

GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

21<sup>eme</sup> Colloque Annuel - Strasbourg 1986

RHEOLOGIE DES FLUIDES  
HETEROGENES

RHEOLOGY OF HETEROGENEOUS  
FLUIDS

TEXTES REUNIS PAR  
Olivier SCRIVENER

Institut de Mécanique des Fluides  
STRASBOURG

OUVERTURE DU 21<sup>ème</sup> COLLOQUE  
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

Mes chers collègues,

J'ai l'honneur et le grand plaisir d'ouvrir le 21<sup>ème</sup> Colloque du Groupe Français de Rhéologie, consacré à la rhéologie des fluides hétérogènes.

Depuis 20 ans, tous les colloques annuels de notre groupe ont eu lieu à Paris. Cette année la province nous accueille pour la première fois, et je remercie très sincèrement Monsieur Olivier SCRIVENER, directeur de recherches à l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg, qui a organisé ce colloque sur un thème dans lequel il est particulièrement compétent, avec l'appui de l'Université Louis Pasteur et de l'École Nationale Supérieure des Arts et Industries de Strasbourg.

Notre région de l'Est est bien active en rhéologie: de nombreux travaux théoriques et expérimentaux sont effectués à Strasbourg, Mulhouse, Nancy, Metz, afin de comprendre et de maîtriser le comportement mécanique des matériaux solides, de fluides, de milieux homogènes ou hétérogènes très divers.

Les applications industrielles sont nombreuses, et je pense que l'importance et la diversité de ces applications est une des richesses de notre discipline.

J'espère que vous passerez dans cette belle ville de Strasbourg trois journées agréables et enrichissantes.

J.D. WEBER  
Président du Groupe Français  
de Rhéologie

## TABLE DES MATIERES

	page
<b>1. MODELES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS.</b>	
Rhéologie Phénoménologique des dispersions concentrées. D. Quemada	1-1
Le concept d'objet fractal en rhéologie des suspensions. P. Mills, P. Snabre	1-13
Viscosité des suspensions multimodales. T. Stovall, M. Buil, C. Such	1-27
Modélisation de suspension bidimensionnelles : suspensions sans interactions. J.L. Bouillot, C. Camoin, R. Blanc	1-39
Transport de masse et d'entropie dans une suspension de particules rigides. D. Lhuillier	1-45
Modèles rhéologiques appliqués au transport de solides en conduite. W. Parzonka, O. Schvener	1-53
<b>2. COMPORTEMENT THERMO RHEOLOGIQUE</b>	
Dépendances en température des paramètres rhéologiques caractérisant les suspensions concentrées. D. Quemada, P. Flaud	2-1
Quelques applications de l'approche spatio-stochastique à l'évaluation du comportement thermorhéologique des fluides hétérogènes. C. Huet	2-9
Mécanismes de gélification des gels de gélatine. M. Djabourov	2-21
<b>3. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE</b>	
Viscoelastic behaviour of hard spheres colloidal dispersions and microemulsions. J. Mellema, C. Blom, C.G. De Kruif	3-1

4. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET STRUCTURE
- Aspects divers du rôle joué par les granulats dans l'écoulement du béton frais.  
M. Barrioulet, C. Legrand 4-1
- Etude structurale de suspensions bidimensionnelles cisailées présentant des interactions.  
C. Camoin, J.F. Roussel, R. Blanc 4-9
- Rhéologie des suspensions : le problème de la fraction volumique maximale d'un solide dans un système liquide-solide. (résumé)  
E. Cenvos, P. Desselgne, J.C. Le Thiesse, P. Lamy 4-15
- Investigation des propriétés structurales des suspensions par une méthode ultrasonore.  
M. Bourillon, J. Denis, A. Soucemanianadin 4-16
5. RHEOLOGIE EXPERIMENTALE DES SUSPENSIONS
- Etude de comportement rhéologique de polyesters chargés de fibres de verre.  
J.P. Villemaire, M. Vincent 5-1
- Une double anomalie : la thixotropie et l'antithixotropie simultanées d'un kaolin d'Arvor.  
X. Faurel 5-9
- Caractéristiques rhéologiques des vases des barrages-retenues.  
W. Parzonka 5-19
- Rhéologie des suspensions de particules magnétiques.  
J.P. Brancher 5-27
- Application des viscosimètres à capillaires à l'étude des viscosités de fluide newtoniens aux forts taux de cisaillement.  
J. Briant 5-35
- Viscosimètre tournant à large entrefer : profil des vitesses et viscosité.  
H. Reitzer, A. Idrissi, S. Rhouziane, N.E. Sad Chemloul 5-45
6. RHEOLOGIE DES EMULSIONS ET MICROEMULSIONS
- The influence of protein-glyceride interaction on the viscoelastic properties of Corn oil-in-water emulsions.  
M. Reeve, A. Mendoza, P. Sherman 6-1
- Approche thermodynamique des suspensions de particules déformables.  
D. Lhuillier 6-11
- Propriétés thermorhéologiques d'une émulsion composite.  
P. Flaud, D. Quemada 6-19
- Rhéologie et structure des émulsions de pétroles bruts lourds et des huiles de silicone.  
J.L. Zakin, D.H. Fruman 6-25
- Effet de la concentration des deux phases sur la viscosité d'émulsions de produits prétroullés.  
L. Benali 6-33
- Etude rhéologique de systèmes micellaires isotropes à forte viscosité.  
E. Hirsch, S.J. Candau, R. Zana, M. Adam 6-41
7. RHEOLOGIE DES FLUIDES ET TISSUS BIOLOGIQUES
- Hémorhéologie : de la théorie à la pratique clinique.  
J.F. Stoltz 7-1
- Un modèle pour le sang considéré comme un mélange de deux fluides : comparaison entre expérience et résultats numériques.  
D. Bernardin, O. Sero-Guillaume 7-21
- Approche de l'agrégation érythrocytaire par des méthodes dynamiques.  
M. Donner, F. Paulus, S. Muller, J.F. Stoltz 7-29
- Rhéologie des microorganismes.  
J. M. Ducla, H. Desplanches, J.L. Chevalier 7-41
- Rhéologie des tissus biologiques : de la viscoélasticité à la poroélasticité.  
S. Naili, O. Le Gallo, D. Geiger, C. Oddou 7-49
- Simulation expérimentale d'écoulements au passage d'une bifurcation.  
D. Petitjean, D. Philippe, D. Belliet 7-57
8. RHEOLOGIE DES SOLUTIONS DE POLYMERES
- Phénoménologie et thermodynamique du modèle conformationnel des solutions de polymères.  
R. Drouot, G.A. Maugin 8-1
- Viscoélastic flows with dominating extensions and their applications.  
S. Zahorski 8-9
- Viscoélasticité non-linéaire des solutions de polymères : application d'un modèle structurel.  
P. Flaud, D. Quemada 8-15
- Viscosité élongationnelle de solutions diluées de polymères.  
M. Moan, A. Magueur 8-23

Des résultats de mesures du comportement rhéologique de fluides hétérogènes ont été présentées. Elles montrent les difficultés des mesures avec ce type de matériau et le problème du choix du modèle de loi de comportement. Cela a amené les organisateurs à accepter quelques communications consacrées à l'étude de l'écoulement des fluides hétérogènes, études dans lesquelles le comportement rhéologique est sous-jacent.

Le Président du GFR a rappelé que ce Colloque était le premier des Colloques du GFR organisé en province. La participation importante à ce Colloque a montré l'intérêt de la Communauté Scientifique et des milieux industriels pour ce thème. Les organisateurs tiennent à souligner que ce colloque n'a pu être organisé que grâce à l'aide efficace du personnel de l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg et au soutien financier du CNRS, d'organismes régionaux et des fabricants et distributeurs de matériel rhéologique.

O. SCRIVENER

## 1. MODELES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS.

RHEOLOGIE PHENOMENOLOGIQUE DES  
DISPERSIONS CONCENTREES

Quemada D.

L.B.H.P. - Université PARIS VII - 2 Place Jussieu  
F-PARIS CEDEX 05

**SOMMAIRE** : Après avoir rappelé les résultats des principales approches classiques et en avoir brièvement discuté les limites d'application, on donne les bases de la modélisation rhéologique des dispersions concentrées, considérées comme des milieux macroscopiquement homogènes mais microscopiquement hétérogènes.

