont issus d'une part de rhéomètres à béton ([5], [6]), et d'autre part d'essais d'étalement ([7]) tirés de la littérature ([8], [9], [10], [11], [12]) ou obtenus récemment au LCPC.

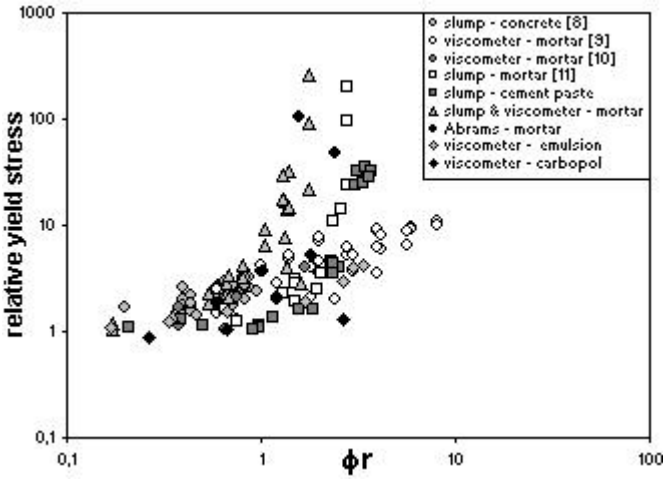


Figure 2. Seuil réduit en fonction du volume équivalent occupé par les fibres Φr. Résultats expérimentaux issus de la littérature ou obtenus au LCPC.

Bien qu'une tendance générale semble se dégager de la Fig. 2, les points sont plutôt dispersés. Cette dispersion peut être expliquée pour certains d'entre eux. Par exemple, les fibres de carbone utilisées par Banfill [2] ne vérifient pas le critère de rigidité exprimé plus haut. De plus, parmi tous ces résultats, dans de nombreux cas, les fibres ne sont pas les seules inclusions rigides du système, en particulier pour les mortiers ou les bétons. Il apparaît donc intéressant de prendre en compte le volume occupé par les grains de sable ou granulats en ajoutant à la valeur de Φr (volume équivalent occupé par les fibres) la fraction de volume Φ_{S+G} des inclusions considérées comme sphériques (sable et granulat) du système.

On remarque que le volume équivalent de fibres Φr utilisé jusqu'à maintenant peut être mis sous la forme Φ / Φ_c où Φ_c est une concentration critique de percolation des fibres dans le matériau. Cette concentration de percolation se situe autour de la transition régime semi-dilué / régime semi-concentré régie par Φr. Cette concentration critique semble donc proportionnelle à $1/r$. Ceci semble en accord avec les résultats obtenus par Kitano [12] qui obtient une corrélation empirique entre Φ_c et r.

Nous réalisons ici des mesures de compacité sans vibration sur des fibres de facteur d'aspect compris entre 17 et 60. Les résultats obtenus et tracés sur la Fig. 3 permettent de déterminer une corrélation entre Φ_c et r ($\phi_c = 5.5/r$). La relation empirique proposée par Kitano ne semble s'appliquer que sur les fibres testées par cet auteur dont le facteur d'aspect est compris entre 10 et 30.

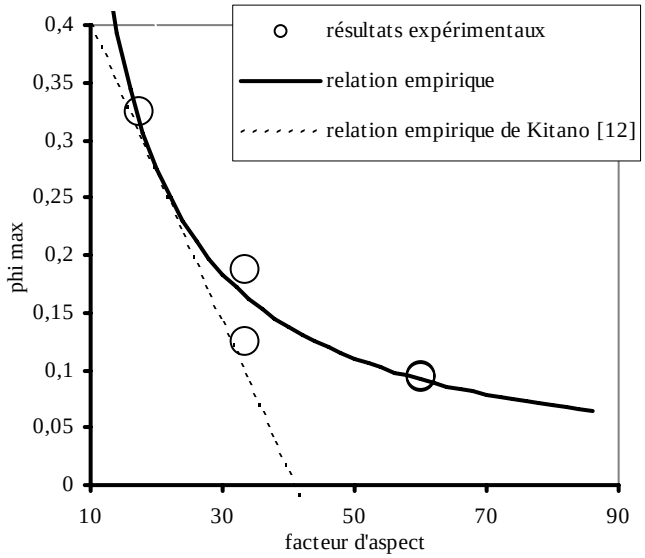


Figure 3. Corrélation entre fraction volumique critique et facteur d'aspect. Résultats expérimentaux et relations empiriques.

Nous faisons l'hypothèse que la contribution à l'encombrement du système (ou au réseau de contacts) des inclusions granulaires et des fibres se combinent linéairement. Il est alors possible de tracer la figure 4 où, cette fois, le seuil réduit n'est plus le seuil du mélange divisé par le seuil du mélange sans fibres mais devient le seuil du mélange divisé par le seuil du mélange sans fibres ni autres inclusions.

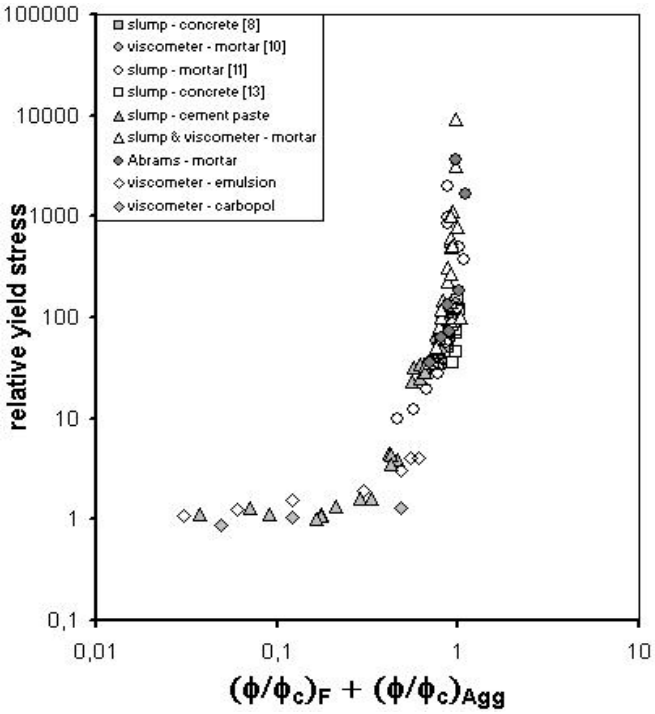


Figure 4. Seuil réduit en fonction du volume équivalent occupé par les fibres corrigé par celui du sable et des granulats. Résultats expérimentaux issus de la littérature ([13]) ou obtenus au LCPC.

La fraction volumique critique des sables présents dans les mortiers est prise égale à 0,65 (en accord avec des mesures de compacité sur ces matériaux) et celle des mélanges sable et gravier présents dans les bétons est prise égale à 0,8. Le seuil des mélanges étudiés sur la figure 4 diverge alors pour une valeur de fraction volumique réduite qui tend vers 1. Le paramètre dominant de la formulation semble donc être $(\Phi/\Phi_c)_F + (\Phi/\Phi_c)_{Agg}$ qui se doit, d'un point de vue pratique, pour conserver une rhéologie similaire (*i.e.* un seuil adimensionné inférieur à 10) à la pâte de ciment dans laquelle sont ajoutées fibres et inclusions, d'être inférieur à 0.5.

5. Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de décrire les variations du seuil d'écoulement d'un matériau cimentaire composite à partir de la somme des contributions au réseau de contact des inclusions granulaires traditionnelles et des fibres. Le paramètre dominant de la formulation est alors la somme des ratios $(\Phi/\Phi_c)_F + (\Phi/\Phi_c)_{Agg}$. Une classification des matériaux cimentaires composites a été proposée, ainsi qu'une relation empirique entre fraction volumique critique et facteur d'aspect des fibres.

5. Références

[1] Swamy, R. N., Fibre reinforcement of cement and concrete, *Materials and Structures*, 8, 45, 235-254, (1975).

[2] Swamy, R. N., Mangat, P. S., Influence of fibre-aggregate interaction on some properties of steel fibre reinforced concrete, *Materials and Structures*, 7, 41, 307-314, (1974).

[3] Xijun, F., Phan-Tien, N. and Zheng, R. A direct simulation of fibre suspensions, *J. Non Newtonian Fluid Mech*., 74, 113-135, (1998).

[4] Yammine, J., Chaouche, M., Guerinet, M., Moranville, M, Roussel, N. From ordinary rheology concrete to self compacting concrete : a transition between frictional and hydrodynamic interactions, Cement and Concrete Research, vol. 38, pp. 890-896, 2008.

[5] Ferraris, C.F., Brower, L.E., editors. Comparison of concrete rheometers: International tests at LCPC (Nantes, France) in October 2000, National Institute of Standards and Technology Interagency Report (NISTIR) 6819, (2001).

[6] Ferraris, C.F., Brower, L.E., editors. Comparison of concrete rheometers: International tests at MB (Cleveland OH, USA) in May 2003, National Institute of Standards and Technology Interagency Report (NISTIR) 7154, (2004).

[7] Roussel, N., Coussot, P. "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements : from slump to spreading flow, *J. Rheol*., 49(3), 705-718, (2005).

[8] Grünewald, S., *Performance-based design of self-compacting fibre reinforced concrete*, PhD-thesis, Delf University of Technology, Netherlands, (2004).

[9] Banfill, P.F.G., Starrs, G., Derruau, G., McCarter, W.J., Chrisp T.M. Rheology of low carbone fibre content reinforced cement mortar, *Cement & Concrete Composites*, 28, 773-780, (2006).

[10] Bui, V. K., Geiker, M. R., Shah, S. P. *Rheology of Fiber-Reinforced Cementitious Materials*, Edited by A. E. Naaman and H. W. Reinhardt, RILEM publications: 4th Conference on High Performance Fiber Reinforced Cement Composites (HPFRCC4); Michigan 2003, (2003).

[11] Markovic, I., *High-performance hybrid-fibre concrete – development and utilisation -*, PhD-thesis, Delf University of Technology, Netherlands, (2006).

[12] Kitano, T., Kataka, T., Shirota, T. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. *Rheol.* 20, 207-209 (1981).

[13] Groth, P., *Fibre reinforced concrete – Fracture mechanics methods applied on self-compacting concrete and energetically modified binders*, PhD-thesis, Delf University of Technology, Netherlands, (2004).

Caractérisation rhéologique de pâtes à base de liant hydraulique à haute viscosité et à contrainte seuil élevée, à l'aide de la technique de l'écoulement en compression en mode lubrifié

Walter de Carvalho
CTG-Italcementi
Laboratoire Recherche et développement
Rue des Technodes, BP 01 78931 Guerville cedex France
wdecarvalho@ctg.fr

Résumé: Certaines pâtes et mortiers cimentaires présentent des caractéristiques rhéologiques difficilement mesurables avec les méthodes classiques de la rhéologie conventionnelle. L'objectif de ce travail est d'accéder aux propriétés rhéologiques de cette classe de matériaux en nous appuyant sur la technique de l'écoulement sous compression en régime hydrodynamique lubrifié. Cette méthode est particulièrement adaptée aux polymères, aux matériaux composites, aux céramiques, aux pâtes cimentaires à viscosité et à contrainte seuil élevée.

Mots-clé : rhéologie, contrainte seuil, indice de plasticité, viscosité, pâte cimentaire, mortier, enduit, écoulement sous compression, squeezing flow, formable, extrudable, adjuvants modificateurs de rhéologie.

1. Introduction

Entre une pâte, un enduit et un béton nous avons toute une entendue d'applications dont les propriétés d'usage dépendent essentiellement des caractéristiques rhéologiques. Dans l'étendue des applications existe un corps de matériau qui se situe à la frontière du liquide et du solide. Pour exemple nous pouvons citer les cas de certains mortiers tels que les enduits classiques ou spéciaux, les colles, les pâtes ou bétons formables et extrudables dont les propriétés rhéologiques sont difficilement mesurables avec les méthodes classiques de la rhéologie conventionnelle. Nous allons, dans cette étude, nous appuyer sur les méthodes développés par la théorie de l'écoulement sous compression en régime hydrodynamique lubrifié pour accéder aux caractéristiques rhéologiques de cette classe de matériau.

2. Théorie

L'établissement de la loi constitutive reliant la contrainte de cisaillement au gradient de vitesse de cisaillement avec ce mode de sollicitation s'appuie principalement sur l'hypothèse de la lubrification hydrodynamique illustrée par la figure 1 ci dessous:

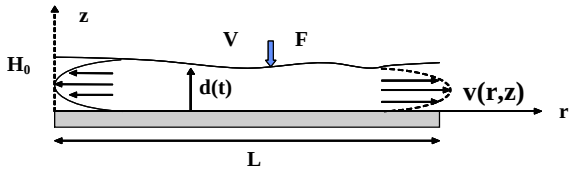


Figure 1: Principe de l'écoulement dans les conditions de l'hypothèse de la lubrification hydrodynamique

Nous considérons dans ce cas que l'épaisseur initiale H_0 est très petite devant la dimension L des plateaux. Le rapport H/R de la hauteur de l'échantillon pré écrasé sur le rayon du plateau que l'on utilisera pour écraser l'échantillon est suffisamment petit (H/R << 1) pour pouvoir négliger les effets d'extrémité sur le bord des plateaux et remplir les conditions d'un écoulement lubrifié. Cette hypothèse permet de considérer le champ de vitesse essentiellement dépendant de V_r tel que :

$$V_r(r,z) >> V_z \quad (1)$$

Par ailleurs, notre choix s'appuie sur un mode d'écrasement à surface de compression et à vitesse de déplacement du piston constant selon le schéma défini sur la figure 2 ci-dessous :

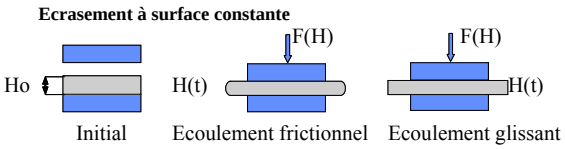


Figure 2: schéma de principe du mode d'écrasement

En outre, il est possible de distinguer deux types de comportement à l'interface pâte/paroi: un premier à contact adhérant (interface frictionnelle) et un deuxième de type glissant. Le mode choisi dans notre cas est à surface de contact constante et adhérente (mode frictionnel) de rayon R. Cette condition permet de postuler que le gradient de vitesse de cisaillement $\frac{\partial V_r}{\partial z}$ est prépondérant par rapport au gradient de vitesse élongationnel $\frac{\partial V_r}{\partial r}$.

Par ailleurs, pour résoudre les équations de l'hydrodynamique, nous sommes amenés à postuler un modèle de comportement du matériau que l'on suppose à priori. Dans notre cas, nous allons considérer un fluide à seuil de type Herschel-Bulkley.

$$\tau_{rz} = \tau_c + \eta_{pl}\left(\frac{\partial V_r}{\partial z}\right)^n \quad (2)$$

où τ_c est la contrainte seuil de cisaillement de la pâte (Pa), η_{pl} viscosité plastique (Pa.s^n) et n l'indice de fluidification ou de plasticité. L'écoulement est considéré isotherme, stationnaire, laminaire et tel que les forces d'inertie et de masse sont négligeables par rapport aux forces de viscosité.

La force de compression est obtenue en intégrant la pression sur tout le rayon du disque soit :

$$F = 2\pi \int_0^R rpdr \quad (3)$$

Ces conditions ont permis d'extraire la loi d'évolution de la force (3) de compression F en fonction de l'épaisseur H. Cette modélisation en mode adhérent entre deux plateaux parallèles a été traitée par Leider et al [1-2], Chatraei [3] et Campanelle et al [5-7]. Dans le cas d'un régime adhérant, la force est donnée par l'équation classique de Scott (1931) [3,5] : Bird et al 1977 [6], Avila and Binding 1982) [4] définie ci-dessous :

$$F(H) = \frac{2\pi\tau_c R^3}{3H_c} + \left(\frac{2\pi\eta_{pl}R^{n+3}}{n+3}\right)\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \frac{V^n}{H^{2n+1}} \quad (4)$$

tel que F est la Force de compression (N), τ_c la contrainte seuil d'écoulement (Pa), R le rayon du plateau (m), H la hauteur de la pâte pré-écrasée (m), H_c l'épaisseur critique de mise en écoulement, n indice de plasticité (compris entre 0 et 1), V la vitesse à laquelle le plateau se déplace (m/s) et η_{pl} la viscosité plastique de la pâte (Pa.s^n).
De la relation (4) nous pouvons déduire en multipliant F par H la relation (5) définie ci-dessous :

$$FH = \frac{2\pi\tau_c R^3 H}{3H_c} + \left(\frac{2\pi\eta_{pl}R^{n+3}}{n+3}\right)\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n \left(\frac{V}{H^2}\right)^n \quad (5)$$

Ces deux relations sont à la base de la détermination du comportement rhéologique des matériaux sollicités en mode compression. Cette approche a été utilisée par G.H.Meeten [8], G Racineux, A Poitou [9] pour traiter la rhéologie des pâtes de céramiques, par M.Peleg et al [10-11] pour évaluer la rhéologie de produits de l'industrie de l'agroalimentaire, par B.A. Finlayson [12-13] pour étudier la rhéologie de polymère de haute viscosité, par A.Poitou et al [14] pour traiter la rhéologie de suspensions concentrées de sphères dans un fluide newtonien.

2.1 Contrainte sur l'indice n

Dans ces deux formules (4,5), n est l'indice de plasticité et traduit l'évolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse de cisaillement. Lorsque n est égal à 1, le fluide est dit newtonien et la viscosité plastique est constante et est alors appelée viscosité (généralement notée η). La contrainte est une fonction linéaire du gradient de vitesse de cisaillement. Lorsque n tend vers 0, le fluide est dit plastique parfait et la contrainte d'écoulement est une constante critique indépendante du gradient de vitesse de cisaillement. Le matériau se déforme indéfiniment au delà d'un certain seuil de contrainte de cisaillement.

En dehors de ces deux cas classiques, cet indice doit être compris entre 0 et 1. La viscosité dépend du gradient de vitesse de cisaillement. La fonction F (H) évolue alors entre une pente comprise entre -1 et -3 et entre 0 et 1 pour la fonction FH en fonction de V/H². La pente traduit directement l'indice de plasticité n du matériau.

Si les expériences présentent dans le cas de la relation (4) un exposant dont la valeur se situe entre 0 et -1, cela traduit alors un phénomène de glissement à l'interface pâte/paroi et nous ne pouvons plus considérer cette valeur comme l'indice de plasticité du matériau.

2.2 Analyse

La force de compression (4) en fonction de H est alors de la forme:
$F = F_c + aH^m$ (6)
telle que

$$F_c = \frac{2\pi\tau_c R^3}{3H_c} \quad (7)$$

Au-delà de cette force, la pâte s'écoule en suivant une loi en puissance telle que :

$$n = -\frac{m+1}{2} \quad (8)$$

et

$$\eta_{pl} = \frac{(n+3)2^{\left(\frac{n-1}{2}\right)}}{2\pi\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n V^n R^{n+3}} a \quad (9)$$

En utilisant la méthode des moindres carrés, nous faisons passer au mieux des points expérimentaux une fonction en loi de puissance. Nous obtenons ainsi η_{pl} et n recherchés. La même méthodologie est appliquée à la fonction FH en fonction de V/H².

3. Matériaux et Dispositif expérimental

3.1 Matériaux

Les essais seront principalement menés sur les pâtes de ciment pour enduits et mortier et complétés par des essais sur différents types de matériaux modèles tels que l'huile silicone (Rhodorsil), dont la viscosité a été mesurée avec un rhéomètre AR 1000. Sa viscosité est de 105Pa.s à 20°C, la pâte à modeler (Omya Orange), les polymères fondus tels que les pâtes Silly putty exemple type de polymère viscoélastique. Les pâtes de ciment sont réalisées avec un Ciment CEM I 52. .5 N à une teneur en eau (E/C) sur ciment de 16, 18 ou 35%. La pâte de ciment a été formulée avec un adjuvant viscosant (adjuvant modificateur de rhéologie - AM1) introduit à une teneur de 2 % par rapport au ciment. Il s'agit d'un dérivé cellulosique de la famille des MHEC. La pâte a été obtenue avec un malaxeur pétrisseur de type Ika et présente des caractéristiques très proches d'une pâte à modeler. Les concentrations d'adjuvants sont calculées par rapport à la masse de ciment.

Pour illustrer nos propos voici une formulation de pâte de ciment type réalisée pour les procédés de mise en forme tels que le formage ou l'extrusion :

Formulation	Masse (gramme)	% / Ciment	% / masse totale
CEM I - 52.5N	360	100	85,18
Eau	57,6	16	13,63
viscosant (AM1)	3,6	1	0,85
Superplastifiant	1,44	0,4	0,34
Masse totale	422,64		100,00

Tableau 1 : Tableau explicatif de la formulation E16 AM1 1% SP0,4

3.2 Dispositif expérimental

Nous avons réalisé deux dispositifs expérimentaux. Le premier comprend un couple de disques d'un diamètre de 36 mm, striés afin d'améliorer l'adhésion de la pâte à la paroi. Ce dispositif a été conçu pour les pâtes formulées pour les procédés de mise en forme. Un deuxième couple de disques a été réalisé à un diamètre de 160 mm pour les pâtes et mortiers. L'épaisseur initiale des pâtes est comprise entre 3 et 5 mm pour le plateau de 36 mm et de 10 mm pour le plateau de 160mm de diamètre Le dispositif est représenté sur la photo de la figure 3 ci-dessous:

Figure 3 : Dispositif expérimental de compression, diamètre 160 mm.

Les vitesses de compression choisies sont comprises entre 0.5 mm/min et 5 mm/min afin d'éviter les effets de glissement à la paroi. C'est un compromis qu'il faut trouver entre l'effet lié à la migration de l'eau dans la pâte observé aux basses vitesses de compression et l'effet de glissement observé à l'interface pour les hautes vitesses de compression (supérieures à 10 mm/min).

4 Résultats

Les premiers essais ont été réalisés avec une pâte de ciment très dense conçue pour l'extrusion. Ce sont des pâtes et des mortiers à haut seuil de contrainte et de viscosité dont la caractérisation rhéologique est inaccessible avec les techniques classiques de la rhéologie conventionnelle. C'est une pâte dont la teneur en eau est de 16 %. La courbe type de cette pâte en écoulement sous compression est représentée sur le graphe de la figure 4 ci-dessous:

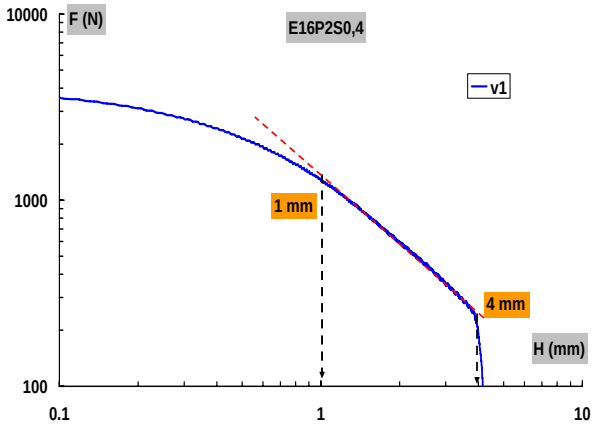


Figure 4 : Courbe type de la force F en fonction de l'épaisseur H. Le diamètre des plateaux est de 36 mm et la vitesse de compression de 1mm/min.

La force F en fonction de H est représentée en échelle log log afin de mettre en évidence son comportement en loi de puissance. La phase d'écoulement apparaît dès la mise en compression. Pour une épaisseur initiale H_o de 4.5 mm, le domaine ou le matériau s'écoule selon une force qui évolue en loi de puissance apparaît clairement entre 4 et 1 mm d'épaisseur. L'essai a été réalisé avec une vitesse de compression de 1 mm/ min.

La signature du matériau apparaît encore plus clairement quand nous représentons les mesures par la fonction FH en fonction de V/H². L'indice de plasticité du matériau apparaît directement avec cette représentation en échelle log log sur les essais réalisés sur une pâte pour mortier formulée avec une teneur en eau de 35% comme nous pouvons le voir sur la figure 5 ci-dessous :

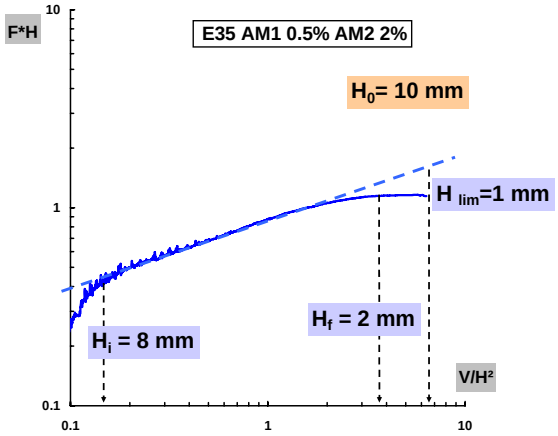


Figure 5 : Courbe d'écoulement sous compression d'une formulation de pâte de ciment CEM I a une teneur en E/C de 0.35 avec 0.5 % de AM1 (viscosant) et 2 % de AM2 (seuillant). Le diamètre des plateaux est de 160 mm

Le domaine ou le matériau suit une loi de puissance sur une large zone de compression est comprise entre 8 et 2 mm pour une épaisseur initiale de la pâte de 9.5mm. Au-delà, nous sommes proches de la limite du capteur de force ou de la limite physique du matériau (tailles des plus gros grains).

Nous avons appliqué cette technique à quelques fluides modèles de différentes natures qui ont les caractéristiques rhéologiques que nous recherchons pour nos mortiers et nos pâtes à extruder. Les résultats sont représentés par la fonction FH en fonction de V/H² en échelle log log sur la figure 6 ci-dessous :

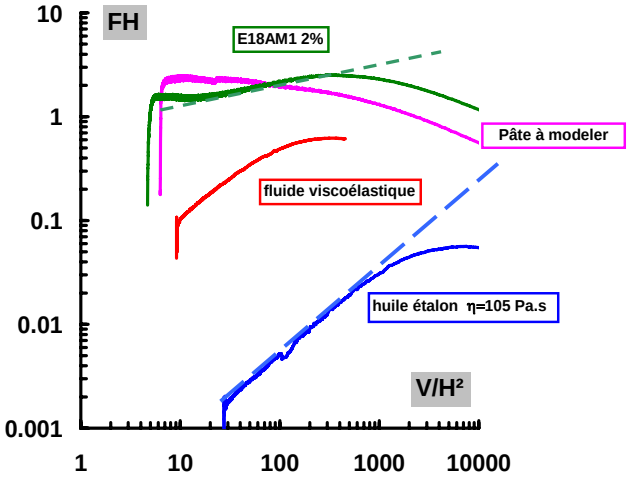


Figure 6. Courbes d'écoulement de quelques fluides modèles réalisés avec une vitesse de compression de 1 mm/min et des disques de compression de 36 mm de diamètre.

Dans l'ordre croissant de viscosité et de seuil, nous avons en premier l'huile étalon (courbe bleu), le fluide viscoélastique (courbe rouge), la pâte à extruder (courbe verte) et la pâte à modeler (courbe mauve) couvrant ainsi une amplitude de viscosité plastique allant de 113 $Pa.s^n$ jusqu'à 87000 $Pa.s^n$.
La courbe d'écoulement de l'huile étalon présente la signature type d'un fluide newtonien avec un indice n très proche de 1:dans le cas de cette mesure, la valeur trouvée est égale à 0.97 (n=0.97- pente de la courbe FH), et une viscosité calculée de l'ordre de 113 Pa.s, valeur très proche de la valeur obtenue avec le rhéomètre AR1000 (105 Pa.s).
La mise en écoulement du fluide étalon est obtenue dès la mise en mouvement de la traverse sans présence d'une phase de mise en compression ou de contrainte seuil comme nous pouvons le voir sur les pâtes à extruder ou la pâte à modeler. Le comportement en loi de puissance apparaît dès la mise en compression jusqu'à l'épaisseur de 0.4mm.
La courbe d'écoulement du fluide viscoélastique (courbe rouge) présente une signature très proche d'un fluide newtonien avec un indice de plasticité de l'ordre de 0.91 et une viscosité plastique calculée égale à 14 $KPa.s^n$.
Par ailleurs, ce qui apparaît également de manière évidente sur cette figure, c'est l'évolution de la pente de la fonction FH en fonction de V/H^2 et donc l'indice de plasticité du matériau. Nous pouvons ainsi mettre en exergue les différentes classes de matériaux en fonction de ce paramètre rhéologique.
Les pâtes à modeler comme les pâtes à extruder présentent un indice de plasticité très proche de 0 soit ici 0.05 pour la pâte à modeler et 0.07 pour la pâte à extruder (E18 AM1 2%) Ce sont des propriétés qui correspondent aux caractéristiques rhéologiques recherchées pour ce type d'application.
Par ailleurs, le champ de gradient de vitesse de cisaillement accessible avec cette technique est compris entre 10^{-3} et 10 s^{-1} (v/2H). Il dépend essentiellement de la vitesse de compression. Les vitesses étudiées (vitesse de la traverse de la presse) peuvent aller de 0.3 mm/ min jusqu'à 500 mm/min. Le choix des vitesses dépend principalement du comportement du matériau (démixtion-migration de l'eau) et des conditions expérimentales contact pâte/paroi (glissement).

Nous avons regroupé sur le tableau 2 ci-dessous les principaux paramètres rhéologiques calculés avec le modèle de l'écoulement sous compression pour les différentes classes de matériau:

Formulation	τ (KPa)	n	$\eta_p l$ ($KPa.s^n$)
Pâte à modeler (Omya Rouge)	78.4	0.05	56.62
Huile étalon	0	0.97	0.113
Fluide viscoélastique (Silly Putty)	0	0.91	14
E16AM1 2% Sp04	73.7	0.07	87
E18AM1 2% Sp04	58.87	0.20	91
E35AM1 0.4% AM2 2%	0.35	0.41	1.35

Tableau2 : synthèse des principaux paramètres rhéologiques extraits du modèle pour les différentes classes de matériau.

5 Conclusion

La principale difficulté dans la phase de réalisation de nos formulations est liée à l'impossibilité de faire le lien entre les paramètres rhéologiques intrinsèques du matériau comme la contrainte seuil, la viscosité et surtout l'indice de plasticité et les éléments constitutifs de la formulation principalement ceux liés à l'adjuvantation.

Grâce à la technique de mise en écoulement sous compression, nous avons pu mettre en évidence, dans le cadre de nos matériaux, ces trois grandeurs rhéologiques.
L'indice de plasticité apparaît être un paramètre important dans la mesure où il traduit une évolution structurelle du matériau en phase de cisaillement. Le fait de pouvoir le mesurer nous permettra de mieux maîtriser les formulations et l'adjuvantation qui leur est associée. Nous avons vu qu'il était possible de faire évoluer cette grandeur entre 0, pour un matériau parfaitement plastique tel que les pâtes à modeler ou les pâtes pour les procédés de mise en forme et 1 pour les fluides parfaitement newtoniens tels que les huiles étalons.

Les pâtes montrent un indice qui évolue entre 0.1 et 0.4. Cette caractéristique joue un rôle déterminant en fonction des différents types d'applications. Nous savons maintenant que cet indice est un paramètre important à maîtriser lors de l'élaboration de nos formulations.

6 Bibliographie

[1] Leider. P.J and Byron Bird. R. 1974. Squeezing flow between parallel disks. I. Theorical Analysis. Ind. Eng. Chem.. Fundam. 13. 336-341
[2] Leider. P.J 1974. Squeezing flow between parallel disks. II. Experimental results. Ind. Eng. Chem.. Fundam. 13. 342-346.
[3] Chatraei. S.H.. Macosko. C.W. and Winter. H.H. 1981. Lubrificated squeezing flow: A new biaxial extensional rheometer. J. Rheol.37 (5). 879-891.
[4] Avila. F. and Binding. D.M. 1982. Normal and reverse squeezing flow. J.Non-newtonian fluid Mech.11. 111-126.
[5] Campanelle. O.H. 1987. Rheological properties of semi-liquid foods.Ph.D. Thesis. University of Massachusetts. Amherst.
[6] Bird et al 1977. Dynamics of polymeric liquids. vol.1. Fluid Mechanics.
[7] Campanelle. O.H. and Peleg. M. 1987a. Squeezing flow viscosimetry of peanut butter. J food science. 52. 180-184.
[8] Gerald H.Meeten. 2000. Yield Stress of structured fluids measured by squeeze flow.
[9] G.Racineux , A.Poitou.2003. Identification of rheological parameters by the squeezing test. Powder Technology 130 (2003) 56-62
[10] Peleg,M et al 2002. Squeezing flow Viscometry for nonelastic semiliquids Foods-Theory and Applications. Critical Reviews in science foods and nutrition, 42(3):241-264(2002).
[11] Peleg, M et al 1999. Rheological Characterisation of Ricotta cheeses by imperfect squeezing flow viscometry. Journal of texture Studies 30 (1999) 89-103.
[12] B.A Finlayson et al 1983. Squeezing flow of elastic liquids. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics,13 (1983) 181-201.
[13] B.A Finlayson et al 1988. Squeezing flow of Highly viscous polymers. Journal of Rheology,32(2),101-133(1988).
[14] A.Poitou et al 2000. Squeeze flow of highly concentrated suspensions of spheres. J.Non-Newtonian Fluid Mech. 94 (2000) 67-74.

Une approche de transition solide-fluide utilisant la mécanique de l'endommagement

Noël CHALLAMEL[1], Christophe LANOS[2] et Charles CASANDJIAN[1]

[1]*LGCGM, INSA de Rennes, 20 avenue des Buttes de Coësmes 35043 Rennes, FRANCE*
noel.challamel@insa-rennes.fr, charles.casandjian@insa-rennes.fr
[2]*LGCGM, IUT de Rennes, 3, rue du Clos Courtel – 35704 Rennes cedex - FRANCE*
Christophe.lanos@univ-rennes1.fr

Résumé : Beaucoup de matériaux présentent un comportement solide ou fluide, en fonction du niveau de contrainte qui leur est appliqué. Cet article propose un modèle fondamental constitutif, qui permet de mieux appréhender cette transition. Ce modèle est basé sur une variable scalaire interne, qui caractérise le niveau de microfissuration en cisaillement, conduisant à un comportement fluide lorsque le matériau est suffisamment endommagé.

Mots-clé: Mécanique de l'endommagement – Fluage – Transition solide-fluide - cisaillement

1. Introduction

De nombreux matériaux ont un comportement solide ou liquide, en fonction du niveau de contrainte qui leur est appliqué. C'est le cas de nombreux matériaux utilisés dans l'industrie alimentaire, mais aussi dans le domaine géotechnique ou en génie civil de manière plus générale. Cet article propose un modèle constitutif simple qui explique cette transition solide-liquide. Le modèle est basé sur l'existence d'une variable interne scalaire, notée D et appelée endommagement, qui caractérise l'état de fissuration en cisaillement, conduisant asymptotiquement au comportement fluide lorsque la valeur d'endommagement atteint la valeur unitaire.

De nombreuses études ont été consacrées au développement de théories permettant d'expliquer le comportement à long terme pour des vitesses de déformation faibles ou moyennes. Pour des niveaux de contraintes suffisamment élevés, le phénomène de fluage est fortement non-linéaire, et peut conduire à la transition solide-fluide [1,2]. Cette transition est caractérisée par une augmentation du temps de fluidisation au fur et à mesure que la vitesse de défomation décroît. La mécanique de l'endommagement semble être un outil adapté pour décrire les phénomènes de microfissurations durant l'écoulement en cisaillement. Les bases thermodynamiques et le retour expérimental de la mécanique de l'endommagement sont aujourd'hui bien établis pour les solides (aciers, matériaux composites...), depuis les travaux pionniers de Kachanov (1958) [3] (voir aussi [4]-[5]). Néanmoins, très peu de modèles issus de la mécanique de l'endommagement se sont consacrés au phénomène de rupture différée associée à un seuil de contrainte [6]-[7].

Dans des études précédentes [8]-|11], nous avons montré comment la rupture par fluage pouvait survenir dans des matériaux quasi-fragiles tels que le béton ou les roches. Pour ces matériaux solides typiquement rencontrés en génie civil, la fissuration qui présente des effets de retard peut conduire à la ruine structurelle. De plus, il a été montré que la rupture différée pouvait s'interpréter comme un phénomène de bifurcation. Nous montrons dans cet article qu'un modèle constitutif analogue peut s'appliquer pour des matériaux homogènes tels que des pâtes et des gels pour lesquels la transition est souvent associer à la présence d'un seuil de cisaillement.

2. Un modèle d'endommagement conduisant à la transition fluide

Le présent modèle peut être établi à partir de bases thermodynamiques. La différence entre ce modèle et le modèle de référence de Kachanov (1958) se perçoit clairement à partir de l'équation de Kachanov adaptée en cisaillement :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{1}{A}\left(\frac{\bar{\tau}}{1-D}\right)^m \quad \text{avec } \bar{\tau} = \sqrt{J_2\left(\underline{\underline{\sigma}}\right)} \tag{1}$$

D est la variable d'endommagement scalaire qui évolue entre 0 pour le matériau non-endommagé et 1 à la rupture. t est le paramètre temps. $\bar{\tau}$ est la contrainte de cisaillement supposée fixe durant l'essai de fluage et $\underline{\underline{\sigma}}$ est le tenseur de contrainte. m est un paramètre adimensionnel et A un autre paramètre matériel. Le modèle que nous avons développé s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{1}{A}\left\langle \frac{\bar{\tau}}{1-D} - BD \right\rangle^m \quad \text{avec } \langle x \rangle = \frac{x+|x|}{2} \tag{2}$$

Ce dernier modèle introduit un paramètre supplémentaire noté B, qui conduit à l'existence d'une contrainte seuil. Ce modèle peut donc se percevoir comme une modification légère de l'équation de Kachanov établie pour prédire la rupture par fluage des métaux. Le modèle

dépend de trois paramètres A, B et m. On peut introduire le jeu de paramètres significatifs (τ_0, η, m) comme suit :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{1}{\eta}\left\langle \frac{\bar{\tau}}{\tau_0(1-D)} - 2D \right\rangle^m \quad \text{avec } \tau_0 = \frac{B}{2} \text{ et } \eta = 2^m \frac{A}{B^m} \qquad (3)$$

η est une constante de temps (paramètre de viscosité) et τ_0 une contrainte de cisaillement caractéristique du modèle. Comme nous allons le voir, le terme supplémentaire dans le modèle que nous avons développé joue un rôle crucial qui réduit la cinétique d'endommagement pour de faibles niveaux de contraintes (en comparaison du modèle de Kachanov).

3. Etude de stabilité

L'équation différentielle peut être formulée sous forme adimensionnelle:

$$\frac{dD}{dt^*} = \left\langle \frac{\bar{\tau}^*}{1-D} - 2D \right\rangle^m \quad \text{avec } \bar{\tau}^* = \frac{\bar{\tau}}{\tau_0} \text{ et } t^* = \frac{t}{\eta} \qquad (4)$$

Le diagramme de bifurcation associé à cette équation d'évolution est donné en Figure 1. Un point limite est clairement mis en valeur dans ce diagramme. Ce point limite est caractéristique de l'existence d'une contrainte de cisaillement seuil associée au processus de fluidisation. Pour des niveaux de contrainte suffisamment élevés, les courbes de rupture par fluage sont obtenues, permettant d'identifier des temps de rupture (ou fluidisation) réalistes. Il est ainsi démontré que le modèle élémentaire d'endommagement peut décrire de manière réaliste la transition solide-fluide pour une variété de matériau dont le fluage peut s'apparenter à un comportement visqueux. Un seuil en cisaillement est intrinsèquement incorporé dans le modèle, comme le montre la Figure 2. L'existence de ce seuil égal à $\tau_0/2$ est une différence fondamentale notable avec le modèle de Kachanov (voir Figure 2), et peut être corroboré par des résultats expérimentaux.

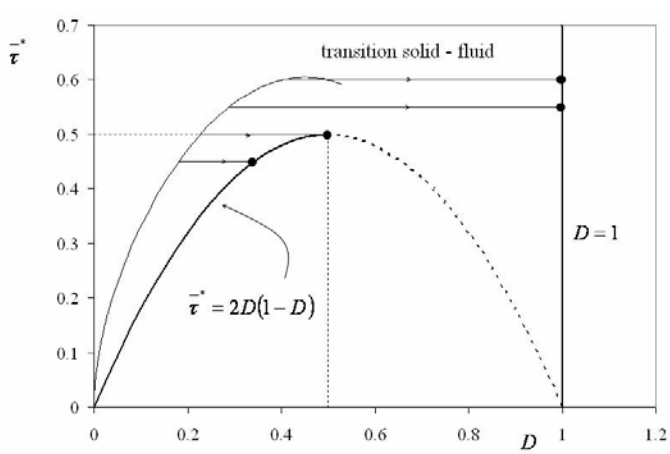


FIGURE 1. Transition solide-fluide – Diagramme de bifurcation

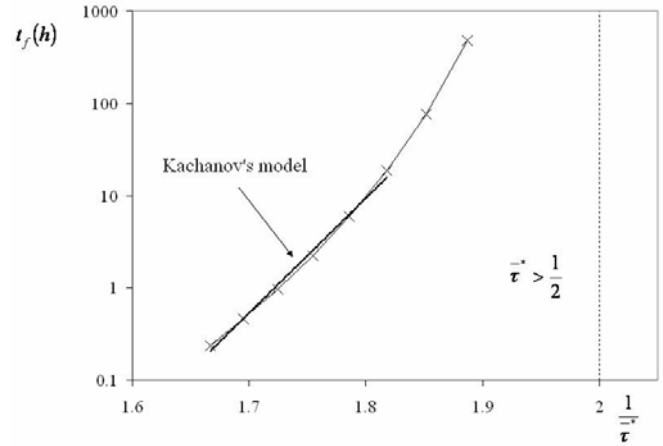


FIGURE 2. Exemple de courbes théoriques; Temps de fluidisation en fonction de l'inverse de la contrainte de cisaillement

Le comportement à long terme du matériau initialement solide peut être évalué en fonction du niveau de contrainte. Pour des niveaux de contrainte suffisamment élevés, les courbes d'évolution en fluage tertiaire sont obtenues, conduisant à des temps de fluidisation réalistes. Il est ainsi montré que le modèle d'endommagement élémentaire peut décrire de manière suffisamment précise la transition solide-fluide de maints matériaux à la réponse dépendant du temps.

4. References

[1] P. Coussot, H. Tabuteau, X. Chateau, L. Tocquer and G. Ovarlez, Aging and solid or liquid behavior in pastes, *J. Rheol.* **50**, 975 (2006).

[2] F. Caton and C. Baravian, Plastic behavior of some yield stress fuids: from creep to long-time yield, *Rheol. Acta* **47**, 601-607 (2008).

[3] L.M. Kachanov, On the creep fracture time, Izv. AN SSSR, Ofd. Tekhn. Nauk., **8**, 26-31 (1958) – also available in *Int. J. Fracture* **97**, 1-4, 11-18 (1999).

[4] Odqvist, F.K.G. and Hult, Some aspects of creep rupture, J. *Arkiv för Fysik*, **19**(26):379-382 (1961).

[5] Y.N. Rabotnov, *Creep problems in structural members*, North-Holland Publishing Company (1969).

[6] H. Nechad, A. Helmstetter, R. El Guerjouma and D. Sornette, Creep ruptures in heterogeneous materials, Physical Review Letters **94**, 045501 (2005).

[7] F. Kun, R.C. Hidalgo, F. Raischel and H.J. Herrmann, Extension of fiber bundle models for creep rupture and interface failure, *Int. J. Fracture* **140**, 255-265 (2006).

[8] N. Challamel, C. Lanos and C. Casandjian, Creep failure in concrete as a bifurcation phenomenon, *Int. J. Damage Mech.* **14**, 5-24 (2005).

[9] N. Challamel, C. Lanos and C. Casandjian, Creep damage modelling for quasi-brittle materials, *Eur. J. Mech. A/Solid,* **24**, 593-613 (2005).

[10] N. Challamel, C. Lanos and C. Casandjian, Stability analysis of quasi-brittle materials - creep under multiaxial loading, *Mech. Time-dependent Mat.* **10**, 1, 35-50 (2006).

[11] N. Challamel, C. Lanos and C. Casandjian, Creep failure of a simply-supported beam through a uniaxial Continuum Damage Mechanics model, *Acta Mechanica* **192**, 213-234 (2007).

Influence de la rhéologie des bétons renforcés de fibres métalliques sur leurs propriétés mécaniques

B. Boulekbache*, S. Amziane** et M. Chemrouk***

Doctorant, LIMATB, Université Bretagne Sud. **LAMI, Polytechnique Clermont Ferrand.*USTHB, Bab Ezzouar Algérie*

Résumé : Ce papier présente les résultats d'une expérimentation sur l'influence de la rhéologie sur l'orientation des fibres métalliques dans un fluide à seuil modèle puis d'un béton. Les conséquences induites par l'orientation d'un volume de 0.5% de fibres sur les propriétés mécaniques de poutres sollicitées en flexion et composé de béton ordinaire fluide (seuil de cisaillement faible) et de béton à hautes performances plastique (seuil de cisaillement élevé) sont analysées. Les résultats montrent que la fluidité du béton suivi des conditions aux limites de l'écoulement (présence ou non d'un effet de paroi) sont les paramètres essentiels qui gouvernent l'orientation des fibres.

Mots-clé : Orientation, fibre, rhéologie, béton, flexion,

1. Introduction

Le béton de fibres est un matériau qui a connu ces derniers temps beaucoup de développement et nombreuses sont les études qui ont été effectuées dans les trois dernières décennies. La tendance d'une résistance en traction faible par comparaison à celle en compression est maintenue pour le BHP. Cette tendance est même accentuée avec une résistance à la compression passant de 20 à 80MPa et à la traction passant légèrement de 3 MPa à 5 MPa. Avec l'augmentation de la résistance à la compression, le BHP devient fragile et peu ductile. Néanmoins, ce comportement fragile peut être évité par adjonction de fibres métalliques à la composition initiale du béton. Ces dernières jouent un rôle de renforcement qui compense la fragilité du béton par couture de la microfissuration et la macrofissuration. L'idée de renforcer des bétons à hautes performances avec des fibres métalliques paraît un bon moyen pour leur conférer une meilleure ductilité. De plus, l'adjonction de fibres dans les BHP permet la constitution d'un couple idéal BHP-fibres, du fait que les fibres travaillent mieux dans une matrice dense et compacte. L'influence des fibres qui constituent une sorte de granulat filiforme gênant l'assemblage optimal du squelette des granulats est plurielle : 1) Les fibres ont la capacité de contrôler l'ouverture des fissures, jouant le rôle d'absorbeurs d'énergie. 2) Les fibres ont la capacité de transférer les charges, par leur résistance en traction, dès lors qu'une bonne adhérence fibre/matrice est assurée. 3) Les paramètres conditionnant ces propriétés sont (outre la nature des fibres) leur densité volumique, leur orientation et la rhéologie du béton [5].

L'orientation des fibres à l'intérieur de la matrice est affectée par de nombreux paramètres prinpalement: La géométrie des fibres et les effets d'interactions (fibres-granulats-parois) ; La rhéologie du béton ; Le mode de mise en place et de vibration du béton ; La géométrie des moules (surface libre, deux ou quatre parois). De notre point de vue les paramètres, rhéologie du matériau en écoulement, notamment le seuil de cisaillement, et l'effet de paroi généré par la géométrie du coffrage, sont ceux auxquelles l'orientation des fibres est le plus sensible. Par ailleurs, la ductilité des bétons de fibres est étroitement liée à l'orientation des fibres. L'objectif ici est alors de montrer expérimentalement l'interdépendance des comportements rhéologie–orientation–ductilité.

2. Orientation des fibres

Si le dosage des fibres est un paramètre maîtrisable lors de la formulation du béton fibré, le facteur « orientation » reste difficile à prédire. La plupart des dimensionnements considérant les bétons renforcés de fibre se basent sur l'hypothèse d'une répartition des fibres aléatoire en orientation, et homogène dans la masse [2]. En d'autres termes, tout est ramené à la notion de densité de fibre. Pourtant cette hypothèse peut être mise en défaut dans certains cas : structure à géométrie complexe, proximité des bords, présence de reprise de bétonnage. De plus, la connaissance précise de l'orientation des fibres serait un facteur qui assurerait le bon dimensionnement des structures, permettant ainsi l'optimisation de la quantité de fibre à prévoir dans la formulation initiale.

Actuellement, on trouve dans la littérature des méthodes efficaces pour la caractérisation de l'orientation des fibres

dans le béton. Des résultats ont été acquis par l'utilisation notamment des techniques de rayons X couplé à une analyse d'image, ou bien par mesures de résistivités électriques. Ces méthodes restent cependant lourdes à mettre en œuvre sur le terrain et demande une analyse complexe.

Une méthode fondée sur l'utilisation d'un fluide modèle à seuil translucide est exposée dans ce qui suit pour la caractérisation de l'orientation des fibres. Nous nous sommes tournés vers l'utilisation d'un fluide à base de Carbopol. Il s'agit d'un polymère à chaînes longues fréquemment utilisé dans l'industrie pharmaceutique et la cosmétique (gel pour cheveux entre autre).

La fabrication des suspensions de Carbopol comprend deux étapes : la dispersion des poudres de polymère puis la neutralisation de la solution obtenue. La deuxième phse est celle de l'épaississement du fluide devenant gel. La poudre de Carbopol a été incorporée progressivement dans de l'eau distillée sous agitation pour assurer une bonne dispersion et un mouillage complet des particules de polymère. La solution obtenue a été ensuite neutralisée par de la soude NaOH dosé à 1.8 % sous agitation en prenant grand soin de faire disparaître les bulles d'air, les produits ont été laissés au repos pendant 2 jours.

Les suspensions de Carbopol 940 utilisées dans cette étude ne présentent ni de caractère thixotrope ni d'évolution irréversible, comme le montrent la superposition des courbes de montée et de descente en taux de cisaillement (Figure 1) obtenues à l'aide d'un rhéomètre à géométrie plan-plan. Les suspensions étudiées ont des seuils d'écoulement compris entre 12 et 90 Pa. Nous présentons ici que les résultats pour des concentrations de 0.15% et 0.3 % (Tableau 1).

Tableau 1. Contrainte seuil du fluide modèle selon le dosage en polymère

Concentration en Carbopol 940	0.15 %	0.3 %
Seuil de cisaillement	27 Pa	70 Pa

Une fois la solution prête, nous ajoutons les fibres métalliques selon un dosage de 0.5% de fibres à crochets de type DRAMIX de longueur 35 mm et d'élancement 65. Le fluide fibré est mis en écoulement par l'intermédiaire d'un entonnoir (écoulement fontaine).

Deux types d'écoulement sont ensuite étudiés : 1) Ecoulement surfacique libre ou radiale (Figures 2 et 4) ; 2) Ecoulement confiné par deux parois de type linéique, dit aussi écoulement canal (Figures 3 et 5)

Les observations préliminaires montrent que l'orientation des fibres, dans le cas d'un écoulement surfacique libre, se fait en majorité perpendiculairement au sens de l'écoulement. Le seuil maximum à ne pas dépasser, pour assurer une orientation des fibres sans vibration est de l'ordre de 40Pa. Ce seuil permet aussi d'éviter la formation d'amas fibreux.

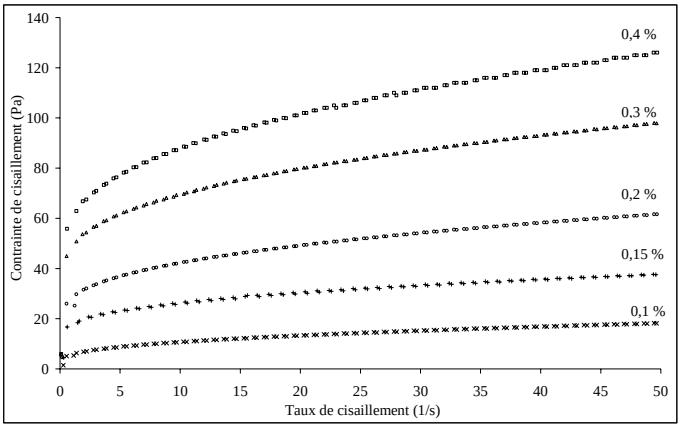
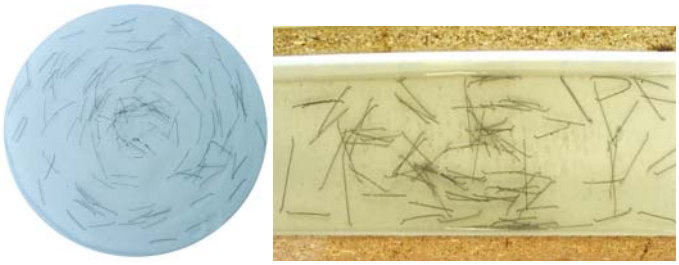


Figure 1. Courbes d'écoulement du Carbopol 940 à différentes concentrations

On observe qu'un seuil inférieur à 40 Pa conduit aussi à une répartition plus homogène plus le seuil de cisaillement est faible (Figure 2). Dans le cas d'un écoulement canal, l'orientation des fibres perpendiculaire au sens de l'écoulement est perturbée par l'effet confinement des parois. L'effet paroi dépend de la largeur du canal d'écoulement (Figure 3). La réorientation dans le sens longitudinal s'amplifie plus la largeur de poutre tend vers la taille de la fibre.

Pour un seuil de cisaillement supérieur à 40 Pa, nous avons observé que l'orientation des fibres est aléatoire s'accompagnant de la formation de pelotes (effet d'oursins) prés du centre de l'écoulement. A noter que la mise en place de la vibration permet de forcer l'écoulement du fluide et ainsi de les remettre en rotation. Dès lors, les fibres se réorientent naturellement dans le sens perpendiculaire à l'écoulement forcé.



A) *B)*

Figure 2. *A)* Ecoulement fontaine dans un Carbopol dosé à 0,15% (τ_0=27Pa). *B)* Ecoulement canal dans un Carbopol dosé à 0,15%% (τ_0=70Pa)

2 .1. Application au béton

La rhéologie du béton fibré est un souci majeur pour tous les utilisateurs. En effet, la facilité de mise en place du béton fibré a un impact direct sur l'orientation des fibres, et par conséquent sur l'efficacité de ces dernières.

La répartition des fibres est modifiée selon la rhéologie de la matrice comme vue précédemment. En effet, dans un béton fluide (faible seuil), les fibres ont une grande mobilité au sein de la matrice et peuvent se mouvoir et s'orienter facilement sous une légère vibration externe. Par contre, dans un béton ferme (seuil élevé), il y'a risque de formation de pelotes de fibres. Ainsi, le mouvement des fibres est limité voir bloqué. Une répartition homogène devient impossible à obtenir. La conséquence directe de cette anisotropie induite par le mode de fabrication est la réduction du nombre de fibres traversant une section donnée.

Pour mettre en évidence l'effet de la rhéologie sur l'orientation des fibres dans le béton, il a été réalisé un béton ordinaire fluide et un béton à hautes performances plastique, les affaissements au cône d'Abrams et les contraintes seuil empiriques calculés suivant la relation (1) sont résumés dans le tableau 2. Les fibres utilisées sont des fibres métalliques crochetées de longueur 35mm et d'élancement 65.

$$\tau_0 = \frac{\rho}{17,5}(25,5 - S) \qquad (1)$$

Avec S, le slump au cône d'Abrams et ρ la masse volumique du béton.

Tableau 2. Propriétés à l'état frais des bétons utilisés

	BOF 35-0.5	BHP 35-0.5
Slump (cm)	25	10
Contrainte de cisaillement (Pa)	68	2125

Des essais de flexion sont réalisés à 28j. Nous avons effectué un comptage des fibres sur les sections des éprouvettes rompues en flexion. Un coefficient d'orientation α proposé par [4] est alors calculé suivant l'équation :

$$\alpha = N\frac{A_f}{V_f\ A_b} \qquad (2)$$

α : Coefficient d'orientation. A_b : Section transversale du béton. A_f : Section de la fibre. V_f : Dosage volumique des fibres, N : nombre des fibres.

Les coefficients d'orientation en fonction du slump sont représentés sur la figure 6. Dans le cas des BOF fluides, les fibres ont une orientation préférentielle (α = 0,57), à l'inverse des BHPF ou nous trouvons α = 0,16. Les fibres sont dans ce ces regroupées en amas et mal dispersées dans la section du béton. Nous confirmons ainsi les observations obtenues sur le fluide modèle.

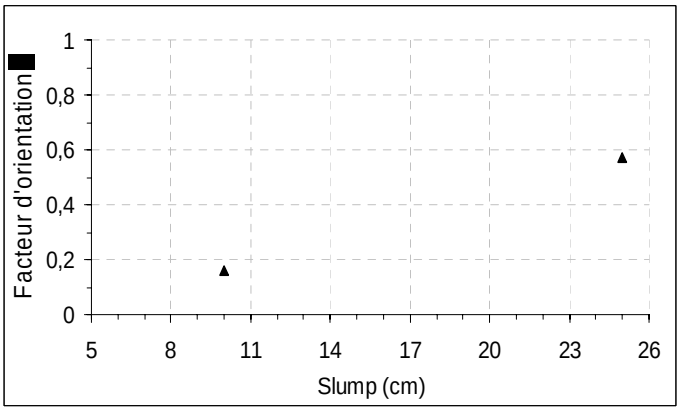


Figure 6. Facteurs d'orientation en fonction du slump

3. Influence de l'orientation sur les résistances en compression et en flexion

3.1 Essai de compression

La présence des fibres réduit légèrement la résistance à la compression [3] ou tout au plus ne l'influence pas. Dans notre cas, on constate que les fibres dans le béton ont réduit la résistance à la compression de 8% pour le BOF et 5% pour les BHPF (Figure 7). En fait, les fibres travaillent efficacement quand elles sont soumises à la traction. Elles empêchent ainsi la propagation des fissures. Lors de l'écrasement sous compression, ce rôle est très réduit voir inexistant en phase de pré fissuration. Les fibres induisant même des défauts supplémentaires dans la matrice cimentaires pouvant conduire à une moindre compacité globale. A l'inverse, le rôle mécanique de la fibre est activé dès l'apparition des fissures notamment en phase post-pic. Le comportement pré-pic est de ce fait logiquement quasi identique pour un béton fibré et non fibré. En revanche, la présence des fibres améliore le comportement post-pic et réduit la pente descendante de la courbe contrainte-deformations (Figure 8). Cette observation est particulièrement spectaculaire lorsque il s'agit du BHP fibré.

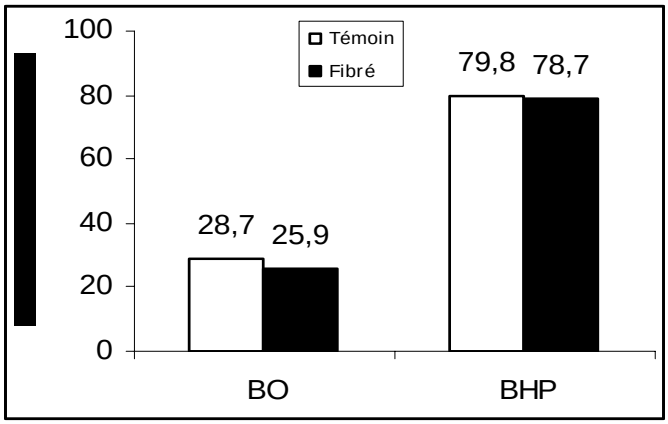


Figure 7. Valeurs des contraintes de compression des bétons

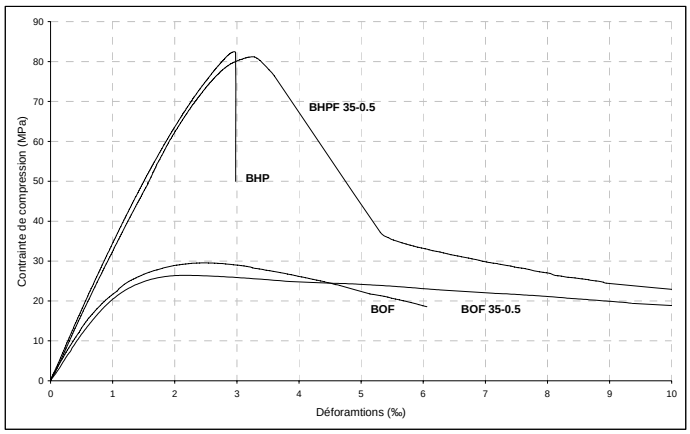


Figure 8. Courbe contrainte-déforamtion en compression des bétons fibrés

Dans un essai de flexion, les fibres sont efficaces si elles sont orientées dans le sens de la traction. Cette efficacité est plus importante pour les bétons à hautes performances grâce à une bonne adhérence du couple fibre-matrice dans les BHP [6]. L'essai consiste ici à rompre en flexion quatre points une éprouvette prismatique 15x15x70 cm. Les efforts enregistrés lors de l'apparition de la première fissure, la charge ultime, et les flèches correspondantes sont donnés dans le Tableau 3.

On remarque que l'effet de la rhéologie, notamment le seuil de cisaillement, est très important. Concernant le béton fluide, la répartition des fibres observée, est homogène et de plus orienté dans le sens de l'effort de traction (Figure 9) induite par la flexion. En revanche, dans les bétons plastiques, on remarque une orientation aléatoire et une dislocation partielle des fibres (Figure 10). L'efficacité des fibres est clairement établie dans le cas d'un béton fluide (doublement de la charge ultime) et reste quasi nul pour le BHP fibré. Il faut remarquer que l'aspect résistance en compression ne joue quasiment aucun rôle lors de ce type d'essai pendant que la résistance en traction des BHP est à peine plus élevée que celle du béton ordinaire. Au final seul l'orientation de la fibre et donc la rhéologie a influencé de manière très significative la résistance en flexion des poutres.

Pour pouvoir comparer les énergies absorbées par les deux types de bétons, les indices de ductilité ont été calculés d'après la définition du code ASTM C 1018 [1]. Les indices de ductilité I5, I10, I20, I30, I50, I100 représentent les énergies consommées pour différentes valeurs de flèches calculées comme étant le rapport de l'aire sous la courbe charge-flèche correspondant à 5,5 ; 10,5 ; 15,5 ; 25,5 et 55,5 fois la flèche correspondante à la première fissuration. Par exemple l'indice In est le rapport de l'énergie consommée pour une flèche donnée n sur l'énergie consommée à la première fissuration. Les spécimens témoins non fibrés sont rompus immédiatement après l'apparition de la première fissure, et par conséquent, l'indice de ductilité de ces bétons est égal à1.

La première fissure est définie au point au-delà de laquelle la courbe contrainte-déformation cesse d'être linéaire. Ces indices sont entachés de l'erreur commise dans la détection de la première fissure. Dans notre étude, l'utilisation du système de mesure de champs cinématique utilisant l'analyse d'images obtenues par une caméra numériques, nous a permis de détecter avec précision l'apparition de la première fissure (Figure 11) et par la suite d'éliminer l'erreur commise dans le calcul des indices de ductilité.

La ductilité a été systématiquement largement supérieure pour les bétons ordinaires fibrés montrant encore une fois l'importance de l'orientation de la fibre en comparaison de la résistance du béton, qui pourtant est bien plus onéreuse à obtenir.

Conclusions

- L'usage d'un fluide modèle (Carbopol 940) comportant des fibres s'est révélée adapter pour la prédiction de l'orientation des fibres dans les bétons en fonction du seuil.

- La rhéologie du béton a une influence directe sur le rendement des fibres dès lors qu'une sollicitation en traction est activée (Compression post-pic ou essai de flexion). Ainsi, on observe pour un béton fluide ayant un affaissement de 25 cm, une charge ultime en flexion améliorée de 105%. A l'inverse, pour un béton à haute performance d'affaissement égale à 10 cm (fort seuil de cisaillement), aucune amélioration n'est observée.

Références

[1] ASTM C 1018-85., "Standard test method for flexural toughness and fiber crack strength of fiber reinforced concrete using beam with third-point loading", American Society of Testing and Material, 1990, pp. 637-644.

[2] DUPONT D., VANDEWALLE L., Cement and Concrete Composites, 27 (2005), pp. 391-398.

[3] PAILLERE, A. M., Annales de l'ITBTP, série béton, 302, juillet-Août 1993, N° 515, pp. 39-68.

[4] SOROUSHIAN, P. AND LEE, C.-D., ACI Materials Journal, vol. 87, N°5, September-October 1990a, pp. 433-439.

[5] ZOLLO R.F., Cement and Concrete Composites, 19, 1997 pp. 107-122.

[6] Naaman, Antoine E., and Shah P., Journal of the structural Division, ASCE, Aug. 1976, pp. 1537-1548.