On décrit ensuite les principaux aspects de la modélisation phénoménologique, basée sur l'existence d'unités structurelles, dont les modifications sont induites par différents facteurs, notamment l'écoulement. Les effets de la cinétique de ces modifications sont soulignés. On tente enfin d'associer aux changements d'échelle des unités structurelles une extension de la description des milieux macroscopiquement hétérogènes. Quelques exemples illustreront cette modélisation structurelle.

**SUMMARY** : After recalling main results of classical approaches and discussing the limits of application, basic concepts are given for rheological modelling of concentrated dispersions, as macroscopically homogeneous media, although heterogeneous at the microscale.

Main features of phenomenological modelling grounds on the existence of structural units, the changes of which are induced by different factors, especially shear flow. Starting from a macroscopic homogeneous fluid, changes in the structural unit scale will be tentatively associated to the heterogeneous fluid description. Some illustrative examples will be given.

### 1. INTRODUCTION

A un certain degré d'approximation, les fluides hétérogènes peuvent être considérés comme des dispersions concentrées d'éléments plus ou moins bien identifiés, formant une phase discontinue, plongés dans un milieu fluides, constituant la phase continue. Cette description approchée se trouve applicable à une très grande variété de matériaux : non seulement un très grand nombre de fluides "industriels" (pâte à papier, peintures, cosmétiques, fluides des industries pétrolière, agro-alimentaire, pharmaceutique ...) mais aussi les matériaux solides préparés à chaud, donc sous forme liquide (composites, alliages métalliques, mélanges de polymères fondus, ...). Les comportements de ces matériaux montrent de telles analogies, voire similitudes, qu'ils apparaissent finalement comme dus à des causes de même nature. De plus, du fait même de leur caractère général, ces causes doivent nécessairement être trouvées dans les changements de structure interne que ces matériaux subissent au cours de leur histoire. Pour la modélisation, cela donne un poids particulièrement important aux modèles "structurels", dont la discussion des principaux résultats fait l'objet du présent exposé, qui sera illustré par quelques exemples d'application.

Nous nous bornerons ici à rappeler d'une part les traits essentiels et les limitations des principaux modèles "classiques", et d'autre part les bases de la modélisation phénoménologique. Pour plus de détail, le lecteur pourra consulter les références [11] [27] [28].

## 2. RAPPEL ET DISCUSSION DES APPROCHES CLASSIQUES POUR LA RELATION VISCOSITE-CONCENTRATION

Elles peuvent être regroupées en quatre types de modèles.

### 2.1. Modèles cellulaires et modèles en réseau (M.C., M.B.)

Dans les modèles cellulaires, qui ont d'abord été appliqués aux milieux dilués, chaque particule suspendue, de rayon  $a$ , est supposée occuper le centre d'une cellule (de rayon  $R \sim a \cdot \Phi^{-1/3}$ ,  $\Phi$  étant la fraction volumique des particules dans la suspension) emplit de fluide suspendant, la viscosité étant déduite du calcul de la perturbation que la présence de la particule apporte à l'écoulement principal. Cette perturbation est déterminée par la solution des équations de l'hydrodynamique à l'intérieur de la cellule, avec la condition aux limites d'absence de perturbation sur le pourtour de la cellule.

L'extension aux milieux très concentrés a été obtenue en supposant que, par suite de la diminution du rayon  $R$  d'une cellule lorsque  $\Phi$  croît, les particules interrégissent de plus en plus, via la perturbation qu'une particule apporte à la perturbation créée par l'autre (on a calculé ainsi le terme en  $\Phi^2$  dans le développement de  $\eta(\Phi)$ ). En milieu très concentré, on suppose que chaque cellule glisse sur ses voisines, conformément à la théorie de la lubrification. FRANKEL et ACRIVOS [1] ont obtenu pour la viscosité relative au voisinage de  $\Phi_m$ , concentration maximum (correspondant à l'empilement le plus dense possible)

$$\eta_r \sim [1 - (\Phi/\Phi_m)^{1/3}]^{-1} \quad (1)$$

Plus récemment, ACKERMAN et SHEN [2] ont donné une expression de qui ajuste mieux les données expérimentales que l'équation (1), mais qui contient toujours une dépendance en  $\Phi^{1/3}$ , conséquence directe de l'hypothèse (souvent non explicitée) d'une répartition uniforme des particules. Cette dépendance est en complète contradiction avec la présence d'amas de particules, observée dès que  $\Phi$  dépasse quelques %.