MODÉLISATION DU FLUAGE PROPRE DU BÉTON DE FIBRES

Salah KACI*, Farida AMIAR*, Said DRIZI* et Rachid BOURAS* , J.C. ROTH

*Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, AlgérieFaculté du Génie de la Construction, Département de Génie Civil.
Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux

Résumé : Le comportement mécanique notamment en compression et en traction par flexion du béton de fibres est, de nos jours, bien maîtrisé si bien que ce matériau est utilisé dans de nombreux champs d'applications. Afin d'élargir son champs d'application, l'étude de son comportement différé notamment en fluage est indispensable.
Dans cet article, nous nous proposons d'établir un modèle rhéologique viscoélastique pouvant simuler le comportement en fluage, à long terme, du béton de fibres.
Les résultats obtenus sont très satisfaisants du fait que les courbes de tests expérimentaux et celles de simulation obtenues par le modèle proposé présentent d'excellentes concordances et ce aussi bien à différents pourcentages de fibres que pour différents types de fibres (acier et fonte).

Mots clés : Rhéologie, Bétons, Fibres Métalliques, Fluage, Modélisation.

1. Introduction

Dans les constructions en béton, la déformation due au phénomène de fluage du béton peut être à l'origine de la fissuration, de pertes de précontraintes, d'une redistribution des contraintes [1]. Elle peut même réduire la résistance à la fissuration de ce matériau [2].L'incorporation d'un pourcentage de fibres d'acier dans une matrice de béton permet d'augmenter la résistance à la fissuration du béton et offre à ce matériau, un meilleur comportement en traction, à la fatigue et une meilleur ductilité par rapport au béton sans fibres [3]. L'ajout des fibres au béton peut aussi réduire le fluage [4]. Mangat et al. [4], ont développé un modèle qui permet de prédire l'influence des fibres sur le fluage du béton. Ce modèle, conduit au calcul d'un coéfficient d'influence des fibres à partir des résultats expérimentaux. Par ailleurs, Zhang [2] propose un modèle analytique pour prédire cette l'influence des fibres sur le fluage du béton.
Dans cet article, un modèle rhéologique est proposé pour prédire le fluage du béton. Puis, pour tenir compte de l'influence des fibres, le coéfficient d'influence de Zhang [2] est introduit dans les équations constitutives du modèle.
À base du modèle élaboré dans cet article, un programme informatique en Fortran 90 est conçu. À l'aide de ce programme, des simulations numériques de certains résultats expérimentaux sont effectuées. Les confrontations test-simulation sont présentées à la fin de cet article.

2. Modélisation

Pour prédire le comportement en fluage d'un élément en béton, soumis à une contrainte dans le domaine linéaire de comportement, on se propose d'utiliser un modèle élastique viscoélastique (voir figure 1).

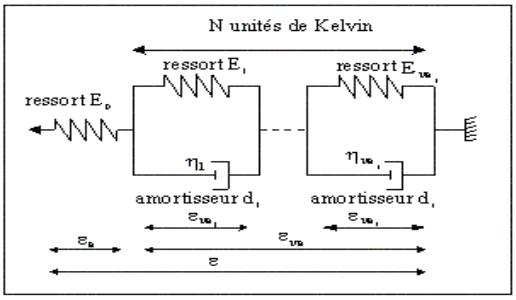


Fig. 1. Modèle élastique viscoélastique

2.1. Équations Constitutives du Modèle

Dans ce modèle, suivant les lois d'association en série, nous avons :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_{ve} \text{ ..... (1).}$$

$$\sigma = \sigma_e = \sigma_{ve} = \sigma_{ve_i} \text{ ..... (2).}$$

Avec : ε et σ respectivement, la déformation totale et la contrainte dans le modèle de la figure (1).

ε_e et σ_e respectivement la déformation et la contrainte dans le ressort E_0.

ε_{ve} et σ_{ve} respectivement la déformation et la contrainte dans le modèle généralisé de Kelvin.

σ_{ve_i} est la contrainte dans chaque unité du modèle de kelvin généralisé.

- **Dans le ressort E_0 :**

$$\varepsilon_e = \frac{\sigma_e}{E_0} = \frac{\sigma}{E_0} \text{ ..... (3).}$$

- **Dans le modèle de Kelvin Voigt généralisé :**

D'après les lois l'association en parallèle on peut écrire :

$$\sigma_{ve_i} = \sigma_{e_i} + \sigma_{d_i} \text{ ..... (4).}$$

$$\varepsilon_{ve_i} = \varepsilon_{e_i} = \varepsilon_{d_i} \text{ ..... (5).}$$

Avec :

σ_{e_i} est la contrainte dans le ressort de chaque unité de kelvin qui est donnée par :

$$\sigma_{e_i} = E_i.\varepsilon_{ve_i} \text{ ..... (6).}$$

σ_{d_i} La contrainte dans l'amortisseur de chaque unité de kelvin :

$$\sigma_{d_i} = \eta_{ve_i}.\dot{\varepsilon}_{ve_i} \text{ ..... (7).}$$

On remplace σ_{e_i} et σ_{d_i} de l'équation (4) respectivement par les expressions (6) et (7), on aura :

$$\sigma_{ve_i} = E_i.\varepsilon_{ve_i} + \eta_{ve_i}.\dot{\varepsilon}_{ve_i} \text{ ..... (8).}$$

Tenant compte de la relation (2), on peut écrire l'équation ci-dessus sous la forme :

$$\varepsilon_{ve_i}(t) = \frac{1}{E_i}\left[\sigma - \eta_{ve_i}.\dot{\varepsilon}_{ve_i}\right] \text{..... (9).}$$

Ou encore :

$$\dot{\varepsilon}_{ve_i} = \frac{1}{\eta_{ve_i}}\left[\sigma_{ve_i} - E_i.\varepsilon_{ve_i}\right] \text{..... (10).}$$

La déformation totale et le taux de déformation dans le modèle généralisé de Kelvin sont données respectivement par :

$$\varepsilon_{ve} = N.\varepsilon_{ve_i} \text{ ..... (11).}$$

$$\dot{\varepsilon}_{ve} = N.\dot{\varepsilon}_{ve_i} \text{ ..... (12).}$$

Les équations (9), (10) peuvent alors être réécrite respectivement :

$$\varepsilon_{ve}(t) = \frac{N}{E_i}\left[\sigma - \eta_{ve_i}.\dot{\varepsilon}_{ve_i}\right] \text{..... (13).}$$

$$\dot{\varepsilon}_{ve} = \frac{N}{\eta_{ve_i}}\left[\sigma_{ve_i} - E_i.\varepsilon_{ve_i}\right] \text{ ..... (14).}$$

On remplace ε_e et ε_{ve} de l'équation (1) respectivement par les expressions (3), (13), on obtient la relation de la déformation mécanique totale de ce modèle qui s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_0} + \frac{N}{E_i}\left[\sigma - \eta_{ve_i}.\dot{\varepsilon}_{ve_i}\right] \text{..... (15).}$$

Le taux de déformation totale du modèle s'écrit alors :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{ve} = \frac{N}{\eta_{ve_i}}\left[\sigma_{ve_i} - E_i.\varepsilon_{ve_i}\right] \text{..... (16).}$$

2.2 Identification des Paramètres du Modèle

Pour ce modèles les paramètres demandés sont : E_0, E_i, N, η_{ve_i}.

Il faut noter que dans cette étude, le vieillissement du matériau n'est pas pris en compte. De ce fait, les paramètres de rigidité et de viscosité sont considérés constant.

- Les paramètres de rigidité du matériau :

On considère $E_0 = E_i = E.$, qui est le module de Young du matériau au moment de mise en charge. (C'est une donnée de l'essai).

- Le nombre d'unités de Kelvin 'N' :

Pour des raisons de stabilité numérique du modèle, la vitesse de déformation viscoélastique ne doit pas être négative. tenant de l'équation (14), on peut écrire :

$$\frac{1}{\eta_{ve_i}}\left[\sigma - E.\varepsilon_{ve_i}\right] > \text{.....} \quad (17).$$

$$\varepsilon_{ve_i} < \frac{\sigma}{E} \text{.....} \quad (18).$$

Tenant compte de la relation (12), le nombre d'unités de Kelvin est donné par :

$$N > \frac{\varepsilon_{ve}}{\sigma/E} \text{.....} \quad (19).$$

Afin d'estimer le nombre N à partir de la relation ci-dessus, nous avons besoin de la valeur de ε_{ve}. En effet, cette déformation peut être assimilée à la phase primaire de la déformation de fluage. Puisque, le calcul est dans le domaine linéaire de comportement donc ε_{ve} est la déformation asymptotique de l'essai de fluage.

- Le coéfficient de viscosité η_{ve_i} :

$$\eta_{ve_i} = \eta_{ve}$$

Ce coéfficient est tiré de l'équation (15), tel que :

$$\eta_{ve} = \frac{N}{\dot{\varepsilon}_{ve}}\left[\sigma - E.\varepsilon_{ve_i}\right] \text{.....} \quad (20).$$

$\dot{\varepsilon}_{ve}$ est le taux de déformation viscoélastique du modèle généralisé de Kelvin. Il peut être déterminé par :

$$\dot{\varepsilon}_{ve} = \frac{\varepsilon_{ve}}{t} \text{.....} (21).$$

« ε_{ve} »est la déformation asymptotique tiré de l'essai expérimental et « t » le temps correspondant.

Cette façon de déterminer le coéfficient de viscosité est approximative. Puisque, nous n'avons pas leurs valeurs exactes. Normalement pour chaque matériau testé ayant une certaine composition parmi les paramètres qu'on doit avoir, sa rigidité et son coéfficient de viscosité. Ce dernier dépend de la composition du matériau considéré en particulier la teneur en eau et la turtuosité du milieu [5]. Puisque la déformation visqueuse est à l'origine liée au mouvement de l'eau interne [5].

2.3 Prise en Compte de l'Influence des Fibres

Pour appliquer ce modèle au béton de fibres, nous nous sommes basée sur le modèle de Zhang [2]. Ce dernier est basé sur un mécanisme de l'influence des fibres sur le fluage de la matrice en considérant un composite idéal avec une orientation des fibres dans la direction du chargement. Le fluage de cet élément peut être alors calculé en considérant l'élément représentatif donné de la figure (2).

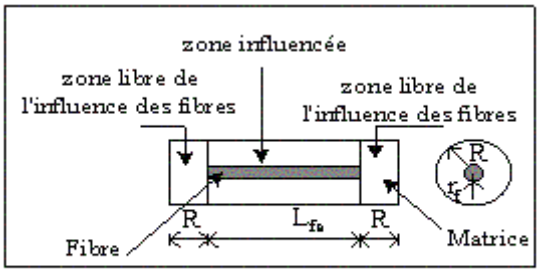


Fig. 2. Le cylindre représentatif considéré dans l'analyse de Zhang [2].

Dans cette analyse, l'auteur propose de calculer la déformation de fluage du composite en fonction de celle de la matrice telle que :

$$\varepsilon_c = \varphi.\varepsilon_{cm} \text{ ..... (22).}$$

Avec :

ε_c et ε_{cm} sont respectivement la déformation du composite et celle de la matrice.

φ est le coéfficient d'influence des fibres sur le fluage de la matrice qui est donné par l'équation suivante :

$$\varphi = 1 - \alpha \frac{k.V_f}{1 - k.V_f\left(1 + \frac{1}{\xi_1}\right)}\left(1 - \frac{1}{\beta.\xi}.\tan(h).\beta.\xi\right).$$

(23).

Où :

$$\alpha = \frac{E_f}{E_m}, \ \xi = \frac{k.l_f}{2.r_f}, \ \xi_1 = \frac{k*l_f}{2*R} \ \xi_1 = \frac{k.l_f}{2.R}$$

$$\beta = \sqrt{\left(\frac{1}{(1+\upsilon_m).\alpha.\log\xi_2}\right)},$$

$$\xi_2 = \sqrt{\left(\frac{1}{k.V_f.\left(1+\frac{1}{\xi_1}\right)}\right)}$$

Avec : E_f est le module d'élasticité de la fibre.

E_m est le module d'élasticité de la matrice.

Le coefficient d'influence φ donné par l'équation (23) est introduit dans les équations constitutives du modèle élaboré dans ce présent travail.

Tenant compte des 'équation (17) et (19), la déformation du composite fibré s'écrit alors :

$$\varepsilon_c = \varphi\left[\frac{\sigma}{E_0} + \frac{N}{E_i}\left(\sigma - \eta_{ve_i}.\dot{\varepsilon}_{ve_i}\right)\right] \text{..... (24).}$$

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma}{E_0/\varphi} + \frac{N}{E_i/\varphi}\left[\sigma - \eta_{ve}.\dot{\varepsilon}_{ve_i}\right] \text{..... (25).}$$

3. Vérification Expérimentale

Mangat & al [3], ont réalisé des tests de fluages sur des éprouvettes en béton avec et sans fibres. Ces bétons ont été confectionnés à base, de ciment portland ordinaire, de sable de Bretagne et de granulats grossiers en granite de 10mm de diamètre. Deux types de fibres ont été utilisés séparément : des fibres de fonte (rapport L/D = 22,5/0,2) et des fibres métalliques menues de crochets aux extrémités (rapport L/D = 34,2/0,24). Les proportions des fibres utilisées varient de 0 à 3% en volume. Les spécimens utilisés sont de dimensions 100x100x500 mm. Ils sont chargés en compression à 28 jours d'âge. Le rapport $\frac{\sigma}{f_c}$ est de 0.3. La durée de l'application du chargement est de 90 jours.
Le module de Young du béton utilisé est de 20000 MPa, quant à celui des fibres, il est de 210 GPa.

Les confrontations des courbes simulées avec les résultats expérimentaux de Mangat et al, en terme de déformation de fluage en fonction du temps sont données sur les figures 3 et 4.

Sur les figures 3 et 4, il apparaît que du point de vue expérimental, la déformation de fluage du béton de fibres est inférieure à celle du béton témoin d'environ 30%.

Pour les courbes de fluage du béton témoin, on constate que le modèle sous estime légèrement la déformation de fluage enregistrée pendant les premiers jours de chargement jusqu'à environ 30 jours. Au-delà, la courbe de simulation colle parfaitement bien sur celle de l'essai.

Quant aux courbes de béton de fibres, on constate une différence vis-à-vis du type de fibres utilisé et de leurs pourcentages. En effet, pour les courbes de béton de fibres métalliques ayant des crochets aux extrémités, le modèle sous estime légèrement l'efficacité des fibres. Ceci est peut être dû au rôle important des crochets qui n'est pas pris en compte.

Pour les courbes de béton de fibres de fonte, le modèle corrèle mieux les courbes expérimentales voir parfaitement bien pour un pourcentage de fibres de 3%.

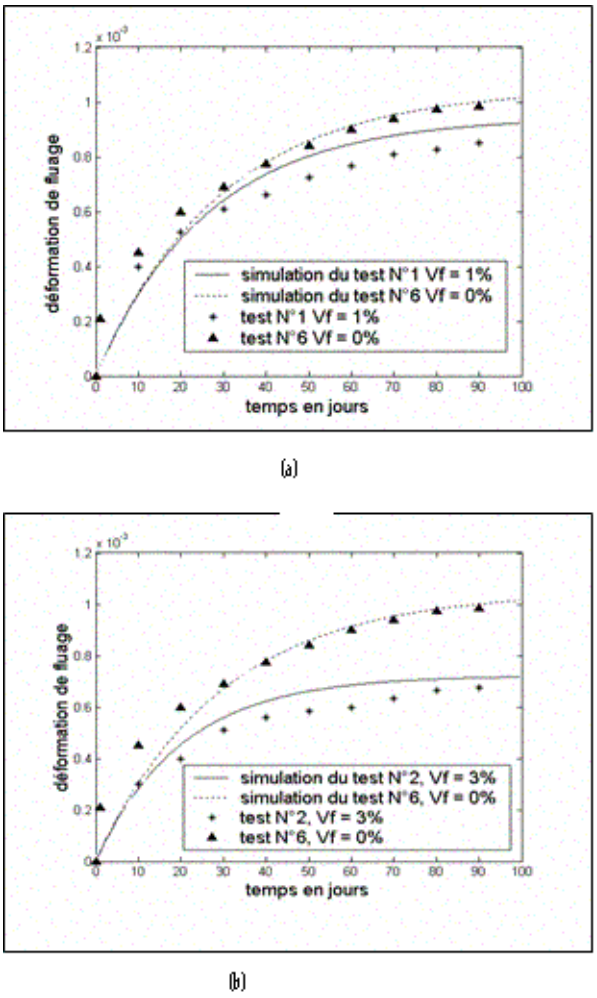


Fig. 3. Courbes test-simulation de Fluage en compression pour un béton de fibres métalliques, (a) V_f = 1% et (b) V_f = 3%.

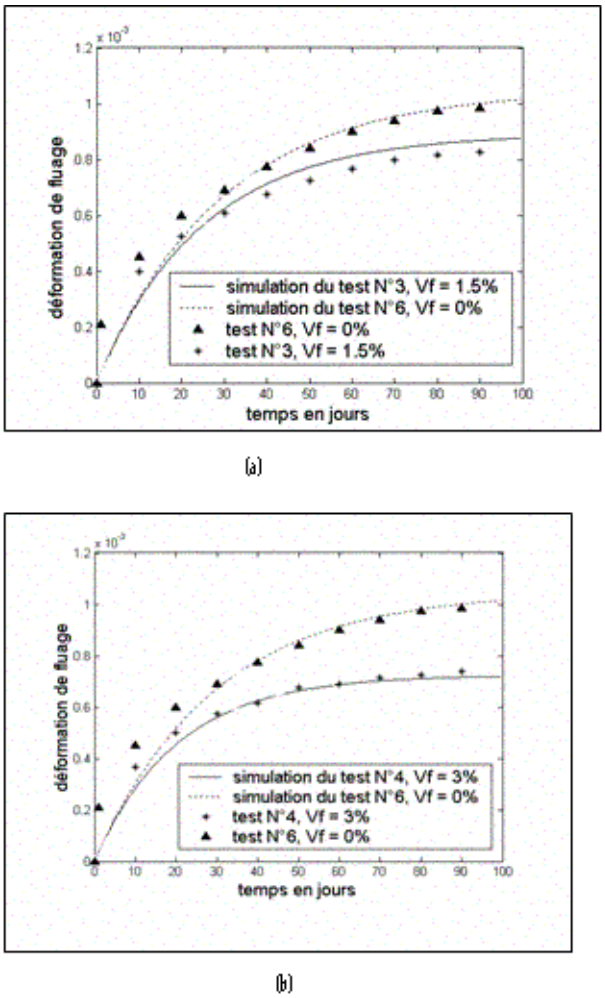


Fig. 4. Courbes test-simulation de Fluage en compression pour un béton de fibres de fonte, (a) V_f =1,5% et (b) V_f = 3%.

4. Conclusion

Un modèle analytique du fluage du béton et du béton de fibres est présenté dans cet article. C'est un modèle rhéologique appliqué dans un premier temps au béton seul. Par la suite, l'introduction du coéfficient d'influence du modèle de Zhang dans les équations constitutives de ce modèle, a permis de prédire le comportement en fluage du béton de fibres.

Les courbes test-simulation montrent l'efficacité du modèle élaboré pour prédire le comportement du béton vis-à-vis du fluage. De plus, l'introduction du coéfficient d'influence de Zhang a permis d'appliquer ce modèle au béton de fibres et les résultats obtenus sont très satisfaisants.

5. Références bibliographique

[1] : Le Roy R. *« Déformations instantanées et différées des bétons à haute performance »* Thèse de doctorat de l'ENPC, septembre 1996.

[2]: Zhang J. *«Modeling of the influence of fibers on creep of fiber reinforced cementitious composite. »* Departement of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing, China. Elsevier, Composites Science and Technology 63 pp: 1877-1884, 2003.

[3]: Casanova P. *«Bétons de fibres métalliques du matériau à la structure.»* Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées. Série ouvrages d'art. –OA 20, 1996.

[4] : Mangat PS, Azari MM. *«A theorie for the creep of steel fiber reinforced cement matrices under compression.»* Journal of Materials Science, p: 19-33, 1985.

[5]: Benboudjema F. (*« Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiment réacteurs des centrales nucléaires. »* Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée U.F.R. de Science et Technologie, France,2002.

Etude de la mesure de la contrainte seuil à l'aide d'une plaque mobile : application aux pâtes de ciment

V. Picandet[1] et C. Ferraris[2]

1. Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne, (LIMATB), Université de Bretagne Sud
Centre de Recherche de Saint-Maudé, BP 92116, 56321 Lorient, France

2. National Institute of Standards and Technology (NIST),
100 Bureau Dr., Mail Stop 8615, Gaithersburg, MD 20899, USA

Résumé : Un dispositif de conception assez simple a été développé pour mesurer directement le seuil de cisaillement de diverses suspensions concentrées. Il consiste en une plaque immergée verticalement dans le matériau étudié et sur laquelle on vient imposer un déplacement vertical ascendant à faible vitesse, tout en mesurant la force nécessaire pour induire ce déplacement. Différentes plaques ont été utilisées, avec ou sans fentes horizontales, afin d'évaluer les effets du glissement à la paroi.

Mots-clé : Seuil d'écoulement, suspension, pâte de ciment, glissement.

1. Introduction

La contrainte seuil peut être considérée comme le paramètre fondamental de la caractérisation ou de la modélisation de l'écoulement de la plupart des suspensions, et notamment des matériaux cimentaires à l'état frais, tels que les pâtes de ciment ou encore les bétons. Ce paramètre correspond théoriquement à la contrainte nécessaire pour initier un écoulement dans le matériau [1]. Cependant, la mesure de la contrainte seuil n'est pas toujours aisée, puisqu'elle doit être réalisée pour un taux de cisaillement quasi nul et que les conditions de glissement à la paroi de l'outil doivent être maîtrisées. De plus, cette contrainte peut être très faible (quelques Pa), et bien souvent la nature thixotrope des fluides à seuil d'écoulement fait qu'ils sont sensibles aux cisaillements préalablement subis rendant délicate la répétitivité des mesures. Le dispositif présenté a été développé à l'origine pour mesurer le seuil de suspension de faible concentration [2], mais a été adapté et redimensionné pour pouvoir être utilisé pour l'étude de suspensions concentrées jusqu'aux pâtes de ciment. Son principe découle en quelque sorte du rhéomètre à bille, sauf que dans le cas présent, c'est le déplacement qui est imposé et non la force. Un déplacement vertical ascendant très lent est appliqué sur une plaque immergée verticalement dans le matériau étudié et la force nécessaire pour induire ce déplacement est mesurée. Un très faible taux de cisaillement, inférieur à 10^{-2} s^{-1}, est produit par le mouvement relatif de la plaque et par la gravité agissant sur l'ensemble du matériau [3]. Différentes plaques ont été utilisées. Des fentes horizontales ont été créées dans certaines plaques afin d'étudier l'adhésion du matériau à la plaque et d'évaluer les effets de glissement [3]. Parallèlement, les résultats obtenus sont comparés avec des mesures effectuées à l'aide d'un rhéomètre rotatif classique en géométrie plan/plan sur les mêmes matériaux.

2. Programme expérimental

2.1 Matériaux étudiés

Trois types de matériaux ont été étudiés : un gel de polymère : « Welan gum », une suspension de bentonite et une pâte de ciment avec et sans retardateur. Mélangés à de l'eau distillée, leurs concentrations volumiques sont de 5,8 % pour le « Welan gum », 4,3 % pour la bentonite, et 48 % pour les pâtes de ciment, ce qui correspond à un rapport (massique) eau/ciment, E/C = 0,33.

2.2 Description du dispositif utilisé

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé en figure 1. Un récipient, contenant le matériau, repose sur un support mobile dans l'axe vertical. Son mouvement est produit par un moteur pas à pas et est contrôlé par un comparateur (LVDT). La plaque, plongée dans le matériau, est suspendue à une balance immobile à l'aide d'un fil rigide. Durant l'essai, le mouvement descendant du récipient tire sur la plaque et la balance mesure en retour l'effort engendré par le déplacement relatif de la plaque dans le matériau. Cette force, donnée par la balance, la position relative de la plaque dans le récipient, fournie par le LVDT, ainsi que les températures du

matériau et de l'air ambiant mesurées par les thermocouples sont enregistrés à chaque instant de l'essai. Le moteur pas à pas est commandé via un ordinateur. Une longueur de 15 mm et une vitesse de translation de 0,05 mm/s ont été programmées dans le cadre de cette étude.

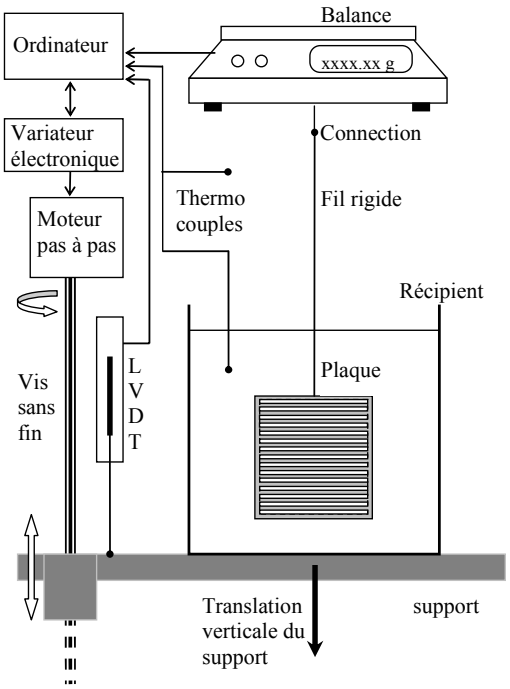


Fig. 1 : Schéma du dispositif expérimental.

2.3 Détermination de la contrainte seuil

Les différentes plaques utilisées ont été découpées au laser dans une tôle plane d'acier inoxydable de 1,2 mm d'épaisseur et ont toutes une largeur de 50 mm. Les deux faces ont été sablées pour produire une surface rugueuse et diminuer les effets de glissement à la paroi.

Pour évaluer la force résultant du déplacement de la plaque dans le matériau, F_r, la force initiale correspondant au poids du fil et de la plaque immergée, (c'est-à-dire son poids dans l'air moins la poussée hydrostatique relative au poids volumique du matériau) doit être déduite. Lors du déplacement, les forces appliquées sont liées à la contrainte de cisaillement à la paroi, τ, théoriquement proportionnelle à la longueur de la plaque, et des forces de pénétration et de traînée dues aux bords supérieur, F_s, et inférieur, F_i, de la plaque (voir figure 2) tel que :

$$F_r = F_s + F_i + 2WL\tau \qquad (1)$$

Différentes longueurs de plaques, 52 mm, 75 mm, et 100 mm, sont d'abord utilisées pour déduire $F_s + F_i$ et calculer τ_a, la contrainte de cisaillement à la paroi d'acier. Puis, une plaque de longueur intermédiaire avec des ouvertures ou fentes horizontales rectangulaires est utilisée pour évaluer le glissement à la paroi (voir figure 3).

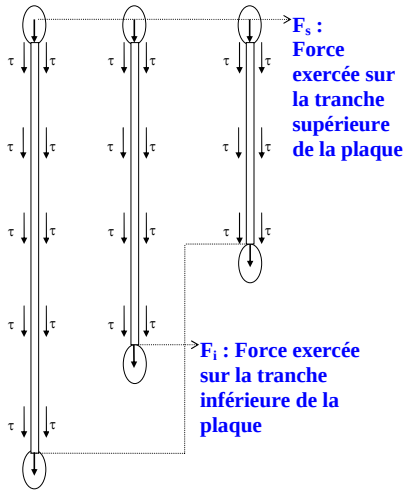


Fig. 2 : Schéma des sollicitations du matériau sur la plaque.

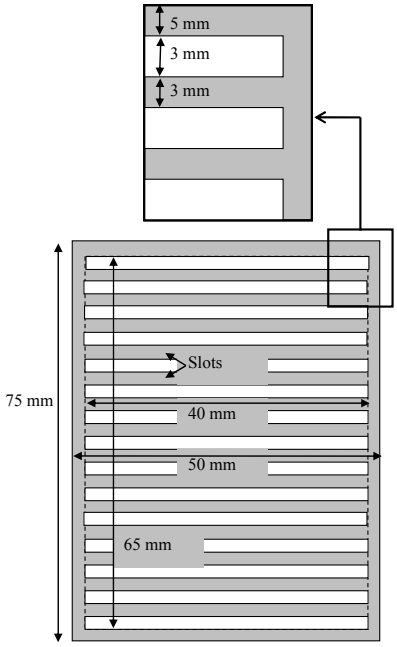


Fig. 3 : Schéma de la plaque avec fente (échelle non respectée).

Une étude antérieure [4] a montré que lorsque le rapport de la hauteur de l'ouverture sur l'épaisseur de la plaque est inférieur à 3, la suspension remplissant cette ouverture pouvait être considérée comme statique par rapport à la plaque, avec un cisaillement localisé dans le plan de chacune des faces de celle-ci. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement qui s'applique est la contrainte seuil intrinsèque du matériau τ_o. La contrainte moyenne de cisaillement sur les faces de la plaque, τ, peut donc s'écrire :

$$\tau = \beta\tau_o + (1-\beta)\tau_a \qquad (2)$$

Où $\beta = S_a/S_o$, avec S_a : la surface d'acier de la plaque et S_o : la surface des ouvertures dans la plaque.

Dans notre cas, le rapport d'ouverture $\beta = 0{,}315$. Plusieurs essais sont donc nécessaires pour déterminer τ_a puis τ_o à partir des équations (1) et (2).

2.4 Protocole expérimental

Avant chaque test, le matériau est versé dans le récipient et la plaque est immergée en faisant monter lentement le support. A l'aide d'une spatule, le matériau est agité pour faciliter la mise en place verticale de la plaque, et après stabilisation la balance est tarée.

Un essai type est illustré en figure 4. Chaque test comprend une phase d'attente de 10 minutes, une rampe en déplacement durant laquelle un maximum de force doit être observé pour identifier un seuil, puis une période de relaxation de 5 minutes durant laquelle la force continue d'être enregistrée pour un déplacement nul. Différentes tailles et géométries de récipients ont été utilisées. Aucune influence significative sur les résultats n'a été observée dans la mesure où la distance entre les faces de la plaque et les bords du récipient est supérieure à 20 mm [4]. Le même récipient a néanmoins toujours été utilisé dans cette étude.

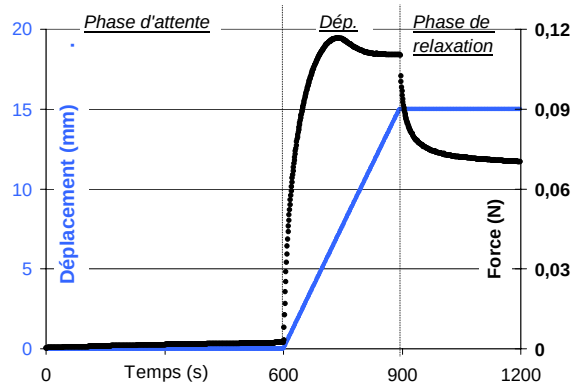


Fig. 4 : Déplacement et force enregistrés au cours du temps pour une suspension de bentonite.

2.3 Rhéomètre plan / plan

Un rhéomètre rotatif en géométrie plan / plan, a également était utilisé pour comparer nos résultats. Il comprend deux plateaux circulaires striés de 35 mm de diamètre. Le plateau supérieur est contrôlé en vitesse et sert à la mesure du couple. L'appareil et la procédure de détermination du seuil, de type « stress growth », sont décrits en détail dans des études précédentes [5].

3. Résultats et discussion

Les mesures du seuil de cisaillement sont théoriquement mesurées durant la phase de déplacement de la plaque, mais les autres phases de l'essai : attente et relaxation (voir fig. 4) seront aussi brièvement discutées par la suite.

3.1 Phase de déplacement : détermination du seuil

La figure 4 montre un enregistrement type de la force obtenue lors du déplacement de la plaque avec une première phase linéaire associée à l'élasticité, puis une phase non linéaire avant un maximum que nous avons considéré comme le seuil de cisaillement. Au delà de ce maximum, un taux de cisaillement constant induit une diminution sensible de la contrainte due à la thixotropie des matériaux étudiés. L'analyse des mesures des forces maximales enregistrée avec les différentes plaques montre une bonne corrélation des résultats pour la bentonite et le Welan gum (figure 5), ce qui permet de valider cette méthode expérimentale. Toutefois, pour les pâtes de ciment avec retardateur, la dispersion des résultats rend cette corrélation moins évidente, mais permet, à partir de plusieurs essais, de déterminer les constantes F_s et F_i puis τ_o avec une précision satisfaisante. A surface égale, la plaque avec fentes oppose une résistance nettement supérieure, ce qui indique que les phénomènes de glissement à la paroi d'acier sont plus importants dans le cas des pâtes de ciment. Dans tous les cas, les contraintes seuil évaluées par cette méthode sont inférieures à celles mesurées par le rhéomètre rotatif (voir tableau 1).

Il est à noter que la contrainte seuil est atteinte au bout d'une centaine de secondes dans le cas des plaques, contre quelques secondes dans le cas du rhéomètre. Pour ce dernier, le taux de cisaillement plus important entraîne certainement une surestimation de la contrainte seuil. L'écart nettement plus prononcé pour la bentonite et le Welan gum peut s'expliquer par la plus grande viscosité de ces matériaux, (leur temps caractéristique de relaxation étant plus important), qui amplifie la sensibilité de la mesure à la vitesse de cisaillement.

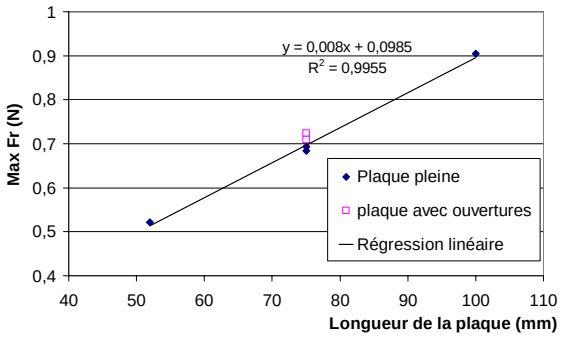


Fig. 5 : Corrélation des forces maximales avec les différentes longueurs de plaque (dans le cas du Welan gum).

Tab. 1 : Comparaison des résultats obtenus à l'aide des plaques et avec le rhéomètre rotatif en géométrie plan / plan

Matériaux étudiés	Plaques	Rhéomètre
Welan gum 7 %	87 Pa	220 Pa
Bentonite 12 %	6 Pa	25 Pa
Pâte de ciment avec retardateur E/C = 0,33	126 Pa	135 Pa

3.2 Phase d'attente

Durant la phase d'attente, une augmentation sensible de la force est observée dans la pâte de ciment bien qu'aucun mouvement ne soit imposé à la plaque (voir Figure 6). Ce phénomène participe probablement à la dispersion des résultats. Inexistant dans le cas du Welan gum et à peine décelable avec la bentonite, il provient certainement de la

sédimentation et de la consolidation du matériau sous son poids propre [6], qui entraîne un léger mouvement relatif de la plaque vers le haut et qui mobilise une partie de la contrainte seuil du matériau pour augmenter le poids apparent de la plaque. Il est intéressant de constater que ce phénomène s'amplifie avec le temps d'hydratation, mais demeure toutefois très limité en comparaison des forces maximales enregistrées lors du déplacement.

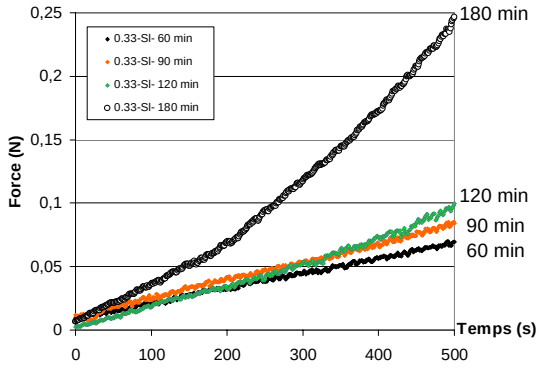


Fig. 6 : Variation initiale du poids apparent de la plaque dans la pâte de ciment.

3.3 Phase de relaxation

Durant la phase de relaxation, la force exercée sur la plaque décroît continuellement, avec une vitesse inversement proportionnelle au temps caractéristique λ. Dans le cas des pâtes de ciment et avec une plaque sans ouvertures, nos essais confirment que λ s'accroît avec le temps d'hydratation, et que la viscosité augmente (voir figure 7).

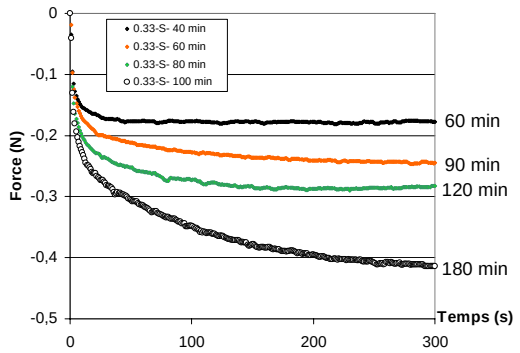


Fig. 7 : Diminution de la force exercée sur une plaque pleine dans la pâte de ciment à l'issue du déplacement imposé.

Cependant, dans le cas d'une plaque avec fentes, la force exercée par la pâte de ciment sur la plaque diminue dans les premiers instants puis augmente quasi linéairement avec le temps, avec une vitesse qui augmente avec le temps d'hydratation (voir figure 8). De plus, cette vitesse est nettement plus importante que dans la phase statique décrite précédemment.

Cette observation, que nous ne savons pas expliquer, conduit à penser que les contraintes résiduelles générées dans la pâte de ciment ont une incidence importante sur le comportement du matériau. Dans le cas d'une plaque à fentes, ces contraintes ont tendance à augmenter une fois créées.

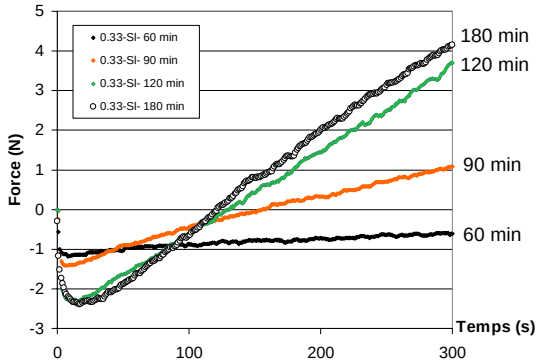


Fig. 8 : Diminution de la force exercée sur une plaque avec fentes dans la pâte de ciment à l'issue du déplacement imposé.

4. Conclusion

Les résultats expérimentaux montrent des mesures cohérentes et avec une bonne répétitivité pour les matériaux de type Welan gum et bentonite, et permettent de valider les mesures et les analyses conduites avec le dispositif expérimental présenté. Toutefois, pour les pâtes de ciment, la répétitivité des résultats est moins bonne, probablement altérée par le vieillissement rapide du matériau et sa plus grande thixotropie. Des résultats inexpliqués en phase de relaxation devraient faire l'objet d'études plus approfondies pour être mieux interprétés et éventuellement exploités.

Références :

[1] Hackley, V. A., Ferraris, C. F., *The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology*, NIST Recommended Practice Guide, SP-960-3 (2001).

[2] Zhu, L., Sun. N., Papadopoulos, K., De Kee, D., A Slotted Plate Device for Measurement Static Yield Stress *J. Rheol.*, 45, (5) 1105-1122 (2001).

[3] Picandet, V., Ferraris, C., De Kee, D., Novel Rheometer to Measure Yield Stress of Suspensions, *5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, Ghent, Belgique, 335-340 (2007).

[4] Ferraris, C., Zhang, M-H., Zhu, H., Picandet, V., Peltz, M. A., Stutzman, P., Arnaout, C., De Kee, D., Measurement of Yield Stress for Concentrated Suspensions Using a Plate Device. NIST Technical Note 1494 (2008).

[5] Amziane, S., Ferraris, C.F., Cementitious Paste Setting Using Rheological and Pressure Measurements, ACI Materials Journal, vol. 104 #2, 137-145 (2007).

[6] Tchamba, J.C., Amziane, S., Ovarlez, G., Roussel, N., Lateral Stress Exerted by Fresh Fluid Concrete on Formwork: Laboratory Experiments, *Cement and Concrete Research*, 38 (4), 459-466 (2008).

Influence of the Shear Stress Applied during Flow Stoppage and Rest on the Mechanical Properties of Thixotropic Suspensions

G. Ovarlez[1], X. Chateau[1], et N. Roussel[2]

[1]*Université Paris Est, Institut Navier, Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS) ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne*
[2]*Université Paris Est, LCPC, Division BCC ; 58, Bd Lefebvre ; 75732 Paris Cedex 15*

Summary: We show that the elastic modulus and yield stress of thixotropic suspensions depend strongly on the shear stress applied during their flow stoppage, while they depend negligibly on the preshear history and on the stress applied at rest. We find that the suspensions age with a structuration rate that hardly depends on the stress history. We propose a physical sketch based on the freezing of a microstructure whose anisotropy depends on the stress applied during the liquid/solid transition to explain these features. We finally discuss the consequences of this new phenomenon for rheometry and macroscopic flows.

Key-words: Suspensions; Thixotropy; Yield stress; Aging

1. Introduction

Dense suspensions often exhibit a yield stress and thixotropic behaviors. Their time-dependent properties and the characteristic time to reach a steady state flow depend on the flow history as a consequence of structural changes [1]. At rest, their static yield stress and elastic modulus increase with the resting time [1,2].

Applying a given stationary preshear to a thixotropic suspension should then enable to obtain a uniquely defined structure of the material: this structure should depend only on the value of the shear rate applied during the preshear. Then, once the flow is stopped after this given preshear, the mechanical characteristics (elastic modulus and yield stress) of the suspension in its solid state and their evolution at rest would be uniquely determined. However, thixotropic materials may pass from a liquid to a solid state for any stress history below a well defined dynamic yield stress [3]. In this report [4], we question the influence of the shear stress history below the dynamic yield stress (leading to flow stoppage) on the solid mechanical properties of thixotropic materials.

2. Experiments

2.1 Materials and methods

We studied various materials, from a loose fractal gel to a dense thixotropic emulsion in which all droplets are in close contact; their time-dependent behaviors may have various origins: aggregation, new links creation between particles in close contact, and rearrangements of the particles configuration [4]. This allows determining whether the observed behaviors are generic or specific to a given physical mechanism. Most experiments are performed on bentonite suspensions, within a coaxial cylinder thin gap Couette geometry with sandblasted surfaces. The materials are first presheared at high shear rate in order to always start from a same fully destructured state of the materials in their liquid regime. After the preshear, we impose various shear stress histories $\tau_0(t)$ below the dynamic yield stress τ_d (Fig.1): the materials may then stop flowing and age at rest under various stresses.

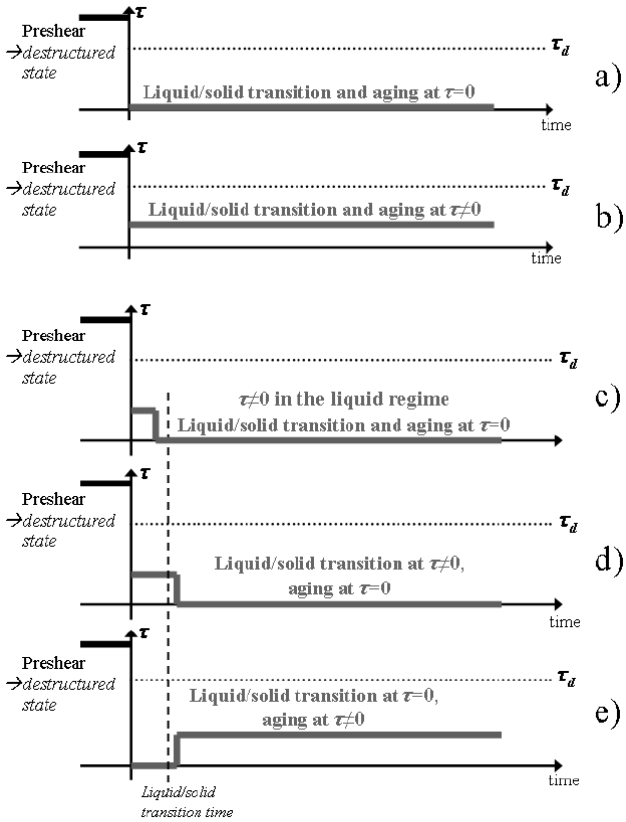


Fig. 1 Shear histories. In all experiments, a strong preshear is first applied to the material in its liquid state. Then: a) a naught shear stress is applied; b) a stress lower than the dynamic yield stress is applied during the liquid/solid transition and all the aging; c) a stress lower than the dynamic yield stress is applied during flow deceleration as long as the material is in a liquid state,

then the stress is lowered to zero during the liquid/solid transition and the aging; d) a stress lower than the dynamic yield stress is applied during the material liquid/solid transition and then the stress is lowered to zero during the aging; e) a naught stress is applied during the liquid/solid transition and then a stress lower than the dynamic yield stress is applied during the aging in the solid regime.

To study the influence of this shear stress history on the materials solid mechanical properties, we measure the evolution in time of their elastic modulus by superposing small oscillations to the shear stress history [4,5]. We also measure their yield stress as a function of the duration of the stress history: after a given resting time, the inner cylinder is driven at a low velocity, and the yield stress is defined as the overshoot presented by the shear stress in a shear stress vs. strain plot [4].

2.2 Experimental results

Let us first show the impact of applying a constant stress τ_0 below the dynamic yield stress τ_d to a thixotropic suspension after a preshear. In Fig. 2a, we observe striking differences in the behavior at short times for different τ_0: while the elastic modulus G' increases regularly from time t=0 s when $\tau_0 = 0$, when $\tau_0 \neq 0$ G' is equal to zero in a first stage and it suddenly starts increasing at some time $t_{transition} \neq 0$ (=19s for $\tau_0 = 22$ Pa). As shown in detail by Ovarlez and Coussot [5], this sudden increase in time of the elastic modulus for $\tau_0 \neq 0$ is the signature of a delayed liquid/solid transition, while the liquid/solid transition is roughly instantaneous for $\tau_0 = 0$. Consistently, this liquid/solid transition corresponds to the instant of flow stoppage. After the liquid/solid transition, we see in Fig. 2a that whatever τ_0, G' increases regularly in time, with roughly the same increase rate for both τ_0. However, the modulus measured when a stress $\tau_0 \neq 0$ is applied is much higher than the modulus observed at zero stress.

The origin of the strengthening induced by applying $\tau_0 \neq 0$ can be investigated through other shear stress histories, in which the stress is piecewise-constant (Fig. 1c,d,e). In Fig. 2a we first observe that when a stress $\tau_0 \neq 0$ is applied only during a time too short for the liquid/solid transition to occur before being lowered to zero during the liquid/solid transition and the aging at rest, the elastic modulus value and its evolution in time are the same as when $\tau_0 = 0$ Pa during the whole experiment. This means that there is no significant dependence of G' on the shear history in the liquid regime before flow stoppage. On the other hand, when a stress $\tau_0 \neq 0$ is imposed during a time sufficient for the material to pass from a liquid to a solid state before being lowered to zero during the aging ($\tau_{aging} = 0$ Pa), the elastic modulus value and its evolution in time are the same as when a stress $\tau_0 = 22$ Pa is applied during the whole experiment (Fig. 2a). This result, together with the observation that the stress applied while the material is in a liquid state has basically no influence on G' value, means that the material state is changed only by the stress $\tau_{transition}$ applied during the very short moment during which the material passes from a liquid to a solid state. Afterwards, when the material is in a solid state, this stress can be removed with no consequence: the material has been irreversibly changed; then, maintaining the stress τ_0 during the whole aging after the liquid/solid transition does not enhance the strengthening of the material: there is no stress-induced accelerated aging. This is confirmed by experiments where the liquid/solid transition occurs under a zero stress whereas a stress $\tau_0 \neq 0$ is applied only once the material is in its solid state (Fig. 2a): G' has the same value as when no stress is applied during the whole experiment.

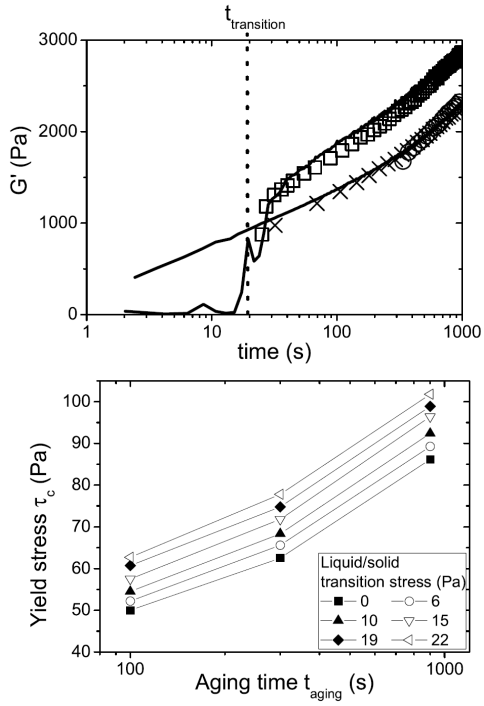


Fig. 2 a) Elastic modulus G' vs. time after strongly shearing a 9% bentonite suspension, measured with the procedures depicted in the text: when a stress $\tau_0 = 0$ Pa is applied during the whole experiment (lower line); when a stress $\tau_0 = 22$ Pa is applied during the whole experiment (upper line); when a stress $\tau_0 = 22$ Pa is applied during $t_0 = 14$ s ($t_0 < t_{transition}$) and then lowered to zero during the liquid/solid transition and the aging (crosses); when a liquid/solid transition stress $\tau_{transition} = 22$ Pa is applied during $t_0 = 22$ s

($t_0 > t_{transition}$) and then lowered to zero during the aging (empty squares); when a liquid/solid transition stress $\tau_{transition} = 0$ Pa is applied during 30s and then an aging stress $\tau_{aging} = 22$ Pa is applied during 300s (empty circles). b) Yield stress τ_c vs. time after strongly shearing a 9% bentonite suspension, for various stresses $\tau_{transition}$ applied during the liquid/solid transition.

We also observe that the yield stress τ_c depends strongly and only on the stress $\tau_{transition}$ applied at flow stoppage, while its increase rate is basically independent of the stress history (Fig. 2b), i.e. the mechanical properties depend independently on the aging time t_{aging} and on the stress applied at the liquid/solid transition.

We found that G' and τ_c are well represented by $G'(t_{aging}, \tau_{transition}) = G'_0(t_{aging}) + \alpha \tau_{transition}$ with α values between 7 and 80, depending on the material, and by $\tau_c(t_{aging}, \tau_{transition}) = \tau_{c_0}(t_{aging}) + \beta \tau_{transition}$ with β values between 0.6 and 0.9 [4].

3. Discussion

3.1 Interpretation and modeling

A flow induces an anisotropic microstructure in suspensions of colloidal particles [6]; the degree of anisotropy increases with the shear rate as a result of a competition between Brownian motion (that tends to isotropize the microstructure) and hydrodynamic interactions. Here, we face complex suspensions that jam rapidly when the applied stress is lower than the dynamic yield stress τ_d. We can plausibly propose that if this structuration occurs while a stress is applied to the material, different microstructures are frozen during the liquid/solid transition depending on $\tau_{transition}$. As the mechanical properties of suspensions depend on their microstructure, these materials then have naturally different elastic moduli. Importantly, we have shown that the solid mechanical properties of the materials depend mainly on the stress applied at the liquid/solid transition, while there is basically no influence of the shear history in the liquid regime. This would mean that even if the flow induces a microstructure anisotropy, this anisotropy is likely to disappear quickly if the stress is removed before the liquid/solid transition, due to Brownian motion of the particles in the liquid state. A key point thus seems that this anisotropy is frozen at the liquid/solid transition thanks to the stress that is applied during this transition. Actually, the particle positions in the disordered particle network that is frozen must be compatible with the stress applied during the transition. This means that, depending on this stress, preferential orientations of the pair forces are chosen to ensure this compatibility. Leaving aging apart, we have presented a sketch of a simple 2D model colloidal suspension in [4] in order to present how such a mechanism may work. Through a micromechanical analysis of the behavior of this model suspension, we have simply drawn the consequences of the existence of repulsive and attractive forces in the suspension, and shown that a jamming at a given $\tau_{transition}$ may induce a change in the microstructure that implies a roughly linear dependence of the effective elastic modulus on $\tau_{transition}$. This sketch points out the role of internal forces in the colloidal suspensions behavior.

3.2 The role of aging

The observation that the increase rate of the mechanical properties is basically independent of τ_{aging} is important and discriminating. It would mean that the energy landscape visited during the aging is unaffected by the shear stress applied during aging: a model based on stress-biased energy barriers [7] would then fail to describe our systems. This is thus probably not consistent with models of mechanical properties of colloidal suspensions based on direct contacts between the particles [8] as the aging of solid contacts is very sensitive to the shear stress applied during aging [7].

This feature actually requires an aging mechanism that is basically insensitive to the stress transmitted in the solid network. This is consistent with a structure build-up due to creation of new contacts between particles, leading to strengthening of the material. In this case, once the material is in a solid state, we can think that the stress τ_{aging} is transmitted only by the solid skeleton: the free particles (or aggregates) in the suspension that stick on this skeleton thanks to Brownian motion are then insensitive to the applied stress. As a consequence, the further increase of the elastic modulus due to these new links would be independent of the stress τ_{aging} applied during the aging.

3.3 Macroscopic consequences

Our results point out the importance of well controlled experimental conditions for performing static yield stress measurements. An important difference between different methods stands in what is called `rest'. With a stress-controlled rheometer, the rest is imposed by applying a stress $\tau_0 = 0$ Pa; as we have shown this yields a well defined unique solid state. With a rate-controlled rheometer, after a preshear at a given $\dot{\gamma}_p$, the rest is defined by $\dot{\gamma}_{rest} = 0$ s^{-1} (the tool rotation is abruptly stopped) so that the stress state during the liquid/solid transition and rest is not *a priori* known (see e.g. Fig. 4 of [9]).

This implies that the initial state of the material is ill-defined in such experiments. It may explain the differences observed in [10] with stress *and* strain controlled rheometers on the same materials. This shows that stress-controlled rheometers are preferable for well defined yield stress measurements. More generally, the way rest is imposed before a yield stress measurement should depend on the practical application that is of interest. In problems where one seeks for the restart of a flow after an abrupt flow cessation, it is of importance to know how the previous flow actually stopped; e.g. in pipe flows that are rate controlled through the action of a piston, the stress at flow cessation is near the dynamic yield stress: the flow will be harder to restart than what would be expected from a rheometrical measurement performed with $\tau_0 = 0$Pa.

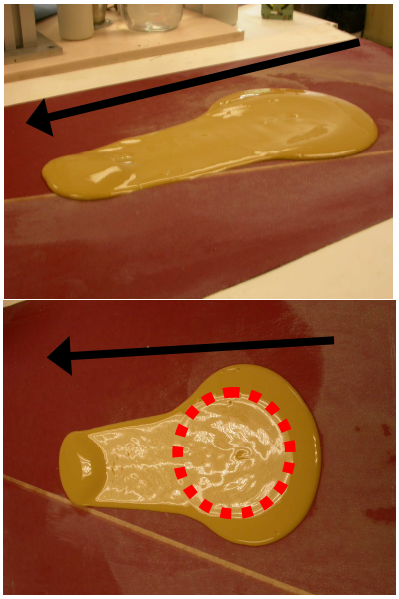


Fig. 3 a) Flow restart of a bentonite suspension after a 5 minutes rest when flow stoppage occurs under a non-zero stress. Only the upper part of the material restarts flowing. b) View from above. The arrow indicates the flow direction. The dotted line shows the yield surface.

The inclined plane experiment well illustrates this problem. From our results, we found that the relevant method to measure the yield stress from inclined plane experiments is to prepare the material by rapidly pouring it in a cylinder on a horizontal plane [4]. In this case, when the material is poured, it is in a liquid state: the stresses are then hydrostatic at the end of pouring when the material passes from a liquid state to a solid state, i.e. the shear stress is naught. Then one should let the material age in this state before removing the walls and tilting the plane to measure correctly the yield stress.

We showed that when the material is first simply poured on the inclined plane and stops flowing freely before being let at rest, then the static yield stress (*i.e.* the angle for flow restart) of the material measured afterwards is higher by an amount of the order of τ_d than the one measured with the method depicted above. This is because the flow stops when the stress at the base of the material is equal to its dynamic yield stress τ_d: the liquid/solid transition occurs under τ_d. Moreover, as the stress increases from bottom to top in the layer when the flow stops, the solid material is heterogeneous: its yield stress increases from bottom to top. We found that this yields a nontrivial yield surface (see Fig. 3) in agreement with the yield stress field deduced from the phenomenon evidenced in this paper. On the other hand, a material prepared under a hydrostatic stress restarts flowing homogeneously.

4. Conclusion

We have shown that the solid mechanical properties of thixotropic suspensions depend strongly on the shear stress applied while they pass from a liquid to a solid state (*i.e.* during flow stoppage). On the other hand, they depend negligibly on the preshear history and on the shear stress applied at rest. This phenomenon may reflect the differences in the microstructures that are frozen at the liquid/solid transition, pointing out the role of the internal forces in the colloidal suspensions behavior. Moreover, the increase rates of the elastic modulus and the yield stress hardly depend on the stress history; this may require an aging mechanism that is insensitive to the stress transmitted in the solid network: this is consistent with a structure build-up through new contacts creation. We have also shown that these results may have important macroscopic consequences. This tells us how careful rheometrical tests must be designed to measure correctly the static yield stress; in particular, one would better control the shear stress applied at flow stoppage. Moreover, in any practical case, this implies that the threshold for flow initiation as well as the yield surface in the material depend a lot on how the flow was stopped.

[1] Coussot, P., *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials.* (Wiley, New York, 2005).

[2] Derec, C., *et al.*, *Phys. Rev. E* 67, 061403 (2003).

[3] Coussot, P., *et al.*, *J. Rheol.* 50, 975 (2006).

[4] Ovarlez, G., Chateau, X., *Phys. Rev. E* 77, 061403 (2008).

[5] Ovarlez, G., Coussot, P., *Phys. Rev. E* 76, 011406 (2007).

[6] Mathis, C., *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* 126, 16 (1988).

[7] Berthoud, P., *et al.*, *Phys. Rev. B* 59, 14313 (1999).

[8] Manley S., *et al,*. *Phys. Rev. Lett.* 95, 048302 (2005); Furst, E.M., Pantina, J.P, *Phys. Rev. E* 75, 050402(R) (2007).

[9] Dzuy, N.Q., Boger, D.V., *J. Rheol.* 29, 335 (1985).

[10] Nguyen, Q.D., *et al.*, *Korea-Australia Rheology Journal* 18, 15 (2006).

Transitions de phase et propriétés mécaniques des argiles

Christophe Baravian[1], Laurent Michot[2], Isabelle Bihannic[2], Pierre Levitz[3], Patrick Davidson[4], Marianne Impéror[4], Christian Moyne[1], Jérôme Duval[2].

[1] *Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, Nancy*
[2] *Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie, Nancy*
[3] *Ecole Polytechnique, Palaiseau*
[4] *Laboratoire de Physique des Solides, Orsay*

Résumé : Nous étudions ici les propriétés organisationnelles et mécaniques de suspensions de nontronite. Nous mettons en évidence l'existence d'une concentration critique où une transition de phase entre un état isotrope et un état nématique contrôlée par les effets de volume exclu apparaît, telle qu'observée dans les cristaux liquides. Lorsque la concentration est encore augmentée, une transition liquide-solide est observée et une forte rhéofluidification apparaît, liée à l'orientation des particules dans le champ de vitesse.

Mots-clé : Argiles, Transition de phase, Volume exclu, Rhéologie

1. Introduction

Les suspensions d'argile sont constituées de particules bidimensionnelles très anisotropes, d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres. La structure et les propriétés mécaniques de ces milieux sont fortement liées à leur anisotropie et à la charge de surface de ces objets. Nous avons montré récemment que les suspensions de nontronite pouvaient présenter une transition de phase isotrope-nématique du premier ordre (Figure 1), telle que prédite par Onsager [1] [2]. Ceci remet en cause la vision classique de l'organisation de ces suspensions en « château de cartes », associée à une interaction attractive entre les bords et les faces de ces particules. Nous menons actuellement une étude systématique de ces systèmes en faisant varier la taille, l'anisotropie, la concentration en particules et la force ionique. Nous mesurons les distances interparticulaires par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS). La pression osmotique et la rhéologie de ces systèmes en termes de viscosité et d'élasticité sont également mesurées. Nous cherchons ainsi à comprendre l'organisation de ces milieux composés de particules anisotropes bidimensionnelles et à lier ces états organisationnels à leurs propriétés macroscopiques, notamment sous écoulement cisaillé.

Nous présentons dans un premier temps les systèmes étudiés et les diagrammes de phase obtenus pour ces systèmes. Nous étudions dans un second temps les lois de gonflement traduisant la variation de la distance moyenne entre les particules en fonction de leur concentration. Nous cherchons ensuite à caractériser la nature des interactions entre les particules par l'étude de la variation de la pression osmotique en fonction de la distance interparticulaire et de la force ionique. Enfin, les propriétés macroscopiques sont étudiées, en terme de variation de l'élasticité et du seuil d'écoulement en fonction de la concentration en particules et de la viscosité à fort cisaillement de ces suspensions fortement anisotropes.

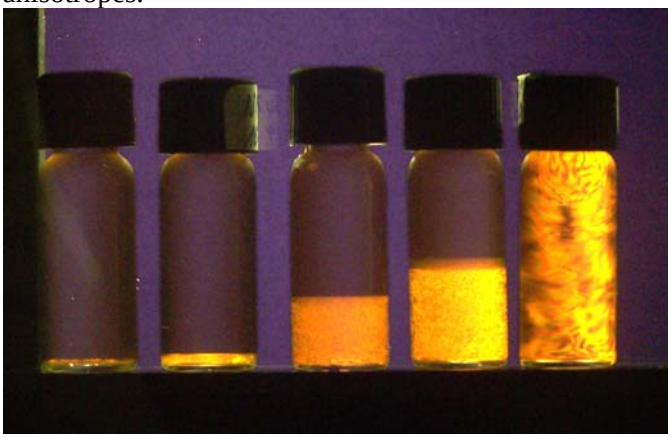


Figure 1 : Suspensions de Nontronite concentrées entre 0.5% (gauche) et 1% (droite) visualisées entre polariseur et analyseur croisés. La zone claire correspond à une phase orientée, celle en sombre à une phase isotrope.

2. Matériaux et méthodes

La Nontronite étudiée est une argile naturelle gonflante provenant du sud de l'Australie et obtenue à l'université de Purdue. Cette argile a été préalablement purifiée et échangée avec des ions Na+. 5 tailles de particules ont été obtenues par centrifugations successives.

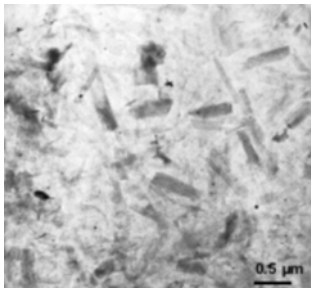


Figure 2 : Exemple de cliché obtenu par microscopie électronique à transmission pour la taille S2.

Leur morphologie (largeur et longueur) sont obtenues par analyse de clichés de microscopie électronique à transmission (figure 2). L'épaisseur des feuillets est déterminée à partir des lois de gonflement, c'est-à-dire par analyse de la variation de la distance interparticulaire en fonction de la concentration en particules [1].

Taille	Longueur Moyenne(L) (nm)	Largeur Moyenne (l) (nm)	Épaisseur Moyenne (e) (nm)
S1	705	138	1,05
S2	368	93	0,76
S23	250	65	0,72
S3	147	52	0,66
S4	120	44	0,52

Table 1 : Morphologie des particules. La longueur et la largeur des particules sont obtenues par microscopie électronique. Leur épaisseur est déterminée à partir des lois de gonflement obtenues par rayons X.

A partir de l'analyse des clichés de microscopie (Figure 2), nous observons que les particules possèdent une structure en latte, l'anisotropie dans le plan variant entre 5,5 pour la taille S1 et 3 pour la taille S4. Dans tous les cas, l'épaisseur des particules est très petite devant les autres dimensions de la particule (Table 1).

Chaque échantillon pour une classe de taille donnée et une valeur de force ionique fixée est obtenu par stress osmotique dans une solution de PEG (tube de dialyse Visking à 14000Da), définissant ainsi une valeur de concentration en argile obtenue par mesure d'extrait sec. Cette démarche, assez fastidieuse, assure que chaque échantillon est à l'équilibre thermodynamique (la pression est maintenue fixe durant un mois) et assure l'homogénéité de la répartition des charges dans l'ensemble de l'échantillon.

3. Transitions de phases

3.1 Diagramme de phase

Les diagrammes de phase entre l'état solide et l'état liquide sont obtenus par mesure du module élastique des suspensions. Lorsque ce module est supérieur à 1Pa et qu'il est également supérieur au module de perte, l'échantillon est considéré comme solide. Des courbes très proches de celles-ci sont obtenues à partir des courbes rhéologiques en considérant solides les échantillons présentant un seuil d'écoulement. Un exemple de diagramme de phase est présenté sur la Figure 3. Pour les autres classes de tailles, les diagrammes présentent des caractéristiques similaires. Pour des forces ioniques supérieures à 10^{-3} Mol/L, un rebroussement du diagramme est observé. Cette concentration molaire critique semble indiquer le début d'une floculation, très clairement observée pour les forces ioniques proches et supérieures à 10^{-2} Mol/L. Le reste de l'étude se concentre sur les faibles forces ioniques, à 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} et 5.10^{-3} Mol/L.

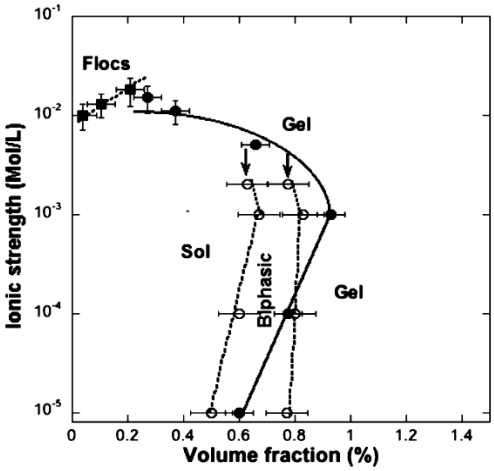


Figure 3 : Exemple de diagramme de phase solide-liquide obtenu par mesure du module élastique pour la taille 3. La zone bi-phasique indique le début et la fin de zone de transition isotrope-nématique.

3.2 Fraction volumique effective

De manière à étudier objectivement l'influence de la taille des particules, il est intéressant de définir la fraction volumique hydrodynamique occupée par les particules lorsque celles-ci sont libres de se mouvoir sur elles-mêmes (état isotrope). Les particules étant fortement anisotropes et essentiellement bidimensionnelles, une particule en rotation libre définit une sphère de volume $V = 4/3\pi r^3$ où r représente le rayon moyen des particules dans le plan, à savoir $(L+l)/4$. La fraction volumique effective ϕ_{eff} est alors définie par $\phi_{eff} = \phi V/(Lle)$.

La Figure 4 montre les densités en nombre associées aux transitions isotrope-nématique et solide-liquide en fonction de la taille moyenne des particules. La transition isotrope-nématique suit une dépendance en inverse du cube de la taille des particules. La droite représentée est d'équation $N\,4/3r^3 = 0.64$. A noter que la fraction volumique effective où cette transition apparaît (0.64), correspond à une transition d'objets individuels. En revanche, la transition solide-liquide suit une dépendance

en r^{-2}, ce qui montre que les objets responsables de cette transition ne sont pas individuels.

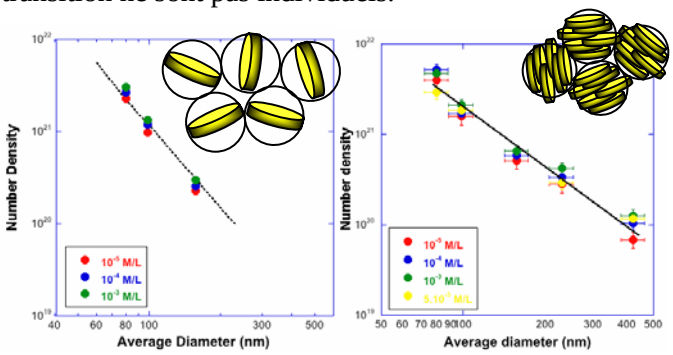


Figure 4 : Transitions de phases. à gauche : isotrope-nématique avec une pente -3; à droite : solide-liquide avec une pente -2.

4. Distance interparticulaire moyenne

La distance interparticulaire est calculée à partir des images obtenues par diffusion de rayons X aux petits angles [1]. Au-delà d'une concentration proche de la transition isotrope-nématique, un pic de corrélation est observé, permettant le calcul de la distance moyenne $\overline{D}$ entre deux particules. La figure 5 montre la variation du rapport entre la distance interpaticulaire et la taille des particules en fonction de la fraction volumique effective. Dans le régime dilué en terme de fraction volumique effective, cette distance peut être évaluée par la relation $\overline{D}/2r = \left(\phi_{eff}^{*}/\phi_{eff}\right)^{1/3}$. En revanche, dans le régime concentré, il n'est plus possible de dessiner les sphères de rayon a autour de chaque objet, signifiant que l'orientation des particules n'est plus aléatoire. Un ordre lamellaire local est alors naturellement observé. Il peut cependant rester un certain degré de liberté dans le mouvement des particules sur leur position spatiale et leur orientation. Ceci peut être pris en compte en englobant les particules par des ellipsoïdes aplatis en empilement compact. Le diamètre des ellipsoïdes est donné par le diamètre 2*r*, et leur épaisseur est en moyenne la distance interparticulaire. On a donc $\phi_{eff}^{*} = Nvol\frac{4}{3}\pi\left(\overline{D}/2\right)r^{2} = \phi_{eff}\left(\overline{D}/2r\right)$. La distance interparticulaire moyenne est alors $\overline{D}/2r = \left(\phi_{eff}^{*}/\phi_{eff}\right)$. Dans le régime intermédiaire, la distance interparticulaire réduite peut alors être estimée par raccordement asymptotique de ces deux lois :

$$\overline{D}/2r = \left(\phi_{eff}^{*}/\phi_{eff}\right)^{1/3} + \left(\phi_{eff}^{*}/\phi_{eff}\right) \qquad (1)$$

La courbe noire continue sur la figure 5 correspond à l'équation (1) avec $\phi_{eff}^{*} = 1$, ce qui correspond à une fraction volumique effective en sphères interpénétrées de manière à piéger l'ensemble du fluide interstitiel.

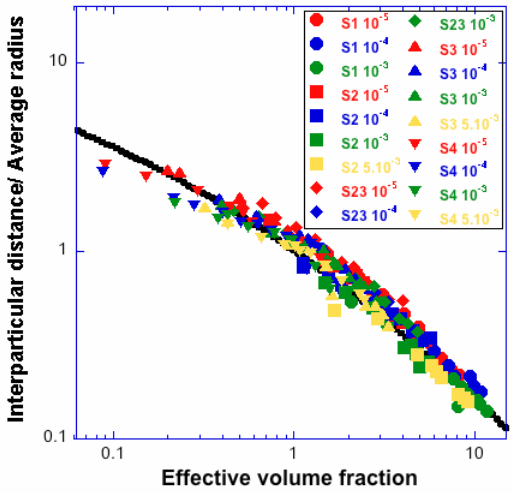


Figure 5 : distance interparticulaire réduite en fonction de la fraction volumique effective.

5. Pression osmotique

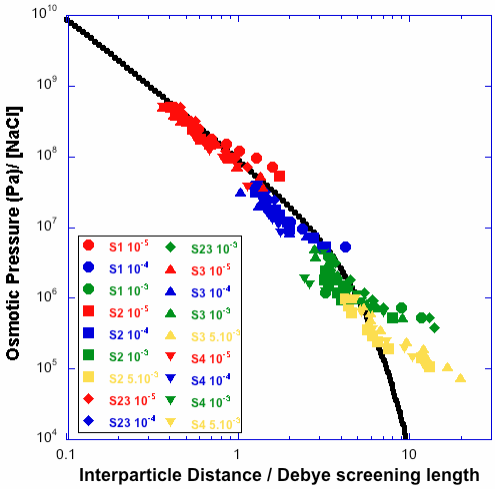


Figure 6 Pression osmotique réduite en fonction du rapport entre la distance interpaticulaire et la longueur de Debye.

La figure 6 représente la pression osmotique divisée par la concentration en sel en fonction de la distance interparticulaire adimensionnée par la longueur de Debye. Celle-ci peut être calculée à partir de la concentration en sel : $L_D = 0.304/[NaCl]^{1/2}$ [3]. La courbe noire continue sur la figure 6 correspond à la répulsion électrostatique entre deux plans infinis parallèles. Cette courbe est calculée par résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann avec une charge de surface de -0.11 C/m². Dans cette gamme de charge de surface élevée, la représentation choisie est indépendante de la force ionique. Nous constatons que l'accord est remarquable, montrant que cette zone du diagramme de phase est clairement contrôlée par la répulsion électrostatique entre les lattes.

6. Rhéologie

La figure 7 montre les rhéogrammes obtenus en géométrie cone-plan (2cm, 0.3°) pour la taille S23 en

fonction de la contrainte à différentes concentrations. Ces courbes sont ajustées en utilisant le modèle de Quemada appliqué aux argiles [4]. A partir de ce modèle, nous obtenons notamment la valeur du seuil de contrainte et la viscosité extrapolée à cisaillement infini.

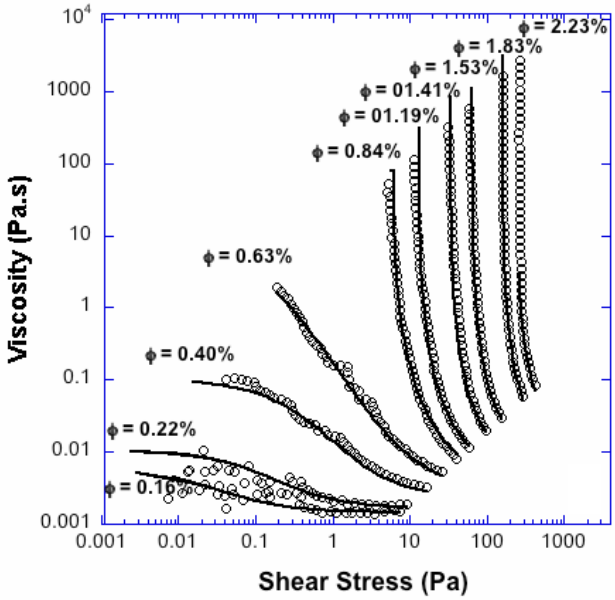


Figure 7 Rhéogrammes obtenus pour la taille S23

Les mesures d'élasticité sont obtenues par sollicitation harmonique à 1Hz, en régime linéaire. La figure 8 montre les variations de la contrainte seuil et de l'élasticité normalisée par le volume V=Lle des particules et kT, l'énergie thermique brownienne. Les pentes, toutes deux proche de 2 en représentation logarithmique sont inférieures à la valeur de 4 généralement obtenue pour des systèmes floculés de particules [5] et conforme aux valeurs obtenues pour d'autres systèmes argileux [6].

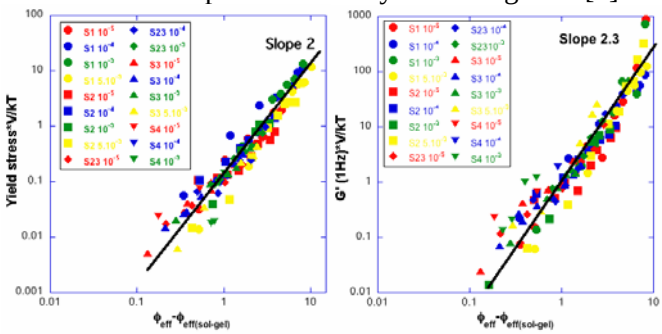


Figure 8 : Gauche: Contrainte seuil et Droite : Elasticité en fonction de l'écart à la fraction volumique effective de transition solide-liquide.

La figure 9 montre les valeurs de viscosité extrapolées à cisaillement infini en fonction de la fraction volumique effective en particules. La courbe continue est obtenue en en utilisant le modèle de Quemada appliqué à des ellipsoïdes :

$$\eta_s/\eta_f = \left(1-\phi_{ellipsoides}/\phi^*\right)^{-2} = \left(1-\phi_{eff}/\phi^*\overline{D}/2r_{eq}\right)^{-2} \cong \left(1-\phi_{eff}{}^{2/3}\right)^2$$

Il est à noter qu'après une fraction volumique critique la viscosité ne varie que très faiblement avec la fraction volumique en particules, vraisemblablement associé à une très forte orientation de celles-ci dans le champ cisaillé.

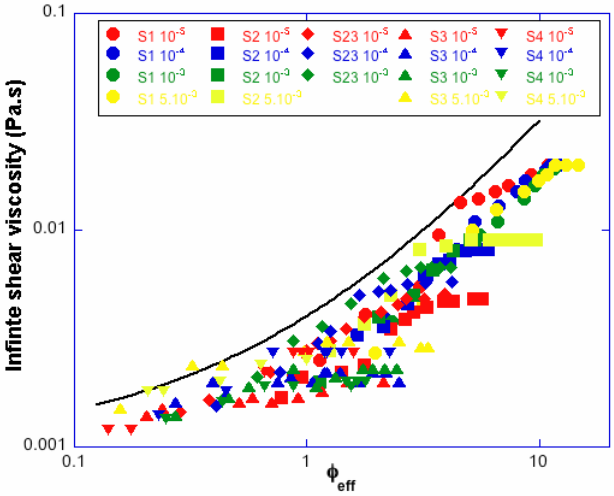


Figure 9 Viscosité extrapolée à cisaillement infini

Conclusion

Nous montrons dans cette étude que les suspensions de nontronites sont contrôlées par la répulsion électrostatique à faible force ionique permettant une transition isotrope-nématique avant la transition solide-liquide. Les effets de volume exclu permettent de comprendre leur organisation spatiale et une partie de leurs propriétés macroscopiques.

Remerciements

Ce travail est supporté par l'Agence Nationale de la Recherche, à travers le programme blanc ANISO (2007) et la communauté européenne pour le temps de faisceau sur la ligne Hasylab (contrat RII3-CT-2004-506008).

Références bibliographiques

[1] Michot L. J., Bihannic I., Maddi S., Baravian C., Levitz P., Davidson P. Sol-Gel and Isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. Part 1. Features of the I/N transition.. *Langmuir*. 703506z (2008)

[2] Michot L. J., Bihannic I., Maddi S., Funari S. S., Baravian C., Levitz P., Davidson P. Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *PNAS*. 103 (44) 16101-16104 (2006).

[3] Israelichvili J. Intermolecular and surface forces with application to colloidal and biological systems. Academic Press Inc. New York.. 1985.

[4] Baravian C., Vantelon D., Thomas F. Rheological Determination of Interaction Potential Energy for Aqueous Clay Suspensions *Langmuir* 19:8109-8114 (2003).

[5] Trappe, V; Prasad, V.; Cipelletti, L.; Segré, P.N.; Weitz, D.A. *Nature*, 411, 772 (2001).

[6] Mourchid A.; Lécolier, E.; Van Damme, H.; Levitz, P. *Langmuir*, 14, 4718 (1998).

Rhéologie du système "eau-argile-CMC". Application à une bentonite algérienne de forage.

Adel Benchabane[1], Khaled Benyounes[2]

[1]*Département de Génie Mécanique, Université Mohamed Khider Biskra, B.P. 145 R.P. 07000, Biskra, Algérie*

[2]*Laboratoire Matériaux Minéraux et Composites, Université de Boumerdès. Avenue de l'indépendance, Boumerdès 35000, Algérie.*

Résumé : L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de l'ajout d'un polymère anionique sur les caractéristiques rhéologiques d'une suspension aqueuse de bentonite algérienne de forage. L'additif est le carboxymethyl cellulose, CMC, utilisé souvent dans la formulation des boues de forage. Dans cet article, des mesures rhéologiques ont permis de renforcer la conclusion rapportée dans des travaux antérieurs, conduit à l'IMFS de Strasbourg sur une bentonite de laboratoire, montrant la dominance du comportement rhéologique du CMC sur celui de la suspension de bentonite.

Mots-clé : rhéologie, bentonite algérienne, carboxymethyl cellulose, CMC, viscoélasticité

1. Introduction

La boue de forage pétrolier est choisie en fonction de la nature de la formation, de l'architecture du puits, des objectifs de sondage et des contraintes environnementales et économiques. En pratique, on utilise souvent des boues de forage constituées principalement d'eau, d'argile, de polymères et d'électrolytes. Ainsi, la compréhension de l'effet de chaque composant sur les caractéristiques rhéologiques de la boue s'avère impérative pour assurer le bon déroulement du forage.

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'effet d'un polymère anionique (carboxymethyl-cellulose de sodium, CMC, utilisé souvent comme additif au fluide de forage), sur les caractéristiques rhéologiques d'une suspension de bentonite. Il s'agit d'étendre une étude antérieure, menée à l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg, IMFS, sur une bentonite de laboratoire [1-3], à une bentonite algérienne (de Maghnia) destinée au forage pétrolier. Cet objectif est motivé par l'intention de combler le vide observé dans la littérature en terme de caractérisation rhéologique des mélanges à base de cette argile utilisée souvent dans la composition des fluides de forage dans les champs pétroliers algériens [4, 5].

2. Matériels et Méthodes

2.1 Matériaux et appareillage

L'argile utilisée est une bentonite de forage de Maghnia (ouest d'Algérie) commercialisée par la Société Bental. Une analyse minéralogique par diffraction des rayons X réalisée sur cette argile a montrée une composition cristalline à forte présence de smectite (Na). Nous avons pu identifier également un peu d'illite, des traces de kaolinite, feldspath (K et Na) et du quartz.

L'additif utilisé dans la présente étude est le carboxymethyl-cellulose de sodium, CMC, un polymère anionique hydrosoluble d'une chaîne moléculaire dérivant de la cellulose. Suivant le degré de substitution et le poids moléculaire, la solution aqueuse de CMC se présente sous trois formes : grande, moyenne et faible viscosité. Dans une boue de forage, le CMC se comporte comme un élément viscosifiant, mais il joue surtout le rôle d'un réducteur de filtrat [2, 3]. Dans cette étude, un CMC à trois poids moléculaires, commercialisé par Sigma-Aldrich, est utilisé. Il s'agit de : 1) CMCFV de faible viscosité à 90kg/mol, 2) CMCMV de moyenne viscosité à 250kg/mol et 3) de grande viscosité à 700kg/mol.

Toutes les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000) à une température maintenue constante à 20°C avec une géométrie est de type plan-cône(4cm, 4°). Afin d'éviter l'évaporation au cours des manipulations, le dispositif de mesure a été placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau.

2.2 Mode préparatoire

Pour préparer la suspension de bentonite de référence (3%) et les solutions de CMC nous procédons comme suit : Dans un premier temps, une quantité d'eau déminéralisée, préalablement déterminée, est soumise à une agitation. La bentonite de base (ou le polymère) à la concentration voulue, est alors versée par petites quantités

dans cette eau pour éviter la formation d'agrégats. Pour assurer une bonne homogénéisation, le système obtenu est soumis à une agitation continue pendant 24 heures.

Préparation des Mélanges "bentonite-polymère" : De la même manière que nous venons de décrire, nous préparons simultanément une suspension de bentonite et une solution de CMC aux concentrations voulues. Après 24heures d'agitation, la solution de CMC est ajoutée à la suspension de bentonite de base. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 24 heures avant de passer à l'essai.

3. Résultats et discussion

Après la mise en place de l'échantillon (suspension de bentonite, solution de CMC ou mélange bentonite-CMC) sous la géométrie de mesure, on lui applique un repos de 10 minutes avant de passer à la mesure rhéologique.

3.1. Essais en écoulement

L'essai de l'écoulement consiste à appliquer une rampe montante en contrainte imposée (~0,033 Pa/s). Nous présentons sur la figure 1 un ensemble de rhéogrammes typiques : de la suspension de base, de solutions de CMC et de mélanges bentonite-CMC en 1% de polymère à différents poids moléculaires. On y observe que, contrairement à la courbe de la suspension de base, tous les rhéogrammes se présentent sans une contrainte seuil. Conformément à la littérature [6], le comportement rhéologique des solutions de CMC a été décrit d'une manière satisfaisante par le modèle de Cross :

$$\frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^m} \qquad (1)$$

où μ_0 et μ_∞ sont la viscosité à cisaillement nul et à l'infini et λ est un temps caractéristique de relaxation. A noter que toutes les solutions de CMC (les rhéogrammes ne sont pas présentés ici) ont un caractère rhéofluidifiant avec une absence de contrainte seuil. De même, et conformément à ce qu'on a trouvé antérieurement sur la même suspension de bentonite par une géométrie vanne [5], le comportement rhéologique de la suspension de bentonite de Maghnia peut être décrit d'une manière satisfaisante par le modèle de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \qquad (2)$$

où K est la consistance et n l'indice d'écoulement. Le comportement de la suspension de base est rhéo-épaississant (indice n>1) avec une contrainte seuil [5].

Ainsi, les rhéogrammes typiques de la figure 1 montrent que l'allure des courbes d'écoulement des mélanges bentonite-CMC est proche de celle des solutions de CMC quelque soit le poids moléculaire. A partir d'une vitesse de cisaillement critique, la viscosité apparente des mélanges devient supérieure à celle de la suspension de base. Dans cette gamme de vitesse de cisaillement, la viscosité augmente avec la concentration et le poids moléculaire du polymère. Pour une meilleure illustration de ces observations, nous nous sommes permis d'appliquer l'équation (2) sur tous les fluides étudiés. Ceci permettrait la visualisation du changement de comportement d'écoulement de la suspension de base avec l'ajout de CMC. La figure 2 montre l'évolution de l'indice d'écoulement, *n*, (éq. 2) de la solution de CMC et du mélange bentonite-CMC en fonction de la concentration et du poids moléculaire de polymère. Nous observons sur les solutions de CMC, une accentuation du comportement rhéofluidifiant (n<1) avec la concentration et le poids moléculaire du polymère. Ceci est aussi le cas des mélanges bentonite-CMC ce qui montre la similitude entre les deux systèmes pour des vitesses de cisaillement non négligeables.

Pour les faibles vitesses de cisaillement, l'effet de polymère est également assez présent par la disparition de la contrainte seuil comme le montre la figure 1 (à 1% de CMC). Nous illustrons ceci, sur toutes les concentrations étudiées, en s'intéressant à l'évolution de la viscosité à

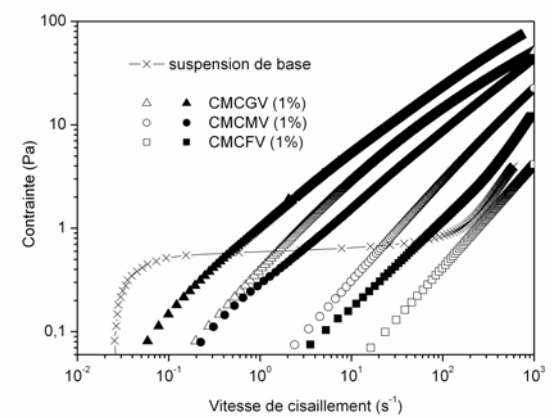


Fig. 1 : Rhéogrammes de la suspension de base (3%), de solutions de CMC (□○△) et de mélanges bentonite-CMC (■●▲) pour 1% et différents poids moléculaires de CMC.

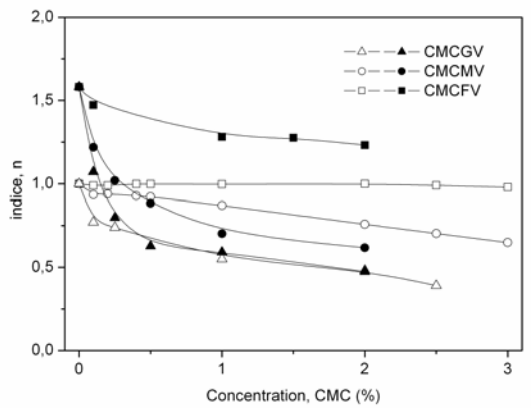


Fig. 2 : Indice d'écoulement, n, (éq. 2) en fonction de la concentration de CMC pour différents poids moléculaires. [□○△ solutions de CMC] et [■●▲ mélanges bentonite-CMC].

vitesse de cisaillement nulle, μ_0, de la suspension de base, des solutions de CMC et des mélanges bentonite-CMC en fonction de la concentration et du poids moléculaire de polymère (fig. 3).

Pour les solutions de CMC, on observe une augmentation de μ_0 avec la concentration et le poids moléculaire de polymère (fig. 3). Ce changement est dû principalement à l'enchevêtrement entre les chaînes de polymère [6].

Pour les mélanges bentonite-CMC, on observe d'abord une nette diminution de μ_0 (<0,1% de polymère) par rapport à celle de la suspension de base (fig. 3). A des concentrations de CMC supérieure à 0,1%, la viscosité μ_0 augmente, avec la concentration et le poids moléculaire de CMC, en suivant une allure similaire à ce qu'on observe sur les solutions de polymère (fig. 3). La viscosité μ_0 des mélanges bentonite-CMC reste en dessous de celle de la suspension de base traduisant ainsi le changement de la microstructure du système.

A ce stade, nous résumons l'effet de CMC sur l'écoulement des mélanges bentonite-CMC (figs. 1-3) dans quatre points, à savoir : la disparition de la contrainte seuil, l'augmentation de la viscosité apparente pour des vitesses de cisaillement remarquables, la diminution de l'indice d'écoulement et de la viscosité μ_0. Ces observations renforcent le résultat établi antérieurement sur la dominance du comportement de CMC sur celui de la suspension de bentonite dans un mélange eau-bentonite-CMC [1-3].

3.2. Essais dynamiques

Afin de mieux comprendre la structure interne des mélanges étudiés, des mesures rhéologiques en régime dynamique ont été effectuées sur une gamme de fréquences allant de 10^{-2} à 10Hz. Il s'agit de mesurer : i) le module élastique, G', qui est proportionnel à l'énergie élastique emmagasinée et restituée au cours d'une période et, ii) le module visqueux, G", l'énergie dissipée par frottement visqueux au cours du même cycle.

La contrainte appliquée est de 0,02 Pa pour tous les fluides étudiés. Cette contrainte a été bien choisie dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. Un résultat typique est représenté sur la figure 4 illustrant la variation de G' et G" mesurés sur la suspension de base et des mélanges bentonite-CMC de différents poids moléculaires (à 1% de CMC).

Pour la suspension de base, on remarque que les deux modules (G' et G") ne dépendent pas de la fréquence et que G' est supérieur à G", ce qui indique une prépondérance de sa nature élastique. Ce résultat est en accord avec les essais d'écoulement (fig. 1) et avec des données publiées sur des suspensions concentrées de cette même bentonite algérienne [4]. En effet, le rhéogramme de la suspension de base montre une structure rigide avant l'écoulement (contrainte seuil). Ceci est expliqué par la création d'un réseau tridimensionnel ouvert par l'encombrement des particules d'argile où la liaison face-face est la plus favorisée (pH~10) [2, 7].

Pour la solution de CMC, les concentrations étudiées (≤ 3%) sont en dessous du régime concentré, donc on est loin d'avoir une réponse viscoélastique à dominance élastique [6]. Nous présentons pas ces résultats ici, nous nous contentons de signaler que l'allure des courbes, de G' et G" en fonction de la fréquence, mesurées sur les solutions de CMC est similaire à celle obtenue sur les mélanges bentonite-CMC (fig. 4). C'est-à-dire, les deux modules (G' et G") augmentent et se rapprochent en fonction de la fréquence pour les trois poids moléculaires. G' est inférieur à G" sur toute la gamme de fréquences étudiée, ce qui indique une prépondérance de la nature visqueuse de la solution de CMC et des mélanges bentonite-CMC (fig. 4), ce qui confirme les résultats plus haut de l'écoulement.

En outre, seul le mélange bentonite-CMCHV (2%) a montré un module élastique, G', plus élevé que le module visqueux, G". Ce comportement, à forte présence de la nature élastique, n'a pas été observé sur les deux autres poids moléculaires (à 2% de CMC). Il s'explique par

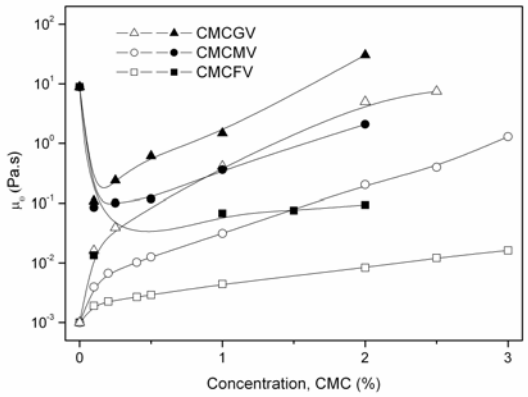


Fig. 3 : Viscosité à vitesse de cisaillement nulle, μ_0, en fonction de la concentration de CMC pour différents poids moléculaires. [□○△ solutions de CMC] et [■●▲ mélanges bentonite-CMC].

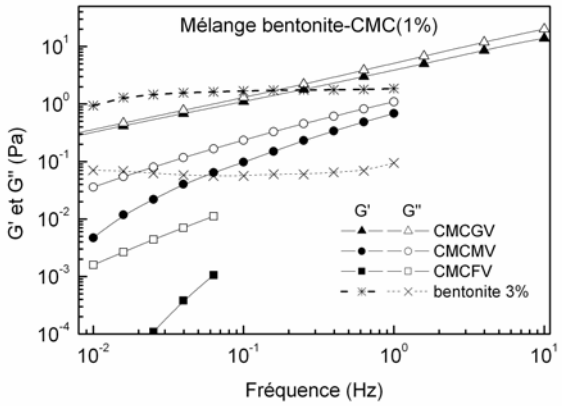


Fig. 4 : Evolution typique des modules de conservation, G', et de perte, G", de la suspension de base et des mélanges bentonite-CMC de différents poids moléculaires (1% de CMC).

l'accentuation de l'enchevêtrement lorsque on ajoute le CMCHV à cette concentration. La figure 5 illustre cette information et d'autres détails sur le comportement viscoélastique des mélanges bentonite-CMC. Elle présente la variation des modules G' et G" en fonction de la concentration de CMC, à différents poids moléculaires, pour une fréquence de 0,01Hz. Comme la viscosité à vitesse de cisaillement nulle, μ_0, (fig. 3), on observe sur la figure 5 une nette diminution des paramètres viscoélastiques, par rapport à celle de la suspension de base, après l'ajout de 0,1% de polymère. Dans ce cas, G' demeure inférieur à G", ce qui indique une prépondérance de sa nature visqueuse. Ainsi, la figure 5 montre un croisement des deux courbes de G' et G" pour le mélange bentonite-CMCGV et une tendance de ce croisement pour les deux autres mélanges. Ceci est expliqué par l'accentuation de l'interaction polymère-polymère avec l'augmentation de la concentration et le poids moléculaire de CMC.

4. Conclusion

Nous avons étudié l'effet de l'ajout d'un polymère anionique (CMC) sur les caractéristiques rhéologiques d'une suspension aqueuse de bentonite algérienne de forage. Après une caractérisation minéralogique de la bentonite étudiée, des mesures rhéologiques, en régimes permanent et dynamique, ont été effectuées sur : une suspension de bentonite de base (3%), des solutions de CMC et des mélanges bentonite-CMC à différents poids moléculaire et à différentes concentrations de polymère.

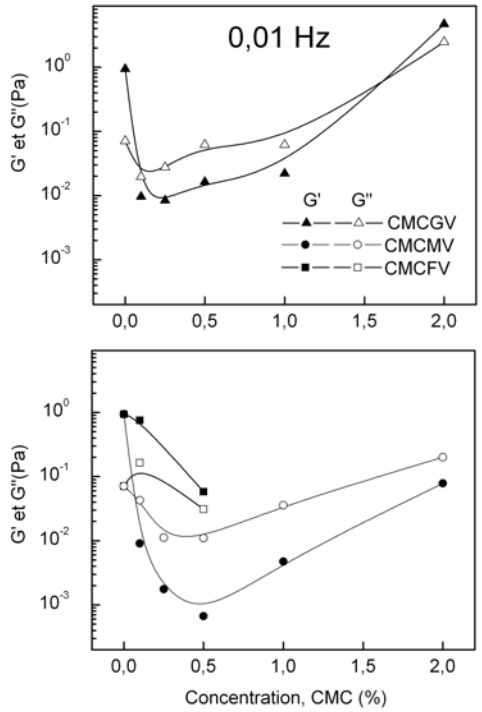


Fig.5 : Module de conservation, G', et de perte, G", mesurés sur la suspension de base et les mélanges bentonite-CMC à différents poids moléculaires pour une fréquence de 0.01Hz.

Les résultats obtenus ont montré que le CMC provoque des changements remarquables en augmentant son poids moléculaire et sa concentration dans le système "eau-bentonite-CMC". Nous résumons ceci dans les deux points suivants :

- l'augmentation de la consistance et de la viscosité apparente (pour $\dot{\gamma}$ supérieure à une vitesse critique de cisaillement qui dépendant de la concentration et du poids moléculaire de CMC),
- la disparition de la contrainte seuil et la diminution de l'indice d'écoulement et les propriétés viscoélastiques, montrant ainsi une similitude avec le comportement de la solution de polymère.

Ce résultat renforce la conclusion rapportée dans des travaux antérieurs, portés sur une bentonite de laboratoire [1-3], montrant la dominance du comportement rhéologique du polymère sur la suspension de bentonite. Dans un tel système (eau-bentonite-CMC), l'argile servant comme "charge" sans un effet clair sur la réponse rhéologique du système.

Remerciements

Nous tenons à remercier ici Mr Karim Bekkour pour son assistance durant la réalisation des essais expérimentaux à l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg, IMFS.

Références

[1] Benchabane, A. et Bekkour, K. Etude de l'Effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspension de bentonite. *39ème Colloque annuel du GFR*, Mulhouse, 201-205 (2004).

[2] Benchabane, A. et Bekkour, K. Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions. *Rheol. Acta*, 45, 425-434 (2006).

[3] Benchabane, A. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'ULP de Strasbourg I, Thèse de doctorat de l'ULP Strasbourg I, France (2006).

[4] Bekkour, K. et Kherfellah, N. Linear viscoelastic behavior of bentonite-water suspensions. *Appl. Rheol.*, 12, 234-240 (2002).

[5] Benyounes, K., Mellak, A. et Benchabane, A. L'influence de carboxyméthylcellulose de sodium et du sel sur le comportement rhéologique d'une suspension d'argile. *European Journal of Scientific Research*, 19, 121-127 (2007).

[6] Benchabane, A. et Bekkour, K. Rheological properties of Carboxymethylcellulose (CMC) solutions. *Colloid Polym. Sci.*, 286, 1173-1180 (2008).

[7] Duran, J. D. G., Ramos-Tejada, M. M., Arroyo, F. J. et Gonzalez-Caballero, F. Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 229, 107-117 (2000).

Influence du pré-cisaillement et de la température sur les propriétés rhéologiques et la structure de suspensions modèles d'argile en milieu organique

C. Mobuchon, P. J. Carreau et M. C. Heuzey

Centre de Recherche en Plasturgie et Composites (CREPEC), Département de génie chimique, École Polytechnique de Montréal, C.P.6079, Suc. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada H3C3A7

Résumé : L'influence de l'histoire d'écoulement sur les propriétés viscoélastiques linéaires et non linéaires de suspensions non polaires de phyllosilicates a été étudiée. Nous avons observé la formation de structures métastables attribuées à une agrégation réversible induite par écoulement.

Mots-clé : Phyllosilicates, suspensions non polaires d'argile, agrégats, viscoélasticité linéaire et non linéaire

1. Introduction

Les phyllosilicates ou silicates lamellaires se composent de feuillets dont les dimensions nanométriques leur confèrent des propriétés colloïdales. L'état de dispersion des nano-feuillets en suspension est ainsi gouverné par des forces colloïdales qui peuvent créer des structures multi-échelles. Nous avons observé que les propriétés viscoélastiques linéaires et non linéaires de suspensions contenant 4 % en volume d'argile montmorillonite (Cloisite® 15A) dans du polybutène newtonien dépendent fortement de l'histoire de l'écoulement ou du pré-cisaillement subi par ces matériaux. Par exemple, le module élastique de la suspension mesuré en oscillations à faible déformation dépend fortement de la vitesse du pré-cisaillement imposé, ce qui suggère l'existence de structures métastables. L'objectif principal de cette étude est de relier les propriétés viscoélastiques linéaires et non linéaires de suspensions modèles de phyllosilicates en milieu organique à leur structure.

Dans ce travail, la microscopie confocale à balayage laser a permis d'observer directement les microstructures et de confirmer leur nature fractale. La nature pseudo-solide des propriétés viscoélastiques linéaires de ces suspensions a donc été attribuée à la présence d'un réseau d'agrégats de feuillets de nature fractale en masse. Sous écoulement, le comportement rhéofluidifiant de ces suspensions s'explique principalement par l'évolution de la taille caractéristique de leur microstructure. Celle-ci diminue avec la vitesse de cisaillement pour atteindre une faible valeur plateau. Cette évolution structurelle est attribuée à une agrégation réversible induite par l'écoulement. Finalement, nous avons observé que le comportement rhéologique des suspensions d'argile dans le polybutène est fortement dépendant de la température des mesures. La microstructure, caractérisée par le module élastique qui chute avec la température, perd progressivement ses caractéristiques de réseau et ce comportement est expliqué par les forces d'attraction colloïdales qui deviennent négligeables à haute température.

2. Experimental

Le système non polaire étudié consistait d'une montmorillonite (Cloisite® 15A, Southern Clay) organiquement modifiée avec un sel quaternaire diméthyl d'ammonium hydrogéné. Le fluide non polaire était un mélange de deux polybutènes newtoniens possédant une viscosité moyenne de 28.5 Pa.s et une masse volumique de 0.89 g/mL à 25 ^{o}C. Les fractions volumiques de l'argile ont varié de 0.0075 à 0.04. Les suspensions ont été préparées selon deux méthodes, soit un mélange manuel suivi de vibrations ultrasons ou encore par dilution dans du toluène et évaporation de ce toluène [1]. De l'argile fluorescente pour la microscopie confocale a été préparée en solution éthanol-eau contenant du Safranine-O.

La caractérisation rhéologique a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre à contraintes imposées (Anton-Paar, Physica MCR 501). Une géométrie cone et plan de 50 mm (rayon) et angle de 0.04 rad a été utilisée pour les essais à 25 ^{o}C, alors que les effets de la température ont été déterminés avec une

géométrie plan-plan de 50 mm (rayon). La viscosité en régime permanent a été obtenue en appliquant des rampes décroissantes de 25 à 10^{-3} s^{-1}. Les mesures des propriétés de la viscoélasticité linéaire ont été réalisées à une amplitude de déformation constante de 0.005, soit sous la limite de la linéarité, γ^0, pour toutes les suspensions.

Les structures des suspensions d'argile ont été directement observées à l'aide de la microscopie confocale à balayage laser (CLSM, Zeiss, Axioplan 2 & LSM 510 META) et d'une cellule optique de cisaillement commerciale (Linkam Scientific Instruments, CSS450). La Safranine-O a été activée à 488 nm et sa fluorescence a été détectée à une longueur d'ondes λ supérieure à 560 nm à l'aide d'un système de filtres. La résolution spatiale du CLSM a permis d'obtenir des images pour des vitesses de cisaillement jusqu'à 0.1 s^{-1} et en relaxation. Les images en temps réels ont été analysées quantitativement pour en extraire les dimensions caractéristiques (lois d'échelle) et l'anisotropie des structures [2, 3].

3. Résultats

Comme l'ont montré Mobuchon *et al* [1], les propriétés dynamiques linéaires des suspensions de silicates lamellaires sont fortement dépendantes du pré-cisaillement. Ce comportement est présenté à la figure 1 pour une suspension non polaire contenant 4.0 % de Cloisite 15A préparée par ultrasons. La partie gauche de la figure illustre le comportement typique non newtonien de la viscosité en régime permanent en fonction de la vitesse de cisaillement. Après avoir atteint le régime permanent, les propriétés dynamiques ont été mesurées dans le domaine linéaire et l'évolution du module élastique (□ = 126.5 rad.s^{-1}) est présentée dans la partie droite de la figure en fonction de la vitesse du pré-cisaillement. On observe une augmentation exponentielle du module élastique avec le temps. Toutefois, les valeurs du module initial G'_i et du module final G'_∞ dépendent fortement de la vitesse du pré-cisaillement. Ce comportement a été expliqué par Mobuchon *et al.* [1] par le développement de structures métastables (pseudo-équilibre) d'autant plus importantes que le pré-cisaillement a été effectué à très basse vitesse.

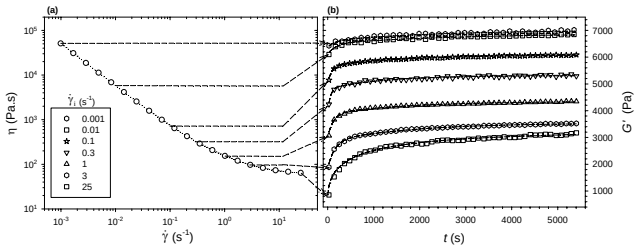


Fig. 1 Comportement rhéologique d'une suspension de Cloisite 15A non polaire, ϕ = 0.04 à T = 25 °C et ω = 126.5 rad.s^{-1}. À gauche : viscosité en cisaillement simple permanent en fonction de la vitesse de cisaillement. À droite : réponse du module élastique en fonction du temps pour des mesures réalisées immédiatement après le pré-cisaillement.

Le comportement du module élastique en fonction de la fréquence de cette suspension d'argile non polaire est illustré à la figure 2. Les mesures dynamiques ont été effectuées 5400 s après le pré-cisaillement permanent pour nous affranchir des effets de reprise de structure due au mouvement brownien. Pour la suspension qui a été pré-cisaillée à très faible vitesse, le module élastique à faible fréquence devient à peu près indépendant de la fréquence, ce qui est le comportement typique d'un solide. Les valeurs à faible fréquence augmentent fortement (par un facteur de plus de 10) alors que la vitesse du pré-cisaillement a chuté de 25 à 10^{-3} s^{-1}. On a donc une transition d'un comportement liquide à un comportement solide. Cette transition est attribuée au développement d'une structure fractale (agrégats) sous l'influence de faibles forces hydrodynamiques.

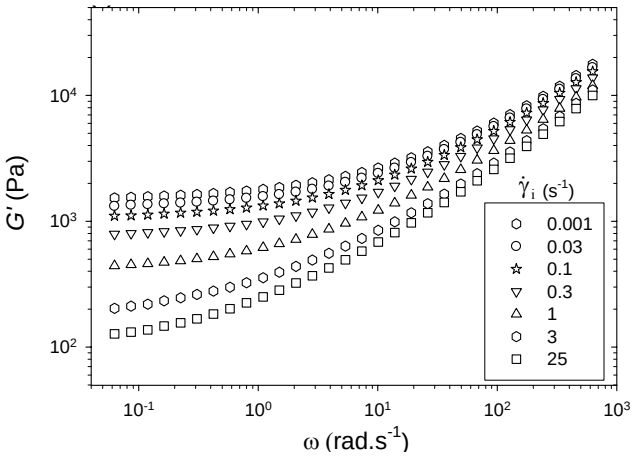


Fig. 2 Influence du pré-cisaillement sur le module élastique d'une suspension de Cloisite 15A non polaire préparée par ultrasons, ϕ= 0.04 et T = 25 °C. Les essais dynamiques ont été réalisés 5400 s après le pré-cisaillement.

Le comportement du module élastique en fonction de la fréquence de cette suspension d'argile non polaire est illustré à la figure 2. Les mesures dynamiques ont été effectuées 5400 s après le pré-cisaillement permanent pour nous affranchir des effets de reprise de structure due au mouvement brownien. Pour la suspension qui a été pré-cisaillée à très faible vitesse, le module élastique à faible fréquence devient à peu près indépendant de la fréquence, ce qui est le comportement typique d'un solide. Les valeurs à faible fréquence augmentent fortement (par un facteur de plus de 10) alors que la vitesse du pré-cisaillement a chuté de 25 à 10^{-3} s^{-1}. On a donc une transition d'un comportement liquide à un comportement solide. Cette transition est attribuée au développement d'une structure fractale (agrégats) sous l'influence de faibles forces hydrodynamiques.

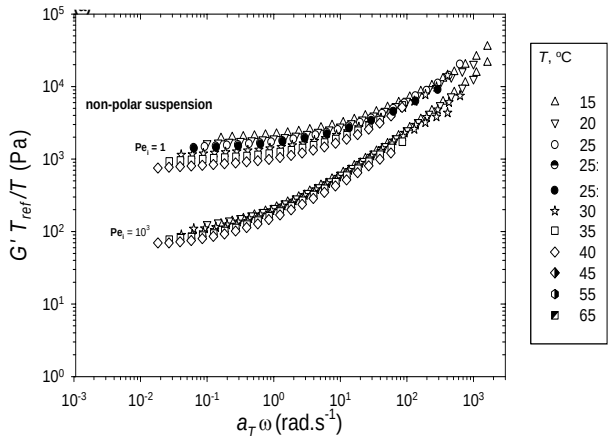


Fig. 3 Dépendance du module élastique en fonction de la fréquence pour des mesures effectuées à diverses températures. Suspension de Cloisite 15A non polaire préparée par ultrasons, $\phi = 0.04$.

L'influence de la température sur le comportement linéaire de cette suspension non polaire est présentée à la figure 3. Tous les essais dynamiques ont été précédés d'un pré-cisaillement suivi d'un repos de 5400 s. Pour la suspension non polaire, deux valeurs de pré-cisaillement ont été imposées, correspondantes à des valeurs initiales du nombre de Péclet de 1 et 10^3, ($Pe_i = \dot{\gamma}_i / D_r$, D_r est le coefficient de diffusion). La variation de G' du fluide suspendant avec la température est prise en compte à l'aide du facteur de glissement du fluide a_T, obtenu à T_{ref}, de 25 °C. La non superposition des données à basse fréquence de la suspension pré-cisaillée à faible vitesse ($Pe_i = 1$) montre bien que la structure développée sous cisaillement dépend fortement de la température. Les interactions particule-particule chutent avec l'augmentation de température. Comme l'on peut s'y attendre les effets deviennent négligeables à haute fréquence et également pour la suspension pré-cisaillée à haute vitesse. La microstructure de ces suspensions d'argile a été observée à l'aide de la microscopie confocale à balayage laser (CLSM). Sous cisaillement plus ou moins fort, ces réseaux se brisent, mais vont se reconstituer sous des forces hydrodynamiques très faibles (vitesse de cisaillement de l'ordre de 10^{-3} s^{-1}).

4. Conclusions

Nous avons mis en évidence l'influence de l'histoire d'écoulement sur les propriétés viscoélastiques linéaires et non linéaires de suspensions non polaires de phyllosilicates. La conséquence la plus frappante au niveau de leurs propriétés viscoélastiques linéaires est leur transition d'un comportement pseudo-liquide à un comportement pseudo-solide avec la diminution de la vitesse du pré-cisaillement. Ce comportement témoigne de l'existence de structures métastables. Les structures métastables diffèrent en fait principalement par leur distance caractéristique. Elle diminue avec la vitesse de cisaillement d'une haute à une faible valeur au plateau. L'évolution structurelle est attribuée à une agrégation réversible induite par écoulement. Suite à un pré-cisaillement, aucune relaxation structurelle à l'échelle microscopique n'a été observée en microscopie confocale à balayage laser. Le comportement thixotrope de ces suspensions implique alors des réarrangements à l'échelle nanoscopique. Les microstructures sous écoulement ont donc la même distance caractéristique que leur microstructure métastable subséquente. Le comportement rhéo-fluidifiant de ces suspensions découle ainsi de l'évolution de la distribution spatiale des feuillets.

5. Références

[1] Mobuchon, C., P. J. Carreau, and M.-C. Heuzey, Rheol. Acta **46**, 1045-1056 (2007).
[2] Kaufman, L. J., C. P. Brangwynne, K. E. Kasza, E. Filippidi, V. D. Gordon, T. S. Deisboeck, and D. A. Weitz, Biophys. J. **89**, 635- 650 (2005).
[3] Lin, Y. C., G. H. Koenderink, F. C. MacKintosh, and D. A. Weitz, Macromolecules **40**, 7714-7720 (2007).

Viellissement et transition solide/liquide dans une phase lyotrope de bicouches interconnectées

Y. AUFFRET, D.C.D. ROUX, N. EL KISSI, F. CATON
Laboratoire de Rhéologie, UMR5520
BP 53 Domaine Universitaire, 38041 Grenoble Cedex 9
D.E. DUNSTAN,
Particulate Fluids Processing Centre,
Department of Chemical and Biomolecular Engineering,
The University of Melbourne, Victoria 3010, Australia
AND I. PIGNOT-PAINTRAND
CERMAV, UPR5301
BP 53 Domaine Universitaire, 38041 Grenoble Cedex 9

De part leurs propriétés amphiphiles, les molécules tensioactives comme l'AOT (docusate sodium salt) peuvent former des microstructures lorsqu'elles sont mélangées à des solvants polaires ou non tels que l'eau et l'iso-octane (2-2-4 trimethylpentane). Dans le régime concentré, ces structures s'organisent à des degrés divers pour former ce que l'on appele communément des phases de cristaux liquides lyotropes. Ces systèmes présentent des propriétés rhéologiques complexes (viellissement, seuil d'écoulement, thixotropie) qu'il est nécessaire de caractériser en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux industriels.

Des techniques de microscopie en lumière polarisée, de diffusion aux petits angles ainsi que des observation de cryofractures en microscopie éléctronique en transmission ont permis d'identifier les structures formés au sein du système Eau/AOT/Iso-octane étudié comme étant des bicouches interconnectées. Ces connexions entre bicouches semblent être à l'origine des propriétés rhéologiques complexes que nous avons mis en évidence et étudiées à l'aide de techniques de rhéométrie conventionnelles et optiques.

Des mesures péliminaires en contrainte et déformation imposées ont montré qu'un régime permanent hors équilibre thermodynamique était atteint après un régime transitoire complexe pour des niveaux de contraintes appliquées compris entre 5Pa et 30Pa. Ceci a permis la définition d'un protocole de mesure fiable permettant de caractériser les propriétés d'écoulement du matériau considéré dans cette étude: (i) Dans un premier temps l'échantillon est soumis à une contrainte de référence permettant l'atteinte du régime permanent , (ii) l'échantillon est ensuite soumis à un deuxième niveau de contrainte et l'évolution de la déformation induite par cette solicitation est enregistrée puis analysée.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence d'une contrainte seuil apparente définissant deux régimes de contraintes en fonction desquels le matériau étudié se comporte soit comme un solide soit comme un liquide. Dans ces deux régimes, le couplage inertiel entre l'échantillon et la partie tournante du rhéomètre induit des oscillations libres amorties de la déformation au début de la mesure. Ces oscillations étant caractéristiques des propriétés viscoélastiques de l'échantillon, il est possible de déterminer les différents paramètres macroscopique contrôlant le comportement liquide ou solide du matériaux. Enfin, des mesures de biréfringence en écoulement ainsi que des observations de cryofracture en microscopie électronique en transmission avant et après écoulement de l'échantillon, montrent que la transition solide/liquide peut-être interprétées en termes de réorganisation structurelles du matériau induite par l'écoulement.

Relations structure microscopique - comportement rhéologique des suspensions bentonitiques en présence de poly éthylène oxyde (PEO)

Koblan Wilfried Ebagninin [(1)], Adel Benchabane [(2)], Karim Bekkour [(1)]

[(1)] *Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS), UMR CNRS-ULP 7507*
2, rue Boussingault 67000 Strasbourg

[(2)] *Département de Génie Mécanique, Université Mohamed Khider Biskra*
B. P 145 R. P. 07000, Biskra, Algérie

Résumé : Cet article synthétise et complète des travaux initiés à l'IMFS sur l'effet de l'ajout d'un polymère non ionique, le poly éthylène oxyde (PEO), sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. Des mesures rhéologiques, en régimes permanent et dynamique, ont été effectuées sur une suspension de bentonite de base (5% en masse) et sur des mélanges bentonites-PEO de différents poids moléculaires (4.10^6, 4.10^5 et 10^5 g/mol) et à différentes concentrations. Dans le présent papier, l'origine microstructurale du comportement rhéologique observé a été discutée à l'issue d'une série de mesures granulométriques laser et d'analyse d'images d'agrégats et de diffraction aux rayons X.

Mots-clé : Bentonite, Poly éthylène oxyde, granulométrie, analyse d'image, diffraction aux rayon X

1. Introduction

La bentonite est une argile qui se compose en grande partie de montmorillonite appartenant aux groupes des smectites. Elle est utilisée dans plusieurs applications industrielles notamment dans la formulation des fluides de forage pétrolier [1]. Dans ce cas, on mélange la bentonite avec des additifs organiques dans de l'eau pour former une boue répondant aux fonctionnalités qu'un fluide de forage doit assurer. Durant l'opération de forage, les polymères sont parmi les additifs les plus utilisés comme agent stabilisant, réducteur de filtrat, émulsifiant et lubrifiant [1, 2].

Nous étudions ici l'effet de l'addition d'un polymère neutre, le poly éthylène oxyde (PEO), sur le comportement rhéologique d'une suspension de bentonite. Nous nous intéressons, plus particulièrement, à la nature des interactions "argile-polymère" responsables de ce comportement macroscopique. Des travaux antérieurs menés au sein du laboratoire (IMFS) ont permis de mettre en évidence : 1) le comportement rhéologique de la solution de PEO à différentes concentrations et différents poids moléculaires [3] et 2) celui de la suspension de bentonite (5%), sans et avec l'ajout de PEO, à différentes concentrations et différents poids moléculaires, à travers une série de mesures en écoulement, fluage et en régime dynamique [4, 5]. Ainsi, des mesures granulométriques (rapportées dans [4, 5]) ont permis de donner une indication assez intéressante sur la nature des interactions "argile-PEO" présentes dans les mélanges étudiés.

Dans cet article, nous synthétisons d'abord le travail réalisé dans nos études antérieures [3-5] - spécialement en terme de caractérisation rhéologique de la suspension de bentonite sans et avec l'ajout de PEO- puis nous discutons la microstructure des mélanges "bentonite-PEO" en se basant sur une série de mesures granulométriques, laser et d'analyse d'images d'agrégats, et de diffraction aux rayon X, DRX.

2. Matériels et Méthodes

2.1 Matériaux et appareillages

L'argile utilisée est une bentonite commerciale (VWR Prolabo). L'additif est le PEO, un polymère hydrosoluble et non ionique de chaîne linéaire $-[CH_2-CH_2-O]_n$ de différents poids moléculaires : 10^5, 4.10^5 et 4.10^6 g/mol.

Les propriétés rhéologiques des mélanges ont été mesurées à une température maintenue constante à 20°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, AR2000, avec des géométries de types plan-cône (6cm, 2°) et plan-plan. Notons que l'évaporation de l'échantillon au cours des manipulations a été contrôlée à l'aide d'une enceinte saturée en vapeur d'eau placée autour de la géométrie de mesure [3-5]. Les mesures granulométriques laser ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre (Malvern Mastersizer 2000) avec une vitesse de la pompe de 2000 tr/min et une vitesse d'agitation assez lente de 300 tr/min. Même si l'échantillon est très dilué, le régime choisi dans l'appareil permettrait la détection des interactions relativement faibles telles que les liaisons hydrogène [4]. Par ailleurs, des paramètres similaires ont été appliqués

sur un appareil optique mesurant la taille et la forme des particules, Sysmex FPIA 3000 de Malvern. Le système utilise une technique d'imagerie automatisée d'une étendue de mesures de 0.5µm à 300µm pour une durée de 150 secondes. L'avantage de ce système, par rapport à la technique laser, se résume dans l'obtention de la distribution granulométrique recherchée avec moins de dilution de l'échantillon.

Par ailleurs, des essais de stabilité des mélanges et une étude de la distance interlamellaire des particules d'argile (agrégats orientés) ont été réalisés, respectivement, avec un ZetasizernanoZS de Malvern et un diffractomètre aux rayons X Brüker D5000 (Anticathode Cu, 40kV, -30mA).

2.2 Préparation d'échantillons

Une suspension de bentonite de base (5%), des solutions de PEO, et des mélanges eau-bentonite-PEO de différents poids moléculaires et à différentes concentrations ont été préparés. Le mode préparatoire des suspensions à base d'argile a été établi dans des études antérieures pour obtenir des résultats reproductibles [1, 4]. Le détail de la préparation de tous les fluides étudiés est donnée dans [3-5]. On note que les mélanges à base d'argile sont stables (pH~10) à partir de 7 à 10 jours de vieillissement. Avant d'effectuer toute mesure, chaque suspension est soumise à une agitation pendant une heure et une homogénéisation sous la géométrie de mesure (essais rhéologiques), en appliquant un précisaillement de 10 s^{-1} durant 2 minutes, suivi d'un repos de 2 minutes avant de commencer les mesures.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation rhéologique

Tous les rhéogrammes (qui ne sont pas présentés ici) ont été obtenus en suivant une même rampe montante de contrainte, relativement lente, choisie en respectant le temps de relaxation du matériau (0,033 Pa/s). Le comportement rhéologique des solutions de PEO est rhéofluidifiant, quasi-newtonien pour le plus faible poids moléculaire (10^5 g/mol) et peut être décrit par le modèle de Cross pour les poids moléculaires de 4.10^5 et 4.10^6 g/mol [3]. Sur les mélanges argile-polymère, nous avons observé dans [4, 5], pour les poids moléculaires de 4.10^5 et 4.10^6 g/mol, que l'ajout de PEO, même à de faibles concentrations, change drastiquement le comportement rhéologique de la suspension de base. Par contre, l'ajout de PEO à 10^5 g/mol n'entraîne pas d'augmentation de viscosité sur la majeure partie de la gamme de vitesses de cisaillement ($\dot{\gamma} > 5s^{-1}$) et entraîne une diminution de la viscosité à cisaillement nul, μ_0, [5]. On note que, contrairement à la suspension de bentonite de base, les mélanges bentonite-PEO se caractérisent par la présence d'une contrainte seuil pour les polymères de poids moléculaires 4.10^5 et 4.10^6 g/mol. Ceci montre que la nature structurale de la suspension de base est modifiée après l'ajout de polymère. Une illustration récapitulative de ces observations est présentée sur la figure 1 qui montre l'évolution de la viscosité à cisaillement nul, μ_0, de la solution de PEO et du mélange bentonite-PEO en fonction de la concentration et du poids moléculaire du polymère.

Pour les solutions de PEO, on observe une augmentation de μ_0 avec la concentration et le poids moléculaire du polymère. Ce changement est dû à la liaison hydrogène, mais surtout à l'enchevêtrement entre les chaînes de polymère. Ce dernier se traduit par l'augmentation de μ_0 en fonction du poids moléculaire pour une concentration donnée de PEO (figure 1) [3].

De même, on observe sur la figure 1 une augmentation de μ_0 des mélanges bentonite-PEO avec la concentration et le poids moléculaire de PEO, mais pas sur les mélanges à base du PEO de faible poids moléculaire (10^5 g/mol). Pour mieux comprendre la structure interne de ces mélanges, nous avons réalisé des essais de fluage [4] et d'oscillation [5]. Nous présentons ici uniquement les mesures des modules élastique, G', et visqueux, G", sur une gamme de fréquence allant de 10^{-2} à 10 Hz [5].

Les figures 2a et 2b représentent la variation des modules G' et G" en fonction de la concentration de PEO à différentes poids moléculaires à 0.01Hz, pour : a) les solutions de PEO et b) les mélanges bentonite-PEO. Nous remarquons sur la figure 2a que les paramètres viscoélastiques augmentent en fonction de la fréquence, de la concentration et du poids moléculaire du polymère. G' est inférieur à G" sur toute la gamme de fréquences étudiées, ce qui indique la prépondérance de sa nature visqueuse aux faibles fréquences. Ainsi, il a été établi dans une étude antérieure [3] que l'augmentation de la fréquence augmente considérablement la viscoélasticité de la solution de PEO. Dans ce cas, les interactions entre les chaînes de polymère s'accentuent et le système

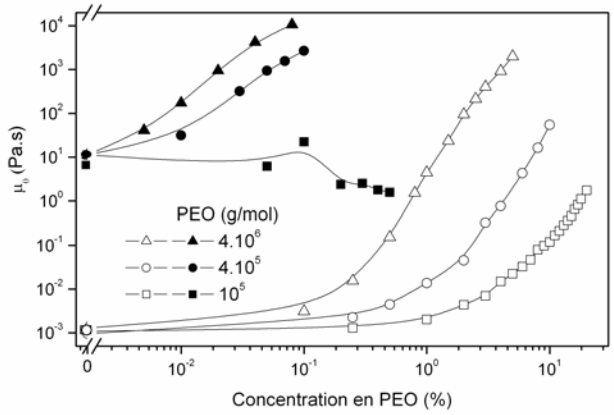


Fig. 1 : Viscosité à cisaillement nul, μ_0, en fonction de la concentration de PEO pour différents poids moléculaires. a) solutions de PEO (□○△), b) mélanges bentonite-PEO(■●▲).

devient de plus en plus rigide à cause des enchevêtrements entre les longues chaînes polymériques.

Dans le cas des mélanges bentonite-PEO, nous remarquons sur la figure 2b que, pour les mélanges bentonite-PEO à 4.10^5 et 4.10^6 g/mol, G' et G" augmentent avec la concentration de PEO. Par contre, pour les mélanges bentonite-PEO de plus faible poids moléculaire (10^5 g/mol), on observe une diminution relativement faible du comportement viscoélastique. Ceci confirme les résultats établis en écoulement par la diminution de la viscosité μ_0 (voir figure 1). Pour une meilleure interprétation de ce comportement, une étude de la granulométrie des mélanges a été entreprise et fait l'objet du paragraphe suivant.

3.2 Granulométrie laser et analyse d'images d'agrégats

Le détail de la distribution granulométrique laser des particules de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-PEO (à différentes concentrations et à différents poids moléculaires de PEO) est présenté dans [6]. Nous rappelons également que plus d'informations sur le déroulement des mesures sont disponibles dans [4] et que l'essentiel de ces résultats est résumé ci-dessous.

Sur la figure 3 est représentée la distribution granulométrique d'un mélange type, bentonite-PEO (4.10^5g/mol), à différentes concentrations de PEO [4]. La figure 3a montre que les quatre mesures, effectuées successivement sur le même échantillon, décrivent pratiquement la même distribution d'où l'utilisation d'une distribution moyenne (M) pour comparer les différentes courbes granulométriques (fig.3.b).

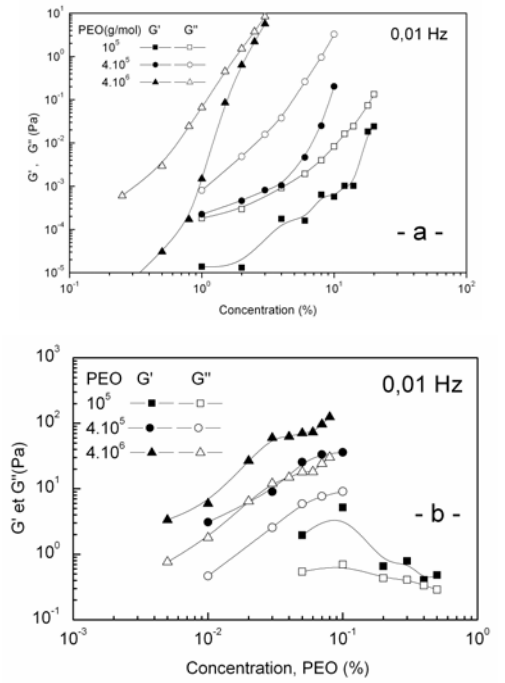


Fig. 2 : Modules de conservation, G', et de perte, G" en fonction de la concentration de PEO pour différents poids moléculaires. a) solutions de PEO, b) mélanges bentonite-PEO.

On remarque sur la figure 3b que l'ajout du PEO (4.10^5 g/mol) à la suspension de base provoque l'apparition d'une nouvelle gamme de particules de tailles supérieures à celles de la suspension de base qui s'accentue avec la concentration. On a pu montrer dans [6] que ces observations sont aussi vraies pour les autres poids moléculaires de PEO (10^5 et 4.10^6 g/mol). Il s'agit des mêmes particules (bentonite de base) interconnectées par les chaînes polymériques du PEO. Plus la concentration du polymère augmente, plus le réseau formé par les particules interconnectées est dense. Ceci explique la distribution granulométrique obtenue sur la figure 3b et l'augmentation de la viscosité μ_0 et de la viscoélasticité observée lors des essais rhéologiques (figs. 1 et 2) [6]. Par contre, ceci n'explique pas la diminution des propriétés rhéologiques observée sur les mélanges à base du polymère de faible poids moléculaire (10^5 g/mol) ?

Pour comprendre ce phénomène, nous avons eu recours à une autre méthode de caractérisation granulométrique basée sur l'analyse automatisée d'images d'agrégats. Dans ce cas, l'échantillon est moins dilué (10 fois moins d'eau par rapport à la technique laser) en se rapprochant ainsi du système de base "eau-bentonite-PEO". La figure 4 représente quelques images types obtenues par l'appareil sur : 1) des particules de la suspension de bentonite de base, 2) les agrégats du mélange bentonite-PEO (0,07%) à 4.10^6 g/mol et 3) image améliorée par le logiciel d'analyse d'un agrégat du mélange bentonite-PEO (0,07%) à 4.10^6 g/mol.

Pour une meilleure illustration de l'évolution de la granulométrie des agrégats de mélanges bentonite-PEO en fonction de la concentration et du poids moléculaire, nous nous sommes intéressés à la taille moyenne de ces agrégats. La figure 5 montre cette évolution de tailles moyennes par les deux méthodes de caractérisation (laser et analyse d'images, FPIA). On observe que la taille

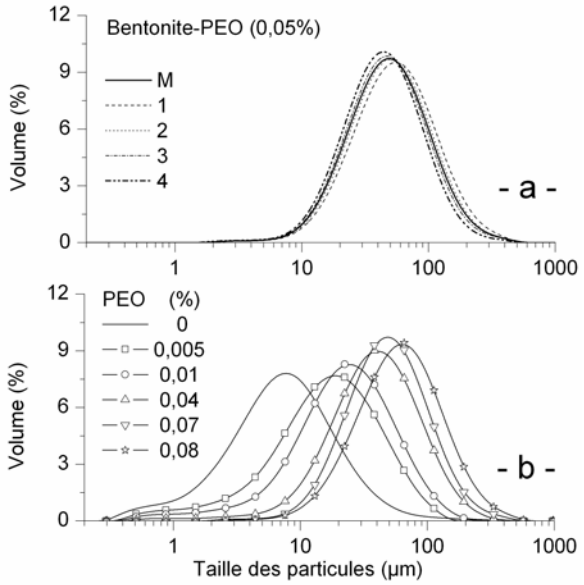
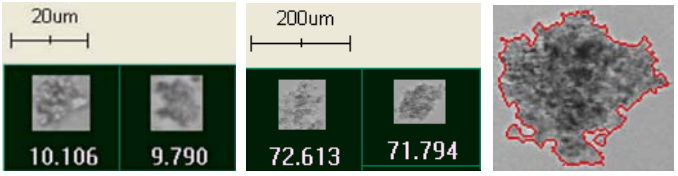


Fig. 3 : Distribution des tailles des particules pour la suspension de base et les mélanges benntonite-PEO (4.10^5 g/mol) de 0,005 à 0.08% de polymère.



- a - - b - - c -

Fig. 4 : Images FPIA obtenues sur : a) des particules de la suspension de bentonite de base, b) d'agrégats du mélange bentonite-PEO (0,07%) à 4.10^6 g/mol, c) Image améliorée d'un agrégat du mélange bentonite-PEO (0,07%) à 4.10^6 g/mol.

moyenne augmente généralement d'une manière remarquable en fonction de la concentration et du poids moléculaire de PEO. Pour un poids moléculaire et une concentration donnés, on observe que la taille moyenne obtenue par la méthode laser est toujours inférieure à celle obtenue par FPIA. Ceci s'explique par le fait que cette dernière est plus proche de la microstructure réelle où le système n'est pas surdilué comme dans le cas de la technique laser. Ainsi, la méthode FPIA a montré que la distribution granulométrique des mélanges à base de PEO (10^5 g/mol) est peu affectée par la concentration du polymère. Dans ce cas, le système demeure stérique, ce qui pourrait expliquer le comportement rhéologique des mélanges observé plus haut.

Du point de vue interaction "argile-polymère", la fixation du PEO à la surface argileuse serait majoritairement des liaisons hydrogène. Ceci est aussi le cas entre les feuillets des particules argileuses, résultat obtenu par les DRX - que nous ne présentons pas ici- où la distance inter-lamellaire d_{001} augmente en fonction de la concentration du PEO. D'autres liaisons, de type Van der Waals par exemple, peuvent également intervenir. Dans ce cas, les molécules de PEO (4.10^5 et 4.10^6 g/mol) peuvent s'adsorber simultanément sur deux ou plusieurs surfaces de particules, ce qui n'est pas le cas pour le cas de PEO de petite chaîne (10^5g/mol). Donc, cette fixation s'accentue avec la concentration et, surtout, avec le poids moléculaire. En effet, dans ce cas, la longueur

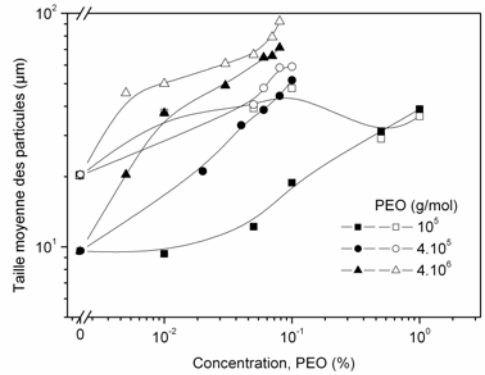


Fig. 5 : Evolution de la taille moyenne d'agrégat bentonite-PEO en fonction de la concentration et le poids moléculaire du polymère. a) granulomètre laser (■●▲), b) analyse d'images d'agrégat (□○△),

des chaînes de polymère permet l'adsorption sur un plus grand nombre de particules. Cela forme une floculation par pont de polymère, causant une augmentation des propriétés rhéologiques du système pour les poids moléculaires les plus élevés. Ceci explique les résultats rhéologiques et granulométriques exposés plus haut (figs. 1, 2 et 5). Par ailleurs, les mesures zétamétriques sur ces suspensions ont montré que, même si le système devient consistant après l'ajout du polymère, le mélange bentonite-PEO ne perd pas sa stabilité et le potentiel zêta reste dans la fourchette de -45 à 40 mV.

4. Conclusion

Nous avons synthétisé dans ce manuscrit nos études sur la microstructure et l'effet de l'addition du polyoxyde d'éthylène (PEO), de différents poids moléculaires, sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite de base (5%).

Il a été montré que l'ajout de PEO à la suspension de base : i) n'affecte pas sa stabilité, ii) le PEO pénètre entre les feuillets d'argile quels que soient sa concentration et son poids moléculaire, iii) pour des poids moléculaires élevés, le PEO permet de doper les propriétés rhéologiques de la suspension argileuse, iv) avec les faibles poids moléculaires (10^5g/mol), le polymère forme avec les particules d'agile un système stérique et joue un rôle stabilisant sur le comportement rhéologique des mélanges.

Références

[1] Benchabane, A. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'ULP de Strasbourg I, Thèse de doctorat de l'ULP Strasbourg I, France (2006).

[2] Luckham, P. F. et Rossi, S. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82, 43-92 (1999).

[3] Ebagninin, K. W., Benchabane, A. et Bekkour, K. Rhéologie des solutions de polyoxyde d'éthylène (PEO) à différents poids moléculaires. *42ème Colloque du GFR*, Clermont-Ferrand, 10-12 octobre, 167-170 (2007).

[4] Ebagninin, K. W., Benchabane, A. et Bekkour, K. L'empreinte "pont de polymère" sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO. *41ème Colloque du GFR*, Cherbourg, 18-20 octobre, 271-274 (2006).

[5] Ebagninin, K. W., Benchabane, A. et Bekkour, K. Etude comparative des propriétés rhéologiques de mélanges bentonite-PEO de différentes masses moléculaires. *18 ème Congrès Français de Mécanique*, Grenoble, 27-31 août, (2007).

[6] Ebagninin, K. W., Benchabane, A. et Bekkour, K. Comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO de différents poids moléculaires. *42ème Colloque du GFR*, Clermont-Ferrand, 10-12 octobre, 65-68 (2007).

Propriétés viscoélastiques de dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de polymère

Kaouther Ben Azouz [1, 2], Dominique Dupuis[1], Karim Bekkour[2]

[1]*Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles, UMR CNRS-UHA 7189*
11 rue A. Werner – F- 68093 Mulhouse Cedex
[2] *Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, UMR CNRS-ULP 7507*
02, rue Boussingault 67000 Strasbourg

Résumé : Les dispersions d'argile dans des fluides polymériques présentent un grand intérêt dans de nombreuses d'applications. Nous avons étudié les propriétés rhéologiques de dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de carboxyméthyl cellulose de différentes masses molaires et à des concentrations variant de 0 à 2,5 %. La concentration en particules est fixée à 5%. Les fluides obtenus sont caractérisés en cisaillement permanent et en oscillations. Nous examinons plus particulièrement l'effet du vieillissement des dispersions ainsi que les propriétés viscoélastiques des gels formés en présence et en l'absence de polymère.

Mots-clé : dispersions, bentonite, solutions aqueuses de CMC, viscoélasticité, vieillissement

1. Introduction

L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de particules solides et, plus particulièrement d'argile, dans des fluides complexes revêt une grande importance, puisque ces systèmes interviennent dans de nombreuses applications allant du génie civil aux formulations pharmaceutiques en passant par l'industrie alimentaire ou encore dans le domaine de la science et de la technologie des fibres. L'introduction de particules d'argile dans un polymère permet en effet d'améliorer la résistance au feu des fibres formées à partir de ce polymère [1, 2].

Les propriétés rhéologiques d'une dispersion d'argile dans l'eau dépendent fortement des interactions physico-chimiques entre particules. Celles-ci sont très anisotropes et se présentent sous forme de feuillets plus ou moins agrégés entre eux. Différents modes d'agrégation ont été proposés selon le pH et la force ionique du milieu : face-à-face, face-bord et bord-à-bord. A pH élevé et force ionique faible, les associations face à face prédominent [3, 4].

De nombreuses études portent actuellement sur les nanocomposites dans lesquels l'argile est dispersée dans un polymère. Les mesures en oscillations sont riches d'informations sur la microstructure de la dispersion. Par exemple, dans le cas de systèmes argile/polystyrène, il a été montré que la forme de l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence de sollicitation apporte des renseignements sur l'exfoliation des agrégats et sur l'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets [5]. L'exploration du domaine non linéaire (G' et G'' en fonction de la déformation à fréquence fixée) a permis de mettre en évidence des différences de comportement entre la dispersion dans le polymère fondu d'une part et dans une solution du même polymère d'autre part pour des systèmes argile / polyamide 6. Des modes différents d'interactions polymère-particule semblent être à l'origine de ces observations [6].

Récemment, le comportement de systèmes modèles laponite/solution aqueuse de polyoxyéthylène a fait l'objet d'investigations détaillées. Le couplage de mesures rhéologiques classiques avec de la biréfringence d'écoulement a montré que, lorsque le gradient de vitesse augmente, on assiste d'abord à l'orientation des particules dans l'écoulement et, ensuite, à l'étirement des chaînes polymériques. Celui-ci résulte en partie des interactions polymère-particules [7]. En oscillation, dans le domaine linéaire, l'influence du pH et de la longueur des chaînes est mise en évidence ainsi que le vieillissement des dispersions [8]. Cela permet d'envisager différents modes de « gélification » du système, à partir d'associations face-à-face ou bord-à-bord, le polymère s'adsorbant sur les particules et/ou réalisant des pontages entre elles [9].

Nous comparons dans cet article le cas de la bentonite dispersée dans l'eau d'une part, dans une solution aqueuse de carboxymethyl cellulose (CMC) d'autre part. La bentonite est une montmorillonite appartenant au groupe des smectites [10]. Elle est utilisée par exemple dans les boues de forage en milieu aqueux [11]. L'une de ses propriétés les plus intéressantes est sa grande capacité de gonflement et d'adsorption de quantités significatives de polymère. Il en résulte la formation de gels à des concentrations d'argile relativement faibles [12]. L'étude

porte sur le vieillissement, observé en cisaillement permanent et sur les propriétés mécaniques des gels obtenus, déterminées en écoulement oscillatoire.

2. Etude expérimentale

1.1 Composition et préparation des échantillons

Les fluides étudiés sont des dispersions de bentonite dans des solutions CMC. Les produits utilisés sont fournis par VWR Prolabo. Les solutions de CMC sont préparées à partir de polymères de trois masses molaires différentes respectivement nommées LV, MV et HV dans de l'eau déminéralisée. La concentration en CMC varie de 0 à 2,5% w/w. Après une agitation de 24h de la solution aqueuse de CMC, la poudre de la bentonite dont la concentration est fixée à 5 % w/w, y est dispersée et l'ensemble est agité pendant 48 h à l'aide d'un agitateur magnétique.

Il est important de signaler que le protocole de préparation des échantillons ainsi que d'autres paramètres tels que la température, ont une grande influence sur l'état final des dispersions et la reproductibilité des résultats des mesures rhéologiques. Les préparations sont donc effectuées dans des conditions contrôlées, à 20°C. Les mesures sont réalisées sur deux rhéomètres à contraintes imposées, le AR200 de TA Instrument et le Rhéoscope1 de ThermoHaake équipés de géométries cône-plan (diamètres et angles respectifs 40 mm, 2° et 35 mm, 2°). Les résultats provenant des deux rhéomètres sont équivalents. La température est maintenue à 20°.

Les mesures sont effectuées en cisaillement permanent et en oscillation. Afin de minimiser l'évaporation pendant les mesures, l'atmosphère autour de l'échantillon est saturée en eau.

1.2. Cisaillement permanent

Les propriétés rhéologiques de ce type de fluide dépendent de son état structurel initial [13] ce qui conduit à définir soigneusement le protocole expérimental afin d'avoir des mesures reproductibles. Ce protocole est déterminé, pour tout essai d'écoulement permanent de la manière suivante : le fluide est soumis à un pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement constante de 10 s^{-1} pendant 2 min suivi d'un repos de 10 min. On lui applique ensuite une rampe montante de contrainte de pente 0,033Pa/s.

Après leur préparation, les fluides sont laissés au repos pendant 24 h à température constante de 20°C. Ils sont ensuite agités modérément pendant 1h toutes les 24h et ce, durant 15 jours. Un rhéogramme est tracé après chaque agitation. On constate que les propriétés rhéologiques des fluides évoluent au cours du temps et tendent à se stabiliser après une période allant de 10 à 20 jours selon les concentrations ou les masses molaires de CMC. Nous avons admis que l'équilibre était atteint après une durée de 15 jours.

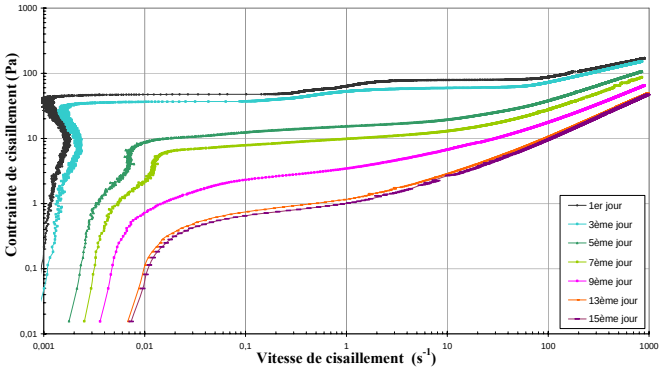


Fig.1: Etude de vieillissement:
CMC HV 1% / bentonite 5%

La figure 1 montre le résultat obtenu sur une dispersion dans une solution de CMC HV à 1% On constate, au premier jour, l'existence d'un seuil d'écoulement très marqué. Il tend à disparaître lorsque l'échantillon vieillit. Les dispersions sont rhéofluidifiantes et la viscosité diminue au cours du vieillissement.

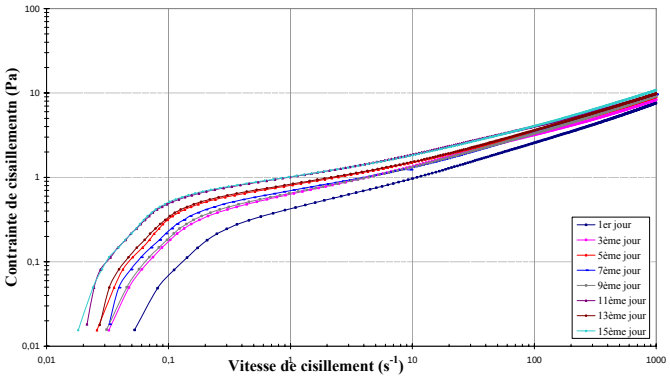


Fig. 2: Etude de vieillissement: bentonite 5%

En l'absence de CMC (figure 2), le seuil d'écoulement est beaucoup moins marqué. Par contre, le vieillissement semble avoir un effet contraire à celui observé dans le cas précédent avec une augmentation du seuil et de la viscosité.

Le pH a été mesuré à chaque étape du vieillissement. Il est compris entre 9 et 10 pour tous les systèmes. Pour un système donné, il décroît légèrement au cours du vieillissement.

1.3. Régime dynamique

Nous avons étudié les propriétés viscoélastiques des suspensions en mesurant les modules G' et G'', d'une part en fonction de la contrainte à fréquence fixée, d'autre part en fonction de la fréquence dans le domaine linéaire

déterminé au préalable. Le protocole expérimental est analogue à celui décrit précédemment. Les échantillons testés sont ceux obtenus après 15 jours de vieillissement.

La figure 3 permet de comparer la dispersion et la phase continue dans le cas de la solution de CMCHV à 1% à une fréquence de 0,1Hz. Pour la solution de polymère, on constate que G'' est supérieur à G' et que les deux modules diminuent au-delà d'une contrainte critique de l'ordre de 1Pa. En présence de bentonite, G' est pratiquement multiplié par 10 et est nettement supérieur à G''. A partir de 0,1 Pa, G' commence à diminuer tandis que G'' passe par un maximum et devient supérieur à G' traduisant le passage d'un état de gel à celui d'un fluide où le caractère visqueux est prédominant. L'intersection des deux courbes se situe à une contrainte de l'ordre de 0,8Pa, valeur que l'on peut rapprocher de celle du seuil d'écoulement observé sur la figure 1.

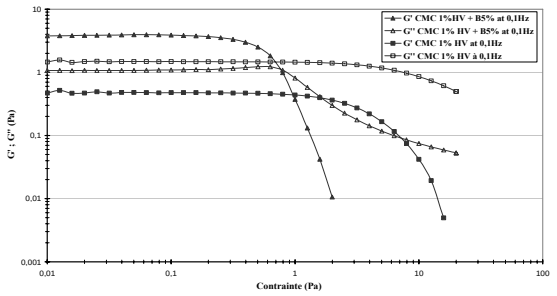


Fig. 3: G' et G'', en fonction de la contrainte, CMC 1% HV et CMC 1% HV/bentonite 5% à 0.1Hz

Pour la dispersion de bentonite dans l'eau, G' est supérieur à G'' jusqu'à une contrainte critique (figure 4). Au-delà, on note une décroissance très rapide de G' tandis que G'' présente un maximum puis diminue tout en étant supérieur à G'. Le point d'intersection des deux courbes se situe à une contrainte d'environ 1,5Pa.

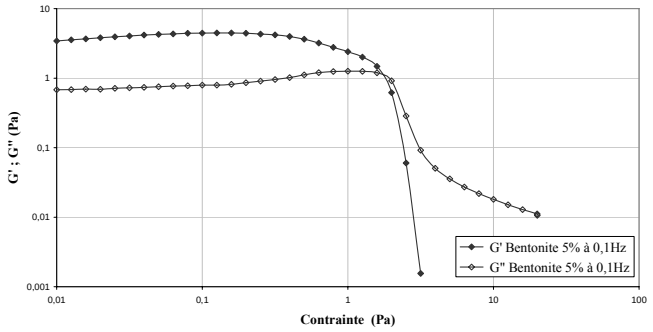


Fig. 4: G' et G'', en fonction de la contrainte, Bentonite à 5% à 0.1Hz

Dans le régime linéaire, les modules G' et G'' sont mesurés en fonction de la fréquence, l'amplitude de la contrainte étant fixée à 0,02Pa. On observe, pour la solution de CMC, une zone terminale avec $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega$ (figure 5), le temps de relaxation correspondant pouvant être évalué à 0,025s. Dans la gamme de fréquences explorée, on obtient pour la dispersion des valeurs de G' supérieures à G'', un quasi-plateau pour G' tandis que G'' présente un minimum. Pour la dispersion dans la solution de polymère, on note l'existence d'un point d'intersection des courbes G' et G'' aux « hautes » fréquences auquel on peut associer un temps de relaxation de l'ordre de 0.2s. Il en est vraisemblablement de même pour le dispersion dans l'eau bien que la fenêtre de fréquences accessibles à la mesure n'y donne pas directement accès. On peut néanmoins évaluer le temps de relaxation correspondant à 0,002s.

Le système bentonite/eau est plus élastique que le système bentonite/CMCHV1% avec un module de conservation supérieur et un module de perte inférieur.

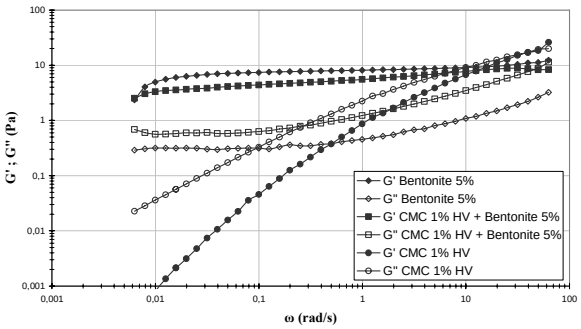


Fig. 5: G' et G'' en fonction de la pulsation, CMC 1% HV, bentonite 5% et CMC 1% HV/bentonite 5%

3. Discussion et conclusion

Le travail présenté permet la comparaison des propriétés rhéologiques de suspensions de particules solides dans l'eau d'une part et dans des solutions de polymères visco-élastiques d'autre part. Les particules d'argiles ont une structure particulière puisqu'elles sont constituées de feuillets (épaisseur de l'ordre du nm) superposés pour constituer des particules primaires (épaisseur de l'ordre de 10 nm) elles-mêmes regroupées sous forme d'agrégats dont la taille est de l'ordre de 0,1 à 100 µm. Les valeurs de pH indiquent que le mode d'association est du type face-à-face.

Dans l'eau, l'augmentation du seuil d'écoulement observée au cours du vieillissement est probablement due à une exfoliation partielle conduisant à la formation d'un réseau élastique par des agrégats de particules connectés entre eux. Dans la solution de polymère, le comportement est totalement différent. Au début, l'échantillon est clairement un gel caractérisé par un seuil d'écoulement dont la valeur est élevée (≈50Pa). Les agrégats de particules sont connectés par l'intermédiaire des chaînes macromoléculaires. Au cours du vieillissement, le système se « fluidifie ». Il pourrait y avoir une exfoliation partielle mais freinée par la présence du polymère et une pénétration du polymère entre les particules primaires.

Les propriétés mécaniques des deux types de gels (bentonite/eau et bentonite/solution de CMC) obtenus après vieillissement sont comparables. Elles correspondent néanmoins à deux types de réseau totalement différents puisque, dans un cas, des agrégats de particules partiellement exfoliées dont connectés entre eux alors que dans l'autre cas, des ponts entre agrégats se forment par l'intermédiaire des chaînes macromoléculaires qui, par ailleurs, ne favorisent pas l'exfoliation.

Références:

[1] S. Bourbigot, E. Devaux, X. Flambard, Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles, Polymer Degradation & Stability, 75 (2002) 397- 402

[2] J. Zhang, D D. Jiang, C A. Wilkie , Fire properties of styrenic polymereclay nanocomposites based on an oligomerically-modified clay, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 358-366

[3] P. F. Luckham, S. Rossi, The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Adv. Colloid and Surf. Sci., 82 (1999) 43-92

[4] E. Tombácz, M. Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes, Applied Clay Science, 27 (2004) 75-94

[5] J. Zhao, A. B. Morgan, J. D. Harris, Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion, Polymer 46 (2005), 8641–8660

[6] T. Wan, M. J. Clifford, F. Gao, A. S. Bailey, D. H. Gregory, R. Somsunan, Strain amplitude response and the microstructure of PA/clay nanocomposites, Polymer, 46 (2005) 6429–6436

[7] G. Schmidt, A.I. Nakatni, C.C. Han, Rheology and flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions, Rheologica Acta, 41 (2002) 45-54

[8] H. A. Baghdadi, J. Parrella, S. R. Bhatia, Long-term aging effects on the rheology of neat laponite and laponite-PEO dispersions, Rheol. Acta, 47 (2007) 349-357

[9] H. A. Baghdadi, H. Sardinha, S. R. Bhatia, Rheology and gelation kinetics in laponite dispersions containing poly(ethylene oxide), J. Polym. Sci. Part B, 43 (2005) 233-240

[10] A. Besq, C. Malfoy, A. Pantet, P. Monnet, D. Righi, Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds, Applied Clay Sci., 23 (2003) 275-286

[11] U. Cartalos, P. Baylocq J. Lecourtier, J.M. Piau, caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère application aux fluides de forage, Revue de l'institut français de pétrole, 52 (1997) , 285-297.

[12] A. Benchabane, K. Bekkour, Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions, Rheol Acta DOI 10.1007/s00397-005-0063-1

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

Rhéologie des milieux granulaires appliquée à l'étude de l'imprégnation de particules poreuses par un polymère

L. F. Madariaga [a], Ph. Marchal [a], C. Castel [a], E. Favre [b], L. Choplin [a]

[a] *Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), Nancy-Université, 1 rue Grandville B.P. 20451 F-54001 Nancy France*
[b] *Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), Nancy-Université, CNRS, 1 rue Grandville B.P. 20451 F-54001 Nancy France*

Résumé : La rhéologie des milieux granulaires a été appliquée à l'étude de la cinétique d'imprégnation de particules de silice poreuses par un polymère. Les résultats expérimentaux mettent clairement en évidence l'influence du taux d'imprégnation sur le comportement rhéologique des échantillons. Ce couplage entre transfert de matière et transport de quantité de mouvement a été analysé et interprété grâce a un modèle, de type "volume libre", qui en tient compte explicitement à travers les différentes variables qu'il intègre.

Mots-clé : Rhéologie, milieux granulaires, imprégnation.

1. Introduction

Les particules imprégnées, constituées de grains poreux au sein desquels un liquide absorbant est immobilisé, sont de plus en plus utilisées comme absorbants solides pour assurer la séparation des gaz dans les colonnes à lit fixe [1-9]. La capacité d'absorption d'une colonne augmente, en particulier, avec la quantité de liquide réactif emprisonné dans les particules, c'est pourquoi le taux d'imprégnation doit être le plus élevé possible. Cependant, il est nécessaire de minimiser simultanément l'accumulation de liquide à la surface des particules afin d'éviter la génération de ponts liquides et la formation d'agglomérats à l'origine de l'augmentation de perte de charge dans les colonnes. Pour atteindre un tel objectif, il est donc nécessaire de contrôler conjointement l'état de surface des particules et la fraction de volume imprégné.

Dans cette étude, le procédé d'imprégnation a été contrôlé et analysé via la caractérisation du comportement rhéologique des échantillons qui s'avère être particulièrement sensible à la masse volumique des grains et à leur état de surface [10].

2. Matériel et méthode

2.1 Echantillons

Le procédé d'imprégnation consiste en une mise en contact d'une masse donnée de particules de silice poreuse (Tixosil 38X, Rhodia) avec des solutions de polymère (JeffamineT-403, Mw=440g.mol^{-1}, Huntsmann) de concentrations croissantes, suivie d'une étape de séchage. Les particules ont un diamètre moyen de 175µm, une porosité de 82% et une masse volumique de 2200kg.m^{-3}. Le taux d'imprégnation est défini comme le rapport (volume de liquide)/(volume des pores).

2.1 Rhéologie des poudres

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un prototype de rhéomètre à poudre [11] composé d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000, TA Instruments) équipé d'une cellule de mesure constituée d'un outil de type scissomètre à quatre pales qui plonge dans une cuve cylindrique munie de chicanes visant à éviter le glissement des échantillons de poudres à la paroi. La cuve est fixée sur un excitateur de vibrations (mini-vibreur 4810, Brüel & Kjær), connecté à un générateur de signaux et un amplificateur qui permettent de soumettre les échantillons à des vibrations mécaniques sinusoïdales de fréquence f d'amplitude A et d'énergie :

$$E_v = \frac{1}{2} m (2\pi f)^2 A^2 \qquad (1)$$

où m est la masse de l'échantillon. Ces vibrations, dont l'intensité est contrôlée au moyen d'un accéléromètre fixé à la cuve, génèrent un mouvement brownien à l'échelle macroscopique au sein des échantillons [12-14]. Dans ces conditions, nous avons montré que les milieux granulaires denses, sous vibrations, se comportent comme des fluides condensés non-newtoniens viscoélastiques et présentent des analogies très étroites avec les milieux moléculaires proches de leur transition vitreuse. Sur la base de ces résultats, nous avons élaboré un modèle de type "volume libre" qui rend compte avec précision des comportements rhéologiques observés. Il permet de décrire l'évolution de

la viscosité η avec la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, la fréquence f et l'énergie de vibration E_V et la pression granulaire $P=\rho gz=mgz/V$, $\rho=m/V$ étant la masse volumique apparente de l'échantillon de masse m et de volume V [15-17] :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\eta_o}{1+\dfrac{\dot{\gamma}}{\gamma_c f_b}} = \frac{\sigma_f}{\gamma_c f_b + \dot{\gamma}} \qquad (2)$$

avec $\sigma_f = \eta_o \gamma_c f_b = \eta_o \dot{\gamma}_c = \mu_f P$ et $f_b = f \exp(-\xi\, v_f^* / \bar{v}_f)$

η_o est la viscosité de plateau newtonien, σ_f la contrainte frictionnelle, μ_f le coefficient de friction, γ_c la déformation critique et $\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ la vitesse de déformation critique correspondant à l'apparition du régime frictionnel, f_b la fréquence de réorganisation brownienne, ξ le facteur de recouvrement des volumes libres des grains, v_f^* le volume libre minimum permettant la réorganisation du réseau de contacts, $\bar{v}_f$ le volume libre moyen défini par :

$$V_f = N\bar{v}_f = V - V_p - V_i = V\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right) \qquad (3)$$

où V_f est le volume libre total, N le nombre de particules dans l'échantillon, V le volume total du système, V_p le volume total de particules de volume, V_i le volume interstitiel, ϕ la fraction volumique et ϕ_m la fraction volumique d'empilement maximum des particules.

Le volume libre moyen peut être exprimé en fonction de l'énergie potentielle gravitationnelle d'un échantillon de hauteur H confiné dans un cylindre de section S, égale à celle de la cellule de mesure, et de volume $V=SH$ par la relation suivante:

$$E_{pot} = \int_0^H gh\, \mathrm{d}m = \frac{1}{2} mgH = \frac{1}{2} mg \frac{N\bar{v}_f + V_p + V_i}{S} \qquad (4)$$

En posant $E_{pot} = \alpha E_V + E_{ac}$ où αE_V est la fraction d'énergie de vibration convertie en énergie potentielle gravitationnelle, on obtient :

$$\eta_o = \frac{\dfrac{g}{2S}\mu_f mg\, z}{f\, \gamma_c \left(\dfrac{\alpha E_v}{m} + \dfrac{E_{ac}}{m}\right)} \exp\left(\frac{\dfrac{g}{2S} N\, \xi\, v_f^*}{\left(\dfrac{\alpha E_v}{m} + \dfrac{E_{ac}}{m}\dfrac{(\phi_m - \phi_{ac})}{\phi_m}\right)}\right) \qquad (5)$$

g est l'accélération de la pesanteur, z la profondeur de pénétration dans l'échantillon, E_{ac} et ϕ_{ac} l'énergie potentielle gravitationnelle et la fraction volumique d'un empilement aléatoire compact.

3. Résultats et interprétation

3.1 Caractérisations rhéologiques

Les caractérisations rhéologiques visent, notamment, à quantifier le volume de polymère ayant pénétré dans les pores tout en détectant tout changement d'état de surface des particules pour éviter leur agglomération. Cependant, lorsque le taux d'imprégnation augmente la masse des particules augmente ce qui se traduit par une modification du comportement rhéologique des échantillons, comme le montre l'équation (5).

Par conséquent, afin de distinguer les effets massiques des effets surfaciques du processus d'imprégnation, les mesures ont été réalisées à énergie massique constante E_V/m=2.28 10^{-3} J.kg^{-1} pour une fréquence f = 50 Hz. Dans ces conditions, le volume libre des échantillons demeure constant quel que soit leur taux d'imprégnation et le seul effet massique résiduel provient du terme linéaire m au numérateur du facteur pré-exponentiel de l'équation (5).

Les résultats obtenus pour les différents taux d'imprégnation sont présentés à la figure 1. On y distingue clairement trois types de comportements rheolgiques selon l'état des particules : sèches (a), imprégnées (b) ou recouvertes (c) par le polymère. Ces différences peuvent être aisément quantifiée par ajustement du modèle (équation (2)) aux points expérimentaux.

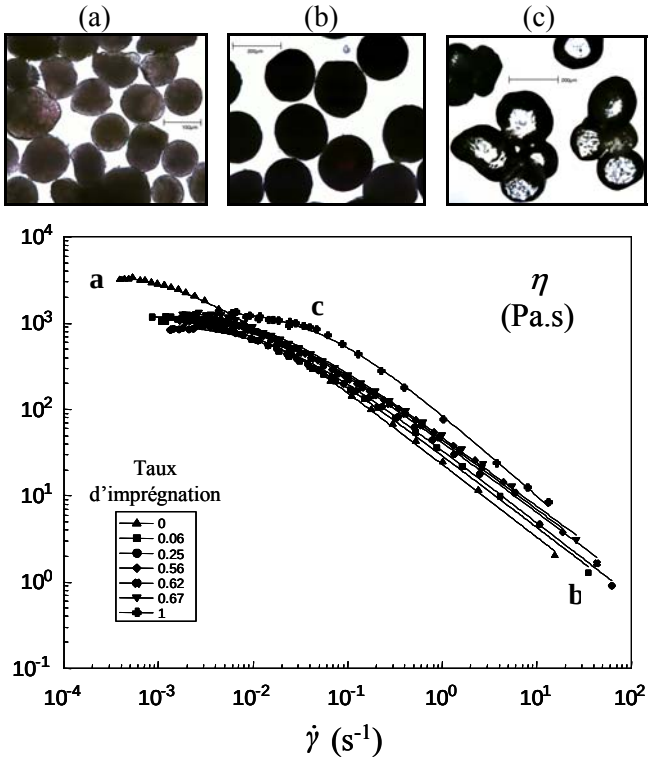


Figure 1: Evolution de la viscosité en régime permanent en fonction de la vitesse de cisaillement, pour différents taux d'impregnation (f=50 Hz, E_V/m=2.28 10^{-3} J.kg^{-1}). La ligne continue matérialise l'ajustement de l'équation (2) aux points expérimentaux.

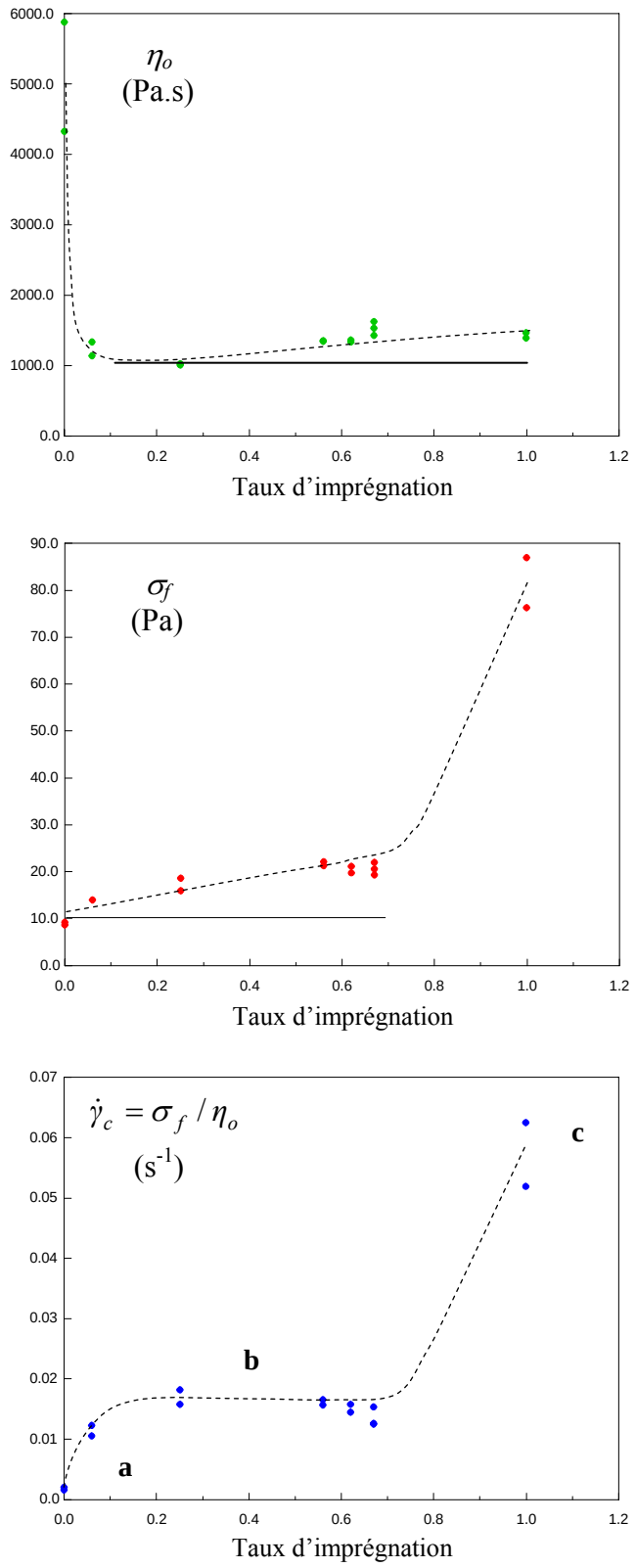


Figure 2 : Evolution des paramètres du modèle en fonction du taux d'imprégnation des particules.

La figure 2 montre l'évolution des paramètres du modèle η_o, σ_f et $\dot{\gamma}_c$ en fonction du taux d'imprégnation. La viscosité de plateau η_o est extrêmement sensible a la transition entre l'état sec (a) et l'état imprégné (b) des particules mais s'avère insensible a la transition entre l'état imprégné (b) et l'état couvert (c). En revanche, la contrainte frictionnelle σ_f est quasiment insensible à la transition (a)→(b) mais extrêmement sensible à la transition (b) →(c). La vitesse de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$, caractéristique de la transition entre les régimes newtonien et frictionnel intègre, compte tenu de sa définition, ces différents effets et montre clairement trois zones correspondant aux transitions (a)→(b)→(c).

Sur la base de ces résultats et d'expériences complémentaires de pycnométrie, porosimétrie et microscopie, il semble que la cinétique d'imprégnation se déroule en trois étapes, relativement distinctes, en fonction du taux d'imprégnation : en l'absence de polymère les particules sont sèches, puis pour des taux d'imprégnation compris entre 0.1 et 0.8 le polymère s'adsorbe en faible quantité à la surface des particules et remplis progressivement les pores et au-delà de 0.9 le polymère recouvre intégralement la surface des particules qui deviennent collantes.

Dans ce contexte, la différence de sensibilité de η_o et σ_f pourrait s'expliquer par la différence du mode de transmission des contraintes dans le régime newtonien et le régime frictionnel. Dans le régime newtonien les contraintes sont transmises via le réseau de contacts intergranulaire sans friction entre les grains, contrairement au régime frictionnel. Il est donc possible que le transfert de quantité de mouvement à travers le réseau de contact soit peu sensible à l'épaisseur de polymère adsorbé dans le régime newtonien, et très sensible a cette épaisseur et au caractère collant qui en résulte dans le régime frictionnelle, dans la limite des taux d'imprégnation considérés ici.

Par ailleurs, on peut noter que les évolutions linéaires de η_o et σ_f au cours du processus d'imprégnation sont en accord avec le terme *mgz* du facteur pré-exponentiel de l'équation (5). En effet, lorsque le taux de remplissage des pores augmente, sans modification de l'état de surface des particules, la masse de l'échantillon augmente à volume constant, c'est-à-dire pour un nombre *N* donné de particules. L'énergie massique étant maintenue constante, seule la masse *m* de l'échantillon augmente, ce qui se traduit par un accroissement linéaire de η_o et σ_f. De ce fait, dans la zone d'imprégnation comprise entre 0.1 et 0.8 correspondant à l'état (b), les variables réduites η_o/m et σ_f/m demeurent constantes et seuls subsistent les effets surfaciques caractéristiques des taux d'imprégnation extrêmes dans les états (a) et (c).

4. Conclusions

Les résultats des caractérisations rhéologiques ont mis clairement en évidence des effets massiques et surfaciques du taux d'imprégnation sur le comportement rhéologique de poudres de silice poreuse. Ces effets ont pu être découplés et analysés grâce a un modèle phénomenologique qui a permis, notamment, de mieux appréhender le processus et la cinétique d'imprégnation des particules en reliant le taux d'imprégnation des grains à la viscosité de la poudre résultante. Nous sommes donc en mesure de proposer un outil de caractérisation suffisamment sensible et sélectif pour établir des relations entre le comportement rhéologique global des matériaux granulaires considérés et certaines caractéristiques physico-chimiques des grains qui les composent. Ainsi, cette technique de caractérisation et le modèle associé devraient trouver de nombreuses autres applications en caractérisation et formulation des solides divisés.

5. Références

[1] Hogendoorn, J. A., Van Swaaij, W. P. M., Versteeg, G. F. Experimental study of the absorption of acid gases in porous particles impregnated with aqueous alkanolamide solutions. *Chemical Engineering Science*, 49, 20, 3421-3438 (1994).

[2] Birbara, P.J., Nalette, T.A. Regenerable supported amine-polyol sorbent. *US patent* 5, 492-683 (1996).

[3] Satyapal, S., Filburn, T., Trela, J., Strange, J. Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications. *Energy & Fuels*, 15, 250-255 (2001).

[4] Xu, X., Song, C., Andresen, J. M., Miller, B.G., Scaroni, A. W. Preparation and characterization of novel CO2 "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and mesoporous materials*, 62, 29-45 (2003).

[5] Filburn, T., Helble, J.J., Weiss, R.A. Development of supported ethanolamines and modified ethanolamines for CO2 capture. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1542-1546 (2005).

[6] Siriwardane, R. Solid sorbents for removal of carbon dioxide from gas streams at low temperatures. *US patent* 6, 908-497 (2005).

[7] Arenillas, A. , Smith, K.M., Drage T.C., Snape C.E. CO2 capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel*, 84 2204–2210 (2005).

[8] Maroto-Valer, M.M., Tang Z., Zhang, Y. CO2 capture by activated and impregnated anthracites. *Fuel Processing Technology*, 86, 1487-1502 (2005).

[9] Madariaga, L.F., Castel, C., Favre, E., Choplin, L. High Capacity impregnated particles for the post combustion recovery of CO2. *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8)*, Trondheim, Norway (2006).

[10] Marchal, Ph., Smirani, N., Choplin, L. Influence de la nature et de l'état de surface des grains sur le comportement rhéologique de matériaux granulaires vibrés, *39ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie*, Mulhouse, France, (2004).

[11] Marchal, Ph., Choplin, L., Smirani, N. System and method for rheological characterization of granular materials, *United States Patent* 6 971 262, December 6 (2005).

[12] Marchal, Ph., Baroi-Cazenave A., Choplin, L. Modélisation structurale du comportement rhéologique de poudres modèles non cohésives. Les Cahiers de Rhéologie XVI, 2, 143-150 (1999).

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

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

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

[16] Marchal, Ph., Smirani, N., Choplin, L. Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés. *Cahiers de Formulation : Formulation des solides divisés*, EDP Sciences (2008).

[17] Marchal, Ph., Smirani, N., Choplin, L. Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies. *Submitted to Journal of Rheology* (2008)

DETERMINATION DES PARAMETRES NON LINEAIRES CONSTITUTIFS DE LOIS DE COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE PAR MESURES DE CHAMP DANS DES ECOULEMENTS COMPLEXES.

GHALIA OUKACI -BOUKELLAL, AUDREY DURIN, JEAN FRANÇOIS AGASSANT, RUDY VALETTE
Centre de Mise en Forme des Matériaux
MINES Paris Tech
Sophia Antipolis
ghalia.boukellal@ensmp.fr

Résumé : Les modèles de comportement issus des théories « moléculaires » permettent aujourd'hui de faire le lien entre structure moléculaire et comportement dans des écoulements rhéometriques [1, 2]. Cependant, ces modèles ne donnent plus les mêmes prédictions dès que l'écoulement est complexe ou fortement non-linéaire. Nous montrons à l'aide de mesures de champ de contraintes par biréfringence induite par écoulement et des mesures de champ de vitesses en utilisant la Vélocimétrie Laser Doppler, une méthode d'évaluation et d'identification de différentes lois de comportement viscoélastiques [2-4] en déterminant leurs paramètres constitutifs à partir de ces dernières. Dans ce travail nous confrontons ces modèles viscoélastiques aux résultats expérimentaux obtenus avec un polystyrène industriel.

Mots-clé : Polystyrène, viscoélasticité, lois de comportement, rhéologie, biréfringence, vélocimétrie laser Doppler.

1. Introduction

Dans le cadre de la mise en forme de matériaux polymères, on est amené à imposer des écoulements complexes et de grands taux de déformation à des fluides viscoélastiques. Or la prédiction de leurs comportements dans le domaine non linéaire est un problème difficile.

En effet, il existe de nombreux modèles, et tous ne sont pas prédictifs pour toutes les formes d'écoulements, en particulier ceux comportant une forte composante elongationnelle. En cherchant l'origine des phénomènes physiques régissant la dynamique des chaînes à l'échelle moléculaire, on devrait pouvoir prévoir le comportement macroscopique des polymères dans le domaine non linéaire. Nous nous sommes donc intéressés aux modèles existants dont les éléments et les paramètres cherchent à traduire de manière statistique à l'échelle macroscopique une réalité physique microscopique. A partir de mesures dans le domaine linéaire, on peut ajuster une partie des paramètres de ces modèles, mais certains nécessitent également des mesures dans le domaine non-lineaire. On cherche des modèles qui nécessitent l'ajustement d'un minimum de ces paramètres (gage de la pertinence du modèle) et donnant un maximum de prédiction, en particulier en élongation.

En prend en compte les phénomènes microscopiques pour appréhender le comportement des polymères à l'échelle moléculaire pour pouvoir comparer les prédictions du modèle à différents résultats de mesures rhéologiques pour un polymère réel (polystyrène) et proposons une première méthode d'ajustement de paramètres non-lineaire.

2. Modèles et prédictions théoriques

On cherche à construire une forme macroscopique des processus de relaxation en se basant sur l'expression du tenseur des conformations C. On exprime l'évolution de C en prenant en compte d'une part la déformation des chaînes due à l'écoulement et d'autre part la relaxation des chaînes par différents processus. Ces phénomènes qui rentrent en jeu pour la construction de ces modèles sont donc:

- La déformation affine du tube.
- La reptation de la chaîne.
- Le convective constrain release *(CCR)* [3].
- La rétraction partielle du tube à temps de Rouse de la chaîne.

A partir des prédictions sur la conformation, on peut accéder a des quantités mesurables expérimentalement (contraintes, viscosité), et étudier les différences entre les modèles ainsi que l'action des paramètres sur la prédiction de ces grandeurs.

Nous allons ici prendre le cas simplifié d'un polymère n'ayant qu'un seul mode de relaxation θ; G et voir quelles sont les prédictions des différents modèles en cisaillement et en élongation uniaxiale transitoire.

2.1 Modèle de Maxwell surconvecté

On peut généraliser au cas tensoriel l'écriture d'une loi de comportement viscoélastique. L'évolution du tenseur de conformation C fait intervenir le tenseur gradient F. On cherche à déterminer l'évolution de F (ou de C) avec l'écoulement. Si on se place dans le cas viscoélastique et en considérant que les chaînes se relaxent << en moyenne>>, on peut exprimer l'évolution de C par (1):

$$\dot{C} = \nabla\vec{V}C + C\nabla^T\vec{V} - \frac{1}{\theta}\left(C - \frac{1}{3}I\right) \cdot \qquad (1)$$

Dans le domaine des petites déformations, à partir du modèle surconvecté (1), on obtient le modèle linéaire :

$$\dot{C} = \frac{1}{3}\left(\nabla\vec{V} + \nabla^T\vec{V}\right) - \frac{1}{\theta}\left(C - \frac{1}{3}I\right) \qquad (2)$$

Où le premier terme exprime la déformation des chaînes dû à l'écoulement et le second terme exprime la relaxation avec un temps de caractéristique θ, qui dépend du modèle microscopique choisit (Rouse, reptation, CR, …).

La contribution viscoélastique du tenseur des contraintes est alors donnée par :

$$\tau = 3G\left(C - \frac{1}{3}I\right). \tag{3}$$

2.2 Modèle de Larson,

Au delà d'une certaine déformation, les phénomènes de relaxations sont activés, dont la rétraction, qui est supposée infiniment rapide. Larson considère que la longueur quadratique moyenne des chaînes reste égale au cours de l'écoulement, afin de rendre compte de la rétraction. En retranchant le terme dynamique dû à l'élongation $\frac{d}{dt}trace(C) = 2\left(\nabla\vec{V} : C\right)$ de (1) on obtient le modèle de Larson (4) :

$$\dot{C} = \left(\nabla\vec{V}C + C\nabla^T\vec{V}\right) - 2\left(\nabla\vec{V} : C\right)C - \frac{1}{\theta}\left(C - \frac{1}{3}I\right) \tag{4}$$

Avec θ le temps de relaxation par reptation.

2.3 Modèle de Marrucci et Ianniruberto [2001]

Ce modèle explique l'effet de la théorie de *CCR* sur les polymères enchevêtrés, leur idée est de concentrer tous les phénomènes suivant dans une expression complexe d'un temps caractéristique de relaxation : la reptation, *CCR* (thermique et convectif) et la relaxation de type Rouse. Ce modèle, dit *DCR,* (double-convection-reptation) prend en considération les phénomènes de *CCR* et de l'étirement de chaîne (notons qu'il existe dans leur article un raffinement du *CCR* par une extension dans le cas des polymères polydisperses en incluant la double reptation dans la limite des écoulement lents, ainsi on voit l'apparition d'un nouveau phénomène dit *CCR 2).*

Dans ce modèle, le tenseur des conformations est décomposé en une partie orientation (un tenseur *C* de trace unitaire) et une variable d'étirement λ (dont le carré représente le carré du vecteur bout-à-bout) qui ont leur dynamique propre.

Les paramètres constitutifs de ce modèle sont : le module de cisaillement *G*, le temps de reptation θ_d, le temps de Rouse θ_R et une valeur d'extensibilité finie $\lambda_{\max}$. Les mécanismes sont modélisés de la manière suivante. Le tenseur des contraintes s'exprime par :

$$\tau = G\frac{\lambda_{\max} - 1}{\lambda_{\max} - \lambda}(\lambda^2 C - \frac{1}{3}I) \tag{5}$$

Le module plateau est alors conservé mais contient une partie non linéaire exprimée par la variable d'extension finie. On retrouve le tenseur des conformation dans le produit $\lambda^2 C$. La dynamique de *C* est de type « reptation », modélisée par :

$$\overset{\nabla 2}{C} + 2C^2\left(\nabla\vec{V} : C\right) + \frac{2}{\phi}C.\left(C - \frac{1}{3}I\right) = 0 \tag{6}$$

tel que le premier terme décrit l'évolution temporelle de l'orientation de tube, le second la rétraction et la reptation.

Ici une équation d'évolution de C^2 (au lieu de *C*) est utilisée, cette équation est justifiée par le fait qu'elle rend aussi bien, voire mieux compte du modèle original intégral de Doi et Edwards. ϕ est ici un temps de reptation équivalent, défini par :

$$\phi = \frac{1}{2\left(\frac{1}{\theta_d} + \left|\nabla\vec{V} : C\right|\right)} + \theta_R \tag{7}$$

qui contient ainsi la dynamique de reptation, puis le CCR, puis tend vers la dynamique de Rouse. Il reste donc à activer la dynamique de l'étirement/rétraction, qui est un phénomène de type Rouse :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \lambda\nabla\vec{V} : C - \frac{\lambda_{\max}}{\theta_R}\frac{\lambda - 1}{\lambda_{\max} - \lambda}. \tag{8}$$

2.4 **Modèle de Marrucci avec élongation couplée**

Maruuci [4] a cherché à réunir les expressions de l'évolution du tenseur des conformations et de sa trace en une seule équation :

$$\dot{C} = \nabla\vec{V}\cdot C + C\cdot\nabla V^T - \frac{1}{\Theta}\left(C - \frac{1}{3}ItrC\right) - \frac{1}{3\theta_R}(trC - 1)I \tag{9}$$

Avec **:**

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta} + \left(\frac{1}{\theta_R} - \frac{1}{\theta}\right)\frac{\beta(tr(c) - 1)}{1 + \beta(tr(c) - 1)} \tag{10}$$

$$\theta_R = \frac{\theta}{k}$$

Le premier terme de l'équation donne le taux de déformation affine de *C*, les deux termes suivant expriment la relaxation par reptation et par rétraction. On peut vérifier en posant $tr(C) = 1$, on obtient l'expression de l'évolution de la trace du tenseur de conformation :

$$tr(C) = 2\left(\nabla\vec{V} : C\right) - \frac{1}{3\theta_R}(trC - 1) \tag{11}$$

Pour prendre en compte du caractère non gaussien des chaînes, responsable d'une non linéarité dans leurs réponses élastiques, il propose d'ajouter un terme laissant diverger leur raideur aux fortes élongations. Il ajoute alors à ce modèle un facteur $f = \frac{b - 1}{b - tr(C)}$ où b est un nouveau paramètres traduisant l'extensibilité finie des chaînes. On obtient

$$\dot{C} = \nabla\vec{V}\cdot C + C\cdot\nabla V^T - \frac{f}{\Theta}\left(C - \frac{1}{3}ItrC\right) - \frac{1}{3\theta_R}(ftrC - 1)I \tag{12}$$

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{\theta} + \left(\frac{1}{\theta_R} - \frac{1}{\theta}\right)\frac{\beta(ftr(c) - 1)}{1 + \beta(ftr(c) - 1)}$$

Ce modèle permet d'allonger les chaînes en élongation uniaxiale transitoire sans pour autant diverger la viscosité.

3 Matériaux et techniques expérimentales et résultats préliminaires

Le polystyrène est un polymère linéaire, qui est composé d'une succession de monomères de masse 104,2g/mol. C'est un polymère amorphe, dont les groupes phényles sont disposés de la part est d'autre d'une manière aléatoire de principale. La masse moléculaire et la densité de ce polymère figurent dans le tableau suivant :

Polymère	Densité à 23°C	Densité à 200°C	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	Masse volumique à 25°C (ρ) (g/cm^3)	T_g (°C)
PS	1.047	0.973	136100	295600	461500	2.17	1.05	100

3.1 Rhéometrie dynamique et continue :

Nous avons utilisé un rhéomètre ARES dans la géométrie cône plan pour effectuer les mesures de spectroscopie mécanique.

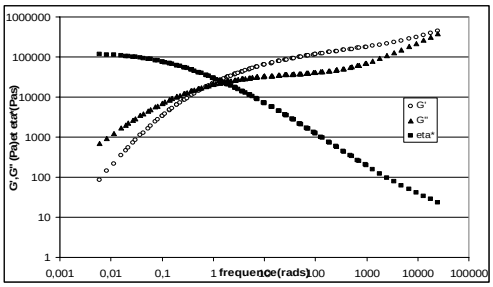


Fig.1 : Résultat de mesures de spectroscopie mécanique pour le PS 648 à Tref =180°C avec 10% de déformation

Nous avons vérifié la loi empirique de Cox Merz à l'aide de mesures de viscosité en continu. Pour cet effet, nous avons utilisé un rhéomètre capillaire Gottfert à différentes vitesses imposées. Les résultats sont donnés Fig. 1 dans laquelle on observe que les zones terminales sont bien acquises et que le principe empirique de Cox-Merz est vérifié.

3.2 Rhéometrie élongationnelle

Cette expérience est faite sur le RME, développé par Meissner. Nous considérons les déformations dites HENCKY notées ε_0 . En traçant la viscosité élongationnelle en fonction du temps en suite, nous avons tracé sur le même graphique la viscosité élongationnelle et la prédiction linéaire. Ce qui présenté sur la *(Fig.2).*
On remarque un effet rhédurcissant dans la gamme de taux d'élongation étudiée.

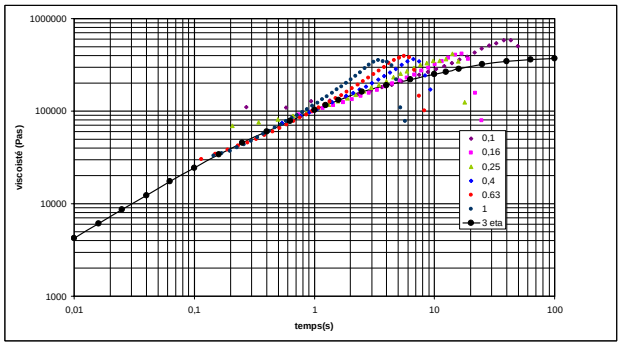


Fig.2 : Evolution de la viscosité élongationnelle uniaxiale en fonction du temps pour le PS 648 à T=180°C.

La Rhéometrie classique (en dynamique plan-plan, cône plan, capillaire et élongation uniaxiale « RME ») n'est pas suffisante pour déterminer tous les paramètres constitutifs non linéaires de lois de comportements viscoélastiques existants. Nous avons recours à des mesures de champs de contraintes en utilisant la biréfringence induite par écoulement et de champ de vitesses en utilisant la Vélocimétrie Laser Doppler pour valider les prédictions du modèle et éventuellement en ajuster ses paramètres.

3.3 Biréfringence induite par écoulement (FIB)

Le champ de contrainte est déterminé à partir des bandes d'isochromes déduites par la FIB (les isochromes ne dépendent que de la différence de contraintes principales). Dans notre cas le polymère fondu devient anisotrope sous l'effet de l'orientation moléculaire dans le champ d'écoulement. λ est la longueur d'onde de la lumière monochromatique et W est la largeur de la filière . La *Fig.3* présente un exemple d'un cliché de biréfringence obtenue pour le PS 648 utilisé.

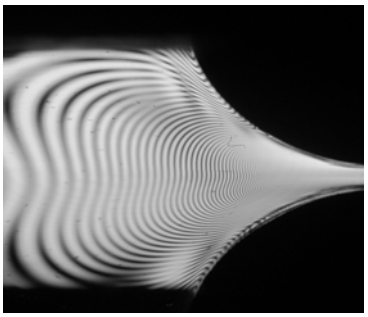


Fig.3: Clichés de biréfringence d'écoulement pour le Ps 648 dans la géométrie CD à 180°C pour Q=0.25g/s

Dans un écoulement plan, en négligeant les effets de bords, le niveau de l'anisotropie peut être mesuré selon les règles optiques en utilisant la loi tensio-optique (13):

$$\Delta\sigma = \sigma_I - \sigma_{II} = \frac{k\lambda}{CW} \qquad (13)$$

Cette dernière relie la différence de contraintes principales au retardement relatif (ou ce que nous appelons l'ordre de la frange *k*) et au coefficient rhéo-optique de Brewster ***C*** qui est constant pour le même matériau à une température donnée.

3.4 Vélocimétrie Laser doppler

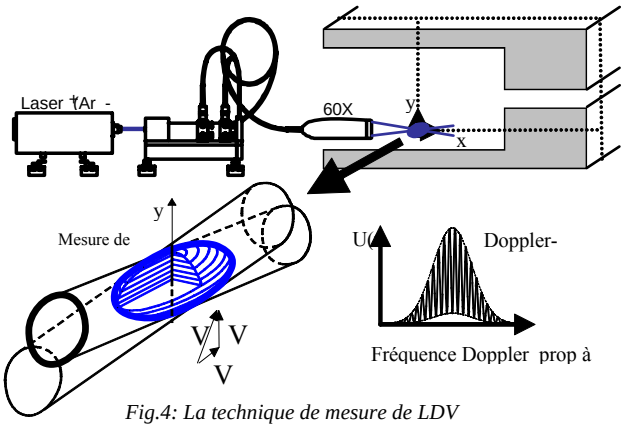


Fig.4: La technique de mesure de LDV

Le principe de mesure est basé sur l'effet Doppler. Deux faisceaux laser se focalisent dans le canal (*Fig.4*). Le point d'intersection de ces derniers est matérialisé par une tache dans l'écoulement. Le résultat est un modèle d'interférence spatiale. L'intensité mesurée correspond à la composante

normale de la vitesse dans le modèle des franges. Ces mesures de vitesses nous permettent aussi de déterminer le taux de déformation élongationnelle et la déformation par la relation :

$$\dot{\varepsilon}_{xx} = \frac{dV_x(X)}{dX} \qquad (14)$$

$$\varepsilon_{xx} = \int_{x_1}^{x_2} \dot{\varepsilon}_{xx}(X)\frac{dt(x)}{dX}dX$$

4 Ajustement des résultats théoriques aux courbes expérimentales

Nous disposons de mesures de viscosité en cisaillement η en fonction de taux de cisaillement en rhéologie capillaire, et en fonction du temps pour plusieurs taux de déformations en élongation uniaxiale transitoire.

Pour chaque modèle, on calcule une viscosité théorique en cisaillement et en élongation uniaxiale transitoire, en faisant varier le paramètre non linéaires β (et θ_R si il y a lieu), afin de chercher quel modèle et quels paramètres prédisent le mieux les mesures expérimentales.

En cisaillement simple, le modèle de Maxwell linéaire ne prévoit pas de variation de la viscosité en fonction du taux de déformation, Les modèles de Larson et de Marrucci prédisent bien une rhéofuidication pour les taux de cisaillement élevé. Cependant, en élongation uniaxiale transitoire, ces modèles saturent la viscosité trop rapidement et une augmentation du paramètre conduit à une saturation encore plus rapide.

Pour le modèle couplé de Marrucci, une approche manuelle des paramètres du modèle montre qu'un ajustement grossier est possible sans apparition du plateau (figure 6). En calculant ensuite une variance statistique définie à partir des courbes expérimentales en cisaillement, on parvient à approcher les paramètres β et θ_R, puis on cherche b en ajustant la courbe de viscosité théorique à la courbe de viscosité en élongation uniaxiale transitoire. On obtient au final un jeu de paramètres $b = 100, \theta_R / \theta = 0.06, \beta = 0.975)$ coïncidant fortement avec l'expérience.

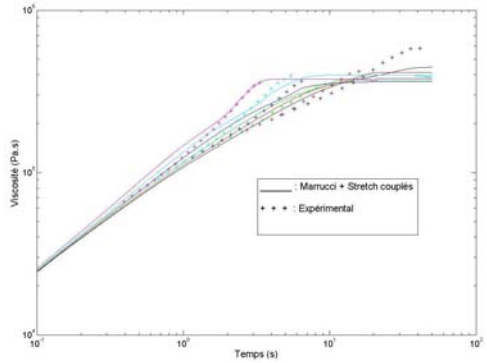


Fig.6 : prédiction et mesures expérimentales par modèle de Marrucci avec élongation couplée.

5. Conclusion et discussion

Nous avons vu qu'il n'est pas toujours possible d'ajuster un modèle à des valeurs expérimentales, et que le bon comportement d'un modèle pour un écoulement donné ne garantit pas sa validité pour un autre écoulement. Dans le cas du modèle de Marrucci avec élongation des chaînes couplée, on parvient à un jeu de paramètres non linéaires qui permet d'approcher à la fois les courbes expérimentales en élongation uniaxiale transitoire et en cisaillement. Ce jeu de paramètres, appliqué à la mesure d'un champ de première différence de contraintes principales en élongation plane, donne aussi de bons résultats en comparaison des autres modèles (figure 7).

L'extension de la méthode à une optimisation multi-écoulements est donc une piste pour améliorer l'identification des paramètres. En outre, afin de rendre plus rapide cette détermination et d'éventuellement faire varier les paramètres linéaires (dans le but de varier si un changement dans le spectre de relaxation peut aider à ajuster les courbes dans le domaine non linéaire), il serait utile d'automatiser le procédé d'identification en utilisant une méthode de régression généralisée à toutes les mesures disponibles. Une fois les paramètres déterminés, on pourra tenter de faire le lien entre ceux-ci et la structure du polymère, en cherchant par exemple à retrouver la distribution de masses moléculaires. Il reste possible d'envisager la construction de nouveaux modèles, on pourra par exemple généraliser au cas non-lineaire les processus de double reptation en couplant deux à deux les relaxations de modes par l'intermédiaire du terme de *CCR*.

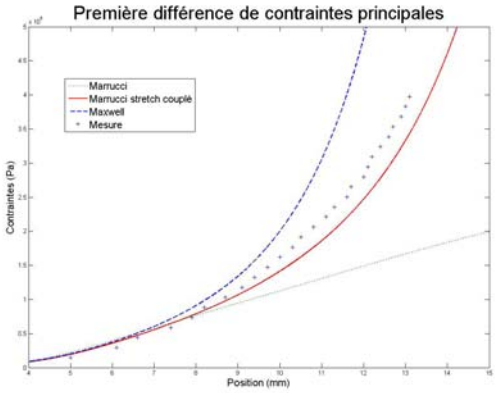


Fig.7 : Comparaison des prédictions de différents modèles en élongation plane pour les paramètres identifié via les expériences en cisaillement et élongation

Références :

[1] J. M. Dealy and R. G. Larson. Structure and rheology of molten polymers. *Hanser,* 2006.

[2] R. Valette, M. R. Mackley, Gabriela Hernandez Fernandez del Castillo. Matching time dependent pressure driven flows with a Rolie Poly numerical simulation complexes. *J .of Non-New Fluid Mechanics*, Volume 136, Issues 2-3, 15 July 2006, Pages 118-125

[3] G. Ianniruberto and G. Marrucci. A multi-mode CCR model for entangled polymers with chain stretch. *J. Non-Newt.* Fl. Mech., 102 (2002):383-395.

[4] G. Ianniruberto and G. Marrucci. Flow-induced orientation and stretching of entangled polymers. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A, 361(2003):677-688.

Modélisation du vieillissement physique dans le bois vert

J. Dlouha[1, 2], B. Clair[1] et J. Gril[1]

[1] *Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, Montpellier, France ;* [2] *MZLU à Brno, Département des Sciences du Bois, République Tchèque*

Résumé : Le phénomène du vieillissement physique caractéristique des polymères semi-cristallins a été décrit dans le bois vert (jamais séché) de trois feuillus tropicaux. L'hypothèse du taux de vieillissement uniforme proposé par Struik pour les polymères synthétiques a été vérifiée. Grâce à la représentation des résultats expérimentaux dans le plan complexe approché le modèle de Maxwell parabolique a été proposé pour décrire le phénomène et utilisé avec succès sur l'ensemble des éprouvettes.

Mots-clé : vieillissement physique – bois vert – modèle parabolique

1. Introduction

Le bois est un polymère complexe dont la partie cellulosique est organisée sous forme cristalline enveloppée d'une matrice amorphe composée d'hémicelluloses et de lignine. De nature hygroscopique, ses propriétés sont fonction à la fois de la température et de la teneur en eau. Dans les tissus vivants, cependant, les parois cellulaires sont à l'état saturé et la variation de la teneur en eau due au changement de la température reste négligeable devant l'effet de la température elle-même.

Pour prédire le comportement à long-terme à partir des essais de fluage, on a en général recours à une procédure accélérée basée sur le principe d'équivalence temps-température. Pour des matériaux précontraints tels que le bois [1], la déformation mesurée à des températures plus élevées est néanmoins une superposition de la libération des déformations bloquées et la déformation due au chargement lui-même ce qui complique l'interprétation de ces données.

Un traitement thermique au dessus de la température de la transition vitreuse T_g permettrait de libérer les déformations bloquées. Cependant, le refroidissement à une température en dessous de T_g peut déclencher le phénomène du vieillissement physique qui a déjà été observé dans le bois. Nakano [2] a décrit une perturbation transitoire des propriétés viscoélastique due au trempage (refroidissement rapide). Ishimaru [3] a étudié l'influence de la vitesse de refroidissement mais n'a pas décrit en détail le processus de vieillissement.

Dans cette étude, on propose d'étudier l'effet du temps de vieillissement (temps écoulé depuis le trempage après avoir chauffé au dessus de T_g) sur les propriétés viscoélastiques du bois vert dans la direction longitudinale en adoptant la procédure proposée par Struik.

2. Matériel et méthode

2.1 Matériel

Le matériel végétal de trois essences tropicales a été utilisé pour l'étude (*Oxandra asbeckii* (Pulle) R.E. Fries, *Licania alba* (Bernoulli) Cuatrec. et *Virola michelii* Heckel). L'échantillon présentait des densités et structures anatomiques contrastées, comprenant également le « bois de tension » caractérisé par un niveau de précontraintes particulièrement élevé. L'axe longitudinal des éprouvettes de fluage a été orienté suivant les fibres (L=150 x T=15 x R=2 mm^3). Le nom des éprouvettes comprend les initiales de l'essence et le numéro de l'éprouvette.

Les tests de fluage ont été menés dans un bain thermo régulé, imposant une déformation initiale de 0.5%. L'évolution de la déformation a été mesurée par les jauges de déformation 3 fils protégées par de la silicone. L'utilisation de deux jauges collées de chaque côté de l'éprouvette s'est avérée nécessaire pour prendre en compte une légère déflexion de la courbure initiale de l'éprouvette due vraisemblablement à une libération hétérogène des précontraintes.

2.2 Procédure expérimentale

Suite à une période de chauffage à 80°C durant 30 minutes, l'échantillon a été déplacé dans le bain thermo régulé de la machine de fluage contrôlé à 30°C et soumis

à une série de tests de fluage à différent temps écoulés après la trempe suivant la procédure utilisé préalablement par Struik sur le polymères synthétiques [4]. Cette procédure impose des durées de test de fluage t_c petites devant le temps de vieillissement t_a ($t_c < 0.3 \times t_a$) ce qui permet de négliger le vieillissement physique du matériau au cours de l'essai (voir Fig. 1).

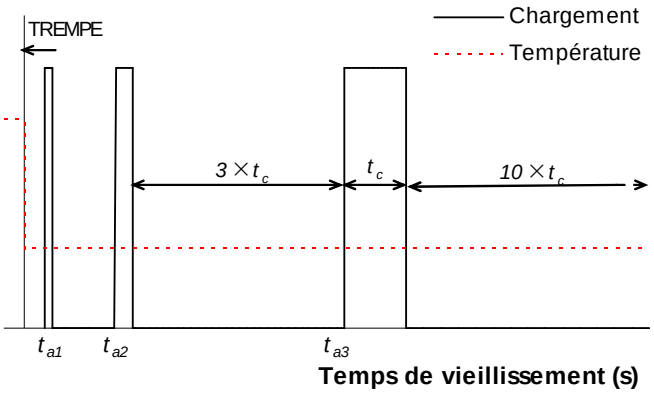


Figure 1: Procédure expérimentale permettant étudier l'effet du temps de vieillissement sur les propriétés de fluage.

Pour éliminer l'effet des chargements antérieurs, le signal de déformation a été enregistré aussi pendant les périodes de recouvrance. La période de recouvrance devait alors être suffisamment longue ($10 \times t_c$) pour permettre une extrapolation fiable du signal à la durée du test de fluage suivant (en échelle log).

2.3 Identification du modèle rhéologique

Pour identifier le modèle rhéologique correspondant, nous avons utilisé la représentation des données expérimentales dans un plan complexe. Pour un élément de Zener, la trajectoire décrite dans le plan complexe correspond à un demi-cercle. Si toutefois la réponse en fluage de l'amortisseur est proportionnelle à t^k avec $k<1$, on parle de modèles paraboliques, représentés dans le plan complexe sous forme d'arcs de cercle (Figure 2). Ces modèles sont caractérisés par des spectres viscoélastiques d'autant plus larges que k est petit.

Pour représenter les résultats des essais quasistatiques dans le plan complexe approché (PCA), on a utilisé l'approximation d'Alfrey [5]:

$$J' \approx J(t_c) \qquad (1)$$

$$J'' \approx \frac{\pi}{2} \cdot \frac{dJ(t_c)}{d \ln t_c} \qquad (2)$$

où J' est la partie réelle et J'' la partie imaginaire de la complaisance complexe. Cette approximation est valable pour des spectres viscoélastiques étendus, soit ici pour des valeurs de k suffisamment petites devant 1 ce qui est en général le cas du bois (k = 0.1 ~ 0.5) [6, 7].

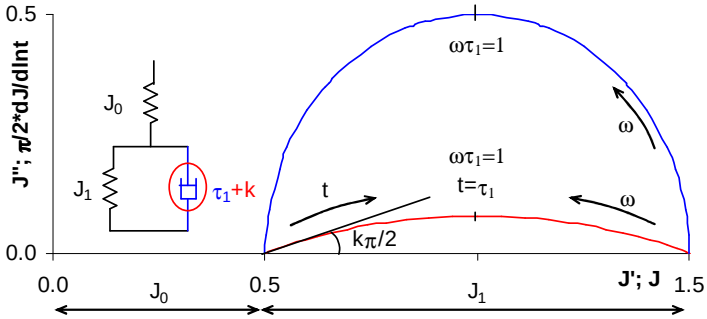


Figure 2 : Plan de la complaisance complexe pour le modèle de Zener (k=1 ; en bleu) et son analogie comprenant l'élément parabolique pour k=0.2 (en rouge). J' et J'' représentent la partie réelle et imaginaire de la complaisance complexe ou leurs approximations ; J_0 : complaisance instantanée ; J_1 : complaisance différée ; ω: vitesse angulaire ; τ: temps caractéristique du mécanisme.

La représentation dans le plan complexe permet aussi de vérifier l'hypothèse d'équivalence temps-température (continuité entre les courbes correspondantes aux tests de fluage effectués à des temps de vieillissement différents).

3. Résultats

La Fig. 3 représente une série de courbes correspondant aux essais de fluage menés à des temps de vieillissement différents (temps écoulé depuis la trempe de 80 à 30°C). Le décalage vertical entre les courbes correspondantes aux chargements successifs reste quasiment constant ce qui supporte l'hypothèse d'un taux de vieillissement uniforme et indique que la perturbation de la structure moléculaire due au trempage persiste au bout de 3 jours. Une première tentative de construction d'une courbe maîtresse par décalage suivant l'axe temporel a donné un résultat satisfaisant mais pour une analyse approfondie et l'identification de la forme mathématique du modèle, on a utilisé la représentation des résultats expérimentaux dans le PCA.

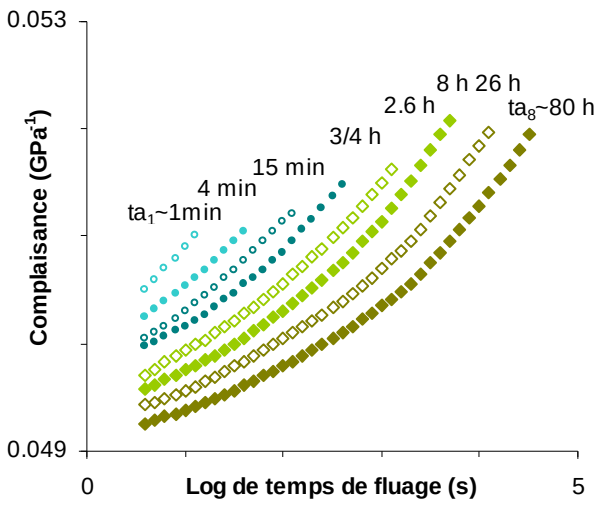


Figure 3: Série de courbes de fluage correspondant aux tests effectués à des temps de vieillissement t_a différents (éprouvette Oa_1).

3.1 Identification du modèle rhéologique

Comme on peut observer sur la figure 4, dans le PCA les courbes de fluage mesurées à des temps de vieillissement différents se superposent. Ceci indique qu'une simple correspondance temps-temps de vieillissement peut être suffisante pour décrire le phénomène.

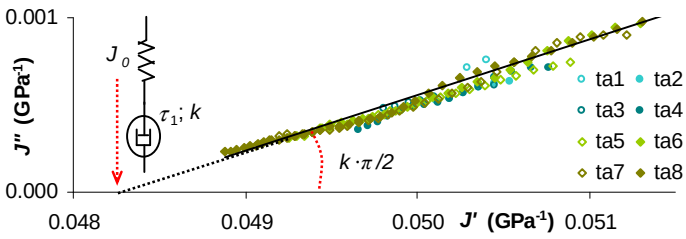


Figure 4: PCA des courbes de fluage pour l'éprouvette Oa_1.

Les courbes apparaissent sous forme des segments de droite, aucune phase de stabilisation n'est visible. D'après Huet [8], un tel comportement peut être modélisé comme un assemblage en série d'un ressort et d'un élément parabolique ; une analogie du modèle de Maxwell. Le comportement de ce modèle peut être décrit par une loi puissance :

$$J(t_c) = J_0\left[1 + (t_c / \tau)^k\right] \qquad (3)$$

où $J(t_c)$ est la complaisance de fluage, J_0 la complaisance initiale, τ le temps de doublement (il n'existe pas de temps caractéristique pour ce type de modèle) et k le paramètre puissance. Les valeurs de J_0 et k peuvent être directement déduites du graphique.

Supposons que le temps de vieillissement affecte seulement le temps de doublement. On peut alors écrire :

$$J(t_c;t_a) = J_0\left[1 + (t_c / \tau(t_a))^k\right] \qquad (4)$$

Dans cette équation la relation $\tau(t_a)$ n'est pas imposée. Sous l'hypothèse d'un taux de vieillissement uniforme, on peut écrire :

$$\log \tau(t_a) = \log \tau_0 - \mu\left[\log(t_a) - \log(t_{a0})\right] \qquad (5)$$

où t_{a0} est le temps de vieillissement de référence et τ_0 le temps de dédoublement à t_{a0}. La combinaison des équations 4 et 5 nous permet de prédire les données expérimentales à l'aide de 4 paramètres : J_0, k, μ, τ_0.

3.2 Vérification de l'hypothèse du taux de vieillissement uniforme

Dans un premier temps, une optimisation des τ_i a été effectuée prenant en compte l'équation 4. Ainsi, on a pu étudier la relation $\tau(t_a)$. Les résultats de cette optimisation pour l'ensemble des éprouvettes sont montrés sur la figure 5. On peut constater qu'une approximation linéaire est acceptable.

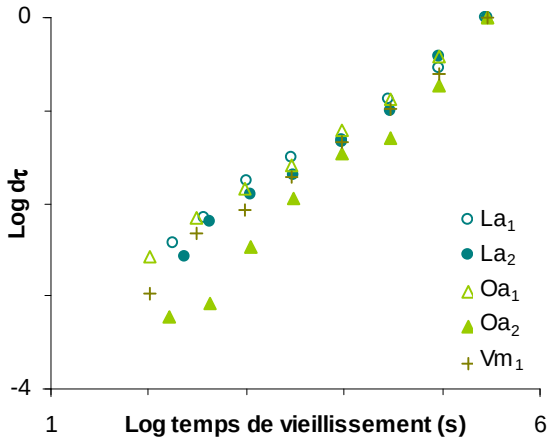


Figure 5: Variation des temps de doublement τ en fonction du temps de vieillissement en double échelle logarithmique.

Sous l'hypothèse d'un taux de vieillissement uniforme, on procède à une optimisation des paramètres du modèle J_0, k, μ, τ_0 résumés dans le tableau 1. Cette modélisation repose sur les équations 4 et 5 et donne une correspondance très satisfaisante entre les valeurs de complaisance mesurées et modélisées comme on peut voir sur la figure 6.

	μ	k	J_0	$\log \tau_0$
La_1	0.72	0.18	0.041	11.4
La_2	0.80	0.14	0.033	12.4
Oa_1	0.75	0.19	0.048	10.7
Oa_2	0.97	0.13	0.033	13.8
Vm_1	0.80	0.14	0.086	9.3

Tableau 1: Tableau récapitulatif des paramètres du modèle parabolique pour l'ensemble des éprouvettes.

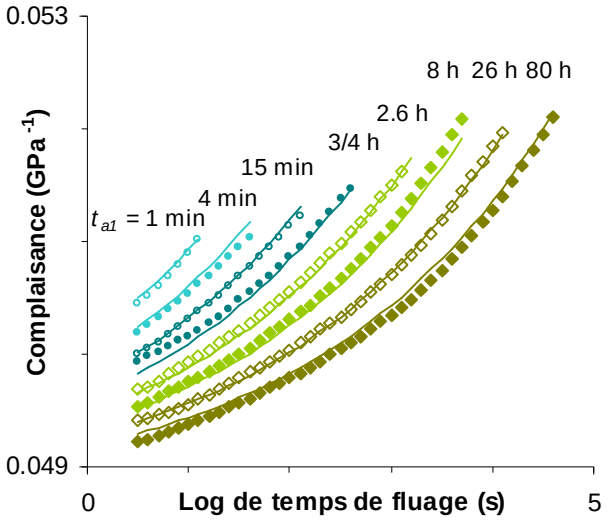


Figure 6: Correspondance obtenue entre les valeurs de complaisance mesurées et modélisées (éprouvette Oa_1).

4. Conclusion

L'application de la procédure de Struik qui permet d'étudier le phénomène du vieillissement physique a permis de confirmer sa présence dans le bois vert. Deux hypothèses fortes ont pu être vérifiées : l'équivalence temps-temps de vieillissement et l'uniformité du taux de vieillissement. Se basant sur la représentation des résultats expérimentaux dans le PCA, une loi puissance a été proposée pour modéliser le comportement viscoélastique et s'est révélé très satisfaisante pour l'ensemble des éprouvettes. Compte tenu de l'aptitude de la procédure proposée par Struik à décrire le phénomène, on peut supposer que le niveau pertinent pour chercher ses sources se situe au niveau moléculaire.

1. Archer, R.R., *Growth stresses and strains in trees*. 1986, Berlin/Heidelberg/New York: Springer Verlag. 240 p.
2. Nakano, T., *Effects of quenching on relaxation properties of wet wood*. Journal of wood science, 2005. **51**(2): p. 112-117.
3. Ishimaru, Y. *Mechanical properties of wood in unstable states caused by changes in temperature and/or swelling*. in *Proceedings of the Second international conference of the European society for wood mechanics. Stockholm, Sweden. May 25th - 28th 2003*. 2003.
4. Struik, L.C.E., *Physical aging in amorphous glassy polymers*. Annals of the New York Academy of Sciences, 1976. **279**: p. 78-85.
5. Alfrey, T., *Mechanical behaviour of high polymers*. 1948, New York: Interscience publisher.
6. Huet, C. and P. Navi. *Multiparabolic multitransition model for thermo-viscoelastic behavior of wood*. in *Mechanics of wood and paper materials. The winter annual meeting of the ASME - Dallas, Texas, nov. 25-30, 1990*. 1990.
7. Bardet, S. and J. Gril, *Modelling the transverse viscoelasticity of green wood using a combination of two parabolic elements*. Comptes rendus mécanique, 2002. **330**(8): p. 549-556.
8. Huet, C., *Représentation des modules et complaisances complexes dans les plans complexes arithmétique et logarithmique*. Cahiers du Groupe Français de Rhéologie, 1967. **5**(1): p. 237-258.

Suspensions Of Noncolloidal Particles In Yield Stress Fluids: Experimental And Micromechanical Approaches

Fabien Mahaut[1], Samir Mokéddem[1], François Bertrand[1], Philippe Coussot[1], Nicolas Roussel[2], Xavier Chateau[1] and Guillaume Ovarlez[1]

[1]*Université Paris Est, Institut Navier, Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS) ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne*
[2]*Université Paris Est, LCPC, Division BCC ; 58, Bd Lefebvre ; 75732 Paris Cedex 15*

Summary: We study experimentally and theoretically the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. We develop procedures and materials that allow focusing on the purely mechanical contribution of the particles to the yield stress fluid behavior, allowing relating the macroscopic properties of these model suspensions to the mechanical properties of the yield stress fluid and the particle volume fraction. We find that the elastic modulus/concentration relationship follows a Krieger-Dougherty law, and show that the yield stress/concentration relationship is related to the elastic modulus/concentration relationship through a very simple law, in agreement with a micromechanical analysis. We then present experiments on a model mortar (a suspension of beads in a cement paste), which yield a very good agreement with the results obtained on model materials. We finally present a preliminary study of the flow properties of these materials, and focus on evidences for shear-induced migration.

Key-words: Noncolloidal suspension, Yield stress, Elastic modulus, Micromechanical approach, Migration

1. Introduction

Dense suspensions arise in many industrial process (concrete casting, drilling muds, foodstuff transport…) and natural phenomena (debris-flow, lava flows…). Their behavior reveals many complex features and is not very well understood due to the great variety of interactions involved in it: colloidal, hydrodynamic, frictional or collisional or other physico-chemical interactions. These materials basically exhibit a yield stress and have a solid viscoelastic behavior below it; above the yield stress they behave like liquids. A first approach to these complex materials is to consider them as dense suspensions of large particles (i.e. with no colloidal interactions) in a suspending yield stress fluid. E.g., a fresh concrete may be seen in a first approximation as a suspension of noncolloidal particles (the sand and gravel) embedded in a yield stress fluid (the cement paste).

We focus here on the purely hydrodynamical influence of the noncolloidal particles on the suspensions behavior. In a first stage, we focus on the solid regime of these materials. We study both the evolution of elastic modulus and of the yield stress as a function of the particle concentration and the properties of the suspending fluid. [1]. Then we discuss the link between the linear properties of the material (elastic modulus) and its nonlinear properties (yield stress) in the framework of a micromechanical approach [2]. We then present some results obtained by studying a model fresh concrete [3]. Finally, we present some preliminary results from magnetic resonance imaging about the local flow properties of such suspensions in the gap of a coaxial cylinder Couette cell.

2. Materials and methods

We study monodisperse suspensions with solid concentration ranging from 0 % to 50 %, made with various yield stress fluids (with different yield stress physical origins) and with particles of various sizes and with different surface properties. The model suspending fluids are a physical gel (Carbopol by Noveon©, basically small microgel blobs squeezed together), a water in oil emulsion (here the surface tension between water and oil is the yield stress origin) and a bentonite suspension (in which the yield stress and a thixotropic behavior are due to colloidal interactions). We prepare each material for various concentrations so we have a large panel of yield stress fluids with yield stress values from few to a hundred of Pascal. The particles are monodisperse, rigid, spherical Polystyrene or Glass beads, from 140 microns to 2 millimeters. Consistency between results obtained with this wide range of materials ensures that we focus only on the mechanical contribution of the particles to the rheological properties of our suspensions.

Rheometrical measurements are performed with a Vane in cup geometry. We manage to develop procedures that allow studying homogeneous and isotropic suspensions. These procedures stand in a sample preparation without any rheometrical preshear, avoiding shear-induced migration and anisotropy; in order to perform the measurements on a well defined reproducible state, we thus perform a random manual stirring. Then, we apply low strain oscillations which gives us access to the linear elastic modulus of the suspension. We finally shear the material at a very low shear rate, and define the yield stress as the stress reached by the material at

these very low shear rates. The small strain induced by this test, of order one, is nevertheless sufficient to create an anisotropic suspension which no longer ensures our hypothesis. Therefore, for any new measurement, we need to prepare a new sample with random manual stirring. The experimental procedures and the tests which allow us to validate them are explained in much more details in Mahaut et al. [1].

3. Experimental results and micromechanical approach

3.1 Models suspensions

The main results can be summarized in two graphs: one for the dimensionless elastic modulus (Fig.1a) and the other for the yield stress (Fig. 1b), both as a function of particle concentration.

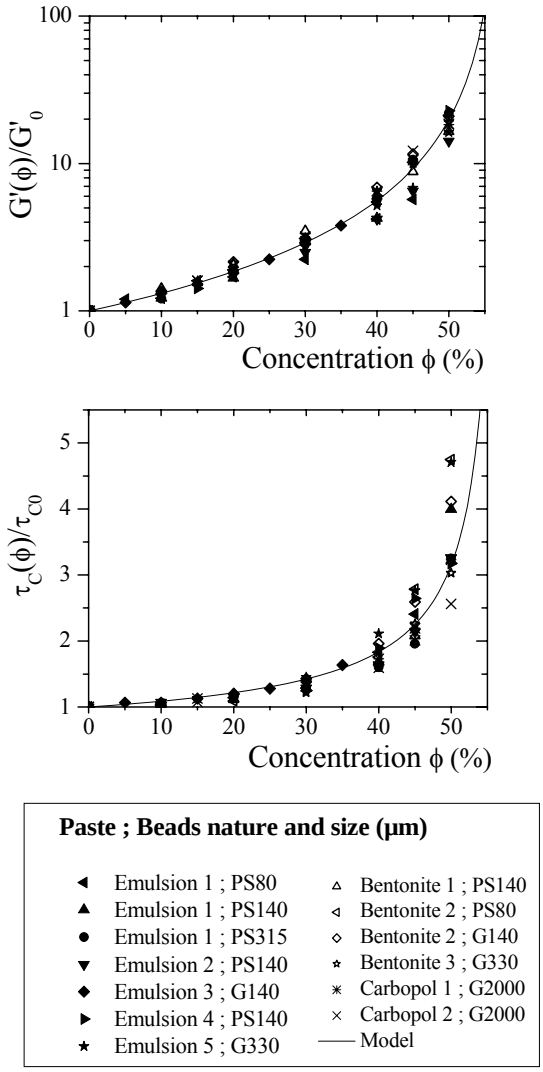


Fig. 1 (a) Dimensionless Elastic Modulus (elastic modulus of the suspension divided by the elastic modulus of the suspending fluid) as a function of the particle volume fraction. (b) Dimensionless Yield Stress (yield stress of the suspension divided by the yield stress of the suspending fluid) as a function of the particle volume fraction.

We first observe in Fig.1 that the elastic modulus and the yield stress both increase as a function of the particle volume fraction. However, for a 50% suspension we observe that the elastic modulus is increased by a factor of order 20 whereas the yield stress is much less increased, only by a factor of order 4.

The results on all materials are consistent the one with the others, consistently with our goal of studying the purely mechanical influence of the particle on the suspension behavior. There is no dependence on either the particle nature or the particle size. For each suspension, we obtain the same results, independently of the yield stress or elastic modulus values of the suspending fluids. We have thus obtained the universal laws linking the elastic modulus and the yield stress of the suspensions to the suspending paste mechanical properties and to the particle volume fraction.

The dimensionless elastic modulus data are very well fitted to a Krieger-Dougherty law:

$$G'(\phi)/G'_0 = (1-\phi/\phi_m)^{-2.5\phi_m} \qquad (1)$$

with only one parameter, which is the maximum volume fraction of particles ϕ_m=57 % (Fig. 1a). This is not unexpected as the problem of the elasticity of a suspension of rigid particles in a linear elastic material is formally similar to the problem of the viscosity a suspension of rigid particles in a Newtonian (thus linear) material.

3.2 Micromechanical approach

In order to propose a law for the yield stress evolution, we use a nonlinear homogenization method. This method, presented in detail by Chateau et al. [2], is used to estimate the overall properties of the suspension with overall isotropy. The main point consists in evaluating the local strain rate experienced by the suspending fluid as a function of the macroscopic strain rate. As a first approximation, this quantity is estimated by the second order moment $\tilde{d}_{eff} = \sqrt{\langle \tilde{d}^2 \rangle_\ell}$ of the second invariant of the strain rate tensor $\tilde{d} = \sqrt{2\mathbf{d}:\mathbf{d}}$. It is then shown that the effective strain rate for the liquid phase:

$$\tilde{d}_{eff} = \tilde{D}\sqrt{G'(\phi)/(G'_0 \times (1-\phi))} \qquad (2)$$

where $\tilde{D}$ is the second invariant of the macroscopic strain rate. It is enough to put this relation into the equation:

$$\eta^{\text{hom}}(\phi,\tilde{D}) = G'(\phi)/G'_0 \times \eta_\ell(\tilde{d}) \qquad (3)$$

linking the apparent viscosity of the suspension to the apparent viscosity of the suspending fluid to obtain both the form of the macroscopic law and estimates for the overall properties of the

suspension. It is then shown that the elastic modulus/concentration relationship is linked to the yield stress/concentration relationship by means of a very simple law:

$$\tau_c(\phi)/\tau_{c_0} = \sqrt{(1-\phi)G'(\phi)/G'_0} \qquad (4)$$

From this law, as we have measured the dimensionless elastic modulus of our materials (Eq. 1), we easily obtain a prediction for the yield stress/concentration relationship:

$$\tau_c(\phi)/\tau_{c_0} = \sqrt{1-\phi}\Big/(1-\phi/\phi_m)^{1.25\phi_m} \qquad (5)$$

We observe in Fig. 1b that our data are very well fitted to this law with ϕ_m=57 %.

3.3 Application to fresh concrete rheology

Knowing and predicting the flow properties of fresh concrete is a major issue of concrete casting and concrete mix-design [3]. Basically, fresh concretes are thixotropic yield stress fluids. The yield stress and its increase rate at rest are actually the key parameters for SCC casting [4]. It is thus of high importance to understand the role of the various components of a given concrete on this yield stress and its evolution at rest. Moreover, measuring the rheological properties of fresh concrete is very difficult [5]. Any model providing the yield stress of concrete as a function of the cement paste properties and the properties and the volume fraction of sand and aggregates would then be very useful. We have therefore decided to test the idea of fresh concrete being a suspension of particles in a yield stress fluid [3].

We have studied a thixotropic cement paste prepared with white cement (Water to Cement ratio 0.35) with Superplasticizer (Glenium 27 at 1% to cement mass ratio) and a nanosilica slurry (Rhoximat CS 60 SL, Rhodia at 2% to cement mass ratio). The particles suspended in the cement paste are spherical monodisperse glass beads of 2 mm diameter. This ensures that the particle size is much larger than the paste microstructure, so that the particles may 'see' the cement paste as a continuum medium.

In Fig. 3, we plot a summary of the dimensionless yield stress measurements $\tau_c(\phi)/\tau_c(0)$ performed on all the model materials, together with the results obtained with cement pastes. We find that all the results are consistent. This means that the particles have a purely mechanical contribution to the paste behavior, independently of the physicochemical properties of the materials, even in cement pastes: only the value of the yield stress of the paste matters. Eq. 5 may then be seen as a first step to predict the behavior of fresh concrete from the interstitial cement paste behavior.

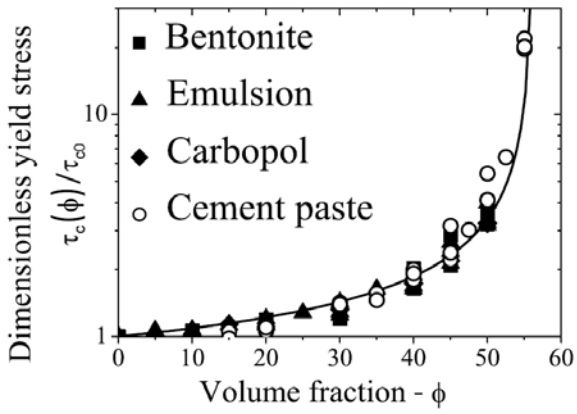


Fig. 2 : Dimensionless yield stress $\tau_c(\phi)/\tau_c(0)$ vs. the bead volume fraction ϕ for suspensions of 80µm, 140, and 315µm polystyrene beads and 140 µm, 330 µm and 2mm glass beads in bentonite suspensions, emulsions and Carbopol gels, and for 2mm glass beads suspended in a cement paste. The solid line is the Chateau-Ovarlez-Trung model $\sqrt{(1-\phi).(1-\phi/\phi_m)^{-2.5\phi_m}}$ with $\phi_m = 0.56$.

For more details on the experimental procedures and other results concerning the thixotropic evolution for such suspensions, see the specific paper on suspensions of particles in a cement paste by Mahaut et al. [3].

4. Magnetic resonance imaging

We have also studied the flow properties of 250 µm Polystyrene beads suspended in a water in oil emulsion, with the help of a MRI device that allows measuring the local shear rate and local concentration in the suspension, so that shear-induced migration is properly accounted for [6]. The behavior of all suspensions is well fitted to a Herschel-Bulkley law, with the same index as the suspending yield stress fluid. We will show how the Herschel-Bulkley parameters depend on the particle volume fraction, and compare our results to the results obtained with the nonlinear homogenization method in a next paper. In this report, we present some measurements of concentration heterogeneities induced by the flows (Fig. 3a,b).

First, in a coaxial cylinder geometry, we see that for small rotation speed, only half the material is sheared. We show that this shear localization induces specific migration from the sheared zone near the inner cylinder to the interface between the sheared and the unsheared zone. It then appears a thin layer at the interface between the sheared and the unsheared zone where there is an accumulation of particles, which we see on the picture as a darker zone (Fig 3a). This allows extracting easily a particle flux. It has to be noted that the existence of these particle fluxes leading to shear-induced migration explains why it is very difficult to obtain a relevant estimation of the flow properties of such suspensions from purely macroscopic experiments [5], and it

points out the importance of measuring the local properties of the materials to obtain unambiguous results [6].

Surprisingly, while the vane tool is classically used to avoid wall slip, we show that shear induced migration induces a nontrivial slip layer with a complex pattern in this geometry. The tool rotation creates a zone without any particles near the expected virtual inner cylinder, as observed on Fig. 3b. After one hour of shear at 100rpm, a hexagonal pattern appears where there is almost only pure suspending fluid. This means that the vane tool is probably not suitable to study the flows of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids: one should prefer coaxial cylinder geometries, with walls covered with sandpaper to avoid wall slip.

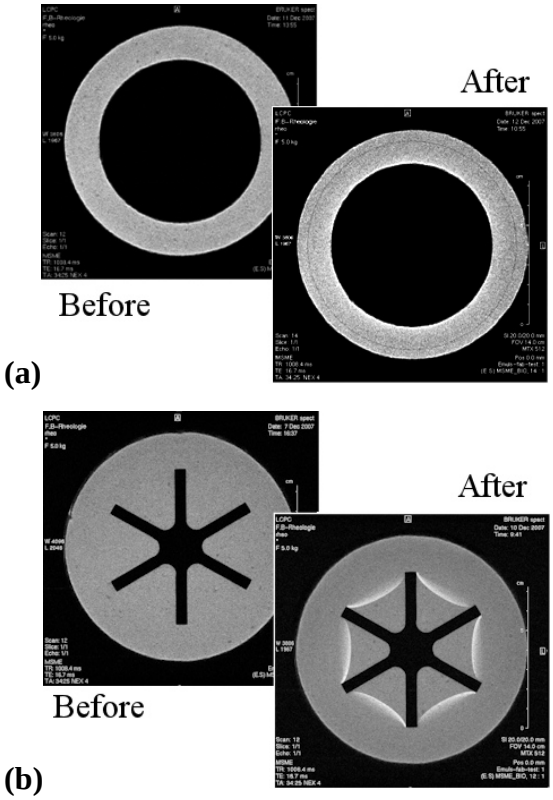


Fig. 3 : Particles distribution in the gap of (a) a Coaxial cylinder Couette geometry before and after a 12 hours 5rpm rotation test (b) a Vane in cup geometry before and after a 1 hour 100rpm rotation test.

5. Conclusion

We have studied suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. We have achieved to study the purely mechanical influence of the particles on the suspensions behavior [1]. We have shown that the yield stress of these suspensions can be linked to their elastic modulus by a very simple law thanks to a micromechanical approach developed by Chateau et al. [2]. We have also validated this approach on a suspension where the cement paste is the suspending fluid with a quite good agreement [3]. Finally we discuss preliminary results obtained thanks to a MRI display which allows us to access the local properties of the complex flow and the structure of these complex suspensions during these flows. For example, we have show that using a vane tool is probably not suitable to study the flow properties of dense suspensions, contrary to what is usually considered.

[1] Mahaut F., X. Chateau, P. Coussot and G. Ovarlez, “Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids” in *Journal of Rheology*, Volume 52 (1) pp. 287-313. (2008)

[2] Chateau X., G. Ovarlez and K. Luu Trung, “Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids.” in *Journal of Rheology*, Volume 52 (2) pp. 489-506. (2008)

[3] Mahaut F., S. Mokéddem, X. Chateau, N. Roussel, G. Ovarlez, Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials, to be published in *Cem. Concr. Res.* (2008).

[4] Roussel N., *Materials and Structures* 40 (2007) 1001-1012.

[5] Ferraris C.F., L.E. Brower (Eds), National Institute of Standards and Technology Internal Report 6819, 2001.

[6] Ovarlez G., F. Bertrand, S. Rodts, “Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through MRI”, *Journal of Rheology,* Volume 50, pp. 259-292. (2006)

Mémoire de déformation d'une goutte dans une émulsion de Pickering

L. Bécu et L. Benyahia

Polymères, Colloïdes, Interfaces. UMR Université du Maine-CNRS 6120. Avenue O. Messiaen. 72085 Le Mans Cedex 9.

Résumé : Il est connu que l'ajout de particules solides stabilise les émulsions de liquides, communément appelées "émulsions de Pickering". Dans ce travail nous avons exploré l'influence de ces particules sur ce que nous considérons comme l'événement élémentaire de ces systèmes : la déformation et relaxation d'une gouttelette d'eau recouverte de nanoparticules de latex de polystyrène et immergée dans une matrice continue (PDMS). En comparaison avec des systèmes à interface "propre", i.e. sans surfactant et sans particules, la relaxation d'une gouttelette recouverte de particules solides, déformée sous l'action de l'écoulement de la matrice, présente des différences spectaculaires, aussi bien au niveau des morphologies que des cinétiques de relaxation. En particulier, la cinétique de relaxation ne peut plus être décrite comme un processus universel [14] dont la géométrie de la gouttelette déformée est le principal moteur. En effet, pour une gouttelette faiblement déformée, se rapprochant de sa forme sphérique finale, la cinétique de relaxation est décrite par une décroissance exponentielle du grand axe de la gouttelette, avec un temps de relaxation caractéristique qui dépend de la déformation initialement appliquée. Ce résultat révèle également le caractère cinétique, et non thermodynamique, de la déformation des émulsions de Pickering et est expliqué par l'organisation des particules à l'interface susceptible d'affecter les propriétés rhéologiques interfaciales, et par conséquent la relaxation de la gouttelette.

Mots-clés : gouttelette, émulsions de Pickering, relaxation

1. Introduction

Mélanger des liquides ou des polymères est une manière intéressante d'obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées. Dans le cas où les liquides sont immiscibles, ces propriétés dépendent fortement de la morphologie de la phase dispersée. Celle-ci est gouvernée par les conditions du procédé et par les stabilisants employés pour retarder la coalescence de la phase dispersée. La stabilisation d'émulsions de liquides est un challenge quotidien dont l'enjeu est à la fois applicatif et fondamental. Dans cette optique, plusieurs mécanismes de stabilisation sont proposés : électrostatique (pH, force ionique) et stérique (tensioactifs, copolymères bloc, macro et micro particules) [1, 2]. Cette dernière voie regroupe la classe des émulsions dites de "Pickering" où la stabilisation est assurée par des particules solides. Bien que S. Pickering [3] ait décrit ce principe au début du 20ème siècle, ce n'est que dans les deux dernières décades que cette classe de matériaux a connu un regain d'intérêt [4, 5].

Par ailleurs, les études consacrées à cette problématique portent essentiellement sur l'influence des propriétés des particules (nature, taille, forme…) sur l'efficacité de la stabilisation des émulsions [5, 6]. Très peu de travaux se sont intéressés à la dynamique de déformation et/ou de rupture des gouttelettes stabilisées par des particules solides [6-8].

La manière la plus simple d'aborder ce point de vue est de considérer une gouttelette isolée immergée dans une autre matrice liquide. Taylor [9, 10], considéré comme le pionnier dans ce domaine, a proposé de décrire l'anisotropie de la gouttelette déformée, assimilée à une ellipsoïde, par un paramètre sans dimensions D défini comme D=(L-B)/(L+B). L et B représentent les axes principaux respectivement majeur et mineur de la gouttelette déformée dans le plan vitesse/gradient de vitesse (Figure 1).

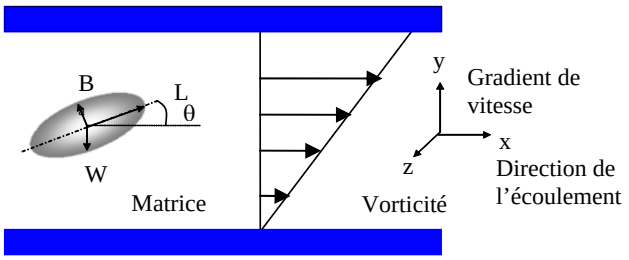


Figure 1 : Schéma de déformation et dimensions caractéristiques d'une gouttelette isolée.

L'anisotropie de la gouttelette résulte d'un équilibre entre forces élastiques et visqueuses quantifié par le nombre capillaire Ca.

$$Ca = \frac{\dot{\gamma}\eta_d r_0}{\eta_m} \qquad (1)$$

η_d et le η_m sont respectivement les viscosités de la gouttelette et de la matrice, reliées par le rapport des

viscosités $K = \eta_d / \eta_m$, r_0 est le rayon initial de la gouttelette, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement et Γ est la tension interfaciale.

Si les résultats de la littérature sont nombreux, en particulier pour la rupture des gouttelettes newtoniennes dans des matrices newtoniennes [11-13], tel n'est pas le cas des systèmes non newtoniens et encore moins des systèmes à interface recouverte de particules.

Assighaou et al. [14] ont récemment mis en évidence que la relaxation de l'axe principal L d'une gouttelette soumise à un échelon de déformation γ est un processus universel gouverné par la géométrie de la gouttelette. Lorsque la gouttelette est fortement déformée, c'est à dire lorsque sa forme s'éloigne de celle d'une ellipsoïde, la déformation apparente de Henky définie par $\varepsilon_L = \ln(\lambda_L)$, où $\lambda_L = L/2r_0$ est le taux d'allongement du grand axe, décroît linéairement avec un temps caractéristique τ_1. Lorsque la gouttelette est faiblement déformée, c'est à dire lorsqu'elle devient ellipsoïdale et se rapproche de sa forme d'équilibre, ε_L décroît exponentiellement avec un temps caractéristique τ_2. Quelque soit le rapport de viscosité et les saut de déformation, $\tau_1 = 4.4\ \tau_2$ et dépend de manière simple de K [14].

$$\tau_2 = \frac{\eta_m r_0}{\Gamma} \frac{(19K+16)(2K+3)}{40(K+1)} \qquad (2)$$

Par ailleurs, Assighaou et al. [14] ont montré que le changement de régime entre les deux relaxations intervient invariablement lorsque $\ln(L/B) \approx 0.5$ et ceci indépendamment de K et γ. Ces propriétés, décrites pour la première fois dans la littérature, ont été reliées au gradient de pression de Laplace à l'interface de la gouttelette défini comme la différence entre ses deux extrémums.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la relaxation de gouttelettes d'eau stabilisées par des particules solides et immergées dans une matrice de PDMS. En particulier, nous présentons une description en lois d'échelles de la cinétique de rétraction en comparaison avec des systèmes newtoniens à interfaces propre (sans surfactants ou particules). Ceci nous permet d'étudier le caractère cinétique et thermodynamique [15-17] de la stabilisation de ces systèmes.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Les liquides utilisés dans cette étude sont deux fluides newtoniens. La matrice est un une huile silicone (polydimethylisiloxane) fournie par Rhodia sous la référence 48V100000 et de viscosité η_m= 100 Pa.s. La gouttelette est formée à partir d'une suspension aqueuse de particules de latex de polystyrène à une concentration massique de 2.63% (Polysciences Inc.), de viscosité η_d=1.10^{-3} Pa.s. Tenant compte de la densité des particules de 200 nm de diamètre, la densité en nombre de la suspension est de 5.68 x 10^{12} particules/ml.

2.2 Dispositif expérimental

La visualisation des gouttelettes sous déformation est obtenue par un dispositif de cisaillement contrarotatif construit au laboratoire PCI. L'appareil se compose de deux disques en verre directement attachés à deux moteurs (Parker - HDY70C4-44S). Pour garder la gouttelette dans le champ d'observation, le déplacement des deux moteurs dans deux directions opposées est automatiquement ajusté par un algorithme de rétroaction utilisant les images collectées. Le logiciel qui pilote les moteurs a été écrit sous Labview. Une caméra CCD noir et blanc (SONY XC-ST50CE), complétée par un zoom (Nachet - M001010), collecte les images de la gouttelette déformée à un taux d'acquisition de 17 images/second. L'éclairage est généré par une source lumineuse froide à fibre optique (Leica 5 CLS50). Le dispositif permet des observations dans les plans vitesse/gradient de vitesse et vitesse/vorticité. La description complète et la validation du dispositif sont exposées dans les références [18, 19]. Après déposition d'une couche de PDMS sur le disque de verre inférieur, le plateau supérieur est déplacé jusqu'à ce qu'il entre en contact avec le polymère. Pour toutes les expériences présentées l'entrefer entre les deux disques était compris entre 4.5 et 5.0 millimètres. A l'aide d'une microseringue, une gouttelette de suspension est alors injectée dans la matrice de PDMS. Le rayon de la gouttelette r_0 est d'à peu près 200 µm de sorte que l'entrefer est au moins 10 fois supérieur à r_0, ce qui permet d'éviter les effets de bords sur la gouttelette [20] lors de l'écoulement. Toutes les expériences ont été réalisées dans une salle climatisée à 20°C.

3. Résultats et discussion

La figure 2 représente la courbe maîtresse de la relaxation d'une gouttelette d'eau pure dans la matrice de PDMS. La déformation apparente de Henky du grand axe L de la gouttelette obtenue pour différentes déformations γ appliquées est tracée en fonction du temps décalé par une valeur arbitraire d qui dépend de γ. Cette représentation met en évidence le caractère universel de la rétraction de gouttelette newtonienne dans une matrice newtonienne et avec une interface propre. Comme décrit dans [14], la cinétique de relaxation est caractérisée par deux régimes successifs (indiqués par les lignes en pointillés et continue sur la figure 2). Par ailleurs, la transition entre les deux régimes intervient au voisinage de la valeur de ε_L déterminée dans le travail précédent.

Les figures 3 et 4 présentent la relaxation d'une gouttelette de suspension de particules respectivement en échelle linéaire et semi-logarithmique.

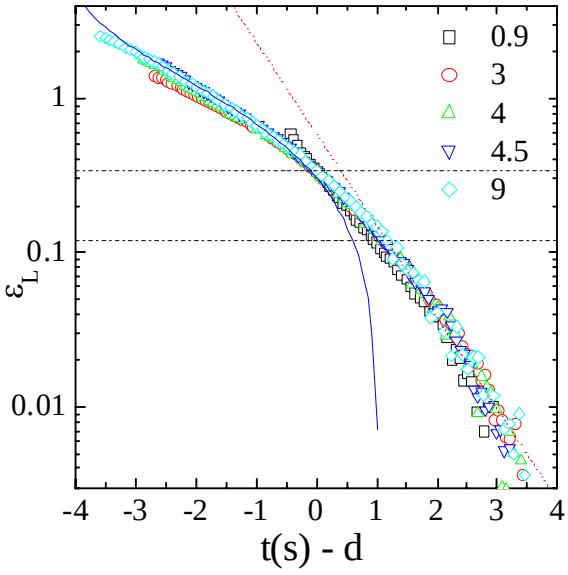


Figure 2 : Relaxation d'une gouttelette d'eau pure isolée dans une matrice de PDMS après plusieurs sauts de déformation. La droite en pointillé représente la relaxation terminale et la courbe continue, la relaxation linéaire. Les trais horizontaux marquent les limites de la transition entre les deux régimes [14].

On remarque tout d'abord qu'à déformation appliquée égale, la présence de particules ralentit considérablement la relaxation de la gouttelette (voir notamment l'insert de la figure 4). Lorsque la gouttelette est fortement déformée, on identifie à nouveau le régime initial de relaxation linéaire identique pour toutes les déformations (figure 3). En revanche, la décroissance exponentielle observable à la fin de la relaxation associée à la forme ellipsoïdale de la gouttelette dépend de la déformation appliquée : plus la déformation est importante et plus la relaxation est ralentie i.e. le temps de relaxation τ_2 augmente avec γ (figure 4).

Sur la figure 5 sont reportés les temps de relaxation τ_2 en fonction de la déformation γ. Pour l'eau, τ_2 est indépendant de γ. En revanche, τ_2 croît linéairement avec γ pour les gouttelettes de suspension de particules.

Ces résultats indiquent que la présence de particules modifie profondément le mécanisme de relaxation d'une gouttelette déformée. Les particules solides sont susceptibles d'être piégées à l'interface entre deux liquides sous l'effet de la tension interfaciale [4,5]. L'énergie nécessaire pour détacher une particule adsorbée à une interface dépend de l'angle de contact θ de la particule avec l'interface. Pour des particules de mouillabilité moyenne ($20° < \theta < 160°$), l'énergie de détachement est très supérieure à l'agitation thermique, et l'adsorption peut être considérée comme effectivement irréversible [4,5]. Lorsque l'on déforme une gouttelette, la surface de l'interface eau-PDMS augmente tandis que la concentration en particules solides dans la gouttelette reste la même (par conservation du volume de la gouttelette). Les particules non adsorbées en suspension dans le volume de la gouttelette peuvent alors s'adsorber à l'interface nouvellement créée. Au cours de sa relaxation, l'interface eau-PDMS disponible diminue à nouveau : la présence d'un nombre supérieur de particules adsorbées permet d'expliquer les caractéristiques du régime de relaxation alors observé.

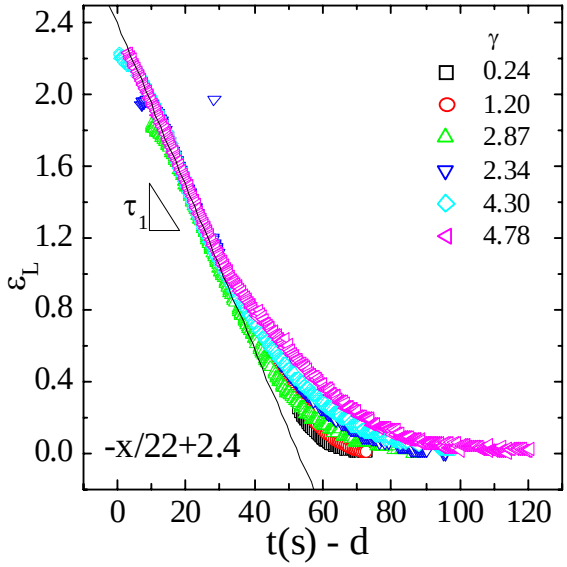


Figure 3 : Relaxation d'une gouttelette de suspension de particules isolée dans une matrice de PDMS après plusieurs sauts de déformation. La droite représente le régime de relaxation linéaire avec le temps caractéristique τ_1.

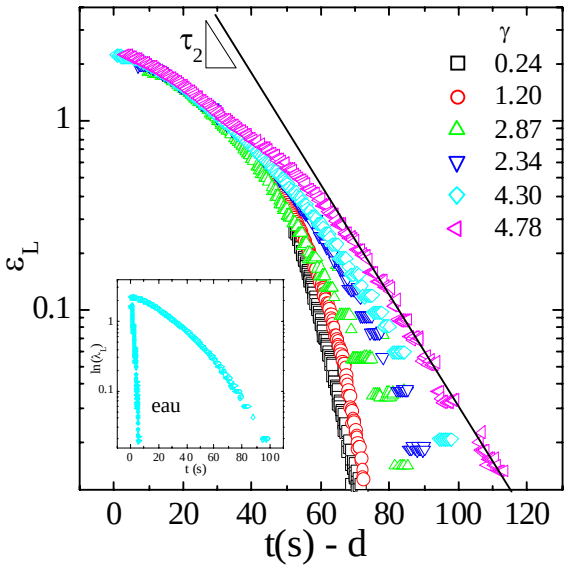


Figure 4 : Relaxation d'une gouttelette de suspension de particules isolée dans une matrice de PDMS après plusieurs sauts de déformation. La droite représente le régime de relaxation exponentielle avec le temps caractéristique τ_2. L'insert est une comparaison, pour une déformation γ=4, de la relaxation de la gouttelette de suspension de particules avec celle de l'eau.

Aux premiers instants de la rétraction de la gouttelette, il est probable que des particules supplémentaires n'aient pas eu le temps de s'adsorber à l'interface. L'énergie

interfaciale n'est donc pas modifiée et la cinétique de relaxation reste similaire au cas sans particules. Dans la deuxième phase de la relaxation, la gouttelette semble garder une mémoire de sa déformation initiale. Deux explications peuvent être données dans ce cas. Tout d'abord, l'aire eau-PDMS créée au cours de la déformation augmente avec la déformation appliquée. Par conséquent, le nombre de particules adsorbées à l'interface est susceptible d'augmenter. La conséquence directe est donc l'augmentation de la force de cohésion à l'interface qui nécessitera un temps plus important pour la décohésion. Par ailleurs il est possible que la structure de la couche de particules adsorbées dépende de la déformation appliquée: on peut en effet s'attendre à ce qu'une partie de la monocouche soit cristalline (les particules étant sphériques et monodisperses) et que la fraction cristalline augmente avec l'aire de l'interface eau-PDMS créée. En admettant que la tension de surface reste inchangée par la présence de particules, l'accroissement de la fraction cristalline génère une augmentation de la force de cohésion à l'interface qui induit un ralentissement de la relaxation.

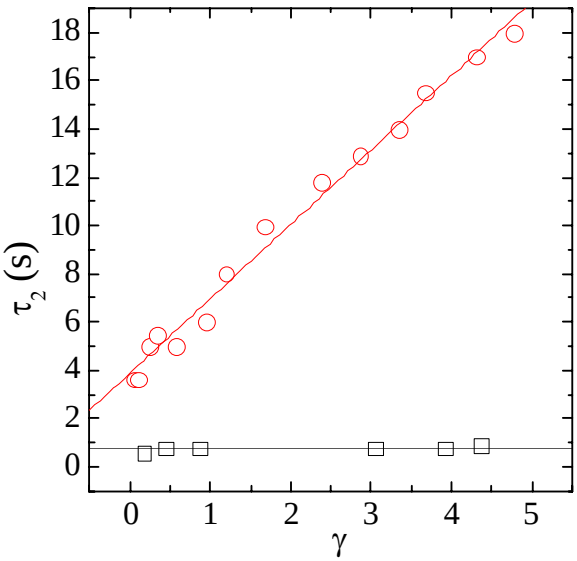


Figure 5 : Temps de relaxation exponentiel τ_2 en fonction de la déformation macroscopique γ pour la gouttelette d'eau pure (carrés) et pour la gouttelette de suspension de particules (cercles).

2. Conclusion

Ces premiers résultats ont montré des différences importantes entre la relaxation de gouttelettes avec et sans particules. En présence de particules la relaxation dévie du comportement universel observé sur des systèmes à interface pure. En particulier, la cinétique de rétraction de la phase terminale semble se ralentir linéairement avec la déformation appliquée attestant ainsi d'une « mémoire » de la gouttelette soumise à une déformation dans une émulsion de Pickering.

5. Références

[1] Sherman, P. *Emulsion science*. (Academic Press, London and New York, 1968).

[2] Walstra, P., *Fundamentals of Interface and Colloid Science, volume 5*. (Elsevier, Amsterdam, 2005).

[3] Pickering, S. Pickering : emulsions. *J. Chem. Soc.*, 91, 2001-2021 (1907).

[4] Binks, B.P. Particles as surfactants - similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 21-41 (2002).

[5] Aveyard, R., Binks B.P. and Clint J.H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100, 503-546 (2003).

[6] Ashby, N.P., Binks B.P. and Paunov, V.N. Bridging interaction between a water drop stabilised by solid particles and a planar oil/water interface. *Chem. Comm.*, 4, 436-437 (2004).

[7] Stancik, E.J. and Fuller G.G. Conect the drops: using solids as adhesives for liquids. *Langmuir*, 20, 4805-4808 (2004).

[8] Furbank, R.J. and Morris, J.F. Pendant drop thread dynamics of particle-laden liquids. *Int. J. Multiphase Flow*, 33**,** 448-468 (2007).

[9] Taylor, G.I. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proc. R. Soc. London*, 138, 41-48 (1932).

[10] Taylor, G.I. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proc. R. Soc. London*, 146**,** 201-523 (1934).

[11] Grace, H.P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem. Eng. Comm.*, 14**,** 225-227 (1982).

[12] Rallison, J.M. The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flow. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 16, 45-66 (1984).

[13] Stone, H.A. Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 26, 95-102 (1994).

[14]Assighaou, S. and Benyahia, L. Universal retraction process of a droplet shape after a large strain jump. *Physical Review E*, **77,** 036305 (2008).

[15] Kralchevsky, P.A., Ivanov, I.B., Ananthapadmanabhan, K.P. and Lips, A. On the Thermodynamics of Particle-Stabilized Emulsions: Curvature Effects and Catastrophic Phase Inversion. *Langmuir*, 21, 50-63 (2005).

[16] Sacanna, S., Kegel, W. K. and Philipse, A.P. Thermodynamically stable pickering emulsions. *Physical Review Letters*, 98, 15 (2007).

[17] Oldroyd, J.G. The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 218, 122-132 (1953).

[18] Assighaou, S., Benyahia, L. and Le Du, G.P. Dispositif d'observation de gouttes sous déformation : développement et validation. *Rhéologie*, 11, 45-55 (2007).

[19] Assighaou, S. *Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne*. Thèse de Doctorat, Université du Maine, Le Mans, France (2006).

[20] Chan, P.C.H. and Leal, L.G. Motion of a Deformable Drop in a 2nd-Order Fluid. *J. Fluid Mech.*, 92**,** 131-170 (1979).

Fluage du sel gemme sous très faible charge

P. Bérest, P.A. Blum, J.P. Charpentier, H. Gharbi, F. Valès

Laboratoire de Mécanique des Solides et Institut de Physique du Globe de Paris

Résumé : On a effectué sur des éprouvettes de sel gemme des essais de fluage uniaxial d'une durée supérieure à un an. La charge appliquée était très faible (0,1 MPa). On a pu mettre en évidence des vitesses de déformation de l'ordre de 10^{-12} s^{-1}.

Mots-clé : Fluage du sel gemme, faibles vitesses de déformation, fluage inverse.

1. Introduction

L'étude du comportement rhéologique du sel gemme a bénéficié d'un très grand nombre d'essais de laboratoire, motivés notamment par les applications aux mines, aux cavités de production de saumure et de stockage d'hydrocarbures et à l'enfouissement des déchets radioactifs. Ces applications soulèvent la question de l'extrapolation aux grandes et très grandes échelles de temps. Langer [1] souligne qu'une telle extrapolation nécessite l'identification des micro-mécanismes responsables du fluage. Des cartes de micro-mécanismes ont été établies par exemple par Munson et Dawson [2] dont s'inspire la Figure 1. On y a tracé deux rectangles : le domaine [0-120°]×[0-20 MPa] est celui des températures et contraintes déviatoriques que l'on rencontre au voisinage d'une cavité de stockage d'hydrocarbures. A l'intérieur de ce domaine, seule la fenêtre 5-20 MPa est facilement accessible par des essais de laboratoire. Les mécanismes prépondérants y sont mal identifiés (voir plus loin) et c'est donc sur une base essentiellement empirique qu'est fondée l'écriture d'une loi rhéologique. Par exemple la loi de Norton-Hoff pour le fluage stationnaire, quoique très simple, rend compte de l'essentiel des observations faites au laboratoire :

$$\dot{\varepsilon} = A\exp\left(-Q/RT\right)\sigma^n \qquad (1)$$

où $\dot{\varepsilon}$ est le taux de déformation axiale d'une éprouvette cylindrique, T la température absolue et σ la contrainte déviatorique appliquée ; A, Q/R et n sont des constantes. L'exposant n de la contrainte est en général compris entre 3 et 6 (Brouard et Bérest, [3]). On peut avoir typiquement n = 3, et $\dot{\varepsilon} = 10^{-10}$ s^{-1} pour $\sigma = 10$ MPa. La loi (1) prévoit alors que, pour $\sigma = 0{,}1$ MPa, on aurait $\dot{\varepsilon} = 10^{-16}$ s^{-1}, vitesse inaccessible à la vérification expérimentale. Pourtant lorsqu'on utilise la loi (1) pour calculer le comportement stationnaire d'une caverne

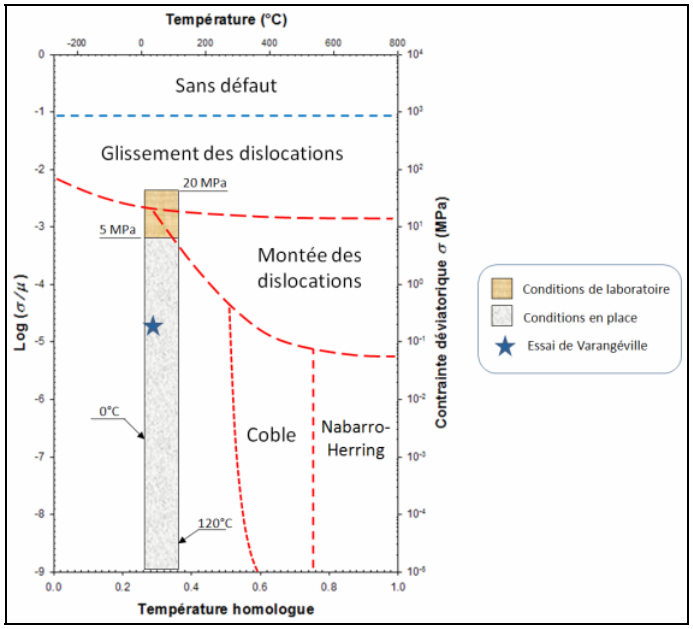


Figure 1. Carte des mécanismes de déformation du sel d'après Munson et Dawson (1984).

sphérique de rayon a soumise à une pression intérieure P_c et creusée dans un massif dont la pression naturelle est P_∞, on montre que la contrainte déviatorique prend la forme :

$$\sqrt{3J_2} = \frac{3}{2n}\left(P_\infty - P_c\right)\left(\frac{a}{r}\right)^{3/n} \qquad (2)$$

où $J_2 = s_{ij}s_{ji}/2$ est le second invariant du tenseur déviateur des contraintes. Autrement dit, pour une cavité réalisée à 750 m de profondeur et remplie de saumure on a $P_\infty - P_c = 7{,}5$ MPa et, pour n = 3, la contrainte déviatorique $\sqrt{3J_2}$ est partout inférieure à 3,75 MPa : le domaine de contraintes utile pour le calcul d'une caverne n'est pas celui dans lequel on réalise couramment les

essais de laboratoire. Or Spiers et al. [4] suggèrent que le fluage par dissolution-précipitation, mécanisme de déformation actif pour presque toutes les roches de la croûte terrestre, est dans le cas du sel le mécanisme dominant à faible contrainte déviatorique et qu'il est particulièrement rapide. Il y a donc des raisons de douter de la légitimité de l'extrapolation de la loi (1) au cas des faibles contraintes déviatoriques.

2. Difficulté propres aux essais de fluage sous très faible charge

Très peu d'essais de fluage du sel ont été réalisés sous faible charge. Hunsche [5] décrit des essais d'une semaine pour lesquels $\dot{\varepsilon} = 7 \times 10^{-12}$ s^{-1} était, avec le dispositif retenu, « *the lowest reliably determined deformation rate* ». Ce faible nombre s'explique par plusieurs difficultés : (1) un taux de déformation de $\dot{\varepsilon} = 10^{-12}$ s^{-1} engendre après 12 jours une déformation cumulée de $\varepsilon = 10^{-6}$. Le coefficient de dilatation thermique linéaire du sel est $\alpha = 4,4 \times 10^{-5}$/°C .La déformation cumulée est donc plus faible que les déformations thermo-élastiques engendrées par des fluctuations diurnes de température de quelques degrés ; les fluctuations d'hygrométrie jouent d'ailleurs un rôle analogue. (2) les dispositifs usuels de mesure du fluage des roches sont conçus pour assurer le contrôle d'une charge constante supérieure à 5 MPa. (3) on peut certes apprécier des vitesses faibles en allongeant la durée des essais, mais on souhaite aussi pouvoir apprécier des fluctuations éventuelles à l'échelle de la journée. Toujours dans le cas où $\dot{\varepsilon} = 10^{-12}$ s^{-1}, il faut donc pouvoir mesurer des déformations de 10^{-7} par jour, soit pour une éprouvette de hauteur décimétrique, des déplacements axiaux de l'ordre de 10^{-8} m : la résolution des capteurs doit être de l'ordre du nanomètre.

On a résolu ces difficultés en utilisant des capteurs de haute résolution, en appliquant des charges mortes et en plaçant les bâtis dans une galerie souterraine profonde pour tirer parti d'une stabilité thermique et hydrique naturelle.

Les capteurs ont été conçus par P.A. Blum. Un fil vertical de silice est fixé à un plateau placé sur le dessus de l'éprouvette ; il porte à son extrémité basse une goutte de silice dans laquelle est noyé un élément ferritique qui se déplace dans un bobinage magnétique solidaire du plateau inférieur fixe. On peut étalonner au laboratoire un déplacement relatif des extrémités du fil de 1µm, qui engendre une tension de 1 mV environ ; comme on sait apprécier une tension de 1 µV, la résolution du capteur est de l'ordre du nanomètre. C'est une technique classique dans son principe mais l'utilisation de la silice réduit les perturbations thermiques. On a mesuré la dérive du capteur lors d'un essai de 700 jours sur un cylindre métallique non chargé : la vitesse mesurée moyenne, qui eut dû être nulle, était de l'ordre de $\dot{\varepsilon} = 10^{-13}$ s^{-1}, ce qui donne une idée de la limite de résolution du capteur.

Le chargement a été appliqué au moyen de charges mortes (Figure 2).

Figure 2. On distingue l'éprouvette de sel, 3 des 4 capteurs de déplacement et la charge morte appliquée par l'éprouvette.

Les essais ont été réalisésdans une galerie borgne de la mine de Varangéville, à 160 m de profondeur, loin du circuit de ventilation. La température est relevée toutes

les deux minutes avec une résolution de 1/1000 °C ; sa valeur moyenne est 13,5°C. De très faibles fluctuations (quelques centièmes de °C) sont observées, à l'exception des pics de température consécutifs à une présence humaine dans la galerie pour surveillance de l'essai.

3. Conduite des essais

Trois essais de fluage uniaxial ont été conduits sur des éprouvettes de sel prélevées dans un sondage du stockage de Gaz de France à Etrez (Ain). Le comportement de ce sel sous charges ordinaires avait été étudié antérieurement par Pouya [6]. L'éprouvette cylindrique, de hauteur 16 cm, diamètre 7 cm, est placée entre deux plaques horizontales de silice dont le déplacement relatif est mesuré par quatre extensomètres verticaux, opposés diamétralement deux à deux (Figure 2). Au cours d'un essai les déplacements mesurés par les quatre capteurs sont un peu différents, mais les moyennes calculées pour chaque paire de capteurs diamétralement opposés sont à peu près égales, ce qui autorise à interpréter les différences par une rotation relative d'ensemble des deux plaques. Par exemple quand une lampe est allumée dans la galerie, la face éclairée s'échauffe, les déformations thermo-élastiques sont inhomogènes et une rotation relative des plateaux est observée après quelques minutes. Une rotation relative est toujours observée aussi pendant les premiers jours de l'essai. On peut l'attribuer à un effet de mise en place : le parallélisme des deux faces ne peut être assuré à mieux qu'une centaine de microns (de non uniformité de la hauteur du cylindre) et la rectification laisse des irrégularités d'une dizaine de microns de hauteur, dont l'écrasement nécessite un certain temps.

La Figure 3 montre, entre les jours 100 et 180 de l'essai n°1, l'évolution de la déformation axiale de l'éprouvette et de la température de l'air de la galerie, qui apparaissent nettement corrélées. Entre les jours 133 à 139, notamment, une lampe laissée allumée par erreur engendre un échauffement de l'air ambiant et une dilatation importante de l'éprouvette (les contractions sont comptées positivement). On en déduit un coefficient de dilatation thermique empirique qui est exactement celui généralement attribué au sel, ce qui confirme que les capteurs quant à eux sont peu influencés par la température. La correction thermo-élastique « lisse » la courbe représentant la déformation en fonction du temps (Figure 3). D'après (1), une variation de température doit aussi affecter la vitesse de déformation visco-plastique du sel mais cet effet est faible ici car les écarts de température sont petits.

Les effets des variations de l'hygrométrie sont également très sensibles ; Hunsche et Schultze [7] proposent une loi qui, au voisinage d'une humidité relative de 55%RH, s'écrit : $\left(d\dot{\varepsilon}/dRH\right)/\dot{\varepsilon} = 9\times10^{-2}$ /%RH . Au cours des deux années d'essai, l'hygrométrie a crû (irrégulièrement) de 52%RH à 57%RH mais on n'a pas tenté de faire une correction, l'incertitude sur la mesure de l'hygrométrie étant de ± 2%RH.

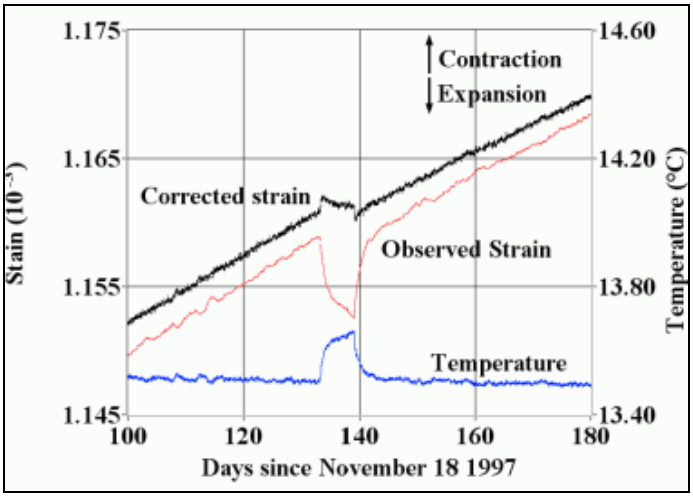


Figure 3. Température, déformation observée, déformation corrigée pendant l'incident de la lampe allumée.

4. Résultats des essais

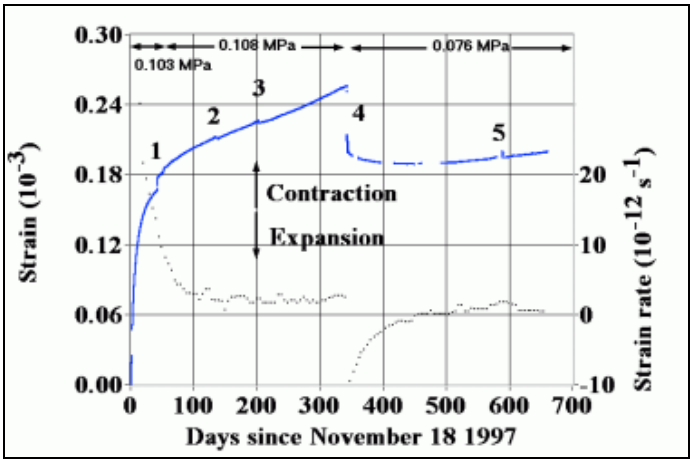


Figure 4. Déformation moyenne corrigée fonction du temps pendant l'essai de fluage n°1.

Les trois essais ont été conduits sur des éprouvettes de sel de puretés différentes. L'essai n°3 (sel « intermédiaire ») a été conduit sous une contrainte verticale moyenne égale à $\sigma = 0,021$ MPa, portée à $\sigma = 0,054$ MPa après 177 jours. La première phase est inexploitable, on atteint les limites de résolution du dispositif. A la fin de la seconde phase la vitesse de déformation est stabilisée, avec des fluctuations de ± 25% autour de $\dot{\varepsilon} = 1,2 \times 10^{-12}$ s^{-1}. La charge lors de l'essai n°2, réalisé sur du sel pur, était de $\sigma = 0,102$ MPa ; la vitesse stabilisée est de l'ordre de quelques 10^{-12} s^{-1}. On décrit plus longuement l'essai n°1 (Figure 4), réalisé sur du sel dit phénoblastique (pendant sa genèse, le sel proche de la surface du sol est dissous par des boues et recristallise en gros cristaux dans une gangue de boue). La charge initiale était égale à $\sigma = 0,103$ MPa, portée (1) à $\sigma = 0,108$ MPa au jour 42, puis diminuée (4) à $\sigma = 0,076$ MPa au jour 343 (les chiffres entre parenthèses renvoient à la Figure 4); la figure s'arrête au jour 650. Plusieurs discontinuités sont visibles sur la courbe : (3) est associée au montage de l'essai n°2 sur la même table (une erreur, *a posteriori*) ; (2) est l'incident de la lampe allumée représenté à la Figure 3 ; (5) correspond à une coupure de courant électrique. Un épisode transitoire initial de 150 jours est marqué par une décroissance régulière de la vitesse de déformation qui se stabilise ensuite à $\dot{\varepsilon} = 1,4 \times 10^{-12}$ s^{-1}, avec des fluctuations de ±20%. Le déchargement partiel (4) du jour 343 conduit à une vitesse transitoire négative (fluage «inverse » ; noter que la déformation instantanée élastique due au déchargement est très petite), que l'on observe jusqu'au jour 450 environ. Après le jour 550, la vitesse de déformation se stabilise à une vitesse de l'ordre de $\dot{\varepsilon} = 0,7 \times 10^{-12}$ s^{-1}.

Qualitativement, le comportement rhéologique (influence de la pureté du sel, longs épisodes transitoires, fluage « inverse ») est tout à fait identique à celui observé sous plus fortes contraintes appliquées ($\sigma \approx 10$ MPa) si ce n'est que le fluage « inverse » est particulièrement long. En revanche l'ordre de grandeur des vitesses observées est surprenant. Les paramètres de la loi de Norton-Hoff (1) ont été calés par Pouya [6] sur des essais conduits sous plus forte charge. Il propose $n = 3,1$, $Q/R = 4100$ K et $A = 9,9 \times 10^{-2}$/heure, valeurs qui sont dans la moyenne de celles publiées dans la littérature pour d'autres sels. Si, avec ces valeurs des paramètres, on extrapole la loi (1) aux conditions de l'essai n°1, soit $\sigma = 0,108$ MPa et $T = 286,5$ K, la vitesse de déformation calculée serait inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la vitesse observée pendant l'essai ($\dot{\varepsilon} = 1,4 \times 10^{-12}$ s^{-1}).

Cette observation suggère nettement que la loi de Norton-Hoff, avec des valeurs de ses paramètres déduits d'essais conduits sous forte charge, ne peut pas être extrapolée au cas des faibles charges. La base de données obtenue (deux essais complètement réussis pour des charges de l'ordre de 0.05 à 0.1 MPa) ne permet pas de proposer une formulation alternative. Il manque notamment des essais sous charge intermédiaire ($\sigma \approx 1$ MPa), difficiles à atteindre avec le dispositif de charges mortes. Néanmoins les résultats déjà obtenus suggèrent que le fluage sous faible chargement mécanique est beaucoup plus rapide que ce que prévoient les lois empiriques déduites d'essais effectués sous fort chargement, Uraï et Spiers [8].

Conclusions

On a conduit des essais de fluage de longue durée sous très faible charge. Les vitesses de déformation observées, même si elles sont bien plus faibles (de l'ordre de $10^{-12} s^{-1}$) que les vitesses usuellement observées au laboratoire sont plus grandes qu'attendu, avec des conséquences importantes pour la prévision de la vitesse de fermeture des cavernes souterraines.

Remerciements

Les essais auraient été impossibles sans le concours des personnels de la mine de la CSMSE à Varangéville.

Références

[1] Langer, M. The rheological behaviour of rock salt. *Proc. 1st Conf. Mech. Beh. of Salt. Trans Tech Pub*, 1984, 201-240.

[2] Munson, D.E. and DawsonP.R. Salt constitutive modeling using mechanism maps. *Proc. 1st Conf. Mech. Beh. of salt. Trans Tech Pub*, 1984,717-737.

[3] Brouard B. and Bérest P. A classification of salt according to their creep properties. *Proc. SMRI Spring Meting, New Orleans*,1998, 18-38.

[4] Spiers C.J., Urai J.L., Lister G.S. The effect of brine (inherent or added) on rheology and deformation mechanisms in salt-rock. *Proc. 2nd Conf. Mech. Beh. Salt. Trans Tech. Pub.*,1988, 89-102.

[5] Hunsche U. Measurement of Creep in Rock Salt at Small Strain Rates, *Proc. 2nd Conf. Mech. Beh. Salt. Trans Tech. Pub.*, 1988, 187-196.

[6] Pouya A. Correlation between Mechanical Behavior and Petrological Properties of Rock Salt. *Proc. 32th US Symp. On Rock Mech.*,1991, 385-392.

[7] Hunsche U., Schultze O. Humidity induced creep and its relation to the dilatancy boundary. *Proc.5th Conf. Mech. Beh. Salt. Swets & Zeitlinger, Lisse*, 2002, 73-88.

[8] Uraï J.L. and Spiers C.J. The effect of grain boundary water on deformation mechanisms and rheology of rocksalt during long-term deformation. *Proc. 6th Conf. Mech. Beh. of Salt. Taylor & Francis Group*, 2007, 149-158.

Rhéologie et structures des suspensions magmatiques déformées en torsion

L. Arbaret

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 6113 CNRS - Université d'Orléans, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 02, France

Résumé : L'interrelation entre le comportement rhéologique des magmas et le développement des microstructures que sont les bandes de cisaillement localisées et l'Orientation Préférentielle de Forme (OPF) des cristaux anisométriques a été étudiée expérimentalement à haute pression et haute température. Le magma synthétique, composé d'une fraction variable ($0.00<\phi_s<0.65$) de grains d'alumine baignant dans un liquide hydraté de composition granitique, a été déformé en torsion, à 300 MPa et des températures variant de 475°C à 1000°C. Les vitesses de cisaillement ont variée de 2.0×10^{-5} à 2.1×10^{-3} s^{-1} pour une déformation finie maximale de 21.3γ. Le comportement est newtonien pour les fractions $\phi_s < 0.16$ avec une viscosité dynamique η= 10.3 Pa.s (T = 500°C). une déviation au comportement newtonien est observée pour $\phi_s > 0.16$ avec une augmentation de la viscosité de l'ordre d'un ordre de grandeur entre $\phi_s = 0.16$ et 0.54. L'OPF de la phase alumine est caractérisée par une distribution unimodale et un maximum de densité d'orientation parallèle à la direction de cisaillement dont l'intensité baisse avec l'augmentation de la charge cristalline. Cette baisse de l'intensité d'orientation et l'augmentation de la viscosité apparente sont liées à l'augmentation des interactions entre particules. Entre $\phi_s = 0.54$ et $\phi_s = 0.65$, La viscosité apparente augmente de 1.5 ordre de grandeur et l'extrapolation des résultats suggèrent une augmentation exponentielle pour $\phi_s \geq 0.65$. Pour T ≥ 550°C et $\phi_s = 0.54$, la phase alumine forme une charpente solide continue composée de deux domaines d'orientation préférentielle alternant de manière périodique. Pour T < 550°C et $\phi_s = 0.54$, de la fracturation intracristalline apparaît. Elle résulte de la concentration des contraintes aux points de contact entre grains d'alumines. Dans ce dernier cas, le maximum de densité d'orientation de l'OPF est parallèle à la direction de raccourcissement.

Mots-clé : suspensions magmatiques, rhéologie, structures cristallines, expérimentation HP-HT

1. Introduction

Parmi les suspensions naturelles, les suspensions magmatiques sont directement impliquées dans des processus géologiques d'importance majeure tels que le volcanisme et la dynamique mantellique et crustale. Au cours de l'ascension et de la mise en place des magmas, l'influence de la déformation sur les mécanismes de cristallisation des liquides silicatés et sur l'interaction entre structures cristallines, processus de dégazage et propriétés rhéologiques reste un domaine largement inexploré expérimentalement. Bien que les travaux expérimentaux et théoriques sur le comportement rhéologique des corps magmatiques soient nombreux, peu se sont attachés à étudier dans le même temps les structures internes résultant de la déformation cisaillante. En effet, l'Orientation Préférentielle de Forme (OPF) des minéraux dans les magmas peut présenter des propriétés directionnelles homogènes à grande échelle ou peuvent varier localement en fonction de la rhéologie du magma et donc essentiellement de la fraction cristalline. En retour, le développement de structures localisées est susceptible d'influencer profondément les capacités d'ascension et de mise en place des magmas.

Afin d'accéder à la totalité du domaine de cristallisation et de mesurer *in situ* les propriétés dynamiques et structurelles des suspensions magmatiques, ces travaux s'appuient sur l'approche expérimentale grâce à un autoclave à chauffage interne et pression gazeuse équipé de modules de déformation (presse Paterson, T<1400°, P<5 kbars). Les expériences ont couvert une gamme de fraction solide allant de 0% (liquide pur) jusqu'à 65% de cristaux. Les mesures rhéologiques et texturales montrent une évolution depuis un magma à comportement newtonien caractérisé par une texture cristalline homogène évoluant avec l'augmentation de la fraction solide vers un comportement non-linéaire associé à des textures hétérogènes dues à la localisation de la déformation.

2. Procédure et matériel expérimentaux

Les expériences haute pression – haute température ont été menées dans un autoclave à chauffage interne équipé d'un module de déformation en torsion (presse Paterson, Australian Scientific Instruments, T<1400°, P<5 kbars). La technique expérimentale est détaillée par [1]. La torsion permet une déformation finie importante avec une géométrie approchant le cisaillement simple et la mesure

du comportement mécanique à vitesse de déformation constante.

L'ensemble des expériences ont été réalisées avec un liquide de composition haplogranitique, synthétisé par la société Schott Company of Germany (SiO_2= 79.23, Al_2O_3 = 12.44, Na_2O = 4.43 et K_2O = 3.9% ; analyse microsonde) et proche de la composition de [2]. Cette composition a été sélectionnée car son comportement rhéologique et la solubilité de l'eau dans nos conditions expérimentales sont bien connus [2]. Le verre est broyé et hydraté et la poudre résultante (∅<20 µm) est mélangée avec la phase solide qui consiste en une fraction broyée et tamisée de grains d'alumine (45µm<∅<90µm). Le mélange est hydraté afin d'obtenir une teneur en eau dans le verre de 2,5% indépendamment des teneurs en cristaux.

3. Résultats

Cinq mélanges ont été préparés avec des fractions cristallines ϕ_s de 0.16, 0.34, 0.54, 0.65 et 0.75. A titre de comparaison une synthèse sans cristaux a aussi été préparée (ϕ_s = 0.00). Toutes les expériences en torsion ont été conduites à 300 MPa de pression de confinement. La gamme de température était de 475°C à 900°C et la vitesse de déformation variait de 2.00×10^{-5} à 2.09×10^{-3} s^{-1} lors des tests à pas variable de vitesse de déformation.

3.1 Le liquide pur (ϕ_s = 0.00)

Le liquide haplogranitique pur présente un comportement newtonien aux vitesses de déformation imposées avec une viscosité dynamique de $10^{10.3}$ Pa.s à 500°C, en accord avec les précédents travaux sur des compositions similaires [3]. La déformation reste homogène même à de grandes déformations finies (γ = 8, Figure 1).

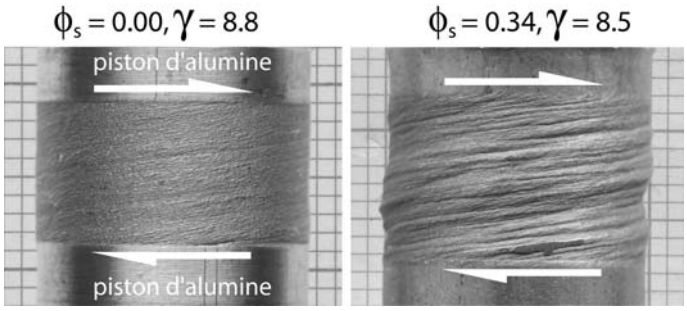


Figure 1 : Photographies des échantillons de liquide pur (ϕ_s = 0.00) et d'une suspension magmatique de concentration intermédiaire (ϕ_s = 0.34). Les échantillons sont encore recouverts de leur chemise en fer et leur position est encadrée par les deux pistons d'alumine non déformés. Déformation en torsion dextre (flèches blanches).

3.2 Les fractions cristallines faibles (ϕ_s < 0.16)

Pour ces fractions cristallines, le comportement reste Newtonien (Figure 2). L'augmentation modérée de la viscosité de la suspension magmatique avec la fraction cristalline est bien approximée par les équations de [4]. L'OPF des cristaux est unimodale, avec un maximumu de densité parallèle à la direction d'écoulement. Toutefois, les collisions entre cristaux pendant l'écoulement ont tendance à désorganiser cette struturation initialement forte ; ce qui se traduit par une baisse de l'intensité de l'OPF aux grandes déformations.

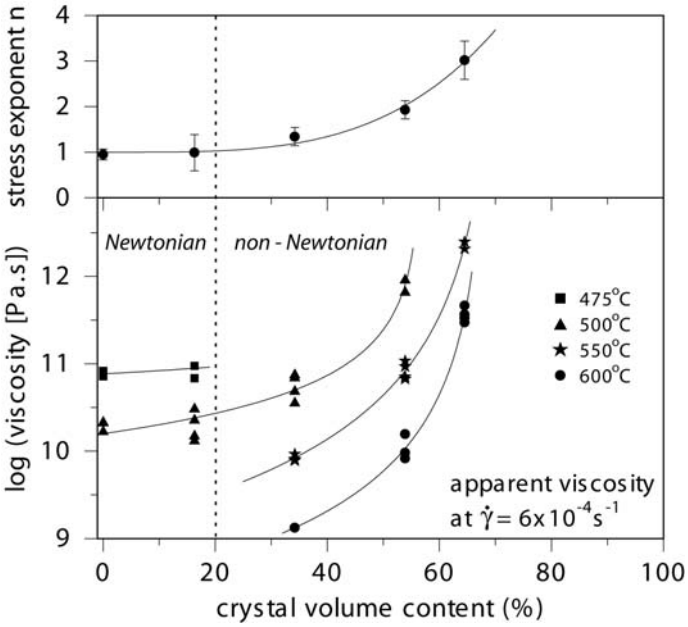


Figure 2 : Variation de l'exposant n de la loi de contrainte et de la viscosité apparente à une vitesse de déformation de 6×10^{-4} S^{-1} en fonction de la fraction cristalline. Modifié d'après [5].

3.2 Les fractions cristallines intermédiaires (0.16<ϕ_s< 0.34)

Les fractions cristallines intermédiaires se caractérisent par une évolution d'un comportement newtonien vers un comportement pseudoplastique (Figure 2). Cette évolution est corrélée à une augmentation substantielle de la tortuosité dans l'écoulement du liquide autour des cristaux isolés ou des agrégats de cristaux qui se développent par phénomène de collision/agrégation d'autant plus intensément que la fraction solide est élevée. L'OPF est toujours unimodale avec un maximum de densité parallèle à la direction d'écoulement. Son intensité devient cependant très faible probablement par perte de l'OPF des cristaux formant les agrégats puisqu'ils n'y subissent l'effet de l'écoulement du fluide cisaillant.

3.2 Les fractions cristallines fortes (ϕ_s > 0.34)

Pour des pourcentages volumiques de cristaux 0.34< ϕ_s < 0.54, le matériau évolue vers un comportement rhéologique de type loi de puissance avec un indice n qui croit avec la concentration en solide (n= 1.9 pour ϕ_s = 0.54 ; figure 2). La viscosité apparente à 500°C est alors d'un ordre de grandeur supérieure à celle du liquide hydraté seul. L'OPF de la phase alumine devient

hétérogène. A ϕ_s = 0.34, la distribution de l'OPF reste encore unimodale avec une direction moyenne proche de la direction de cisaillement. Par contre, pour ϕ_s = 0.54, deux directions privilégiées, symétriques par rapport à la direction de cisaillement, apparaissent. Il y donc à ces fortes teneurs en cristaux localisation de la déformation dont la cinétique et la géométrie reste encore à quantifier. Les premiers phénomènes de fragmentation cristalline apparaissent à cette concentration de solide (Figure 3).

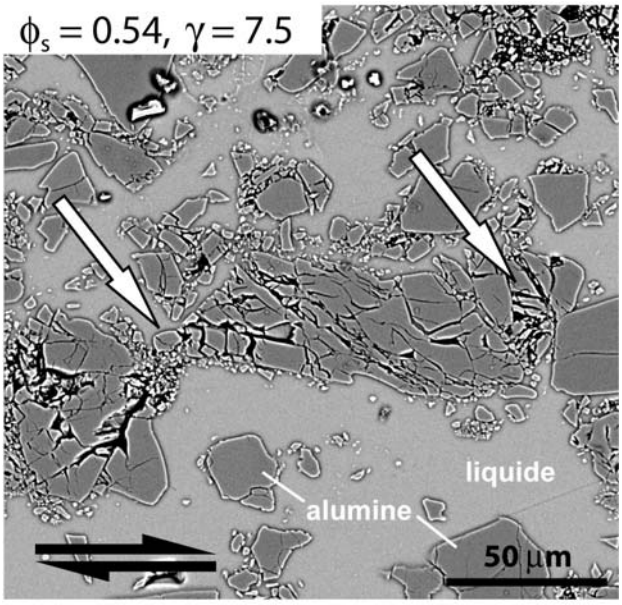


Figure 3 : Exemple de fragmentation cristalline. Les fractures s'initient aux points de contact entre grains (flèches blanches). Image prise au microscope électronique à balayage.

Enfin pour ϕ_s=0.65, les grains d'alumine forment un réseau solide interconnecté qui subit une intense cataclase en réponse à la déformation. Le processus de cataclase inclus une intense fracturation intracristalline générée par la concentration des contraintes aux contacts entre cristaux (Figure 3), et le développement de fractures de tension qui forment des structures asymétriques géométriquement analogues aux boudins en dominos. Ces structures sont aussi associées à une rhéologie de type loi de puissance avec n=3.0 (Figure 2).

4. Discussion

Les résultats mettent en évidence une relation intime entre évolution rhéologique avec l'augmentation de la fraction cristalline et le développement de structures d'abord pénétratives puis localisantes (Figure 4).

Aux faibles concentrations de solide (ϕ_s<0.34), l'OPF est caractérisée par une distribution unimodale, pénétrative avec un maximum de densité d'orientation parallèle à la direction de cisaillement. Les collisions entres particules contrôlent l'acquisition de l'OPF aux grandes déformations mais ne sont pas en concentration suffisante pour intervenir sur la viscosité apparente qui augmente peu avec la fraction solide. Le comportement rhéologique reste dans le domaine newtonien en accord à la fois avec les mesures expérimentales réalisées sur les magmas contenant les mêmes teneurs cristallines et avec le modèle théorique [4].

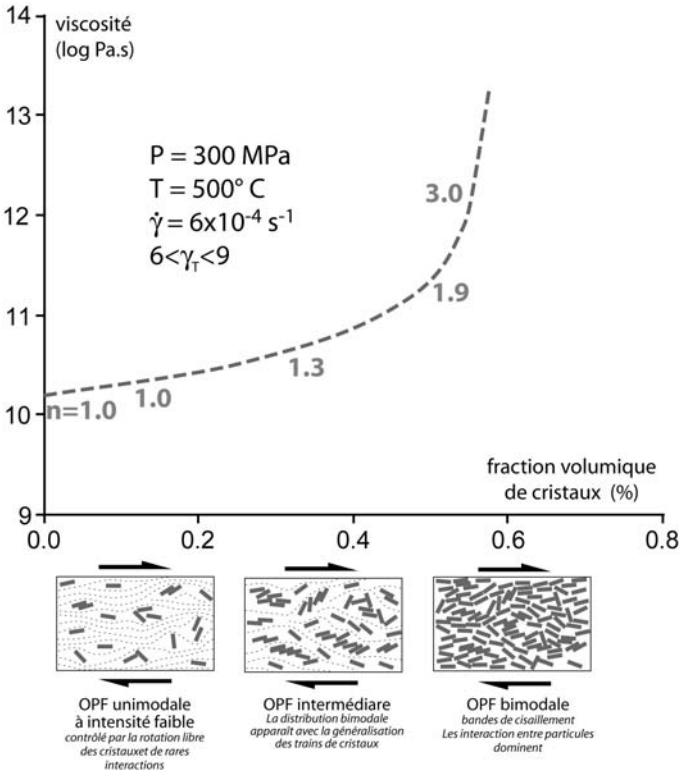


Figure 4 : Evolution du log de la viscosité en fonction de la teneur en cristaux d'alumine dans un liquide silicaté de composition haplogranitique hydraté à 2,5 % (n correspond à l'indice de la loi de puissance avec n=1, comportement rhéologique newtonien) et les différents comportement structuraux observés avec l'augmentation de la charge cristalline (encadrés, avec les cristaux et les lignes d'écoulement du liquide schématisés respectivement en gris et en pointillées).

Pour les fractions solides intermédiaires (0.34<ϕ_s<0.65), une transition dans l'organisation de l'OPF apparaît. Les fabriques deviennent hétérogènes avec deux directions privilégiées qui s'individualisent très nettement pour les fractions solides fortes. Ces directions conjuguées avec la direction de cisaillement, sont alors recoupées par des bandes discrètes riches en liquide à T≥550°C. Ces deux directions associées rappellent les systèmes de bandes S/C observés dans les systèmes naturels tels que les textures trachytiques [6]. Pour T<550°C, la fragmentation intragranulaire devient prépondérante.

Les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, telles que la composition magmatique, la température et les vitesses de déformation, ne couvrent pas l'ensemble des conditions rencontrées dans les processus magmatiques terrestres. Cependant, les résultats obtenus apportent des éléments importants pour relier les structures observées au comportement rhéologique au court du transport et de la mise en place des magmas. Par

exemple, le changement de comportement rhéologique d'un écoulement rapide newtonien vers un comportement pseudoplastique hautement visqueux est reconnu pour contrôler le mode d'ascension des laves riches en cristaux. Le développement de microstructures localisées, telles que les bandes de cisaillement riches en liquide et les domaines discrets d'orientation des cristaux anisométriques, sont susceptibles de favoriser la génération et la persistance de macro-zones de cisaillement localisées le long des bords des conduits volcaniques ou des aiguilles de laves qui peuvent se développer pendant les phases effusives. Ces zones de déformation localisée ont souvent été mises en évidence lors des extrusions de lave des volcans andésitiques tels que le volcan mérapi (Java), le Mont Unzen (Japon) ou le volcan de la Soufrière à Montserrat [7].

Références

[1] Paterson, M.S., et Olgaard D.L. Rock deformation tests to large shear strain in torsion. *J. Struct. Geol.,* 22, 1341-1358 (2000).

[2] Holtz, F., Pichavant M., Barbey P., et Johannes W. Effects of H_2O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 2 and 5 kbar. *Am. Mineral*., 77, 1223-1241 (1992).

[3] Dingwell, D.B., Romano C., et Hess K.-U. The effect of water on the viscosity of a haplogranitic melt under P-T-X conditions relevant to silicic volcanism. *Contrib. mineral. Petrol.,* 124, 19-28 (1996).

[4] Roscoe, R. The viscosity of suspensions of rigid spheres. *Brit. J. Appl. Phys*., 3, 267-269 (1952).

[5] Arbaret, L., Bystricky M., et Champallier R. Microstructures and rheology of hydrous synthetic magmatic suspensions deformed in torsion at high pressure, *J. Geophys. Res.*, 112, B10208, doi:10.1029/2006JB004856 (2007).

[6] Nicolas, A. Kinematics in magmatic rocks with special reference to gabbros. *J. Petrol*., 33, 891-915 (1992).

[7] Watts, R.B., Herd R.A., Sparks R.S.J. et Young S.R. Growth patterns and emplacement of the andesitic lava dome at Soufrière Hills Volcano, Montserrat. In Druitt, T.H. and B.P. Kokelaar (eds), *The eruption of Soufrière Hills Volcano, Montserrat*, *from 1995 to 1999.* Geological Society, London, Memoirs, 21, 115-152 (2002).

Panaches thermiques dans des fluides à seuil

B. Gueslin et A. Davaille

Institut de Physique du Globe de Paris

Résumé : Afin de comprendre les mouvements du manteau terrestre des expériences de convection thermique sont réalisées au laboratoire, le manteau étant modélisé par un fluide à seuil. Un chauffage ponctuel au fond d'une cuve génère un panache thermique. Des expériences ont ainsi été réalisées dans des solutions de carbopol. Différents types d'évolution ont été repérés : évolution d'un panache assez similaire au cas newtonien, évolution sans génération de panache où la convection est limitée à une faible couche de fluide et évolution en panaches « épisodiques » où un premier panache se détache puis ralenti fortement, un second panache est ensuite généré, rattrape le premier, le dépasse puis perd de la vigueur ; au bout de quelques cycles, on atteint finalement un régime stationnaire. Les domaines d'existence des différents comportements ont été repérés en fonction de la contrainte thermique à l'origine du panache et la contrainte seuil du fluide.

Mots-clé : Fluide à seuil, thermique, géophysique

1. Introduction

La Terre se refroidit par l'intermédiaire des mouvements de convection thermique à l'intérieur du manteau terrestre : enveloppe de roches solides qui s'étend de la surface à 2900 km de profondeur. C'est la méthode utilisée au sein du laboratoire. En effet, à l'échelle de 100 millions d'années, les roches fluent, présentant une rhéologie qui dépend fortement de la température (variations d'au moins 10^{10} pour 3000°C). La convection dans le manteau terrestre est à haut nombre de Rayleigh (10^6 à 10^8), ce qui induit un comportement instationnaire dans l'espace et dans le temps avec génération de panaches thermiques [1]. Les roches mantelliques présentent aussi les caractères non-newtoniens d'un fluide rhéofluidifiant à seuil. Nous cherchons ici à déterminer l'influence de ces propriétés sur la dynamique des panaches thermiques.

Dans un fluide à seuil, le démarrage de la convection est problématique dans une configuration de Rayleigh-Bénard, puisque tant qu'il n'y a pas de mouvements, la viscosité est infinie : par conséquent aucune fluctuation ne peut être amplifiée suffisamment pour mener à la convection [2]. Nous avons donc utilisé une configuration intrinsèquement plus instable : la génération d'un panache par une source ponctuelle de chaleur. Plusieurs solutions de carbopol (à différentes concentrations et dans différents solvants) ont été étudiées. Les caractéristiques des fluides et du montage utilisé sont d'abord décrits. Puis les différents types d'instabilité thermique observés, et leurs évolutions temporelles, sont caractérisés en fonction de la contrainte seuil du fluide et de la puissance de chauffage utilisée.

2. Système expérimental

2.1 Fluide

Le fluide utilisé est une solution de carbopol (Noveon ETD2050). Le solvant est un mélange eau-glycérol de proportions variées (entre 0 et 50% de glycérol). Carbopol (concentration entre 0,6 et 0,8g/L) et solvant sont mélangés pendant 2 jours, puis la solution obtenue est neutralisée avec une solution de soude (5M). Le mélange est enfin laissé au repos pendant au moins 8 jours avant utilisation.

Pour visualiser différentes températures dans le fluide, différents types de cristaux liquides thermochromiques (TLC) sont ajoutés au fluide, chacun de ces TLC réfléchissant la lumière dans une gamme de température donnée. Pour un éclairage par un plan laser monochromatique, la gamme de température concernée est restreinte à 0,5°C. Nous avons ainsi utilisé trois types de TLC : des raies brillantes marquent alors la présence de fluide aux températures 24, 31 ou 40 °C dans la cuve. Cependant, la dispersion des cristaux liquides n'est pas parfaite, il subsiste ainsi des agrégats de cristaux liquides dans le fluide visibles à toute température ces agrégats servent alors de traceurs pour les mesures de PIV.

2.2 Rhéologie du fluide

La rhéologie du fluide a été mesurée à l'aide de deux rhéomètres : StressTech (Reologica) et RS600 (Thermo Haake). Les mesures conduisent à décrire les différents fluides à l'aide de modèles de Herschel-Bulkley :

$$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n \qquad (1)$$

La contrainte seuil σ_0 et l'exposant n varient peu avec la température, seul K diminue quand la température augmente (au maximum d'un facteur 2). Le tableau suivant contient les valeurs des paramètres rhéologiques et thermiques des différents fluides utilisés.

	σ_0	n	K	κ	α	$\rho_0(20°C)$
	(Pa)		(Pas^n)	(m^2/s)	(1/K)	(kg/m^3)
1	0,009	0,55	0,4	$1,3.10^{-7}$	$4,95.10^{-4}$	1150
2	0,08	0,52	1,83	$1,3.10^{-7}$	$4,05.10^{-4}$	999
3	0,083	0,75	2,2	$1,3.10^{-7}$	$4,23.10^{-4}$	999
4	0,034	0,44	0,65	$1,3.10^{-7}$	$3,46.10^{-4}$	999
5	0,034	0,42	0,72	$1,3.10^{-7}$	$4,89.10^{-4}$	1128
6	0,022	0,44	0,9	$1,3.10^{-7}$	$4,99.10^{-4}$	1143
7	0,026	0,51	0,9	$1,3.10^{-7}$	$4,99.10^{-4}$	1142

Tableau 1 : propriétés rhéologiques et thermiques des fluides utilisés

La diffusivité thermique (κ) a été mesurée pour le fluide 6 uniquement. La masse volumique (ρ_0) a été mesurée en fonction de la température avec un densimètre DMA 5000. Comme la dilatation thermique (α) varie avec la température pour les fluides les moins denses (facteur 2 dans la gamme de températures étudiées), la valeur indiquée est la moyenne dans la gamme de température des expériences. Sur la gamme de fluides étudiée, ce sont les paramètres rhéologiques qui varient le plus.

2.3 Montage

Le montage, présenté figure 1, est constitué d'une cuve en plexiglas de section carrée de 20 cm de côté et de hauteur 25 cm. L'épaisseur du plexiglas est de 3 cm pour éviter les échanges thermiques avec l'air environnant pendant une expérience. L'air de la salle expérimentale est contrôlé à l'aide d'une climatisation. Le chauffage est réalisé par une cellule à effet Peltier située entre une plaque carrée en dural de 15 cm de côté et une rondelle de cuivre cylindrique de 2,5 cm de diamètre et de 3 mm de hauteur (échelle de grandeur pour comparer les images). Une nappe laser verticale (532 nm) éclaire le centre de la cellule. Une caméra, munie d'un filtre qui ne laisse passer que la longueur d'onde du laser, et située perpendiculairement à la face avant, enregistre l'évolution du système pendant toute la durée de l'expérience. En parallèle, sont enregistrés les températures en dessus et dessous du Peltier ainsi que le courant et la tension injectés dans ce dernier à l'aide d'une alimentation stabilisée et d'une boucle de rétroaction sous Labview afin de commander en courant constant, tension constante ou puissance électrique constante.

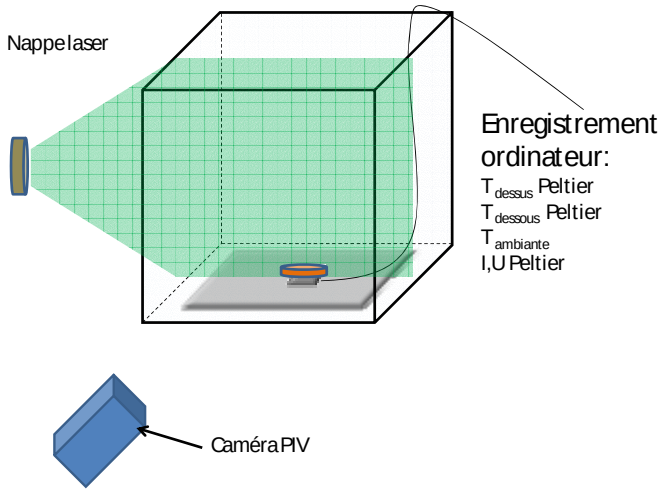


Figure 1 : Dispositif expérimental

2.4 Protocole expérimental

Les expériences sont lancées dans une cuve au repos et en équilibre thermique avec la température ambiante. Au temps t=0, le chauffage est mis en route (à tension, courant ou puissance électrique constants) et la visualisation par la caméra est déclenchée. L'expérience est arrêtée quand le panache semble avoir atteint un régime stationnaire dans toute la cuve ou quand le temps de l'expérience est dépassé (les expériences durent jusqu'à 4 heures).

3. Cas newtonien

L'étude du cas newtonien a été réalisée dans le cadre de la thèse de J. Vatteville à l'aide d'expériences de laboratoire et de simulations numériques. Elle a étudié l'évolution de panaches dans des fluides newtoniens dont la viscosité varie faiblement (huiles silicones) ou fortement (sirops de sucre) avec la température. Dans tous les cas, la formation de panaches thermiques a été observée : une couche limite thermique se forme tout d'abord par conduction autour de la source de chaleur ; puis cette poche de fluide chaud, plus légère, s'élève sous l'effet de la gravité, suivie d'un conduit qui la relie à la source de chaleur. Ce conduit atteint très vite un état stationnaire.

4. Résultats : différents types d'évolution des panaches dans le carbopol

Les expériences ont été réalisées pour différentes intensités de chauffage dans chaque fluide. Différents types d'évolution ont été repérés. Si le chauffage est très élevé et le seuil du fluide faible, on observe un panache très similaire au cas newtonien. Si le chauffage est trop faible, aucun panache ne se détache de la source de chaleur. Pour des conditions intermédiaires (chauffage et seuil de contrainte du fluide importants), le développement du panache revêt un caractère épisodique, avec des évolutions importantes de la vitesse du fluide,

avant d'atteindre finalement un régime permanent. Les domaines d'existence des différents types de convection sont donnés dans la figure 2.

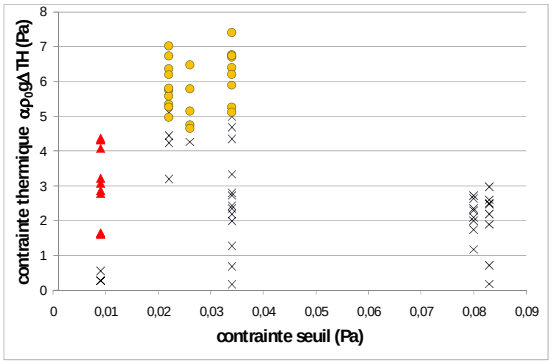


Figure 2: La contrainte thermique est évaluée à partir des paramètres du fluide (α, ρ_0) g la gravité, ΔT est la différence de température entre la température ambiante et le maximum atteint au dessus du Peltier, H est pris comme la taille du Peltier. Les triangles correspondent à l'évolution à une évolution sans oscillation, les croix correspondent à une évolution sans panache et les ronds à une évolution avec oscillation. Une analyse est donnée dans la discussion.

4.1 Evolution d'un panache « continu »

Si le chauffage est important et le seuil de contrainte du fluide faible, le panache qui se développe ressemble à un panache dans le cas newtonien. Les figures 3, 4 et 5 correspondent à ce type de panache. Une couche limite thermique se crée, puis une tête se développe et enfin un panache en forme de champignon qui parcourt toute la cuve (à temps long, l'isotherme 24°C n'est plus présente qu'au cœur de l'hétérogénéité thermique). L'évolution de la vitesse dans le fluide est assez comparable au cas newtonien.

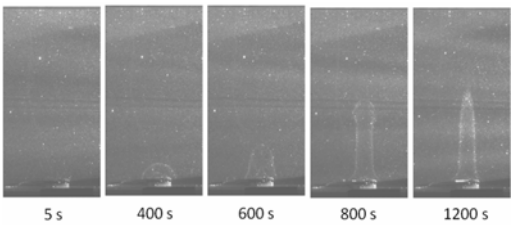


Figure 3: Images de l'évolution d'un panache. Fluide 1, chauffage à 0,4 W.

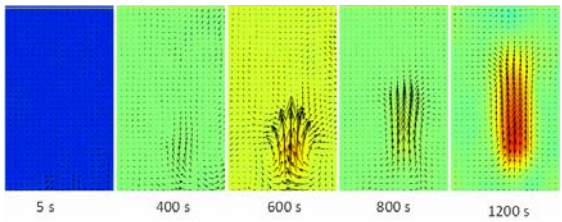


Figure 4: Champs de vitesse pour les mêmes instants que la figure 3 calculés par PIV (la taille des flèches est relative à chaque image).

Au fond de la cuve, la température au dessus de l'élément chauffant augmente tout d'abord puis atteint un maximum au moment du détachement de la tête du panache. La température diminue ensuite pour atteindre un régime permanent.

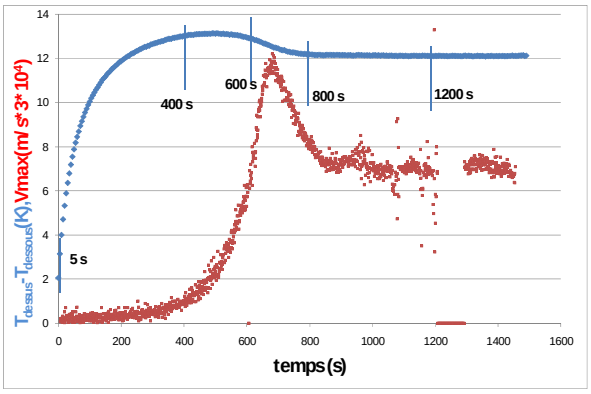


Figure 5: Evolution de la différence de température entre le dessus et le dessous du Peltier et du maximum de vitesse sur l'axe du panache (mesuré par PIV). Fluide 1, chauffage à 0,4W.

4.2 Evolution avec un panache « épisodique »

Si le chauffage est plus faible ou que le seuil de contrainte du fluide est plus important, on observe un panache épisodique représenté figures 6, 7 et 8. La poche chaude générée par conduction est plus grosse que dans le cas 4.1 lorsqu'elle se détache et conduit à un premier panache. Celui-ci est freiné très rapidement. Un second panache est ensuite généré, rattrape le premier puis perd aussi de la vigueur. Et ainsi de suite jusqu'à atteindre la surface du fluide ou un régime permanent.

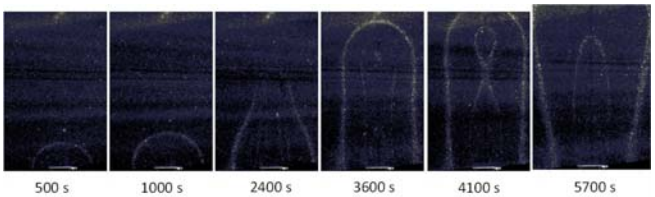


Figure 6: Images de l'évolution épisodique d'un panache. Fluide 6, chauffage à 4 W.

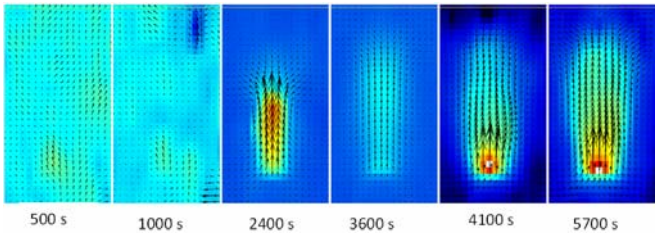


Figure 7: Champs de vitesse pour les mêmes instants que la figure 6 calculés par PIV (la taille des flèches est relative à chaque image).

Au fond de la cuve (figure 8), la température augmente jusqu'au détachement de la tête du premier panache, ensuite la température atteint un minimum avant d'augmenter à nouveau jusqu'au détachement du second panache ; et ainsi de suite jusqu'à atteindre le régime permanent. Dans les différentes expériences réalisées, on a observé jusqu'à 3 oscillations bien distinctes. Les diminutions de température sont associées au détachement d'un panache (fortes évolutions du maximum de vitesse). Les expériences montrent le même type de comportement que l'on soit à puissance, courant ou tension constante.

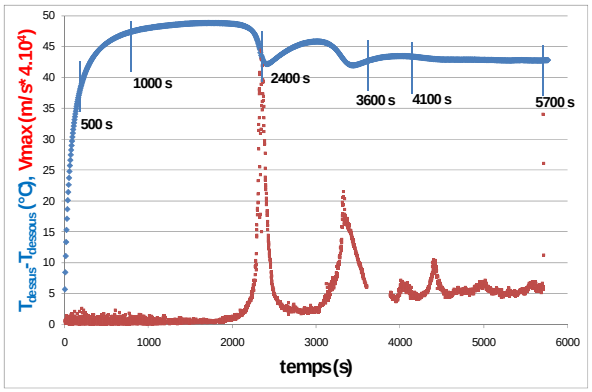


Figure 8: Evolution de la différence de température entre le dessus et le dessous du Peltier et du maximum de vitesse sur l'axe du panache (mesuré par PIV). Fluide 6, chauffage à 4W.

4.3 Evolution sans panache

Si le chauffage est trop faible, dans les différents fluides étudiés, aucun panache ne se forme, comme on peut le voir sur les figures 9 et 10 : la structure thermique semble rester dans un régime de conduction et reste confinée au fond de la cuve. Des mesures de PIV effectuées sur des temps très longs (supérieurs à 1 heure) montrent cependant l'existence de mouvements dans le fluide qui restent confinés au fond de la cuve. Les vitesses mesurées sont très faibles (sur la figure 9, le maximum est de $4{,}8.10^{-7}$ m/s), et l'évolution temporelle du champ de vitesse n'est pas facilement repérable. Le champ de vitesse mesuré montre l'existence d'une cellule de convection et non pas simplement des déformations simples dues à la dilatation d'un solide.

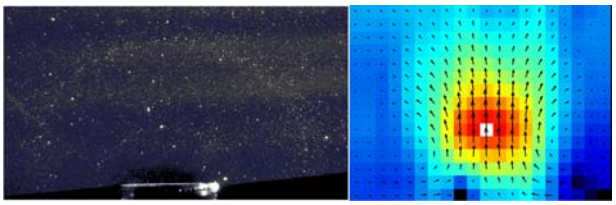


Figure 9: Image après 4700 s de chauffage et champ de vitesse obtenu dans fluide 4 chauffage à 2W.

5. Discussion

Les domaines d'existence des différents types de panache peuvent être délimités par la contrainte thermique générée par le chauffage, comme le montre la figure 2.

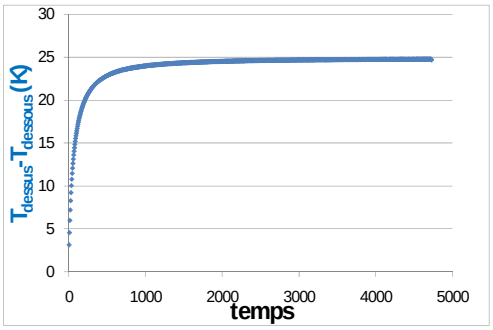


Figure 10 : Evolution de la différence de température entre le dessus et le dessous du Peltier en fonction du temps. Fluide 4 chauffage à 2W.

Les estimations de la contrainte thermique montrent que celle-ci est toujours très fortement supérieure à la contrainte seuil du fluide. C'est ce qui doit expliquer la convection observée même à faible chauffage. Localement, près de l'élément chauffant, la contrainte seuil est dépassée mais les mouvements générés à petite échelle ne permettent pas de dépasser la contrainte seuil à grande échelle et de générer le détachement d'un panache. Le comportement épisodique des panaches s'explique par la conjonction entre contrainte seuil et caractère rhéofluidisant du fluide : la contrainte seuil doit être dépassée pour le démarrage du panache ; à cause du caractère rhéofluidifiant, une grande quantité de chaleur est évacuée rapidement ; la contrainte thermique passe alors en dessous de la contrainte seuil et une nouvelle couche limite thermique est créée, jusqu'au détachement d'un nouveau panache ; lequel a lieu pour une contrainte thermique plus faible à cause du caractère thixotrope du fluide.

6. Conclusion

La génération d'instabilités thermiques par chauffage ponctuel d'un fluide à seuil a été étudiée à l'aide d'expériences de laboratoire. Différents régimes ont été mis en évidence en fonction de la contrainte seuil et de la puissance de chauffage: a) des panaches d'évolution similaire au cas newtonien, b) des panaches épisodiques, et c) une convection très localisée sans génération de panache. Ces différents types de comportements offrent des perspectives intéressantes pour comprendre la dynamique du manteau terrestre. Les oscillations repérées ici pourraient peut-être expliquer le caractère épisodique du volcanisme de point chaud.

[1] A. Davaille & C. Jaupart, Transient high-Rayleigh number thermal convection with large viscosity variations, *J. Fluid Mech.* **253** , 141-166 (1993).
[2] J. Zhang, D. Vola &. I.A. Frigaard Yield stress effects on Rayleigh–Bénard convection *J. Fluid Mech.* **566**, 389–419 (2006).

Modélisation Micromécanique de la Rhéologie du Manteau Supérieur Terrestre, et Implications Geodynamiques

Olivier Castelnau [1], Paul Raterron [2], Patrick Cordier [2]

1- Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux (UPR CNRS 9001), Institut Galilée, Université Paris 13, av JB Clément, 93430 Villetaneuse (oc@lpmtm.univ-paris13.fr)
2- Laboratoire de Structure et Physique de l'Etat Solide, (UMR CNRS 8008), BAT C6
USTL, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (Paul.Raterron@univ-lille1.fr, Patrick.Cordier@univ-lille1.fr)

Les déformations plastiques de la Terre profonde, résultant de la convection thermique, contrôlent la tectonique des plaques dont on en connaît les effets (séismes, éruptions volcaniques, etc.). L'estimation de ces déformations passe par une connaissance accrue de la rhéologie et des microstructures des roches du manteau supérieur terrestre. Celui-ci est constitué majoritairement d'olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$ et de silicates plus minoritaires (tels les pyroxènes) qui présentent tous à l'échelle du grain un comportement viscoplastique non linéaire et fortement anisotrope. Les essais de déformation aux pressions et températures du manteau (P~8 GPa, T>1400 K), avec mesures *in situ* (i.e. en cours d'expérience) des contraintes et déformations grâce au rayonnement X synchrotron, montrent de très fortes hétérogénéités de déformation et de contraintes dans les échantillons polycristallins. Celles-ci sont la conséquence des interactions intergranulaires se mettant en place pour assurer l'équilibre des contraintes dans le matériau. Ces hétérogénéités modifient fortement la rhéologie ainsi que les évolutions microstructurales en grandes transformations (formation de textures cristallographiques marquées, recristallisation, etc.). Les textures cristallographiques des roches du manteau supérieur affectent également la rhéologie du matériau en le rendant fortement anisotrope, et sont détectées en sismologie par l'anisotropie des vitesses sismiques qu'elles induisent. La mise en place d'une modélisation multi-échelle, prédictive, intégrant les mécanismes élémentaires aux échelles les plus fines, est une étape incontournable pour la compréhension de la plasticité du manteau terrestre dans les conditions *in situ* (i.e. naturelles).

Dans ce contexte, nous avons appliqué à l'olivine une approche micromécanique en champs moyens (extension du schéma auto-cohérent basée sur la procédure du "second ordre" [1]) afin d'estimer les interactions intergranulaires et le comportement effectif viscoplastique du matériau [2]. D'autres part, les mécanismes de glissement des dislocations dans les grains ont été identifiés à l'aide des expériences de déformation sur mono- et poly-cristaux, et comparés aux calculs ab initio effectués aux LSPES, montrant ainsi que les activités des dislocations de l'olivine sont sensibles à la pression avec une inversion du système dominant, du glissement [100] à basse pression au glissement [001] à haute pression [3-7].

Nous présenterons les premiers résultats de l'approche multi-échelle couplée, i.e. intégrant les nouvelles données sur la résistance des systèmes de glissement dans l'approche micromécanique.

[1] Y. Liu, P. Ponte Castañeda, *J. Mech. Phys. Solids*, **52**, 467-495, 2004.
[2] O. Castelnau, D. Blackman, R.A. Lebensohn, P. Ponte Castañeda, *J. Geophys. Res.*, in press.
[3] Carrez, P., Ferré, D. and Cordier, P., 2007. *Nature*, **446**(7131), 68-70.
[4] Li, L., Weidner, D., Raterron, P., Chen, J., Vaughan, M., Shenghua, M., Durham, B., 2006, *Eur. J. Mineralogy*, **18**, 7-19.
[5] Durinck, J., Legris, A., Cordier, P., 2005, *Phys. and Chem. Minerals*, **32**(8-9), 646-654.
[6] Durinck, J., Carrez, P., Cordier, P., 2007, *Eur. J. of Mineralogy*, **19**, 631-639.
[7] Raterron, P., Chen, J., Li, L., Weidner, D., Cordier, P., 2007, *Am. Mineralogist*, **92**, 1436-1445.

Déformation expérimentale de monocristaux d'olivine en conditions extrêmes de pression et température

Paul Raterron

Laboratoire de Structure et Propriété de l'Etat Solide (CNRS UMR8008), Bât C6
Université des Sciences et Technologie de Lille (USTL)
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex
Paul.Raterron@univ-lille1.fr

L'olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$, le constituant principal du manteau supérieur terrestre, déforme par glissement de dislocations dans la partie supérieur du manteau. Ce mécanisme produit des orientations préférentielles de réseau (OPR) dans les roches déformées, que l'on détecte jusqu'à 200 km de profondeur par l'anisotropie de vitesse sismique qu'elles engendrent. L'interprétation de ces données repose sur la détermination des systèmes de glissement les plus actifs - i.e. sur des mesures rhéologiques - dans les conditions thermodynamiques du manteau supérieur où la température (T) et la pression (P) peuvent dépasser 1400°C et 13 GPa. De telles conditions ne sont réalisables au cours d'expériences de déformation que depuis quelques années, grâce au couplage de presses gros volume de type « Deformation-DIA » (D-DIA) - permettant l'application d'une contrainte différentielle constante à haute P et T - avec le rayonnement X synchrotron qui permet les mesures in situ de la contrainte appliquée sur l'éprouvette et de sa vitesse de déformation.

Afin de quantifier l'effet de P sur le glissement des dislocations principales de l'olivine (vecteurs de Burgers [100] et [001]), des monocristaux orientés ont été déformés en condition anhydre à T et P atteignant 1400°C et 8 GPa dans la presse D-DIA de la ligne X17B2 de la National Synchrotron Light Source (NSLS, NY, USA). La contrainte appliquée (typiquement < 300 MPa) sur les échantillons et les vitesses de déformation en résultant (typiquement 10^{-6} -10^{-5} s^{-1}) ont été mesurée in situ, respectivement par diffraction de rayon X et radiographie résolues en temps. Les microstructures des produits d'expérience ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET). Une inversion avec la pression de système de glissement dominant est ainsi documentée, du glissement dominant [100] à basse P au glissement [001] à haute P. L'extrapolation des lois rhéologiques obtenues aux conditions de contraintes du manteau permet d'expliquer l'atténuation d'anisotropie de vitesse sismique observée dans le manteau à partir de 200 km de profondeur. Ces résultats permettent aussi d'expliquer l'existence d'une zone de faible viscosité sous la lithosphère, qui permettrait le découplage mécanique des plaques dérivant à la surface de la Terre et du manteau sous-jacent.

Rhéologie à haute température de silicates biphasés hétérogènes représentatifs de la croûte terrestre profonde

A. Dimanov [1], J. Raphanel [1] et G. Dresen [2], E. Rybacki [2]

[1] *LMS, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France ;* [2] *GFZ-Potsdam, 14473Potsdam, Allemagne*

Résumé : A haute température (> 1000°C) et à faible contrainte (< 50 MPa) des silicates composites (matrice ductile – renforts rigides) représentatif de la lithosphère présentent une rhéologie Newtonienne contrôlée par le glissement aux joints de grains de la matrice, qui entraîne à terme l'endommagement ductile. Les renforts rigides se déforment par plasticité intracristalline, qui nécessite des contraintes élevées (> 100 MPa). Le calcul numérique élastoplastique par éléments finis explique de telles concentrations de contrainte par le caractère composite et les effets de forme.

Mots-clé : Rhéologie Newtonienne, Silicates biphasés, Hautes températures, Torsion, Cisaillement, Plasticité, Glissement de grains.

1. Introduction

La tectonique des plaques façonne continûment la surface terrestre, du fait des mouvements relatifs entre plaques de lithosphère (croûte et manteau supérieur lithosphèrique) et des déformations qui leurs sont associées. La modélisation des différents contextes géodynamiques associés à ce phénomène se base sur des enveloppes de résistance mécanique de la lithosphère avec la profondeur [1]. Ces enveloppes dépendent du type (structure et minéralogie) de lithosphère, du gradient géothermique et des différents mécanismes de déformation. Schématiquement, la résistance de la croûte supérieure (froide et cassante) est imposée par le glissement frictionnel de blocks rigides le long de failles préexistantes, alors que celle de la croûte profonde (chaude et ductile) est déterminée par la contrainte d'écoulement dans des zones de cisaillement à haute température (T > 500°C). Dans ces conditions et aux vitesses de déformation naturelles (env. 10^{-14} s^{-1}) les silicates constitutifs majeurs (quartz, feldspaths, plagioclases, clinopyroxènes et amphiboles) sont plastiques. Le gradient de microstructures, depuis la périphérie vers le centre de la zone de cisaillement, met en évidence différentes étapes qui entraînent : i) la réduction de taille de grain par recristallisation dynamique, ii) le mélange des phases qui stabilise une granulométrie fine, iii) la localisation de l'essentiel de la déformation au sein de la partie centrale (ultramylonite). On y identifie plusieurs types de micro mécanismes actifs. Outre le maclage mécanique, la plasticité intra cristalline par glissement de dislocations est mise en évidence par la présence de fortes densités de dislocations, de bandes de glissement et de sous joints de grains. Ces caractéristiques indiquent de fortes contraintes d'écoulement et une rhéologie non Newtonienne. Mais, les microstructures mettent aussi en évidence le glissement aux joints de grains et interfaces, le transfert diffusif et la dissolution – précipitation. Ces mécanismes opèrent à faibles contraintes et résultent en une rhéologie Newtonienne. Il n'est pas aisé de déterminer quels sont les mécanismes qui ont prédominé, et donc, le type de rhéologie et la contrainte d'écoulement à associer à la zone de cisaillement [2]. Pour clarifier ces positions, nous avons réalisé une étude expérimentale et numérique de la rhéologie à haute température de silicates biphasés représentatifs de la croûte profonde.

2. Procédures expérimentales

2.1. Elaboration d'échantillons

Les matériaux naturels accessibles en surface sont souvent altérés, contiennent des phases secondaires instables aux conditions expérimentales, ou bien présentent des textures et des fabriques marquées qui les rendent inappropriés pour l'étude. Aussi, nous avons fait le choix de travailler sur des matériaux synthétiques [3] qui ont été élaborés par pressage à chaud isostatique (1150°C, 300 MPa) de poudres minérales obtenues à partir de verre synthétique (plagioclase Anorthite : $CaAl_2Si_2O_8$) et de monocristaux gemme (clinopyroxène Diopside : $CaMgSi_2O_6$). Les échantillons sont constitués à 70 % (en volume) d'une matrice ductile d'anorthite à grains fins (d = 1 - 5 μm) et à 30 % d'une dispersion rigide (renforts) de diopside de forte granulométrie (d = 10 - 50 μm). La spectrométrie infra rouge a permis de situer la teneur globale en eau à l'état de traces entre 0.05

– 0.1 % en poids. Ces teneurs en espèces OH^- et en eau moléculaire, incorporées pendant le processus de fabrication, sont comparables à celles mesurées dans les matériaux naturels préservés d'altération [2].

2.1. Déformation expérimentale

Afin d'obtenir des vitesses de déformation mesurables en laboratoire (env. 10^{-4} à 10^{-7} s^{-1}) les expériences de déformation ont été menées dans une presse Paterson [4] à 1100°C – 1200°C, à 400 MPa de confinement, et à des contraintes déviatoriques σ = 10 – 150 MPa. Deux types de configuration de chargement ont été réalisés sur des échantillons cylindriques de 1 cm de diamètre: i) le fluage en compression axisymétrique (échantillons de 2 cm de hauteur), ii) la torsion à couple constant, ou à vitesse angulaire constante (échantillons de 1 cm de hauteur). Le premier type d'essais a été réalisé par paliers de contrainte successifs afin de caractériser le comportement rhéologique (dépendance de la vitesse de déformation avec la contrainte). A chaque palier le fluage stationnaire a été obtenu pour un raccourcissement $\varepsilon < 3$ %. La déformation totale est restée modeste : $\varepsilon < 25$ %. Le deuxième type d'essais a permis de réaliser de grandes déformations en cisaillement (γ = 0,3 – 3) et de caractériser le comportement rhéologique en fonction des évolutions de microstructure. Là aussi, nous avons appliqué des paliers successifs de couples (fluage en torsion), ou de vitesses angulaires. La rupture des éprouvettes a été constatée pour $\gamma > 2$. La Figure 1 montre une courbe caractéristique de chargement en torsion. Il apparaît un écrouissage modéré jusqu'à l'obtention d'un régime pseudo stationnaire (contrainte d'écoulement constante) vers γ = 0.25. La vitesse angulaire imposée a été variée à plusieurs reprises et à différents stades de déformation. A chaque variation nous avons attendu l'établissement d'un nouveau régime pseudo stationnaire. L'exposant de contrainte, n, ne varie pas en fonction du taux de déformation et reste proche de l'unité.

3. Résultats

3.1. Données mécaniques

Les données mécaniques sont corrigées pour la résistance de la jaquette en acier. Elles sont aussi recalculées en termes de contraintes et de vitesses de déformation équivalentes (au sens de Von Mises, [4]). Toutes les données sont ajustées par une loi de comportement du type Norton – Arrhénius :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^n e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (1)$$

La Figure 2 montre un diagramme logarithmique des vitesses de déformation en fonction de la contrainte d'écoulement pour les essais axisymétriques (symboles noirs) et pour les essais en torsion (symboles de couleur).

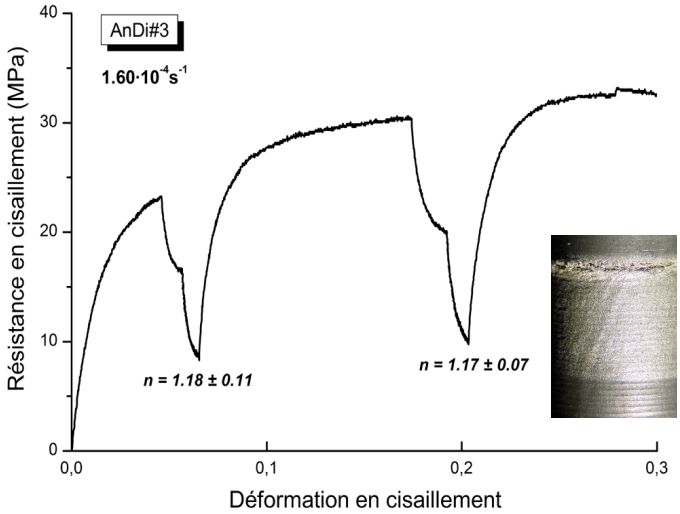


Fig. 1. Courbe de chargement en torsion à 1150°C et 400 MPa de confinement. La vitesse de déformation en cisaillement ($d\gamma/dt$ = 1,6x10^{-4} s^{-1}) a été variée à plusieurs reprises pour obtenir l'exposant de contrainte : n est proche de l'unité à différents taux de déformation. La photo en insert montre la jaquette de l'échantillon marquée par le cisaillement.

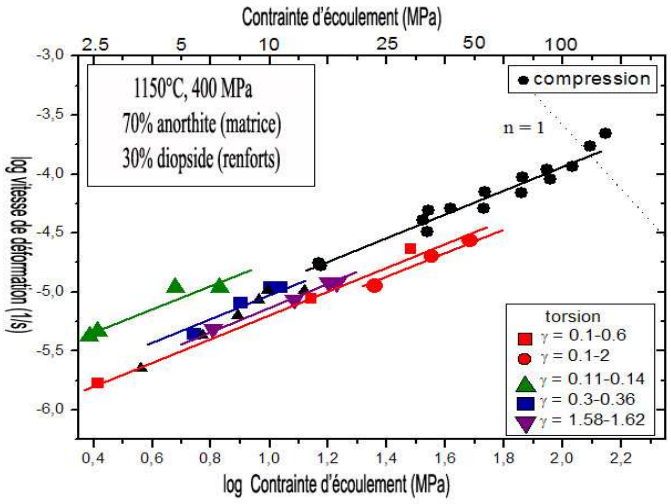


Fig. 2. Diagramme logarithmique de la vitesse de déformation équivalente en fonction de la contrainte équivalente. Les symboles noirs et ceux en couleur représentent les données obtenues en compression et en torsion, respectivement. Les symboles en rouge représentent les données obtenues en fluage par torsion. La ligne pointillée délimite le régime Newtonien (n = 1) du régime non-Newtonien (n = 3 – 4) de plasticité intracristalline (fluage dislocation, [3]).

Les données mécaniques en compression (faibles déformations) et en torsion (grandes déformations) indiquent une rhéologie comparable, de type Newtonien, avec une dépendance linéaire de la vitesse de déformation

avec la contrainte (n = 1) en dessous de 100 MPa. Au-delà, la rhéologie est non-Newtonienne, avec n = 3 - 4 [3]. En régime Newtonien, les contraintes d'écoulement sont faibles (2,5 – 50 MPa). Mis à part le modéré et progressif durcissement du matériau avec la déformation (écrouissage observé en torsion, Fig.1), il y a une bonne correspondance entre les données obtenues en compression et en torsion. D'après les travaux précédents ([3], [5], [6]) en régime Newtonien la déformation serait essentiellement accommodée dans la matrice, par du glissement aux joints de grains, contrôlé par transfert diffusif de matière.

3.2. Identification de micromécanismes

L'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) confirme que le glissement aux joints de grains dans la matrice est le mécanisme prédominant de la déformation plastique. En particulier, comme pour de nombreuses céramiques et alliages [7], aux grandes déformations ce mécanisme résulte en la formation de cavités inter granulaires (cavitation), dont la coalescence entraîne la microfissuration (endommagement ductile), et enfin la fracturation macroscopique (Fig. 3). Néanmoins, les inclusions rigides montrent des bandes de glissement et des microstructures de recristallisation dynamique qui révèlent l'opération locale, mais intense, de mécanismes de déformation plastique intracristalline par glissement et montée de dislocations (Fig. 4). Le maclage mécanique a aussi été observé. Ces mécanismes nécessitent des contraintes nettement plus élevées (> 100 – 150 MPa, [3]) que celles de l'écoulement macroscopique de nos échantillons. Enfin, les renforts les plus larges présentent parfois de la fracturation (Fig. 3), mais sans que celle-ci se soit propagée à la matrice ductile, qui contrôle le comportement macroscopique.

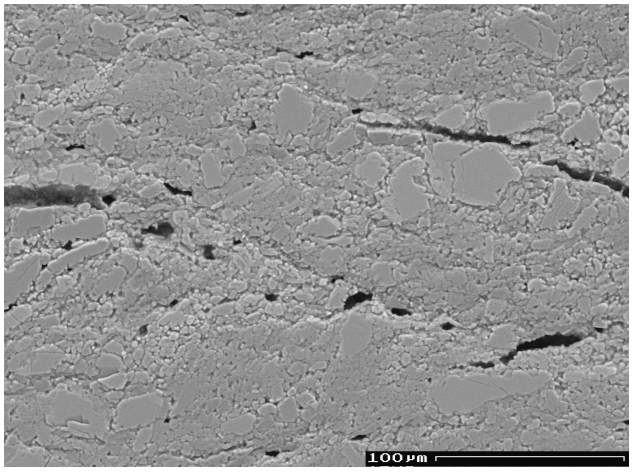


Fig. 3. Microscopie électronique à balayage en mode d'électrons retrodiffusés. La surface d'observation se situe sur un méplat de 2 mm, réalisé à la surface extérieure de l'échantillon cylindrique. Le cisaillement est dextre. On voit la structure matrice-inclusions et la formation de cavités (en noir) à l'échelle des grains de matrice. La coalescence des cavités entraîne la formation de bandes de cavités et de fissuration, inclinées à environs 30° par rapport à la direction de contrainte compressive maximale et à environs 15° par rapport au plan de cisaillement.

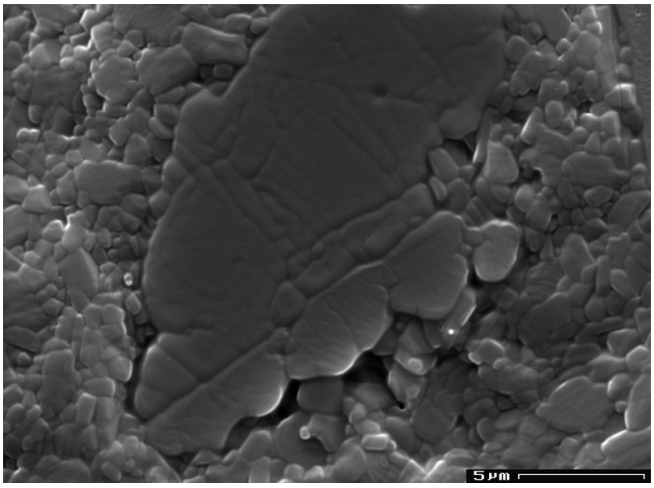


Fig. 4. Microscopie électronique à balayage en mode d'électrons secondaires. L'attaque thermique de la surface exposée a révélé les joints de grains de la matrice d'anorthite et les sous grains formés dans le renfort de diopside. L'inclusion rigide et la matrice ductile environnante ont subi une recristallization dynamique importante du fait du glissement de dislocations et de la réstauration par montée.

Ces observations suggèrent que les renforts rigides induisent et subissent des concentrations locales de contrainte. Ce phénomène, bien connu dans les matériaux composites, résulte d'un transfert de charge de la matrice ductile. L'intensité des concentrations locales de contrainte dépend de la géométrie du chargement, de la proportion, de la forme et de la distribution des renforts, mais surtout du contraste rhéologiques des phases.

3.3. Simulations numériques

Afin de quantifier les champs de contraintes apparaissant autour des inclusions de diopside, nous avons réalisé une étude numérique de déformation en cisaillement par éléments finis d'un élément de volume inclusion – matrice. Nous avons considéré les caractéristiques élastiques des phases constituantes (modules de Young de 70 GPa et 170 GPa pour l'anorthite et le diopside, respectivement). En premier lieu, nous n'avons considéré que les propriétés plastiques en régime Newtonien. Aux mêmes conditions de température et de contrainte le contraste rhéologique des phases constituantes est de 60 [3]. Nous avons négligé l'écrouissage et le glissement à l'interface n'est pas autorisé. L'inclusion est globalement pseudo sphérique, mais comporte des arrêtes anguleuse qui rendent compte de la géométrie des particules de renfort obtenues par broyage. Les simulations en cisaillement d'un élément de volume en 2D été réalisée avec le code SARP, développé au LMS. Les Figures 5 et 6 montrent les résultats d'une simulation de cisaillement de $\gamma = 0{,}1$. La figure 5 montre la distribution de la composante de contraintes de cisaillement. La figure 6

montre la distribution de la composante des contraintes verticale. On peut y noter au niveau de l'interface matrice - inclusion de très fortes contraintes compressives et extensives. De façon globale, la matrice supporte des contraintes de quelques dizaines de MPa. Par rapport à la valeur moyenne dans la matrice, et suivant la composante considérée, on voit au niveau de l'inclusion des concentrations locales de contrainte variant entre un facteur 2 et 15.

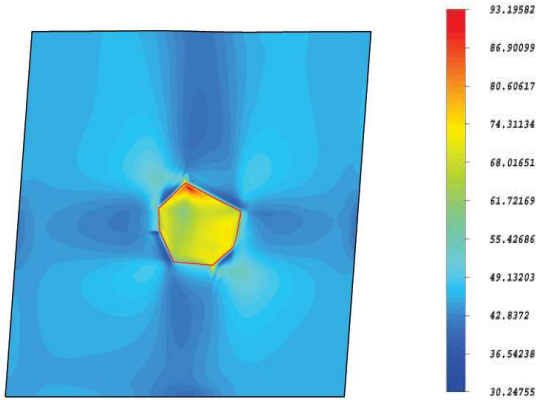


Fig. 5. Contrainte cisaillante σ_{12} : L'inclusion entraîne une intensification locale de la contrainte d'un facteur d'environs 2 par rapport à la matrice.

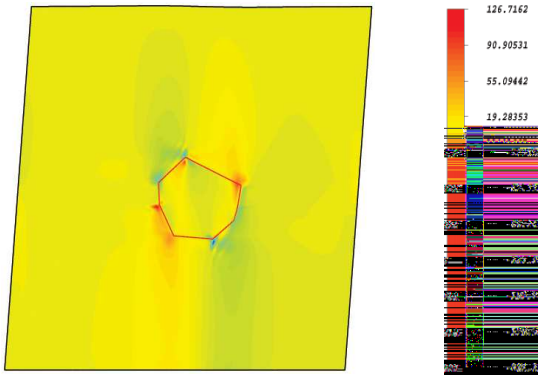


Fig. 6. Contrainte compressive verticale : L'inclusion entraîne une intensification locale de la contrainte d'un facteur d'environs 6 à 15 par rapport à la matrice.

Cette étude démontre que tout en conservant une rhéologie macroscopique Newtonienne, avec une faible contrainte d'écoulement, le matériau composite, hétérogène et contrasté, verra très rapidement apparaître des localisations de contraintes suffisantes pour déclancher des mécanismes de déformation locaux, comme ceux que nous observons : plasticité intracristalline, fracturation, décohésion et probablement du glissement à l'interface. Ces mécanismes fortement non-Newtoniens permettront tout aussi rapidement de relaxer l'état de contraintes locales, sans affecter le comportement macroscopique, qui lui resterait Newtoniens.

Conclusions

Nous avons étudié la rhéologie à haute température de silicates bi-phasés représentatifs de la croûte profonde, constitués à 70 % d'une matrice ductile d'anorthite et à 30 % d'une dispersion rigide de diopside. Les expériences de déformation indiquent : i) une rhéologie de type Newtonien (dépendance linéaire de la vitesse de déformation avec la contrainte), ii) des contraintes d'écoulement faibles (< 50 MPa), iii) un écrouissage modéré, iiii) la fracturation aux grandes déformations en cisaillement ($\gamma > 2$). L'observation en MEB montre que pour l'essentiel la déformation est accommodée par glissement aux joints de grains de la matrice. Aux grandes déformations ce mécanisme résulte en la formation de cavités intergranulaires (cavitation), dont la coalescence entraîne la fissuration (endommagement ductile), puis la fracturation macroscopique. Néanmoins, les inclusions rigides montrent des macles, des bandes de glissement et des microstructures de recristallisation qui révèlent l'opération locale de mécanismes de déformation plastique intracristalline, qui nécessitent des contraintes nettement plus élevées que les contraintes d'écoulement macroscopique. Une étude numérique aux éléments finis montre que l'hétérogénéité de la microstructure, les effets de forme des renforts et les contrastes de propriétés mécaniques entre phases entraînent des localisations de contraintes suffisantes pour déclancher de tels mécanismes.

Références

[1]Bürgmann, R.; Dresen, G.. Rheology of the lower crust and upper mantle: evidences from rock mechanics, geodesy, and field observations. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 36, 531-567 (2008).

[2]Kenkmann, T.; Dresen, G. Dislocation microstructure and phase distribution in a lower crust shear zone: an example from the Ivrea-Zone, Italy. *Int. J. Earth Sci*. 91, 3, 445-458 (2002).

[3]Dimanov, A. and Dresen, G. Rheology of synthetic anorthite-diopside aggregates: Implications for ductile shear zones. *J. Geophys. Res.* 110, B7, B07203 (2005).

[4]Paterson, M.S. ; Olgaard, D. Rock deformation tests to large shear strains in torsion. *J. Struct. Geol*. 22, 1341-1358 (2000).

[5]Dimanov, A.; Rybacki, E.; Wirth, R.; Dresen, G. Creep and strain-dependent microstructures of synthetic anorthite - diopside aggregates, *J. Struct. Geol*. 29, 1049-1069 (2007).

[6]Dimanov, A.; Lavie, M. P.; Dresen, G.; Ingrin, J.; Jaoul, O. : Creep of polycrystalline anorthite and diopside, *J. Geophys. Res.* 108, B1, (2003).

[7]Bae, D.H; Ghosh, A.K. Cavity growth during superplastic flow in Al-Mg alloy: I. Experimental study. *Acta. Mat.* 50, 993-1009 (2002).

Modélisation diphasique du transport de sédiments par charriage en écoulements cisaillés laminaires

J. Chauchat, M. Ouriemi, P. Aussillous, M. Médale et E. Guazzelli

IUSTI CNRS UMR 6595 - Polytech'Marseille - Aix-Marseille Université (U1)

Résumé : L'objectif du présent travail est de proposer une approche de type milieu continu pour décrire le transport de sédiments par charriage en écoulements cisaillés laminaires. Nous proposons d'utiliser un modèle diphasique ayant une rhéologie newtonienne pour la phase fluide et une loi de friction pour la phase particulaire. Les fermetures choisies permettent de reproduire de manière satisfaisante les mesures du débit de particules pour un écoulement laminaire.

Mots-clés : **Ecoulement diphasique, transport de particules.**

1. Introduction

L'interaction entre un lit de particules et un écoulement cisaillé intervient dans de nombreux phénomènes naturels ou procédés industriels [1]. Citons par exemple le transport de particules sédimentaires dans les rivières ou en milieux côtiers et estuariens. Dans le domaine industriel, ce phénomène intervient dans les procédés d'exploitation des ressources pétrolières ou dans le transport de matériaux granulaires dans les industries pharmaceutiques et agro-alimentaires. Quand un lit de particules est soumis à un écoulement cisaillé, les particules à la surface du lit peuvent être mises en mouvement. Après la mise en mouvement, il arrive couramment que le lit se déforme entraînant la formation de rides ou de dunes. Ce phénomène est caractérisé par le nombre de Shields $\theta=\tau_f/\Delta\rho g d$ qui correspond à la contrainte fluide qui tend à mettre le grain en mouvement adimensionné par le poids des grains qui s'oppose à cette mise en mouvement.

Nous proposons ici une approche numérique basée sur la résolution des équations diphasiques fluide-particules pour modéliser l'interaction écoulement-fond granulaire en régime laminaire [2]. Nous comparerons les résultats du modèle numérique proposé aux résultats expérimentaux pour l'évolution d'un lit de particules soumis à un écoulement de Poiseuille (Cf. Figure 1).

2. Modèle mathématique

2.1 Equations générales

Le modèle présenté s'appuie sur les équations diphasiques proposées par Jackson [3,4]. Nous rappelons ici les équations de continuité (1) et (2) et de quantité de mouvement (3) et (4) respectivement pour les phases fluide et particulaires.

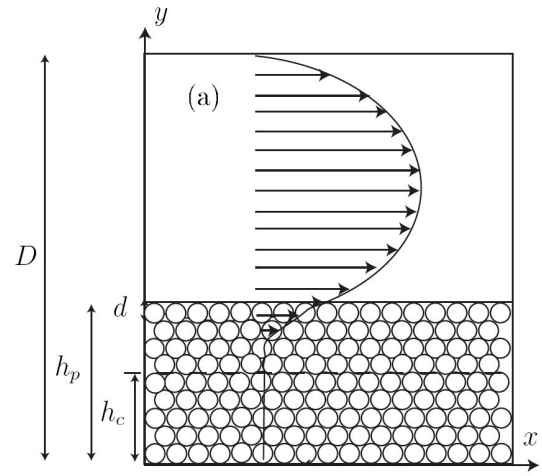


Figure 1 : Schéma du canal à deux dimensions.

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \frac{\partial(\epsilon u_i^f)}{\partial x_i} = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial(\phi u_i^p)}{\partial x_i} = 0 \tag{2}$$

$$\rho_f \frac{D_f(\epsilon u_i^f)}{Dt} = \rho_f \left[\frac{\partial(\epsilon u_i^f)}{\partial t} + \frac{\partial(\epsilon u_i^f u_j^f)}{\partial x_j} \right] = \frac{\partial \sigma_{ij}^f}{\partial x_j} - n f_i + \epsilon \rho_f g_i \tag{3}$$

$$\rho_p \frac{D_p(\phi u_i^p)}{Dt} = \rho_p \left[\frac{\partial(\phi u_i^p)}{\partial t} + \frac{\partial(\phi u_i^p u_j^p)}{\partial x_j} \right] = \frac{\partial \sigma_{ij}^p}{\partial x_j} + n f_i + \phi \rho_p g_i \tag{4}$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (5)$$

Dans ces équations, ε désigne la fraction volumique occupée par le fluide et Φ la fraction volumique occupée par les particules. Les composantes du vecteur vitesse de la phase fluide et de la phase particulaire sont notées respectivement u_i^f et u_i^s. Les tenseurs des contraintes effectives associés aux phases fluide et particulaire sont notée respectivement σ_{ij}^f e t σ_{ij}^p. L'accélération de la pesanteur est notée g. Enfin, nf_i représente la valeur moyenne locale de la résultante des forces exercées par le fluide sur les particules. L'équation de continuité pour le mélange est donnée par l'équation (5) où $U_i = \varepsilon\ u_i^f + \Phi\ u_i^s$ représente la vitesse moyenne du mélange.

2.2 Fermetures

Suivant Jackson [4] le terme $n\,f_i$ peut être décomposé en la somme d'une contribution qui correspond à la poussée d'Archimède généralisée et un autre terme regroupant toutes les autres contributions :

$$nf_i = \phi \frac{\partial \sigma_{ij}^f}{\partial x_j} + nf_i^1 \quad (6)$$

Dans le cas d'un lit rigide soumis à un écoulement cette contribution se résume à la force de trainée visqueuse due au mouvement relatif du fluide par rapport aux grains. Cette force peut être modélisée par une loi de Darcy, nous obtenons ainsi :

$$nf_i^1 = \eta \frac{\epsilon^2}{K}(u_i^f - u_i^p) = \eta \frac{\epsilon}{K}(U_i - u_i^p) \quad (7)$$

où la perméabilité K est obtenue à partir de la relation de Carman-Kozeny :

$$K = \frac{\epsilon^3 d^2}{k\,(1-\epsilon)^2} \quad (8)$$

La constante k est prise égal à 180 [5,6].

Le tenseur des contraintes pour la phase fluide est supposé Newtonien [3] et il est construit sur la vitesse du mélange U

$$\sigma_{ij}^f = -p^f \delta_{ij} + \tau_{ij}^f = -p^f \delta_{ij} + \eta_e \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \quad (9)$$

où η_e désigne la viscosité effective du mélange. Dans le cas d'une suspension diluée la viscosité effective est donnée par la formule d'Einstein $\eta_e = \eta(1+5/2\ \Phi)$. Dans notre configuration, les grains sont en contacts, mais par soucis de simplicité et en nous basant sur les résultats de *Goharzadeh et al.* [6] nous avons choisi d'utiliser la viscosité proposée par Einstein.

Le tenseur des contraintes pour la phase solide peut s'écrire sous la forme d'un terme de pression isotrope p^p et d'un terme déviatorique τ^p :

$$\sigma_{ij}^p = -p^p \delta_{ij} + \tau_{ij}^p \quad (10)$$

p^p correspond à la pression de confinement du milieu granulaire. Nous considérons que le terme déviatorique τ^p peut être modélisé par une loi de frottement solide de type Coulomb. Cette loi n'est valable que si le milieu granulaire est cisaillé sinon la contrainte est indéterminée.

$$\tau^p = \mu p^p \quad (11)$$

$\mu = 0{,}43$ désigne le coefficient de friction solide. La valeur de ce coefficient a été déterminée expérimentalement par *Cassar et al.* [7].

2.3 Formulation du problème

Considérons un lit plat de particules d'épaisseur h_p soumis à un écoulement de Poiseuille dans un canal bidimensionnelle d'épaisseur D (Figure 1). L'écoulement est considéré stationnaire et uniforme. Dans ce cas le gradient de pression fluide a une valeur constante donnée. Nous avons choisi l'épaisseur D comme longueur caractéristique, les contraintes sont adimensionnées par la pression hydrostatique $\Delta\rho g D$ et le temps est adimensionné par $\eta / \Delta\rho\ g\ D$ où $\Delta\rho = \rho_p - \rho_f$. En projetant sur x et y les équations (1) à (5) et en utilisant les fermetures (6) à (10) on obtient :

$$-\frac{\partial \bar{p}^f}{\partial \bar{x}} = -\frac{\partial \bar{\tau}_{xy}^f}{\partial \bar{y}} + \frac{D^2}{K}(\bar{U} - \bar{u}^p) \quad (12)$$

$$0 = \frac{\partial \bar{\tau}_{xy}^p}{\partial \bar{y}} - \frac{\partial \bar{p}^f}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial \bar{\tau}_{xy}^f}{\partial \bar{y}} \quad (13)$$

$$\frac{\partial \bar{p}^f}{\partial \bar{y}} = -\frac{\rho_f}{\Delta\rho} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \bar{p}^p}{\partial \bar{y}} = -\phi \quad (15)$$

Les conditions aux limites sont imposées telle que la vitesse soit nulle aux parois pour le fluide et les particules (16). Au-dessus de h_p il n'y a pas de particules donc la contrainte et la pression particulaires sont nulles (17).

$$U(1) = 0 \text{ et } U(0) = u^p(0) = 0, \quad (16)$$

et à la surface du lit granulaire nous avons :

$$\bar{\tau}_{xy}^p(\bar{h}_p) = 0 \quad \text{et} \quad \bar{p}^p(\bar{h}_p) = 0 \quad (17)$$

Avec ces conditions on peut intégrer l'équation (13) pour obtenir l'équation suivante :

$$\bar{\tau}^p_{xy}(\bar{y}) = -\frac{\partial \bar{p}^f}{\partial \bar{x}}(\bar{h}_p - \bar{y}) + \bar{\tau}^f_{xy}(\bar{h}_p) - \bar{\tau}^f_{xy}(\bar{y}) \quad (18)$$

Cette équation montre qu'à la surface du lit granulaire seul la contrainte fluide est présente. En pénétrant dans le lit la contrainte se partage en deux, une contribution de la contrainte fluide qui tend à mettre le milieu granulaire en mouvement et une contribution de la contrainte particulaire qui augmente vers le fond avec l'augmentation de la pression de confinement. Cette dernière contribution tend à arrêter le mouvement du milieu granulaire. La hauteur à laquelle le milieu granulaire est immobile est noté h_c. En dessous de cette limite la contrainte particulaire est indéterminée et l'équation (18) doit être remplacée par :

$$\frac{d\bar{u}^p}{d\bar{y}} = 0 \quad (19)$$

L'écoulement peut être séparé en quatre zones. La zone (I) correspond à l'écoulement de fluide pur au-dessus du lit ($h_p \leq y \leq 1$). La zone (IV) correspond au lit granulaire immobile ($0 \leq y \leq h_c$). Les zones (II) et (III) sont les zones où le fluide et les grains sont en mouvement. Dans la zone (III) la porosité est constante $\varepsilon_0 = 1 - \Phi_0$ ($h_c \leq y \leq h_p - d$). La zone (II) est une zone de transition entre la zone de fluide pur (I) et la zone de Darcy pure (III). Cette zone a une épaisseur d'un diamètre de grain d et la porosité évolue de manière linéaire [6] : $\varepsilon(y) = 1 + \Phi_0 (y-h_p)/d$ ($h_p - d \leq y \leq h_p$).

3. Résolution numérique

Les équations (12) et (18) ou (19) avec les conditions aux limites (16) et (17) et l'équation algébrique pour la pression granulaire (15) sont résolues par la méthode des différences finies. Un maillage irrégulier est utilisé pour permettre de raffiner les mailles près de l'interface entre le fluide et le milieu granulaire. La difficulté consiste à trouver la position (h_c) entre le lit granulaire en mouvement et le lit granulaire immobile. La contrainte particulaire est calculée partout à partir de l'équation (18), les profils de vitesse du mélange et particulaire sont alors calculés. Lorsque le gradient verticale de vitesse particulaire est négatif, l'équation (18) est remplacée par l'équation (19) et les profils de vitesse sont recalculés. Ce processus est répété jusqu'à ce que le gradient vertical de vitesse particulaire soit positif ou nul partout dans le lit granulaire.

4. Résultats et discussion

Les résultats présentés dans cette section sont obtenus avec des billes de verre d'un diamètre $d = 132 \pm 22\ \mu m$ et une masse volumique $\rho_p = 2490 \pm 3\ kg/m^3$. Le fluide utilisé est un mélange d'eau et d'huile UCON de viscosité dynamique $\eta = 37 \pm 2\ cP$ et une masse volumique $\rho_f = 1038 \pm 1\ kg/m^3$ à une température de 35°C. La fraction volumique des particules Φ_0 est considérée égale à $0,55$.

Les figures 2, 3 et 4 montrent les profils de vitesse adimensionnés du solide et du mélange pour différents nombres de Shields : $\theta = \{0,05 ; 0,1 ; 0,6\}$. Dans la région de fluide pur ($h_p \leq y \leq 1$) le profil de vitesse est celui d'un écoulement de Poiseuille. Une légère asymétrie est observée près du fond granulaire due à l'écoulement du fluide dans le milieu poreux.

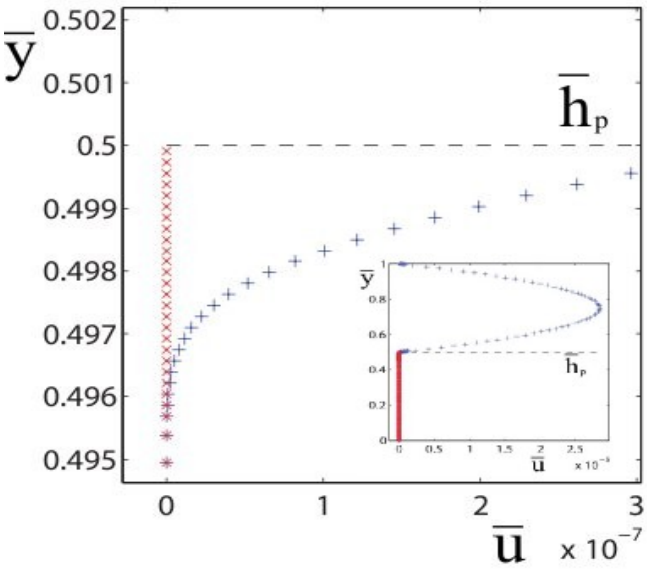


Figure 2 : Vitesse adimensionnée du solide et du mélange caclulées numériquement pour θ=0.05 [U(++) et u^p(xx)].

Lorsque $\theta = 0,05$ (Figure 2) les grains ne bougent pas du tout. Le profil de vitesse fluide s'ajuste à l'écoulement de Darcy au sein du milieu poreux sur une épaisseur de l'ordre d'un diamètre de particule environ. Ceci est en accord avec les observations expérimentales de Goharzadeh *et al.* [6]. Si le nombre de Shields est légèrement augmenté ($\theta = 0,1$) une très fine couche de la phase particulaire est mise en mouvement (Figure 3). L'épaisseur de cette couche est inférieure à un diamètre de grain. Nous observons également un glissement entre la phase fluide et la phase particulaire. Pour un nombre de Shields suffisamment grand ($\theta = 0,6$), la couche de grains en mouvement s'épaissit et sa taille est supérieure à un diamètre de grain (Figure 3). Le glissement entre les phases fluide et particulaire devient négligeable à mesure que le terme de Darcy devient dominant du fait de la faible perméabilité dans la zone (III). Les résultats numériques présentés ci-avant révèlent l'existence d'un nombre de Shields critique $\theta^c \approx 0,06$ pour le seuil de mise en mouvement. Cette valeur est deux fois plus faible que

celle observée expérimentalement $\theta^c \approx 0,12$ [1,8,9]. Cependant l'ordre de grandeur est correct ce qui semble valider le modèle diphasique proposé. Nous pouvons également nous interroger sur la validité d'un milieu continu proche du seuil de mise en mouvement. Si nous définissons le seuil de mise en mouvement comme étant le débit pour lequel une couche d'épaisseur un diamètre de grain est en mouvement, la simulation donne un nombre de Shields critique $\theta^c \approx 0,12$ qui correspond exactement avec la valeur expérimentale.

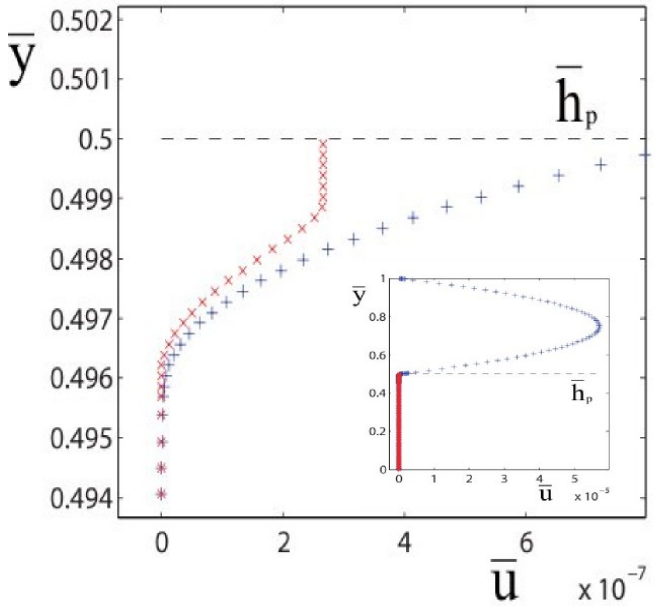


Figure 3 : Vitesse adimensionnée du solide et du mélange caclulées numériquement pour θ=0.1 [U(++) et u^p (xx)].

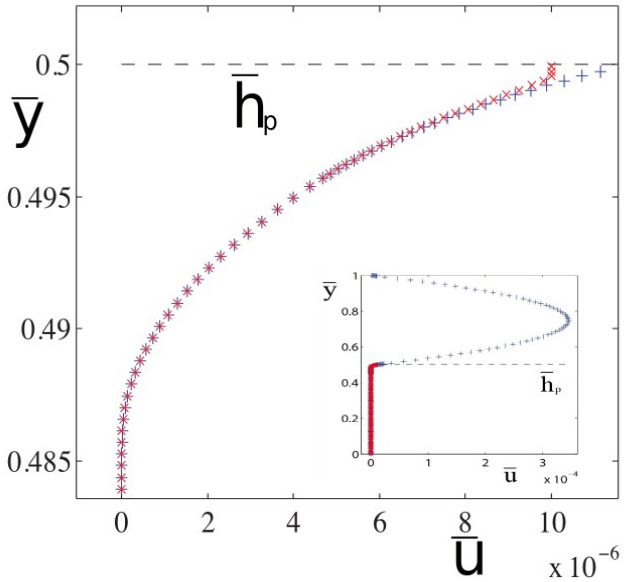


Figure 4 : Vitesse adimensionnée du solide et du mélange caclulées numériquement pour θ=0.6 [U(++) et u^p (xx)].

5. Conclusion

En conclusion, nous avons utilisé un modèle diphasique ayant une rhéologie Newtonienne pour la phase fluide et une rhéologie de type friction pour la phase particulaire pour décrire le transport sur par charriage en écoulement cisaillé laminaire. Les équations utilisées sont les équations de Brinkman pour la phase fluide et l'équation de conservation de la quantité de mouvement pour le mélange. Cette approche continue est capable de prédire le seuil de mise en mouvement des grains et de décrire l'écoulement de la couche mobile de grain.

Nous travaillons actuellement sur l'implémentation tridimensionnelle de ce modèle afin de pouvoir simuler la déformation du lit granulaire. L'objectif est d'étudier par la suite la formation des rides et des dunes pour lesquelles nous disposons de données expérimentales.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Institut Français du Pétrole (IFP) et l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour les financements de Malika Ouriemi et de Julien Chauchat.

Références

[1] Ouriemi, M., Aussillous, P., Medale, M., Peysson, Y. & Guazzelli, E. 2007 Determination of the critical Shields number for particle erosion in laminar flow. Phys. Fluids 19, 061706.

[2] Ouriemi, M., Aussillous, & Guazzelli, E. 2008 Sediment dynamics. Part 1. Bed-load transport by laminar shearing flows. Submitted to J. Fluid Mech..

[3] Jackson, R. 1997 Locally averaged equations of motion for a mixture of identical spherical particles and a Newtonian fluid. Chemical Engineering Science 52, 2457 2469.

[4] Jackson, R. 2000 The dynamics of fluidized particles, Cambridge University Press.

[5] Happel, J. & Brenner, H. 1983 Low Reynolds number hydrodynamics with special applications to particulate media, Martinus Nijhoff Publishers.

[6] Goharzadeh, A., Khalili, A. & Jørgensen, B. B. 2005 Transition layer thickness at a fluid-porous interface. Phys. Fluids 17, 057102.

[7] Cassar, C., Nicolas & Pouliquen, O. 2005 Submarine granular flows down inclined planes. Phys. Fluids 17, 103301-1–103301-11.

[8] Charru, F., Mouilleron-Arnould, H. & Eiff, O. 2004 Erosion and depositionof particles on a bed sheared by a viscous flow. J. Fluid Mech. 519, 55 80.

[9] Loiseleux, T., Gondret, P., Rabaud, M. & Doppler, D. 2005 Onset of erosion and avalanches for an inclined granular bed sheared by a continuous laminar flow. Phys. Fluids 17, 103304-1 103304-9.

Comportement rhéologique des suspensions de nanotubes de carbone mono feuillets fonctionnalisés

C. Cruz[1], A. Ma[2], F. Chinesta[3], M. Mackley[2] et G. Régnier[1]

[1] *LIM UMR ENSAM-CNRS 151 Boulevard de l'Hôpital F-75013 Paris, France - camilo.cruz-0@etudiants.ensam.fr*
[2] *Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, Pembroke Street, CB2 3RA, UK*
[3] *LMSP UMR CNRS-ENSAM 151 Boulevard de Hôpital F-75013 Paris, France*

Résumé : Lors d'un essai rhéologique dynamique les suspensions diluées de NTC fonctionnalisés présent une composante élastique importante dont l'origine physique n'est pas expliquée. Nous avons testé en dynamique brownienne un modèle qui considère le NTC comme un système non inertiel de barre rigide soumis à des forces dues à l'entraînement du fluide, aux effets browniens et à la répulsion électrostatique. Les modèles produisent toujours un plateau pour le module de conservation à des fréquences élevées contrairement aux résultats expérimentaux. Une nouvelle approche de modélisation est inspirée du modèle de Rouse.

Mots-clé : Nanotechnologie, nanotubes de carbone, rhéologie, viscoélasticité, modèle de Rouse

1. Introduction

Aujourd'hui les nanotechnologies sont sans aucun doute un sujet à la mode, tant les applications potentielles des nanotubes de carbone (NTC) sont extrêmement variées et les propriétés résultantes attendues certainement spectaculaires. Un NTC est composé par des feuillets de graphite enroulés sur eux-mêmes avec un diamètre variant entre *0.4* et quelques nanomètres et des longueurs qui peuvent atteindre plusieurs millimètres. Cette configuration leur donne des propriétés exceptionnelles au niveau mécanique, thermique et électrique [1-5].

Pour la mise en forme, on fait souvent appel aux suspensions de ces NTC dans une matrice newtonienne ou viscoélastique (polymère fondu). La maîtrise et ultérieurement l'optimisation des procédés de mise en forme basées sur l'écoulement de ces suspensions nécessitent une compréhension fine de leur rhéologie, où différents phénomènes physiques interviennent : orientation induite des NTC par l'écoulement, interaction entre NTC quand ces dernières sont fonctionnalisés pour éviter leur agrégation, interaction NTC / matrice, enfin interactions de type hydrodynamique.

Dans ce travail on va se concentrer sur la caractérisation rhéologique des suspensions de NTC fonctionnalisés dilués à bas taux de concentration dans une résine époxy. Dans un écoulement de cisaillement simple, ces suspensions ont un comportement rhéo-fluidifiant, mais lors d'un essai dynamique, on constate des effets élastiques significatifs, dont aujourd'hui on ignore l'origine [6].

Dans ce document on va examiner une approche de modélisation capable de rendre compte de l'élasticité observée. Les modèles seront simulés dans le cadre de la dynamique Brownienne, et confrontés aux mesures expérimentales. On mettra en évidence les limitations des modélisations de type Maxwell et les potentialités des approches inspirées dans le modèle de Rouse, initialement proposé pour décrire le comportement viscoélastique des solutions diluées de polymères.

2. Modélisation

Afin de réduire la complexité numérique on se place dans un cas bidimensionnel. On considère les nanotubes de carbone comme des haltères rigides de même longueur où les effets cinématiques du fluide se concentrent aux extrémités. On suppose que la présence des nanotubes de carbone ne perturbe pas la cinématique du fluide newtonien dans laquelle les NTC sont dispersés. En plus, on se place dans le cas de la dispersion diluée et, en conséquence, on néglige les interactions physiques entre les NTC.

Nous nous proposons de modéliser la réponse rhéologique du système lorsqu'on applique un cisaillement oscillatoire en petite déformation (on reste dans le cas de la viscoélasticité linéaire).

On suppose que le centre de gravité du nanotube se déplace avec le fluide. Dans ce contexte on fixe le système de coordonnés au centre de gravité de chaque nanotube et on définit la position de chaque extrémité de l'haltère de la façon suivante :

$$\mathbf{x_b} = \pm L\mathbf{p} \qquad (1)$$

Où L est la demi-longueur du nanotube et **p** est le vecteur unitaire aligné dans la direction du nanotube. Etant donné que la longueur des nanotubes est très petite par rapport à l'épaisseur de fluide où on applique le cisaillement on suppose aussi que le gradient de vitesse est constant tout au long de chaque NTC.

Dans ce scénario un nanotube de carbone est soumis à différents forces. L'action couplée de toutes ces forces détermine la réponse mécanique des NTC à la sollicitation dynamique.

Forces d'entraînement. Cette force est due à la différence de vitesse à chaque extrémité du NTC, $\mathbf{v_b}$, et la vitesse non perturbée du fluide, $\mathbf{v_f}$. On peut exprimer la force d'entraînement de la façon suivante :

$$\mathbf{F}_d = \zeta\left(\mathbf{v_f} - \mathbf{v_b}\right) \qquad (2)$$

où ζ est le coefficient de friction entre le fluide et le NTC.

Forces d'inertie. Les effets d'inertie pourraient être considérés dans le modèle avec l'expression suivante :

$$\mathbf{F}_i = mL\ddot{\mathbf{p}} \qquad (3)$$

où m est la demi-masse du nanotube. Dans ce travail on ne prend pas en compte les forces inertielles car on suppose la masse du nanotube négligeable.

Forces browniennes. On considère l'apparition d'une force brownienne lorsque les molécules du liquide, à cause de l'activation thermique, frappent les nanotubes. Ces impacts normalement sont modélisés par des forces aléatoires qui agissent sur les extrémités des nanotubes. A priori on sait que ces forces aléatoires introduisent un temps caractéristique et une composante élastique dans la réponse mécanique du modèle.

Dans le cadre de la théorie cinétique on peut interpréter les effets browniens en termes d'une rotation diffusive du nanotube, qui produit une rotation aléatoire avec une moyenne égal à 0 et un écart type égal à $(2D_r\Delta t)^{1/2}$, D_r étant le coefficient de diffusion. Cette interprétation définie au même temps une force brownienne de la manière suivante :

$$\mathbf{F}_b = \frac{\zeta_r}{2L}\Re\left(0, \sqrt{\frac{2D_r}{\Delta t}}\right)\mathbf{t} \qquad (4)$$

où ζ_r est un coefficient de friction rotationnel et **t** est un vecteur unitaire perpendiculaire à **p**.

Forces électrostatiques. On suppose l'existence d'une force répulsive d'origine électrostatique entre les nanotubes due à la fonctionnalisation chimique qui polarise électriquement les surfaces des NTC. La littérature signale des nombreux potentiels d'interaction dans les nanotubes dont les plus répandus sont ceux de Lennard-Jones ou celui basé sur la méthode d'approximation de la densité localisée [7]. Cependant, en première approximation dans ce travail on fait appel à un potentiel électrostatique classique, dit de Coulomb.

Pour calculer les forces électrostatiques entre deux nanotubes on suppose un premier tube orienté dans la direction x, en tant que le deuxième tube décrit un angle φ par rapport au premier. On néglige les effets électriques lorsque φ dépasse $90°$ dans le sens horaire et antihoraire. On définie la position sur le premier et deuxième demi-tube $\mathbf{x_1}$ et $\mathbf{x_2}$ respectivement :

$$\mathbf{x_1}(r) = (r,0); \quad r \in [0,L] \qquad (5)$$

$$\mathbf{x_2}(t) = (t\cos\varphi, t\sin\varphi); \quad t \in [0,L] \qquad (6)$$

Un différentiel de force électrostatique s'exprime alors de la façon suivante :

$$d\mathbf{F}_e^{12}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,t,r) = f_{12}\left(\left\|\mathbf{x_2}(t) - \mathbf{x_1}(r)\right\|\right) \qquad (7)$$

Où f_{12} est une constante de proportionnalité. La force électrostatique totale s'obtient en intégrant l'équation (7) tout au long des deux demi-tubes et en multipliant deux fois le résultat pour prendre en compte la longueur totale du nanotube.

2.1 Simulation

La figure 1 présente un diagramme du processus de calcul brownien. On démarre en supposant une distribution isotrope d'une population de N barreaux, dont leurs centres de gravité sont toujours placés à l'origine du même système de coordonnées. Clairement cette représentation ne représente pas les mouvements des nanotubes dans l'espace physique, mais c'est suffisant pour décrire l'évolution de l'orientation des NTC et déterminer la réponse élastique des nanotubes face à la sollicitation dynamique. On représente l'orientation du système pour un instant donné avec un vecteur **φ** contenant les angles entre chaque barreau et l'axe x.

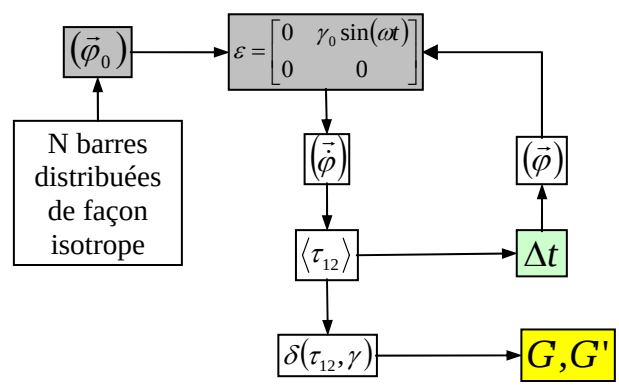


Figure 1. Algorithme de la simulation en dynamique brownienne

On sollicite le système en imposant un cisaillement dynamique à fréquence constante décrit par le tenseur **ε**. En prenant en compte les forces en jeu (forces d'entraînement, forces browniennes et forces

électrostatiques) on peut exprimer le bilan de quantité de mouvement (bilan en forces et couples) et ensuite calculer la vitesse instantanée de rotation du système **φ'**. Au même temps, le tenseur des extra-contraintes est calculé en utilisant la règle de Kramer [8]:

$$\boldsymbol{\tau} = -\sum_{i=1}^{N} 2L\mathbf{F}_i^T \otimes \mathbf{p}_i \qquad (8)$$

où $\mathbf{F}_i^T$ est la somme des forces appliquées à chaque extrémité de l'haltère. En utilisant un pas de temps adéquat, un schéma explicite permet calculer de manière itérative l'orientation et le tenseur des extra-contraintes du système. De cette façon là, il est possible décrire l'évolution dans le temps de la contrainte de cisaillement, τ_{12}.

Une fois atteint la stabilité, il est possible déterminer le déphasage δ entre les signaux harmoniques de la déformation ε_{12} et de la contrainte au cisaillement τ_{12}. Le calcul du module complexe est alors explicite :

$$G' = \frac{\tau_{12}^{\max}}{\gamma_0}\cos\delta \qquad (9)$$

$$G'' = \frac{\tau_{12}^{\max}}{\gamma_0}\sin\delta \qquad (10)$$

Le modèle contient quatre paramètres ajustables : le coefficient de friction ζ, le coefficient de diffusion rotationnel D_r, la constante de proportionnalité électrostatique f_{12} et le nombre N d'haltères. En répétant tout le processus pour plusieurs fréquences et en variant les paramètres du modèle on peut obtenir de diverses évolutions pour *G'* et *G''* en fonction de la fréquence.

3. Résultats

Un balayage en fréquences sur un intervalle de quatre décades donne des résultats de simulation similaires malgré les variations des paramètres. La figure 2 montre un des résultats typiques. En effet, on obtient toujours un comportement classique de Maxwell.

Dit d'autre façon, on observe les valeurs classiques de pente en échelle logarithmique à basses fréquences, c'est à dire, une pente égale à *1* pour le module de conservation *G'* et une pente égale à *2* pour le module de perte *G''*. D'autre part, on obtient toujours un plateau pour le module de conservation à des hautes fréquences.

4. Analyse de résultats

Récemment on a démontré que lorsque l'on retient seulement les effets browniens et les forces d'entraînement dans l'analyse de la réponse dynamique d'une suspension de fibres sollicité en cisaillement harmonique on obtient un comportement similaire à celui donné par un modèle de Maxwell [9]. D'autre part, si on regarde les forces de répulsion électrostatique comme des forces qui ont tendance à rendre la structure isotrope, elles ne sont pas loin des effets attribués aux forces d'origine brownienne et, en conséquence, le résultat de la simulation n'est pas inattendu.

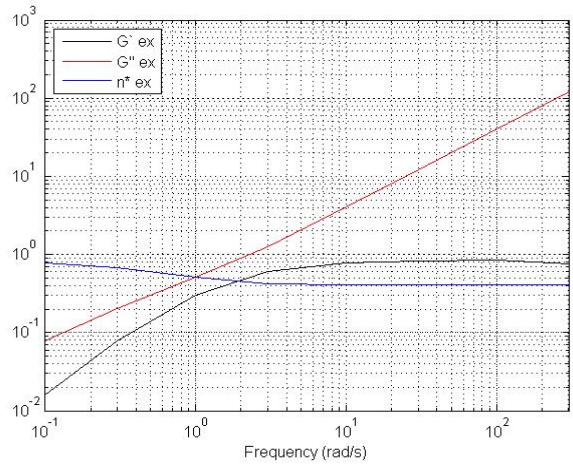


Figure 2. Prédiction théorique en dynamique brownienne des modules de conservation et de perte

Malgré le contenu physique du modèle, l'évolution du module complexe n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux, comme ceux présentés dans la figure 3. On observe l'évolution des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence pour une suspension de NTC HIPco® fonctionnalisés mélangés à deux concentrations (0.5% et 1.0% en poids) avec une résine époxy Araldite® LY556. On constate sur cette figure que les différents modules évoluent linéairement en fonction de la fréquence dans une échelle logarithmique avec des pentes variant entre *0.5* et *0.7*.

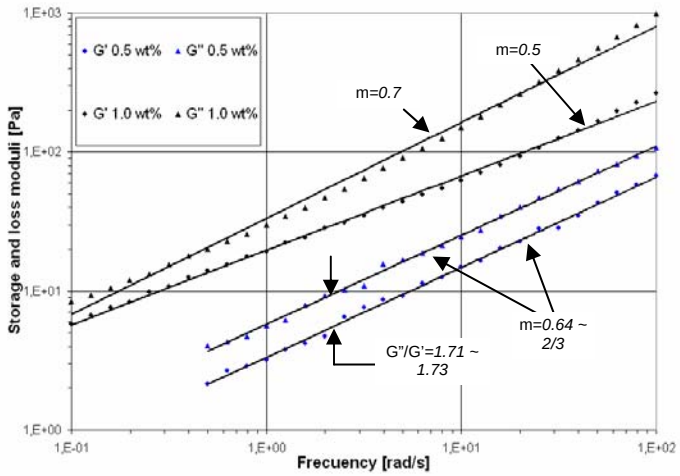


Figure 3. Résultats expérimentaux pour G' et G'' d'une suspension de NTC/époxy à deux concentrations (0.5% et 1% en poids)

C'est précisément les caractéristiques des résultats expérimentaux qui ont inspiré les nouvelles approches de modélisation. En 1953, Rouse a développé un modèle pour prédire le comportement rhéologique des suspensions diluées des polymères [10]. Dans son modèle la chaîne polymère est traitée comme une série de ressorts

de Hooke et les forces en jeu (entraînement, effets browniens et reconstitution) sont concentrées dans les extrémités des ressorts. Trois ans plus tard, Zimm [11] a enrichi le modèle en ajoutant une force d'interaction hydrodynamique intermoléculaire. Le modèle de Rouse comme celui de Zimm produisent la même solution de type Maxwell pour le module de cisaillement complexe, mais avec une expression particulière du spectre des temps caractéristiques [12]. A basses fréquences les deux modèles présentent les pentes classiques d'un modèle de Maxwell. Par contre, à hautes fréquences les modules évoluent linéairement avec une pente en échelle logarithmique de *0.5* pour le modèle de Rouse et de *0.5* jusqu'à *2/3* maximum pour celui de Zimm.

La semblance des résultats théoriques des modèles type Rouse avec les résultats expérimentaux des suspensions dilués et semi-dilués de NTC invitent alors à penser qu'il existe peut être une équivalence entre le modèle physique proposé pour la chaîne de polymère linéaire dans le modèles type Rouse et un nanotube de carbone fonctionnalisé.

Un nanotube de carbone est trop rigide pour pouvoir le modéliser comme une série de ressorts en libre rotation. Cependant, on sait que la structure chimique d'un NTC lui confère une certaine flexibilité [7] et, en conséquence, on peut imaginer un nanotube comme une série de barres rigides liées par des liaisons pivots et reliées par un ressort de torsion. Tous les effets physiques (forces browniennes, forces d'entraînement, couple de restitution du ressort...) se concentrent dans les extrémités de chaque barre. La figure 4 présente une image simple du modèle proposé qui devrait être développé.

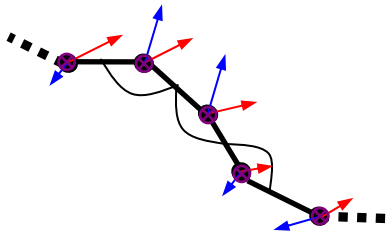


Figure 4. Nouvelle approche de modélisation pour un NTC : série de barres rigides pivotées entre elles par ressorts de torsion (effets physiques concentrés dans les extrémités des barres)

5. Conclusion

Les modèles de suspension diluée de NTC fonctionnalisés sollicitée en cisaillement harmonique testés jusqu'à aujourd'hui produisent toujours une réponse élastique qui atteint un plateau à des hautes fréquences. Autrement dit, dans les modèles, la contribution des NTC dans le tenseur des extra-contraintes s'évanouit lentement au fur et à mesure que la fréquence de sollicitation augmente car les forces d'entraînement deviennent plus importantes que les autres effets physiques proposés.

Contrairement aux prédictions des simulations browniennes, les résultats expérimentaux montrent toujours une augmentation du module de conservation même à des fréquences élevées. Cette divergence entre les prédictions théoriques et la réalité oblige à proposer des nouvelles approches de modélisation.

Inspiré par le modèle de Rouse, développé pour prédire le comportement rhéologique des solutions diluées de polymères, on propose modéliser les NTC comme une série de barres rigides reliées entre elles par un ressort de torsion.

Les prochains efforts de modélisation seront dans un premier temps dédiés à la validation en simulation brownienne des résultats analytiques du modèle de Rouse pour, à posteriori, développer la simulation brownienne du modèle de NTC proposé.

6. Références

[1] Hough, L.A. et al. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 168102 (2004).

[2] Fan, Z. and Advani, S.G. *J. Rheol.*, 51, 585-604 (2007).

[3] Song, Y.K. and Youn, J.R. *Carbon*, 43, 1378-1385 (2005).

[4] Kinloch, I.A. et al. *Polymer*, 43, 7483-7491 (2002).

[5] Rahatekar, S.S. et al. *J. Rheol.*, 50, 599-610 (2006).

[6] Ma, A. et al. *J. Rheol.*, in press.

[7] Ruoff, R.S., et al. *C. R. Phys.*, 4, 993-1008 (2003).

[8] Bird, R.B. et al. *Dynamics of Polymer Liquids, Vol. 2, Kinetic Theory.* (Wiley, New York, 1977).

[9] Larson, R.G. *The structure and Rheology of Complex Fluids.* (Oxford University Press, New York, 1999).

[10] Rouse, P.E., *J. Chem. Phys.*, 21, 1272-1280, 1953.

[11] Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 24, 269-278, 1956.

[12] Ferry, J.D. *Viscoelastic properties of polymers*. (Wiley, New York, 1970).

Rhéologie à haute température d'une vitrocéramique silicatée

A. Dimanov [1], J. Huang [2] et G. Dresen [2]

[1] *LMS, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France ;* [2] *GFZ-Potsdam, 14473Potsdam, Allemagne*

Résumé : A haute température (> 1000°C) et à faible contrainte (< 50 MPa) le plagioclase (aluminosilicate sodique et calcique) présente une rhéologie Newtonienne, contrôlée par le glissement et la diffusion ionique aux joints de grains. En général, la présence de liquide silicaté le long des interfaces peut favoriser la séquence dissolution - diffusion – précipitation, et donc, accélérer la vitesse de déformation. Cependant, ici nous montrons qu'un agrégat de plagioclase contenant 1 – 5 % de liquide silicaté, peut au contraire se révéler moins déformable. C'est le cas où le liquide est extrêmement riche en silice (> 90%) et mouille les interfaces par des films nanométriques.

Mots-clé : Rhéologie Newtonienne, Silicate, Liquide silicaté, Vitrocéramique, Haute température, Plasticité, Glissement de grains, Joints de grains, Diffusion ionique, Viscosité.

1. Introduction

L'accrétion de la croûte océanique profonde se fait à l'état partiellement fondu, à partir des chambres magmatiques basaltiques à l'aplomb des dorsales océaniques. Le gabbro, roche issue de la cristallisation du liquide basaltique (essentiellement composée de plagioclases et de clinopyroxènes) se met en place par subsidence des cristallites dans la lentille magmatique, et par écoulement latéral, sous l'effet d'entraînement dû à la convection du manteau supérieur sous-jacent [1]. Cet écoulement est indiqué par la présence d'un litage marqué avec texture d'orientation de forme (fabrique magmatique). Mais, l'absence de microstructures de plasticité cristalline du matériau suggère : i) un écoulement de type magmatique (suspension), nécessitant une forte teneur de liquide (> 30 %), en désaccord avec les études sismiques, ii) un écoulement à l'état partiellement fondu avec faible teneur en liquide (< 10 %), mais accommodé par le glissement aux joints de grains et des phénomènes de dissolution précipitation [2], [3]. Cette deuxième possibilité semble confortée par une mise en évidence expérimentale des mécanismes du glissement de grains, accommodés par dissolution – diffusion - précipitation dans les plagioclases partiellement fondus [4], [5]. Ces travaux avaient d'abord démontré le caractère Newtonien de l'écoulement sous faibles contraintes (< 50 MPa), compatibles avec celle estimées dans le cas des chambres magmatiques [2], [3]. En deuxième lieu, elles avaient mis un accent particulier sur les effets de la fraction de liquide (de 5 à 15 %) et de la topologie du liquide à l'échelle des grains. En particulier, il apparaît que le mouillage des interfaces par des films de liquide assure les vitesses de déformation les plus rapides. Cette étude concerne aussi le cas des faibles teneurs en liquide (1 – 5 %), où les interfaces de plagioclase sont mouillées par des films minces. Mais, elle se focalise d'avantage sur les effets du chimisme du liquide, et donc de sa viscosité et de ses propriétés de transport diffusif.

2. Procédures expérimentales

2.1. Elaboration d'échantillons

Afin de pouvoir contrôler la minéralogie et la texture de la phase solide, ainsi que la teneur, la distribution et le chimisme de la phase liquide, nous avons fait le choix de travailler sur des matériaux synthétiques [4], [5]. Ils ont été élaborés par pressage isostatique à chaud (1100°C, 300 MPa) de poudres minérales (taille de grain d = 5 - 15 μm). Ces dernières sont obtenues par cristallisation et broyage de verre synthétique de plagioclase intermédiaire (Labradorite : $Ca_{0.5}Na_{0.5}Al_{1.5}Si_{2.5}O_8$), qui est représentatif des gabbros de la croûte océanique profonde ([2], [3]). Pour la fabrication des matériaux partiellement fondus les poudres minérales ont été soumises au préalable à un processus de précipitation de phase silicique amorphe à partir de tétraethyl orthosilicate (TEOS ou acide silicique) en phase aqueuse, avec de l'ammoniac comme catalyseur. Ce procédé sol – gel (ou déposition chimique en solution) a permis d'obtenir des poudres cristallines dont les grains sont recouverts de films minces de phase amorphe riche en silice, après un recuit du produit de précipitation à 850°C à l'air, ce qui permet d'éliminer l'eau, l'alcool et l'azote du gel silicique. Avant compaction à chaud, les matériaux ont été de nouveau recuits 24 heures à 850°C sous flux de CO/CO_2, afin d'éliminer les traces d'eau résiduelles (0.05 – 0.1 % en poids). Au final, trois types de matériaux polycristallins ont été synthétisés : i) un

matériau sans phase amorphe (appelé Lab), ii) un matériau contenant 1 % de liquide à env. 85 % de silice (appelé SiLab1), iii) un matériau contenant 5 % de liquide à env. 95 % de silice (appelé SiLab5). La table 1 montre les compositions de la phase solide et des phases liquides, obtenues par analyses en dispersion d'énergie de rayons X (DEX) lors de l'observation des échantillons en microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). La Figure 1 montre la distribution spatiale de la phase liquide par observation en MEB et en MET. L'essentiel du liquide présente un réseau tridimensionnel le long des jonctions multiples de grains. Une très faible fraction du liquide (< 0.5 %) est présente sur la majorité des joints de grains sous la forme de films minces < 10 nm. La taille de grain moyenne de la phase solide est d = 10 ± 5 μm.

Table 1. Composition chimique des matériaux

matériau	SiO_2	Al_2O_3	CaO	NaO	impuretés*
Lab	53,3	29,0	12,1	5,6	0
SilLab1	86,1	8,6	2,1	2,5	0,7
SilLab5	93,7	3,4	0,9	1,2	0,8

* les impuretés sont essentiellement du Cr_2O_3,ZrO_2, FeO.

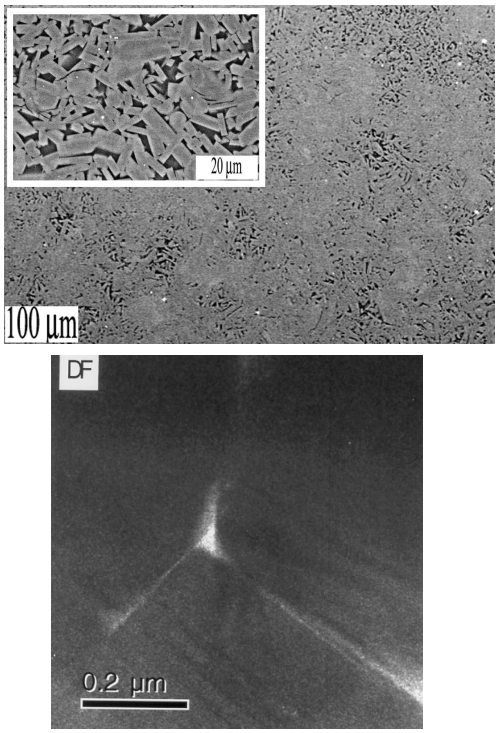


Fig. 1. Microscopie électronique : (a) MEB en mode rétro diffusé, (b) MET en mode champ sombre (DF). En (a) et en (b) la phase liquide apparaît en sombre et en clair respectivement. Elle est présente aux jonctions multiples de grains de la phase solide et à de nombreux joints de grains (mouillage).

2.1. Déformation expérimentale en fluage

Les expériences de déformation ont toutes été menées en compression axisymétrique, à paliers consécutifs de charge constante. Des échantillons de 2,5 mm de coté et de 5 mm de hauteur ont été déformés dans une machine de fluage uniaxiale à 1050°C – 1250°C et à des contraintes déviatoriques σ = 2 – 60 MPa. Des vitesses de fluage entre 10^{-5} à 10^{-8} s^{-1} ont été obtenues. Des tests ont aussi été réalisés dans une presse triaxiale Paterson [6], à 300 MPa de confinement gazeux sur des échantillons de 1 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur. La déformation a toujours été réalisée par paliers de contrainte successifs afin de caractériser le comportement rhéologique (dépendance de la vitesse de déformation avec la contrainte). A chaque palier le fluage stationnaire a été obtenu pour un raccourcissement ε < 3 %. La déformation totale a toujours été modérée (ε < 25 %) afin de limiter les écarts à l'hypothèse de déformation homogène dus à l'effet de barillet, qui a été observé malgré la présence d'une feuille mince de platine insérée entre les pistons et les échantillons pour limiter les effets de frottements aux bords.

3. Résultats

3.1. Données mécaniques et lois de comportement

Pour l'analyse des données mécaniques nous avons fait l'hypothèse de déformation homogène, bien qu'en réalité un faible effet de barillet soit observé. De plus, nous ne nous intéressons qu'aux vitesses de déformation en régime stationnaire. Pour les expériences triaxiales, les données mécaniques sont corrigées pour la résistance de la jaquette en acier qui isole l'échantillon du milieu de confinement gazeux. Toutes les données sont ajustées par des lois de comportement du type Norton – Arrhenius :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^n e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (1)$$

A est un paramètre pré - exponentiel qui tient compte des propriétés intrinsèques du matériau, comme la structure cristalline, mais aussi de paramètres de micro - structure, comme la taille de grain. Q est l'énergie d'activation thermique du fluage, R et T sont la constante des gaz parfaits et la température absolue, respectivement. Les lois de fluage obtenues pour les différents matériaux sont rapportées dans la table 2. La Figure 2 montre deux diagrammes logarithmiques des vitesses de déformation des échantillons SiLab et SilLab5 en fonction de la contrainte d'écoulement. On note clairement deux régimes, avec des exposants de contrainte n = 1 et n = 3 aux faibles et fortes contraintes, respectivement. Une rhéologie avec une dépendance linéaire de la vitesse de déformation avec la contrainte (n = 1) est de type Newtonien. La contrainte de transition entre le régime

Table 2. Paramètres des lois de fluage expérimentales (1)

matériau	n	A*($s^{-1}MPa^{-n}$)	Q (kJ/mol)
Lab	1	$7{,}40 \times 10^{8}$	433 ± 19
SilLab1	1	$1{,}10 \times 10^{11}$	520 ± 24
SilLab5	1	$2{,}93 \times 10^{16}$	673 ± 45

* A comprend la taille de grain moyenne (10 µm).

Newtonien et non-Newtonien (n = 3) dépend de la température, ce qui indique une plus forte énergie d'activation du dérnier. La rhéologie non-Newtonienne implique la plasticité intracristalline par glissement et montée de dislocations [6]. Dans la suite nous nous intéressons plus particulièrement au régime Newtonien, dans lequel la déformation serait essentiellement accommodée par le glissement aux joints de grains et contrôlée par transfert diffusif de matière ([4], [5], [6]).

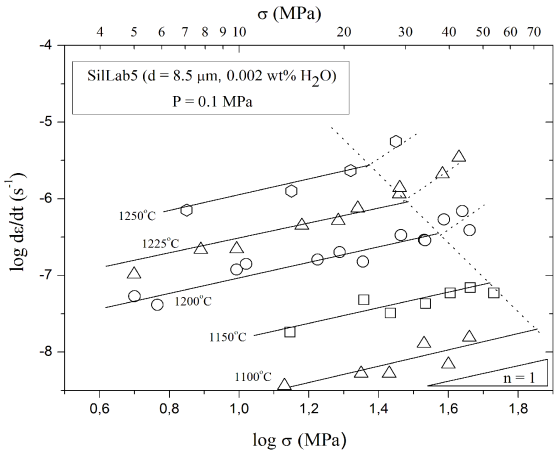


Fig. 2. Diagramme logarithmique de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte d'écoulement pour le matériau SilLab5 (5 % de liquide avec une teneur de 95 % en silice). La ligne pointillée délimite le régime Newtonien (n = 1) du régime non-Newtonien (n = 3 – 4) de plasticité intracristalline (fluage par glissement de dislocations [3]).

3.2. Effets de la phase liquide

L'observation en MEB et en MET confirme que la phase liquide n'a pas subi de redistribution spatiale notable lors du fluage. En particulier, des films minces amorphes de quelques nm sont toujours présents aux interfaces. Les travaux précédents ayant eu pour objet l'étude du fluage Newtonien de labradorite partiellement fondue ([4], [5]) montrent que dans ces conditions les matériaux contenant une phase liquide silicatée sont considérablement plus ductiles que les matériaux ne contenant pas de phase liquide, ou que les matériaux contenant du liquide le long des jonctions multiples, mais ne présentant pas de films minces aux joints de grains. Ces résultats ont été interprétés dans le sens d'un transport de matière diffusif très efficace lorsque les interfaces sont mouillées par le liquide silicaté. Si les données mécaniques du régime Newtonien de cette étude sont représentées sur un diagramme logarithmique de la vitesse de déformation en fonction de la température inverse, pour une contrainte d'écoulement donnée (Fig. 3) nous voyons clairement que lorsque la teneur en liquide et la teneur en silice de ce dernier augmentent i) le matériau est de moins en moins ductile, c'est-à-dire que le transfert diffusif est de moins en moins aisé, ii) le matériau montre une énergie d'activation de plus en plus forte, c'est-à-dire que les mécanismes élémentaires de diffusion ionique qui assurent le transport de matière changent. Les essais de fluage sous confinement confirment la même tendance lorsque les matériaux sont secs. Par contre, dans le cas de présence de traces d'eau (0.05 – 0.1 % en poids) dans les échantillons tous les types de matériaux présentent sensiblement les mêmes lois de fluage. Ces données indiquent qu'en plus de la teneur et de la distribution de liquide silicaté, l'efficacité du transfert diffusif de matière dépend très fortement du chimisme du liquide, et notamment de la teneur en silice, ou en eau de ce dernier.

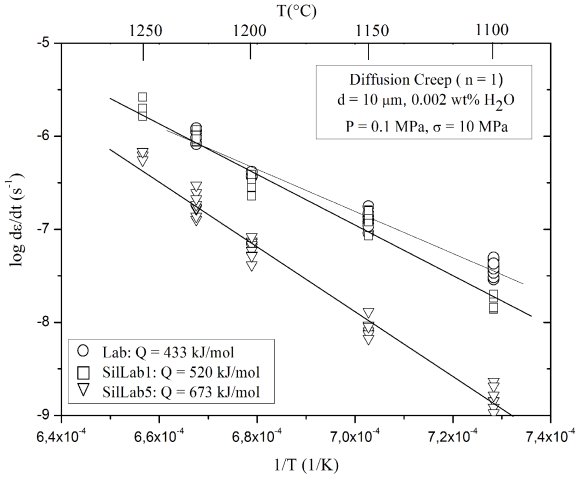


Fig. 3. Diagramme logarithmique de la vitesse de déformation en fonction de la température absolue inverse dans le régime Newtonien. L'énergie d'activation augmente et la vitesse de déformation diminue avec la teneur en liquide et la teneur en silice de ce dernier.

4. Discussion

Les données indiquent d'importants couplages physico-chimiques et mécaniques, puisque pour un même type de mécanisme de déformation une variation modeste du chimisme de la phase liquide peut entraîner des variations importantes en terme de contrainte d'écoulement. Le « fluage – diffusion » résulte du transport diffusif d'ions qui s'établit sous l'effet de gradients de potentiels chimiques, qui sont engendrés par les gradients de contraintes. Lors du fluage d'un oxyde complexe le transport diffusif de matière opère par diffusion couplée des différentes espèces ioniques constitutives (couplage de Nernst – Einstein), de façon à préserver la stoechiométrie et l'électroneutralité cristalline globale. La diffusion couplée est contrôlée par les espèces les plus

lentes. Dans les silicates, et dans les plagioclases en particulier, ces espèces seraient Si et Al [5]. Similairement, dans les verres et les liquides silicatés les espèces les plus lentes sont celles que l'on appelle les formateurs de réseau : Al, Si, O. Les tétraèdres moléculaires formés par des ions O aux sommets et centrés sur Al ou Si assurent la polymérisation et la structure ou l'ordre local des silicates amorphes. Au contraire, les cations métalliques et les alcalins sont des espèces rapides. Ces espèces sont des destructeurs de réseau, elles dépolimérisent les silicates amorphes et abaissent leur viscosité. C'est aussi l'effet majeur des espèces issues de la spéciation de l'eau (H^+, OH^-, H_30^+) dissoute dans l'amorphe silicaté. De façon schématique, les teneurs en silice, en alumine et en eau sont déterminantes pour la viscosité du système [7]. On constate que les matériaux amorphes silicatés présentent une corrélation inverse entre les diffusivités de leurs espèces les plus lentes (formateurs de réseau) et leurs viscosités. Cette corrélation est illustrée par deux diagrammes qui rapportent les logarithmes de viscosité et de diffusivité en fonction de la température inverse. (Figure 4 et 5, respectivement).

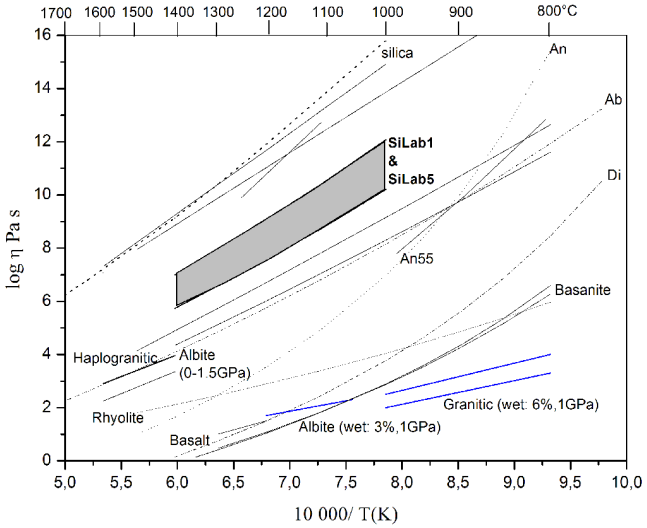


Fig. 4. Diagramme logarithmique de la viscosité de liquid silicatés en fonction de la température absolue inverse. Les données sont calculées d'après le modèle de Giordano et al. [7] (éq. (3)), sauf pour les données de silice, d'albite sèche (à 0 et 1.5 GPa), d'albite humide (à 1 GPa, en bleu), de granites humides (à 1 GPa, en bleu) et de basalt, qui sont expérimentales.

La Figure 4 montre que pour les liquides silicatés (secs) la diminution de la teneur en silice entraîne une décroissance de la viscosité. La silice pure est extrêmement visqueuse, les plagioclases (An : anorthite, An55 : labradorite, Ab : albite) et les liquides grantiques (env. 65 % SiO_2) ont une viscosité intermédiaire, alors que les liquides basaltiques (basalte, basanite, Di : diopside, env. 45 % SiO_2) sont peu visqueux. Les effets de la pression de confinement sur la viscosité dépendent de la teneur en d'eau : la viscosité des liquides riches en silice (albite et granites) baisse considérablement en présence d'eau.

Une relation semi empirique a été récemment développée sur la base de nombreuses données expérimentales pour décrire la dépendance en composition et en température de la viscosité des verres et liquides silicatés secs [7] :

$$\log\eta = a_3 + \frac{a_2 a_3}{a_3 + SM} \qquad (2)$$

Les a_i sont des paramètres d'ajustement dépendant de la température. Le paramètre SM (structure modifier) représente le pourcentage molaire en alcalins (Na, K) et en modificateurs de réseau (Ca, Mg, Fe,…). Nous avons appliqué (2) pour calculer les viscosités des liquides présents dans les échantillons SilLab1 et SilLab5. Ces viscosités délimitent le domaine hachuré sur la Figure 4. Ce domaine de viscosités est intermédiaire entre la viscosité de la silice pure et celles des plagioclases, (An, An55, Ab) ou des liquides granitiques secs extrêmes, avec des teneurs en silice entre 65 et 80 %.

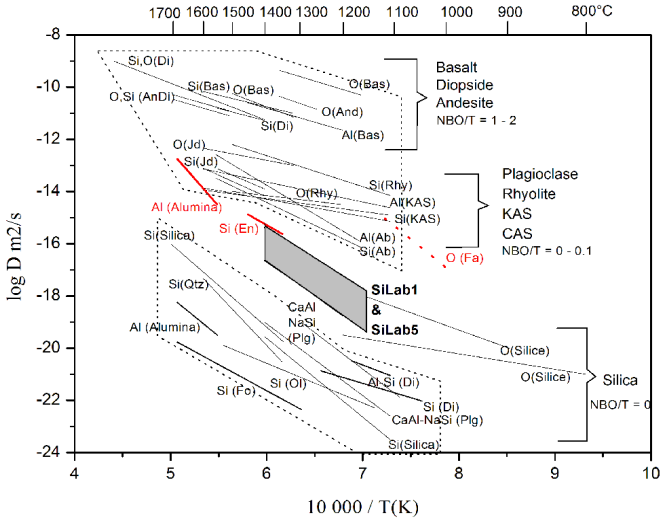


Fig. 5. Diagramme logarithmique de la diffusivité des liquides silicatés et des silicates en fonction de la température absolue inverse (pour les références voir [5]). NBO/T est le nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdreSiO_4 ou AlO_4. Plus il est élevé, moins le liquide silicaté est polymérisé.

Ce calcul indique que la viscosité du liquide présent dans nos matériaux est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la viscosité du liquide issu de la fusion du plagioclase (voir Fig. 4). La relation d'Eyring [8] exprime la diffusivité effective des espèces chimiques constitutives d'un liquide en fonction de sa viscosité. Elle s'écrit :

$$D_{eff} = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \qquad (3)$$

k_B est la constante de Boltzmann et λ est la distance caractéristique de saut, ou le rayon moléculaire. Nous l'avons appliquée pour estimer la diffusivité effective dans les liquides présents dans nos matériaux. Les résultats sont rapportés sur la Figure 5 (domaine hachuré) et comparés aux diffusivités expérimentales des espèces formatrices de réseau (Si, Al, O) dans divers silicates monocristallins et polycristallins, ainsi que dans divers liquides silicatés. Deux domaines majeurs sont délimités par des pointillés. L'un correspond aux silicates liquides et aux liquides silicatés, dans lesquels les diffusivités sont rapides. L'autre représente les diffusivités, très lentes, dans les silicates moncocristallins. Le premier domaine se subdivise en deux blocs de données. Les diffusivités les plus rapides correspondent aux basaltes et liquides pyroxèniques (par exemple diopside), qui sont les liquides silicatés pauvres en silice. Les diffusivités les plus lentes dans les liquides silicatés correspondent aux liquides granitiques et de plagioclases, riches en silice. Les cas les plus extrêmes sont représentés par la diffusion de Si et de O dans la silice amorphe pure, qui est quasiment aussi faible que dans le quartz cristallin. En rouge apparaissent les rares données de diffusion aux joints de grains. Elles sont intermédiaires entre les diffusivités dans les liquides et dans les monocristaux, tout comme les diffusivités calculées grâce à (4). Les différents liquides silicatés sont aussi caractérisés par le nombre NBO/T (nombre d'oxygènes non pontants par tétraèdre SiO_4 ou AlO_4). Ce nombre, nul pour la silice, pleinement polymérisée, vaut entre 0 et 0,1 pour les liquides silicatés riches en silice (plagioclases, granites…) et entre 1 et 2 pour les liquides silicatés les plus pauvres en silice (basaltes, andésites…). Il apparaît clairement que la diffusivité dans un liquide silicaté dépend de son degré de polymérisation. La diffusivité dans le liquide des échantillons SilLab1 apparaît plus faible que dans un liquide de plagioclase, mais reste comparable à la diffusion aux joints de grains. Cette constatation pourrait expliquer pourquoi la présence de ce liquide n'affecte pas de façon notable les propriétés macroscopiques de fluage – diffusion. Par contre, la diffusivité dans le liquide des échantillons SilLab5 apparaît notablement plus faible que dans un liquide de plagioclase ou aux joints de grains. Ainsi, la présence de ce liquide aux interfaces pourrait ralentir le transport diffusif, et donc la vitesse de fluage du matériau. Enfin, les données expérimentales sur la viscosité et la diffusivité dans les liquides silicatés indiquent un très fort pouvoir dépolymérisant des espèces OH^- en solution (Fig. 4). C'est aussi la constatation que nous avons faite. Les différents types d'échantillons présentent sensiblement les mêmes lois de fluage lorsqu'ils sont déformés sous pression de confinement en présence de traces d'eau.

5. Conclusions

La structure cristalline ou amorphe (films minces) des joints de grains des plagioclases polycristallins, et notamment le chimisme de la phase amorphe, sont des critères déterminants quant à la contrainte d'écoulement du matériau dans un régime de déformation plastique qui implique le glissement des grains et le transfert diffusif de matière. Mais, nos résultats démontrent qu'en dépit des idées reçues la présence de joints de grains amorphes n'entraîne pas nécessairement une contrainte d'écoulement plus faible. Au contraire, l'aptitude au fluage du matériau peut être diminuée dans le cas d'une phase amorphe sèche, extrêmement riche en silice. Ainsi, une vitrocéramique à base de plagioclase serait plus résistante à haute température si elle est élaborée avec un excès de silice. Par contre, dans un contexte naturel la présence d'eau dans la phase amorphe réduirait fortement cet effet.

Références

[1] Ildefonse, B. and Nicolas, B., **1997**. Ecoulement magmatique dans les gabbros et problème des chambres magmatiques sous les dorsales océaniques. *In "Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable : introduction aux suspensions concentrées en géologie et en physique" (B. Ildefonse, C. Allain & P. Coussot, eds.)*, Cemagref Editions, 37-49.

[2] Nicolas, A. and Ildefonse, B., 1996. Flow mechnanism and viscosity in basaltic magma chambers. Geophys. Res. Letts., vol. 23, N°16, 2013-2016.

[3] Lamoureux, G., Ildefonse, B. and Mainprice, D., 1999. Modelling the seismic properties of fast-spreading ridge crustal low-velocity zones : insights from Oman gabbro textures. Tectonophysics, 312, 283-301.

[4] Dimanov, A., Dresen G. and Wirth, R., 1998, High - temperature creep of partially molten plagioclase aggregates. J. Geophys. Res., 103, 9651-9664.

[5] Dimanov, A., Wirth, R. and Dresen, G., 2001. The effect of melt distribution on the rheology of feldspar rocks. Tectonophysics, Vol 328, pp 307-327.

[6] Dimanov, A. and Dresen, G. Rheology of synthetic anorthite-diopside aggregates: Implications for ductile shear zones. *J. Geophys. Res.* 110, B7, B07203 (2005).

[7] Giordano, D., Mangiacapra, A., Potuzak, M., Russell, J.K., Romano, C. Dingwell, B.D. and Di Muro, A. 2006. An expanded non-Arrhenian model for silicate melt viscosity: a treatment for metaluminous, peraluminous and peralkaline liquids. Chem. Geol., 229, 42-56.

[8] Eyring, H. 1936. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *J. Chem. Phys.* 4, 283

Valorisation des déchets de masses argileuses crues pour l'obtention des suspensions stables, destinées à la fabrication de plinthes céramiques

H. Chemani

Université M'Hamed Bougarra. Faculté des Sciences de l'Ingénieur.
Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites. Boumerdès 35000 (Algérie)
Email : chemani_salima@yahoo.fr

Résumé : La maîtrise des propriétés rhéologiques reste un objectif permanent, pour lequel on a souvent fait appel à des agents dispersants dans le but de promouvoir un comportement rhéologique adéquat de ces propriétés. L'étude est portée sur le recyclage de déchets de carreaux crus pour fabriquer des plinthes céramiques. L'emploi de ces déchets permet de substituer les agents dispersants et ont un certain avantage dans les propriétés de coulage et de stabilité des suspensions. Cinq types de mélanges ont été préparés avec différentes proportion. Après optimisation les plinthes offrent de meilleures propriétés rhéologiques et physico mécaniques.

Mots- clé : Déchets industriels, stabilisation suspension, nouvelle formulation, plinthes

1. Introduction

L'environnement a pris une place considérable dans la préoccupation des fabricants des céramiques qui apportent des améliorations constantes au process, particulièrement dans le domaine de la valorisation pour atteindre certaines propriétés et caractéristique sans faire recours à des agents chimiques de réduire le coût du produit [1].

Les ressources naturelles apparemment abondantes n'ont pas fait perdre conscience de l'intérêt évident de réutiliser, de recycler et de valoriser. Les coproduits sont considérés comme des matériaux à par entière. Une prise de conscience fait son chemin et des initiatives locales se développent [2]. La valorisation aujourd'hui concerne principalement les déchets inertes, déchets minéraux non pollués réutilisés sous forme de remblais ou de couches routières [3]. Les déchets considérés dans cette étude sont de type inerte.Déchets qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique. Il ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et n'ont aucun effet dommageable sur d'autres matières avec lesquelles ils rentrent en contact généralement proviennent des activités de construction,de réhabilitation et autres [4]. Les argiles contiennent une quantité élevée de minéraux argileux fortement gonflants et sont succeptibles d'agir avec le changement du degré hygrométrique et la température.Les phénomènes favorisant la déstabilisation de suspension sont la valence de l'électrolyte la surface spécifique, la constante diélectrique, la température etc. La préparation de suspension doit par ailleurs répandre à deux contraintes d'une part le respect du temps de contact entre les constituants des mélanges et d'autre part le respect de l'ordre chronologique d'introduction des différents constituants. [5 -6- 7- 8]

La nécessité de mettre en œuvre des barbotines contenant des fractions de solide élevées tout en maintenant une vitesse basse représente le principal challenge. [9]

L'instabilité marque l'agglomération, la coagulation ou la floculation des particules. Les particules sont soumises aux forces répulsives résultant de l'interaction des doubles couches électriques, aux forces d'attraction de Van der Waals et au mouvement Brownien si elles sont de petites taille. Il s'agit donc de savoir si les particules, sous l'effet du mouvement brownien, peuvent s'approcher les unes des autres à une distance suffisamment faible pour former des associations permanentes ou non [10 11 12].

2. Expérimentation

Les analyses se sont effectuées sur des matières premières Algériennes : argile (G.A), Kaolin (J), Feldspath (T.O), Sable (B). Une première étape de cette étude est portée sur la caractérisation de ces matières premières.

Des analyses chimiques sont effectuées à l'aide d'un spectromètre séquentiel de RX. Type SRS 303 Siemens. Alimentation en eau : 3V min. Alimentation en air: 2V min ; pression eau: 4 à 8 Bars Pression air : 4,5 à 10 Bars. Les minéraux argileux et les natures de phases sont déterminés par diffractomètre RX Type Siemens « 500D »20 mA – 40Kvolt avec tube cathodique de Cu. Les analyses granulométriques ont été déterminées par voie humide en utilisant une série de tamis de diamètres Φ (0,2 -0,4 -1-1,6-2,5mm)

Le procédé technologique adapté à cette étude pour la fabrication des plinthes céramiques est un procédé par voie humide. La préparation des suspensions est effectuée dans des broyeurs à jarres avec des humidités de suspensions 40, 42 et 44%. L'humidification des poudres s'est effectuée avec un taux de 5,5%. Le pressage des plinthes s'est effectué à l'aide d'une presse hydraulique. Le Séchage dans un séchoir à chambre avec une température de 180°C. La cuisson dans un four à rouleau avec une température de 1180°C et un palier de cuisson de 45mm. Une deuxième étape est portée sur la caractérisation des propriétés physico mécaniques par calculs de retraits sec et cuit, l'absorption, la porosité, la masse volumique, la masse spécifique. La résistance mécanique est déterminée dans un appareil de flexion Type 401 NEZSCH EN100.

3. Résultats et discussions

L'objectif de cette étude repose sur la mise au point d'une nouvelle formulation par utilisation des déchets de fabrication et une meilleure maîtrise des paramètres régissant le comportement rhéologique et l'évolution thermique des pâtes céramiques

Les résultats d'analyses chimiques sont portés dans le tableau 1.

3.1 Résultats d'analyses

Tableau 1 : Analyses chimiques

Oxydes / Matières	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO_2	P_2O_5	PF
Argile G.A	50.9	12.96	5.96	8.98	1.89	1.25	1.16	0.76	0.05	0.10	15.63
Kaolin J	48,5	34,5	0,80	0,06	0,39	2,70	0,08	0,21	---	---	---
Feldspath T.O	75 ,54	13,00	1,32	0,42	0,13	2,52	5,52	0,15	0,03	0,03	1,55
sable B	95,36	1,35	0,41	0,94	0,13	0,45	0,04	0,12	---	---	0,22
Chamotte	64,01	13,2	4,46	10,29	1,58	3,37	1,43	0,51	0,04	0,39	0,20

D'après le tableau 1.On constate un taux de silice très élevé dans le feldspath T.O .Cette silice est a l'état combinée d'où le rôle principal intervient surtout dans la vitrification du produit. Un taux de silice libre sous forme de quartz qui est de l'ordre de 95,36% ajouté comme dégraissant. Les transformations de phase allotropiques de ce dernier s'accompagnent d'un changement de

la taille de la maille, provoquant des déformations et des tensions internes qui peuvent entraîner l'apparition de fêles au refroidissement.

La présence de sable résiduel après cuisson augmente la contraction pendant le refroidissement, renforçant ainsi la résistance mécanique de l'émail en contribuant à l'amélioration de l'accord tesson / émail.

L'oxyde de fer dans l'argile agit comme élément fondant au court de la cuisson, forme des eutectiques fondants aux plus basses températures. Ils communiquent au produit la couleur rouge. La présence de fer et en titane en faible proportion peuvent suffire à colorer légèrement le tesson. Par ailleurs il est important de justifié le rapport kaolin/argile afin d'obtenir un compromis acceptable entre blancheur du biscuit et la tenu des pièces crues.

La teneur en CaO est assez élevée dans l'argile et la chamotte. environ 9% et 10,29%respectivement sa présence dans le mélange est favorable à la formation d'anorthite et donc à l'évolution de la coloration vers le jaune ; Mais cette coloration est beaucoup plus influencée par la présence du fer en conjugaison avec les autres inhibiteurs et colorants additionnels (oxyde de manganèse et de titane Page 125La chaux agit également comme élément fondant puis se combine aux silicates à la cuisson. S i cette dernière est bien broyée elle favorise la cristallisation de composés calciques à partir des phases amorphes. Elle modifie le retrait à la cuisson, le grésage et permet d'augmenter le palier de cuisson

L'argile et la chamotte nécessitent un broyage fin permettant de donner une bonne répartition des grains de calcaire, la chaux libérée se combine avec les autres éléments de l'argile en formant des silicates d'alumine complexes, ayant des propriétés mécaniques élevées et des couleurs claires. La décomposition des carbonates de chaux produit, à l'intérieur du tesson, un dégagement de CO_2 et un certain pourcentage de vides qui a pour conséquence de communiquer aux produits cuits une porosité élevée.

Les oxydes alcalins (K_2O -Na_2O) jouent le rôle de fondant. Associés à d'autres éléments (oxyde de fer par exemple), ils provoquent en cours de cuisson des réactions de grésage qui confèrent au produits leurs qualités définitives , en particulier leur résistance mécanique et leur faible porosité.

La perte au feu de 15.63%% inclut l'eau hygroscopique résiduelle, l'eau de constitution et justifie le dégagement gageux provenant du taux de carbonate élevé dans l'argile (8.98%)

Le kaolin augmente le caractère réfractaire de la pâte alors que l'argile plastique contribue à la tenue mécanique des pièces crues [13].

Les barbotines sont des suspensions argileuses épaisses, elles doivent contenir une proportion aussi élevée de matières argileuses tout en conservant une viscosité assez faible pour permettre un coulage et une stabilité suffisante pour éviter la précipitation prématurée. Il faut chercher à leur donner, le maximum de stabilité et le minimum de viscosité en les défloculant et, les peptisant. Ces paramètres pourraient être atteints en opérant dans un milieu alcalin et en l'absence de cations polyvalents, de même les anions complexes polyvalents paraissent avoir une action favorable. Pour ce qui est de notre étude l'emploi de déchets de cru sembleraient encore être plus efficaces par rapport à la chamotte. Il est nécessaire d'éliminer la plus part de ces cations polyvalents en particulier les ions Ca^{++} présent dans l'argile. De plus, il semble que les ions siliciques puissent, en se fixant sur les particules argileuses, augmenter les charges négatives jouer un rôle protecteur, et leur emploi donne généralement satisfaction. Ceci est nettement vérifier avec les résultats obtenus dans cette étude [14].

Les résultats d'analyses du tableau 2 donnent un complément d'informations à celles des analyses du tableau 1 des analyses chimiques

Tableau2 : Analyse minéralogique

Matières (%)	Types de minéraux combinés								
	Quartz	Albite	Orthose	Kaolinite	illite	Chlorite	Calcite	Argile	Matières micacées
Argile G.O	+	+	---	+	+	+	+	---	---
Feldspath T.O	+	---	+	---	---	---	---	---	+
Kaolin J	06	---	---	77	---	---	---	10	07

Tableau 3 : Analyse granulométrique

Matières / Refus	Dimensions de diamètre de mailles des tamis				
	0,2	0,4	1	1,6	2,5
Argile G.A	1,5	1,2	2,4	0,5	1,6
Kaolin J	0,04	6,65	3,93	31,85	53,54

Tableau 4 : Choix des compositions de masses (Variantes)

Mélanges	Type de matières (%)					
	Argile G.A	Kaolin J	Feldspath T.O	Chamotte	Déchets du cru	sable B
$C_{industrielle}$	40	45	5	0	0	10
C_1	45	30	19	0	0	6
C_2	45	30	19	6	0	0
C_3	45	30	19	0	6	0
C_4	45	30	19	3	3	0
C_5	45	30	19	0	3	3

En observant le taux de refus entre l'argile GA et celui du kaolin J dans le tableau 3 on en déduit que le l'argile possède une teneur en refus égale à 2,4% et celui du kaolin il est de l'ordre de 32%. Ces résultats permettent de conclure que le kaolin possède un contenu en gros grain nettement > à celui de l'argile.

L'argile possède des propriétés de plasticité plus élevées entraînant des risques de sensibilité au séchage d'où la nécessité d'utiliser des dégraissants pour minimiser les risques de fissuration et de fêlures après séchage pouvant endommager le produit après cuisson.

Il convient d'utiliser des barbotines dégraissées pour lesquelles l'évolution est moins forte avec le temps. Cette nécessité d'ajout de dégraissant est bien démontrée à travers cette étude par ajout de deux types de dégraissants. Pour assurer la constante de propriétés rhéologiques il faut le choix des proportions en matières dans les compositions de masse ou maintenir la température inférieur ou égale à 40° tel est le cas de cette présente étude [15].

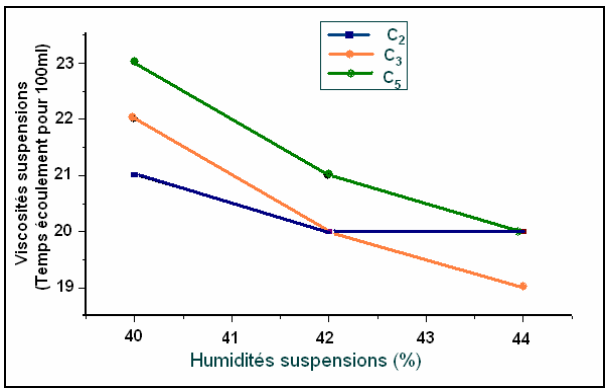
Tableau 5 : Paramètres rhéologiques

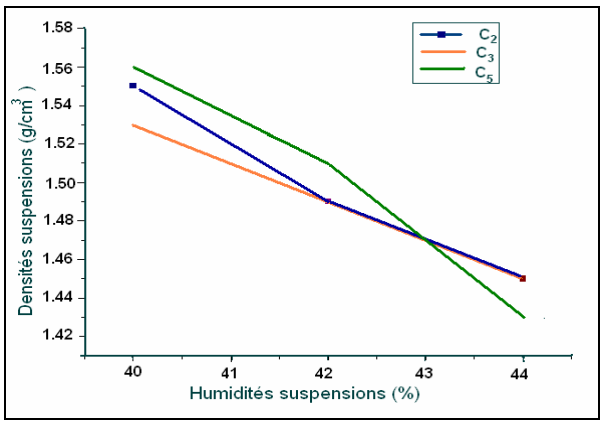
Mélanges	Humidités (%)								
	40			42			44		
	Viscosité	Densité	Refus	Viscosité	Densité	Refus	Viscosité	Densité	Refus
C_1	23	1,50	6,4	21	1,48	6,8	19	1,45	7
C_2	21	1,55	6,5	20	1,49	6,85	20	1,45	6,58
C_3	22	1,53	5,93	20	1,49	6,38	19	1,45	6,79
C_4	22	1,49	5,89	20	1,45	6,40	19	1,43	6,59
C_5	23	1,56	6,05	21	1,51	5,95	20	1,43	6,35

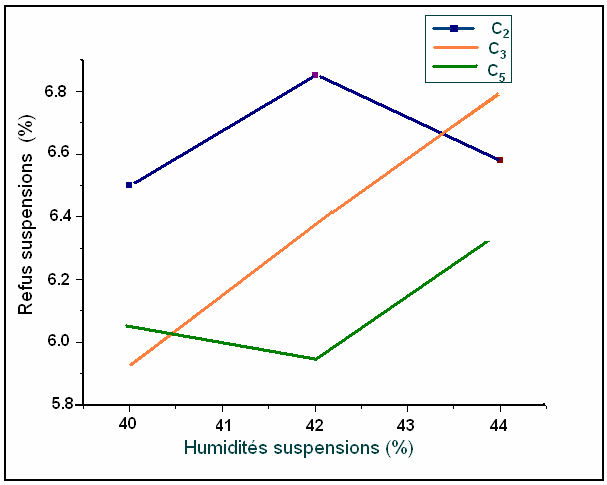
Les valeurs de densités obtenues avec les humidités 40 , 42 et 44% nous permettent d'en déduire qu'il convient de tenir juste un milieu entre une forte densité qui provoque une forte rigidité et complique le coulage et une faible densité qui facilite le coulage mais présente des inconvenants (trop d'eau à absorber, fentes,taches de coulage, etc.) l'obtention d'une bonne barbotine de coulage est un compromis entre une viscosité et une rigidité minima et une perméabilité maximum de la couche de pâte déposée sur le moule pour obtenir une épaisseur suffisante dans un temps restreint avec une absorption d'eau la plus faible possible [15].

On constate d'après le tableau 5 que les variantes C_2, C3, C_5, fournies les meilleures densités correspondantes à la fabrication des carreaux céramiques avec des valeurs de refus qui sont respectivement 6,5 ; 5,93 et 6,05%En tenant compte des valeurs de densités et refus Il est convenu de porté le choix définitif sur la composition C_5 [12]. La nature exacte du comportement rhéologique optimal dépend du type de procédé technologique mis en œuvre. Aussi, est- il important de savoir ajuster les propriétés des suspensions pour qu'elles acquièrent précisément le comportement optimal.

Le comportement rhéologique peut être très complexe, et se caractérise par plusieurs facteurs déterminants tels le mécanisme de stabilité colloïdale, la taille et la morphologie des particules, la rhéologie du milieu dispersant lui-même [9]. .Pour ce qui est de notre étude il est donc plus intéressant d'utiliser les déchets de fabrication tout en cherchant à optimiser le meilleur mélange qui permet d'acquérir bonnes propriétés rhéologiques. Des suspensions qualifiées de meilleure stabilité sans ajout d'agent dispersant et un gain d'énergie dans la technologie de fabrication des plinthes céramiques. Néanmoins la rigidité et la thixotropie d'une barbotine sont très différentes en présence d'électrolytes. En se référant à la teneur de carbonates de sodium dans l'argile AG et dans le kaolin cette dernière n'a pas grande influence sur la rigidité et la thixotropie de nos mélanges [16].







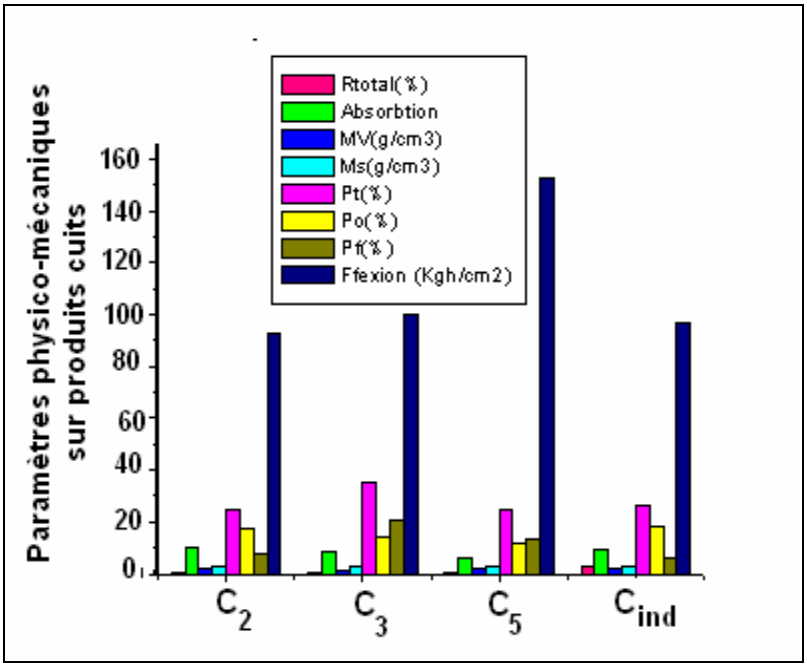
Pour éviter l'emploi d'électrolytes il est parfois nécessaire d'opérer avec des suspensions à l'état chaud Une élévation de 10°C offre des résistances mécaniques pouvant être > à 45% mais fait croître la vitesse de prise d'environ 25% et le procédé est plus coûteux en énergie [17]. L'étude des lois régissant l'équilibre des suspensions argileuses est rendu délicate du fait que leurs propriétés rhéologiques peuvent être profondément modifiées par les traces de matières étrangères en particulier de composés humiques et de sels solubles. Il convient de n'utiliser que de matériaux dont la pureté minéralogique aura été rigoureusement contrôlée [14].

3.2 Fabrication de plinthes céramiques.

Les plinthes ont été confectionnées avec les trois types de variantes choisies. Après humidification de la poudre. Cette dernière a subie les différentes étapes de fabrication classique d'un carreau céramique. Les analyses des caractéristiques physico mécaniques des produits secs et, cuits effectuées sur ces dernières sont regroupés dans le tableau 6

Tableau 6 principales caractéristiques physico mécaniques des trois variantes en comparaison avec celle de la plinthe industrielle

Composition Caractéristique	C_{II}	C_{III}	C_{V}	$C_{référence}$ (industiel)
Retrait sec (%)	0,12	0,21	0,14	---
Retrait cuit (%)	0,035	0,11	0,30	---
Retrait total (%)	0,155	0,33	0,44	3
Absorption (%)	9,77	8,815	6,13	9,38
Masse volumique (g/cm^3)	1,87	1,62	1,88	1,89
Masse spécifique (g/cm^3)	2,49	2,5	2,51	2,57
Porosité totale (%)	25	35,2	25,1	26,5
Porosité ouverte (%)	17,15	14,27	11,52	17,92
Porosité fermée (%)	7,9	20,93	13,58	6,13
Perte au feu (%)	7,32	7,87	8,29	8,73
$R_{Flexion}$ sur cru Kgf / cm^2	4,45	4,71	5,68	---
$R_{Flexion}$ sur sec Kgf / cm^2	19,58	29,1	35,15	---
$R_{Flexion}$ sur cuit Kgf / cm^2	92,61	100,25	152,25	97,13



Histogramme comparatif entre les trois mélanges et celui industriel

4. Conclusion générale

La stabilité de la suspension argileuse s'avère comme l'un des facteurs prédominant dans l'industrie du carreau.

La nécessité de mettre en œuvre des barbotines contenant des fractions de solides élevées tout en maintenant une viscosité basse représente le principal challenge.

L'optimisation de la formulation pour la fabrication des plinthes céramiques nécessite la maîtrise des différentes étapes de la fabrication, un choix judicieux en matières premières. C'est une étape déterminante dont dépendent les propriétés rhéologiques, la stabilité, la qualité et le prix de revient du produit.

La fabrication des plinthes est réalisée à partir de matières premières locales par substitution des agents dispersants par des déchets de cru de fabrication.

Une première étude est portée sur la caractérisation des matières premières utilisées par analyse de composition chimique, minéralogie et granulométrique.

Pour mener à bien cette étude nous avons considéré plusieurs mélanges en introduisant des déchets de récupération de produits crus.

Une deuxième étude portée sur la caractérisation des propriétés rhéologiques nous a permis de mettre en évidence le rôle néfaste des ions Ca^{++} présent dans l'argile et la chamotte et faire un choix judicieux dans les compositions de masses.

Le sable employé comme dégraissant fournit des ions siliciques qui en se fixent sur les particules argileuses augmentent les charges négatives et jouent un rôle de protection et de stabilité des propriétés rhéologiques.

Pour ce faire un choix d'optimisation a été fixé sur le mélange C_5.

Les produits obtenus après cuisson présentent des caractéristiques physico mécaniques satisfaisantes en comparaison avec ceux fabriqués industriellement. L'ajout des déchets du produit cru est considéré comme ajout très efficace

5. Références bibliographiques :

[1] Industrie céramique N° 1003, (Novembre – Décembre 2005).

[2] Le recyclage et la valorisation des Matériaux en seconde vie N°19, (Décembre 2007).

[3] Guide des solutions environnementales (2007), p. 5

[4] Plan départemental de gestion de déchets des travaux public de la Martinique, (Novembre 2006).

[5] Azzouz, F.Z. *Contribution à l'étude de la stabilité chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen*, Thèse de doctorat , Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Algérie (2006) , 8 – 24.

[6] Diamant, H.; Cates, M.E. Swilling Kinetics of the onion phases, *The European Physical Journal*, 223 – 232, (2001).

[7] Wakim, J. *Influence des Solutions aqueuses sur le Comportement Mécanique des Roches Argileuses*, Thèse Doctorat ENS des Mines de Paris (2005).

[8] Shalid, A ; Adouljouad.Sahel N. Influence of gypsification on engineering behaviour of expensive clay, *Journal of Geotechnical and Geoenvironnemental engineering* , 538-542, (2002).

[9] Haussonne , J. M. ; Carry, C. ; Bowen , P. ; Barton , J. Céramiques et verre - Principes et Techniques d'élaboration , Traité des Matériaux N°(16) , 1ère Edition 188 , (2005).

[10] Dearguin, B.V; Landau., L.D Acta physiochim.URSS, 1941,14,p .633, (1941).

[11] Hunter, R.J Foundations of Colloid Science, Vol. 1. Oxford University, Press, (1987).

[12] Boch, P. Matériaux et Processus Céramiques © Hermes Sciences Europe Ldt, 157- 165, (2001).

[13] Kornmann, M. Matériaux de Construction en Terre Cuite, Fabrication et Propriétés@ Edition Septima, 34 – 35-119- 125- 128, (2005) .

[14] Meunier, P. Rivière, A. Contribution à l'étude des Argiles Utilisées en Céramique, Fascicule II, 50- 68 – 69, (1948)

[15] Jouenne, C.A. Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux.Edition Septima 459,(1990).

[16] Budnikov, P.P. Technologie der keramic und der feuerfesten , V.E.B Verlag- Technik Berlin, 453,(1950).

[17] Henze, W. Silik, Techn, , 207 – 212 - 252- 259, (1953).

Structures et rhéologie de suspensions magmatiques déformées en torsion à haute pression – haute température

D. Picard [1], L. Arbaret [1], M. Pichavant [1], R. Champallier [1] et P. Launeau [2]

1- UMR CNRS 6113 Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, 1a, rue de la Férollerie, 45071 Orléans (David.Picard@cnrs-orleans.fr)
2- UMR CNRS 6112 Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, Université de Nantes, rue de la Houssinière, 44322 Nantes

Résumé : L'étude du comportement rhéologique et structural de deux suspensions magmatiques synthétiques contenant 52% et 58% de cristaux a permis de mettre en évidence un changement de rhéologie et de structures caractérisé par le passage d'une déformation de type ductile à fragile. Ces résultats illustrent l'importance des microstructures sur le mode d'écoulement des magmas et apportent une meilleure compréhension des processus de transfert magmatique, notamment lors des éruptions volcaniques.

Mots-clé : Rhéologie, microstructures, presse Paterson, déformation, cisaillement simple

1. Introduction

Les structures telles que les fabriques minérales et l'anisotropie mécanique, couplées aux propriétés rhéologiques, sont des paramètres clés pour contraindre les mécanismes d'écoulement des magmas. La rhéologie des magmas est connue pour passer d'un comportement contrôlé par la phase liquide à faible cristallinité à un régime contrôlé par la phase solide à forte cristallinité. La fraction cristalline qui correspond à cette transition est située entre $0.4<\Phi<0.8$. Afin de mieux contraindre cette transition et de caractériser les microstructures qui lui sont associées, nous avons effectué des expériences en torsion à HP-HT sur des suspensions magmatiques partiellement cristallisées.

2. Protocole expérimental

Notre matériel de départ a été synthétisé en cristallisant un verre haplotonalitique hydraté (3% H_2O poids) à 300 MPa, 800°C et pendant 7 jours. Nous avons obtenu deux suspensions avec respectivement 52% et 58% de cristaux de plagioclases. Les expériences de torsion ont été réalisées à l'aide d'une presse Paterson à 300 MPa, 800°C et sur une large gamme de vitesse de déformation et de taux de déformation. Les fabriques de plagioclases ont été déterminées en utilisant les tenseurs d'inertie ainsi que la méthode des Intercept appliqués sur des sections [X,Z] de nos échantillons.

3. Résultats

Pour 52% de cristaux, le comportement rhéologique est caractérisé par un pic de la contrainte différentielle dès les premiers temps de la déformation (γ=0.1). Il est suivi par une stabilisation de la contrainte en fonction de la déformation avec toutefois une légère évidence d'adoucissement. La viscosité apparente mesurée pour $\dot{\gamma}=1\text{x}10^{-4}$ s^{-1} est de $10^{10.40}$ Pa.s. A faible vitesse de déformation ($\dot{\gamma}=9.5\text{x}10^{-6}$ s^{-1}) une fabrique homogène et pénétrative orientée à environ 45° par rapport à la direction de cisaillement est observée. Pour des vitesses plus élevées ($\dot{\gamma}=4.02\text{x}10^{-5}$ s^{-1}) l'apparition de bandes de cisaillement orientées à environ -20° et à l'intérieur desquelles les cristaux sont orientés parallèlement à la direction de cisaillement est mise en évidence.

Pour 58% de cristaux, la contrainte différentielle atteint un pic vers γ=0.1 plus marqué que pour 52% de cristaux. Ce pic est suivi par un adoucissement important de la contrainte jusque $\gamma \approx 0.6$. Pour des plus fortes déformations une stabilisation de la contrainte est observée. La viscosité apparente mesurée pour $\dot{\gamma}=1\text{x}10^{-4}$ s^{-1} est de $10^{10.70}$ Pa.s. Pour toutes les vitesses de cisaillement appliquées, on peut observer une localisation de la contrainte avec initiation et propagation de bandes de cisaillement normales orientées à environ -10°, à l'intérieur desquelles les cristaux sont de tailles réduites et orientés parallèlement à la direction de cisaillement. Ces bandes de cisaillement recoupent une fabrique globale qui ne semble pas avoir subie de déformation.

4. Conclusion

Nos résultats expérimentaux démontrent un fort changement de rhéologie et de structure entre 52% et 58% de cristaux. Cette évolution provient d'un changement dans le comportement de la charpente

cristalline entre ces deux suspensions. L'accommodation de la contrainte par rotation rigide de grain et translation des plagioclases est plus facile à plus basse teneur en cristaux. Il en résulte une fabrique pénétrative bien orientée (foliation S), même si localement quelques bandes de cisaillement (C') peuvent se développer. Ce mode de déformation de type S\C' est souvent retrouvé dans des roches naturelles magmatiques telles que des trachytes ou des dacites et est associé à une déformation ductile. A plus forte concentration de cristaux, l'apparent durcissement de la charpente cristalline favorise l'initiation de bandes de cisaillement dont le développement avec l'augmentation de la contrainte accommode la totalité de la déformation et par conséquent produit l'adoucissement observé. Cette hausse locale de la contrainte va conduire à une fracturation des cristaux et expliquer les réductions de taille de grains observées au sein des bandes de cisaillement. Ce type de déformation est retrouvé au niveau des conduits volcaniques ou des surfaces basales de coulées rhyolitiques et est associé à un comportement de type fragile.

D'autres expériences à plus faibles et plus fortes fractions cristallines seront aussi présentées afin d'étudier un domaine de cristallisation plus large. Les résultats spécifieront le rôle exact de la localisation de la contrainte sur le comportement rhéologique de ces suspensions et permettront de mieux comprendre leurs implications sur les processus de transfert des magmas.

Etude expérimentale de l'écoulement d'un fluide viscoélastique dans un changement brusque de section.

Fatma-Zohra Ouerdane, Mohamed Mahfoud & Salah Benhadid

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Laboratoire de Mécanique des Fluides Théorique et appliquée
Faculté de Physique-USTHB, EL Alia BP 32, Bab-Ezzouar16111, Alger-Algérie
ouerdane@gmail.com

Résumé :

La compréhension des phénomènes induits par la contraction de l'écoulement d'un fluide viscoélastique est très importante dans les procédés de transport et de transformation. La configuration ''contraction brusque – fluide viscoélastique'' est souvent choisie comme modèle d'étude en simulation numérique et pour la validation des lois de comportement proposées. Malheureusement, peu de travaux ont étudié la dynamique de l'écoulement à forts nombres de Reynolds et le comportement de l'écoulement, en aval de la contraction, reste encore mal compris. Dans ce travail, pour une solution polymérique donnée de nature viscoélastique et à diverses concentrations, nous avons effectué une étude expérimentale, s'appuyant sur l'étude de la structure de l'écoulement permanent d'un fluide viscoélastique à travers une contraction brusque de rapport 4 :1. Nous avons axé notre recherche sur l'étude des profils des vitesses et des pertes de charge régulières et singulières engendrées par cette géométrie. L'analyse locale et globale des résultats obtenus a permis d'identifier le comportement du fluide viscoélastique et de le comparer à celui d'un fluide newtonien de référence (l'eau). Nous avons particulièrement montré, au cours de cette étude, que le taux d'élongation du fluide viscoélastique augmente avec l'inertie et avec la concentration de la solution.

Mots-clefs : fluide viscoélastique ; contraction brusque; viscosité élongationnelle.

Simulations numériques de la réduction de traînée turbulente

L. Thais[(1)], G. Mompean[(1)], A. E. Tejada-Martínez[(2)], T. B. Gatski[(3)]

(1) Laboratoire de Mécanique de Lille, CNRS UMR 8107. Université des Sciences et Technologies de Lille-Polytech'Lille, France.

(2) Department of Civil and Environmental Engineering, University of South Florida, Tampa, Florida USA.

(3) Laboratoire d'Etudes Aérodynamiques, Université de Poitiers, ENSMA, CNRS UMR 6609, France

et

Center for Coastal Physical Oceanography and Ocean, Earth and Atmospheric Sciences, Old Dominion University, Virginia USA.

Résumé : Ce travail porte sur la simulation numérique directe (DNS) de la réduction de traînée turbulente induite par l'ajout de chaînes polymériques longues à un solvant newtonien. Le phénomène est modélisé pour l'écoulement turbulent entre 2 plaques planes d'un fluide de FENE-P fortement dilué. On montre que la réduction de traînée viscoélastique est caractérisée par une très forte anisotropie du tenseur de Reynolds, confirmant l'hypothèse récente de Frohnapfel *et al.* (J. Fluid Mech., 577, pp. 457-466, 2007).

Mots-clés : Réduction de traînée, Turbulence, FENE-P

1 Introduction

Depuis les expériences de Toms [18], on sait que l'ajout en quantité infime de chaînes polymériques longues à un solvant organique peut entraîner une réduction spectaculaire de la force de traînée en régime turbulent. La simulation numérique de ce phénomène est possible depuis environ une dizaine d'années. Sureshkumar *et al.* [17] (voir aussi Dimitropoulos *et al.* [5, 6]) ont été les premiers à présenter des résultats de simulations de réduction de traînée en utilisant le modèle viscoélastique de FENE-P (Finitely Extensible Nonlinear Elastic dans l'approximation de Peterlin). Plus récemment, Dubief *et al.* [7] ont réussi à reproduire les régimes de faible et forte réduction de traînée identifiés expérimentalment par Warholic *et al.* [19] et Ptasinski *et al.* [16]. Dimitropoulos *et al.* [4, 3] ont simulé le développement d'une couche limite turbulente viscoélastique et ont généralisé cette première étude au cas d'une concentration inhomogène du polymère. Dans le même temps, Housiadas et Beris [10, 12] ont entrepris une étude paramétrique du phénomène de réduction de traînée et ont proposé un algorithme implicite amélioré pour simuler ce phénomène. Cet algorithme a été utilisé avec les modèles de FENE-P, Giesekus et Oldroyd-B. En utilisant le modèle d'Oldroyd-B, Min *et al.* [14, 15] sont parvenus à prédire numériquement le régime d'apparition de la réduction de traînée. Ils ont également proposé une théorie élastique de ce phénomène, laquelle suppose que le polymère absorbe l'énergie turbulente près de la paroi, puis la relâche loin de celle-ci.
Dans cette étude, nous reconsidérons la simulation numérique directe du phénomène de réduction de traînée et établissons que celui-ci est caractérisé par une forte anisotropie du tenseur de Reynolds et des extra-tensions, anisotropie d'autant plus marquée que le régime de réduction de traînée est élevé.

2 Modèle mathématique

Nous considérons l'écoulement turbulent entre 2 plaques planes parallèles séparées d'une distance h d'une solution diluée incompressible de chaînes polymériques longues. On désigne par $(x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ les directions longitudinale, normale aux parois et transversale. Le champ de vitesse dans les directions respectives (x, y, z) est noté (u_1, u_2, u_3). Les variables primitives

sont normalisées par la vitesse débitante U_b et l'entrefer h.
Les équations de conservation régissant l'écoulement sont la condition d'incompressibilité,

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0, \tag{1}$$

et la conservation de la quantité de mouvement,

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} &= -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\beta_0}{Re_b}\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} \\ &+ \frac{(1-\beta_0)}{Re_b}\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + e_i \delta_{i1}, \end{aligned} \tag{2}$$

où $Re_b = \rho U_b h/\eta_0$ désigne le nombre de Reynolds macroscopique, $\beta_0 = \eta_s/\eta_0$, $\eta_0 = \eta_s + \eta_{p0}$ est la somme de la viscosité du solvant η_s et de la viscosité polymérique η_{p0} à taux de cisaillement nul, et ρ la masse volumique du mélange. La quantité $e_i\delta_{i1}$ est le gradient de pression longitudinal assurant l'écoulement dans l'axe du canal (δ_{ij} désignant le tenseur de Kronecker).
Les extra-tensions τ_{ij} dans l'Eq. (2) sont déduites du tenseur de conformation $\mathbf{c}$ représentant la moyenne d'ensemble de la norme du vecteur joignant les extrémités des molécules polymériques. Nous utilisons l'expression

$$\tau_{ij} = \frac{f(\{\mathbf{c}\})\, c_{ij} - \delta_{ij}}{We_b}, \tag{3}$$

dans laquelle $f(\{\mathbf{c}\})$ représente l'approximation de Peterlin

$$f(\{\mathbf{c}\}) = \frac{L^2 - 3}{L^2 - \{\mathbf{c}\}}, \tag{4}$$

avec L la longueur adimensionelle maximale des molécules, $\{\mathbf{c}\}$ la trace du tenseur de conformation et $We_b = \lambda U_b/h$ le nombre de Weissenberg macroscopique construit à l'aide du temps de relaxation λ. L'équation d'évolution de $\mathbf{c}$ est

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{ij}}{\partial t} &+ u_k \frac{\partial c_{ij}}{\partial x_k} - \frac{\partial u_i}{\partial x_k} c_{kj} - \frac{\partial u_j}{\partial x_k} c_{ki} \\ &+ \frac{f(\{\mathbf{c}\})\, c_{ij} - \delta_{ij}}{We_b} = \left(\frac{S_c}{Re_b}\right)\frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial x_k^2}, \end{aligned} \tag{5}$$

dans laquelle on reconnaît successivement les termes usuels d'advection, d'étirement, et la force de rappel. Pour des raisons de stabilité numérique, un terme diffusif caractérisé par un nombre de Schmidt S_c a été ajouté dans le membre de droite de l'équation constitutive.

3 Méthode numérique

Les simulations directes de l'écoulement viscoélastique turbulent sont réalisées par résolution numérique des équations (1), (2) et (5) à l'aide d'un code à discrétisation spatiale hybride : Fourier dans les 2 directions périodiques x et z et différences finies d'ordre 6 dans la direction inhomogène y (Lele [13]). Le schéma de marche dans le temps est d'ordre 2 et utilise l'algorithme de projection pour la pression proposé par Armfield et Street [1] et Fringer *et al.* [8]. Ce schéma consiste en une approximation trapézoïdale implicite des termes visqueux et une approximation explicite d'Adams-Bashforth d'ordre 2 pour l'advection, la force de rappel et les termes d'étirement. Par ailleurs, afin d'évaluer les termes d'advection, nous utilisons un de-aliasing sur maillage étendu dans les deux directions périodiques (Canuto *et al.* [2]). Le de-aliasing est également appliqué à l'équation constitutive car le tenseur de conformation est également une grandeur turbulente.

4 Résultats

4.1 Conditions d'écoulement

Les simulations ont été réalisées à un nombre de Reynolds frictionnel $Re_{\tau 0} = 180$, correspondant à un nombre de Reynolds macroscopique $Re_b = 2800$ en écoulement newtonien. Les dimensions du canal sont $L_x = 4\pi h$, $L_y = 2h$, $L_z = 4/3\pi h$. Le maillage utilisé possède $128 \times 129 \times 128$ points dans les directions respectives (x, y, z). Le pas de temps utilisé vaut $\Delta t = 0.001\, h/U_b$. Le nombre de Schmidt calibrant la diffusion numérique de l'équation (5) est fixé à $S_c = 5.7$, enfin le ratio de viscosité est fixé à $\beta_0 = 0.9$. Les paramètres ci-dessus étant constants, 3 conditions d'écoulement ont été explorées en faisant varier la longueur des chaînes polymériques, L, et le nombre de Weissenberg, We_b (Tab. 1). Les conditions d'écoulement choisies correspondent à un régime de réduction de traînée faible ($L = 30$), intermédiaire ($L = 60$) et fort ($L = 100$).

4.2 Réduction de traînée

Les simulations étant conduites à gradient de pression constant, le débit des écoulements non-newtoniens simulés augmente par rapport au cas newtonien de référence. Une fois le nouveau régime hydraulique établi, on collecte les statistiques de l'écoulement turbulent.
La première quantité d'intérêt est le pourcentage de réduction de traînée (DR, voir Tab. 1) qui est évalué

L	We_b	$We_{\tau 0}$	DR
30	5	55	28%
60	10	115	51%
100	10	115	61%

TAB. 1 – Paramètres caractérisant les simulations directes. We_b, nombre de Weissenberg macroscopique, $We_{\tau 0}$ nombre de Weissenberg frictionnel, DR pourcentage de réduction de traînée.

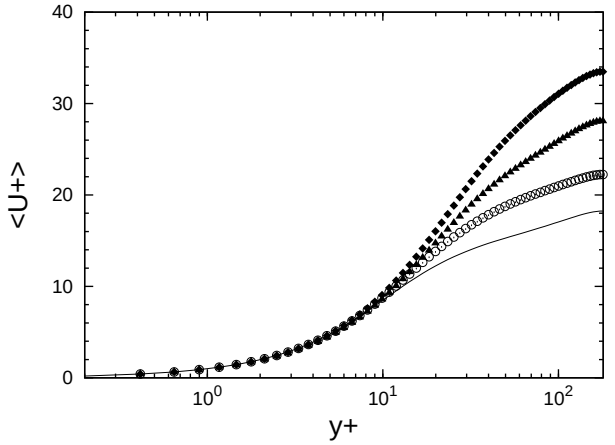


FIG. 1 – Vitesse moyenne longitudinale $U+$ en fonction de la distance à la paroi $y+$. newtonien (ligne continue) ; FENE-P-L=30 (o) ; FENE-P-L=60 (▲) ; FENE-P-L=100 (♦).

selon les préconisations de Housiadas et Beris [11].
La figure 1 reproduit la moyenne d'ensemble de la vitesse longitudinale pour les 3 écoulements simulés ainsi que pour le cas newtonien de référence. On constatera qu'à réduction de traînée faible ($DR = 28\%$), l'effet du polymère est de repousser la zone inertielle logarithmique loin de la paroi. Par contre, à réduction de traînée forte ($DR = 51$, et 61%), la zone logarithmique est caractérisée par une pente significativement plus raide. Ces constatations recoupent les observations expérimentales et simulations numériques antérieures.

4.3 Invariants du tenseur de Reynolds

La Figure 2 montre les cartes d'invariants de l'anisotropie du tenseur de Reynolds T_{ij} pour le cas newtonien et le cas de forte réduction de traînée. Le tenseur d'anisotropie est défini comme

$$\langle b_{ij} \rangle = \frac{T_{ij}}{2\langle k \rangle} - \frac{1}{3}\delta_{ij}, \tag{6}$$

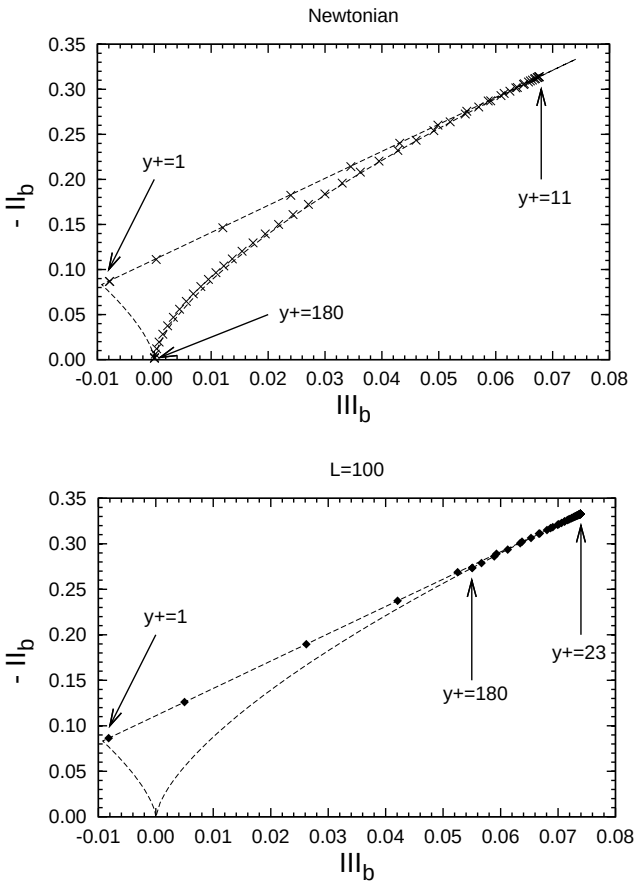


FIG. 2 – Cartes des second et troisième invariants de l'anisotropie du tenseur de Reynolds pour le cas newtonien (en haut) et le cas de forte réduction de traînée, $L = 100$ (en bas).

où $\langle k \rangle = \frac{1}{2}T_{ii}$ est l'énergie cinétique turbulente. Les second et troisième invariants de ce tenseur sont respectivement

$$II_b = -\frac{1}{2}\langle b_{ij}\rangle\langle b_{ji}\rangle\,, \quad III_b = \frac{1}{3}\langle b_{ij}\rangle\langle b_{jk}\rangle\langle b_{ki}\rangle\,. \tag{7}$$

On a reporté également sur la figure 2 les frontières de turbulence bidimensionnelle et axisymétrique qui délimitent dans un triangle les états physiquement réalisables d'un champ turbulent.
Frohnapfel *et al.* [9] ont récemment démontré qu'une forte anisotropie de la turbulence est un mécanisme général permettant de réduire la traînée, mécanisme égalment observé en écoulement newtonien compressible supersonique.
On observe en effet sur la figure 2 que le champ turbulent en présence de viscoélasticité approche la limite unidirectionnelle (angle supérieur du triangle réalisable). Concomitamment, la turbulence viscoélastique n'atteint jamais l'état isotropique (angle inférieur du

triangle réalisable), même vers le centre du canal.

Remerciements

Les simulations numériques pour les besoins de cette étude ont été effectuées au "Centre de Ressources en Informatique de Haute Normandie" (CRIHAN) dans le cadre du projet N° 2007008.

Références

[1] Armfield, S. W. and Street, R. L. Fractional step methods for the navier-stokes equations on non-staggered grids. *ANZIAM J.*, 42(E) :C134–C156, 2000.

[2] C. Canuto, C., Hussaini, M. Y., Quarteroni, A. and Zang, T. A. *Spectral Methods in Fluid Dynamics.* Springer, New York, 1988.

[3] Dimitropoulos, C. D., Dubief, Y, Shakfeh, E. S. G., and Moin, P. Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow of inhomogeneous polymer solutions. *J. Fluid Mech.*, 566 :153–162, 2006.

[4] Dimitropoulos, C. D., Dubief, Y, Shakfeh, E. S. G., Moin, P. and Lele, S. K. Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow. *Phys. Fluids.*, 17 :011705–1–011705–4, 2005.

[5] Dimitropoulos, C. D., Sureshkumar, R. and Beris, A. N. Direct numerical simulation of viscoelastic turbulent channel flow exhibiting drag reduction : effect of the variation of rheological parameters. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 79 :433–468, 1998.

[6] Dimitropoulos, C. D., Sureshkumar, R., Beris, A. N., and Handler R. A. Budgets of Reynolds stress, kinetic energy and streamwise enstrophy in viscoelastic turbulent channel flow. *Phys. Fluids.*, 13(4) :1016–1024, 2001.

[7] Dubief, Y., White, C. M., Terrapon, V. E., Shakfeh, E. S. G., Moin, P. and Lele, S. K. On the coherent drag-reducing and turbulence-enhancing behaviour of polymers in wall flows. *J. Fluid Mech.*, 514 :271–280, 2004.

[8] Fringer, O.B., Armfield, S. W. and Street, R. L. A nonstaggered curvilinear grid pressure correction method applied to interfacial waves. In *Proc. of the 2nd International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics, and Thermodynamics*, Paper number FO1, Victoria Falls, Zambia, 2003.

[9] Frohnapfel, P., Lammers, P., Jovanovic, J. and Durst, F. Interpretation of the mechanism associated with turbulent drag reduction in terms of anisotropy invariants. *J. Fluid Mech.*, 577 :457–466, 2007.

[10] Housiadas, K. D. and Beris, A. N. Polymer-induced drag reduction : Effects of the variations in elasticity and inertia in turbulent viscoelastic channel flow. *Phys. Fluids.*, 15 :2369–2384, 2003.

[11] Housiadas, K. D. and Beris, A. N. Characteristic scales and drag reduction evaluation in turbulent channel flow of nonconstant viscosity viscoelastic fluids. *Phys. Fluids.*, 16 :1581–1586, 2004.

[12] Housiadas, K. D. and Beris, A. N. An efficient fully implicit spectral scheme for dns of turbulent viscoelastic channel flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 122 :243–262, 2004.

[13] Lele, S. K. Compact finite difference schemes with spectral-like resolution. *J. Comp. Phys.*, 103(1) :16–42, 1992.

[14] Min, T., Yoo, J. Y. and Choi, H. Maximum drag reduction in a turbulent channel flow by polymer additives. *J. Fluid Mech.*, 492 :91–100, 2003.

[15] Min, T., Yoo, J. Y., Choi, H. and Joseph, D. D. Drag reduction by polymer additives in a turbulent channel flow. *J. Fluid Mech.*, 486 :213–238, 2003.

[16] Ptasinski, P. K., Boersma, B. J., Nieuwstadt, F. T. M., Hulsen, M. A., Van Den Brule, B. H. A. A. and Hunt J. C. R. Turbulent channel flow near maximum drag reduction : simulations, experiments and mechanisms. *J. Fluid Mech.*, 490 :251–291, 2003.

[17] Sureshkumar, R., Beris, A. N. and Handler, R. A. Direct numerical simulation of the turbulent channel flow of a polymer solution. *Phys. Fluids.*, 9 :743–755, 1997.

[18] Toms, B. A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers. In North Holland, editor, *Proc. of the 1st International Congress of Rheology*, volume 2, pages 135–141, Amsterdam, 1949.

[19] Warholic, M. D., Massah, J. and Hanratty, T. J. Influence of drag reducing polymers on turbulence : effects of Reynolds number, concentration and mixing. *Exps. Fluids.*, 27 :461–472, 1999.