Cette même critique s'applique aux modèles en réseaux réguliers [3], qui, en dehors du cas des cristaux colloïdaux (où les répulsions électrostatiques dominantes imposent un ordre à grande distance) semblent mal adaptés aux suspensions "fluides" où, même à  $\Phi$  élevé, l'ordre ne subsiste qu'à courte distance (quelques rayons de particules).

### 2.2. Théorie du Processus de Relaxation (T.P.R.)

D'abord développée pour les liquides simples par H. EYRING et collaborateurs, cette théorie a ensuite été étendue aux polymères [4], considérés comme la superposition d'"unités cinétiques" différentes (qui généralisent les molécules du liquide simple de la théorie initiale). Le système a une viscosité totale, somme des contributions de chaque groupe  $G_i$  d'unités cinétiques, d'espèce (i)

$$\eta = \sum A_i \frac{Sh^{-1} \beta_i \gamma}{\beta_i \gamma}$$

$A_i$  étant proportionnel à la fraction volumique des particules  $G_i$ , le coefficient de proportionnalité dépend des paramètres "moléculaires" de l'espèce (i) et  $\beta_i$  étant proportionnel au temps de relaxation de l'unité cinétique d'espèce (i).

Pour une dispersion simple, la théorie de REE-EYRING peut être limitée à 2 unités cinétiques (i.e. les molécules de la phase continue (indice 1) et les particules dispersées (indice 2)) et conduit (avec  $\beta_{1j} \ll 1$  dans tout le domaine des  $j$  accessibles) à

$$\eta = A_1 + A_2 \frac{Sh^{-1} \beta_2 \gamma}{\beta_2 \gamma} \quad (2)$$

MARON et PIERCE [5], par ajustement de l'équation (2) à leurs mesures de viscosité de suspensions de latex ont obtenu empiriquement les dépendances en  $\Phi$  des paramètres de cette équation

$$A_1 = A_{10} (1 - \epsilon_1 \Phi)^{-2} \quad (3)$$

$$A_2 = A_{20} (1 - \epsilon_2 \Phi)^{-3} \quad (4)$$

$$\beta_2 = \beta_0 (1 - \epsilon \beta \Phi)^{-1} \quad (5)$$

ainsi que les dépendances en température  $T$  des coefficients  $A_{10}$ ,  $A_{20}$  et  $\beta_0$ . Mais les relations entre  $A_1$ ,  $A_2$  et les viscosités limites

$$\eta_{20} = A_1 \quad \text{à } \beta_2 \gg 1 \quad (6)$$

$$\eta_0 = A_1 + A_2 \quad \text{à } \beta_2 \ll 1 \quad (7)$$

ne sont pas compatibles avec les significations physiques de ces coefficients puisque l'identification des unités cinétiques conduit à interpréter  $A_1$  comme étant la viscosité  $\eta_F$  du fluide suspendant.

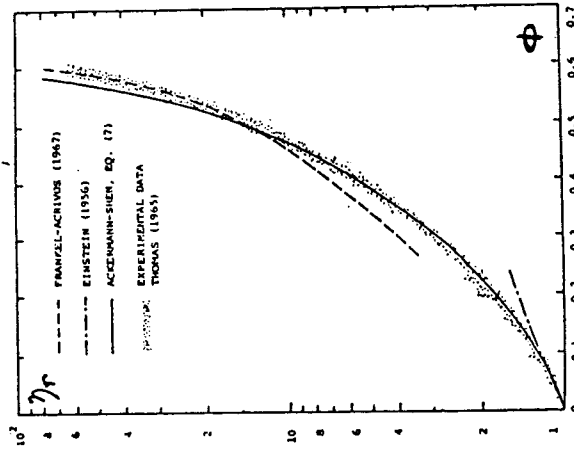
### 2.3. Théorie des Milieux Effectifs (T.M.E.)

Cette théorie a été d'abord élaborée pour le calcul des conductivités effectives (thermique ou électrique) d'un milieu binaire, microscopiquement hétérogène, mais considéré comme un milieu macroscopiquement homogène. Récemment appliquée au calcul de la viscosité d'une suspension de sphères dures [6], elle donne

$$\eta_{\text{eff}} = \eta_F (1 - K_E \Phi)^{-1} \quad (8)$$

avec  $K_E = 2.5$ , redonnant ainsi non seulement la relation d'Einstein  $\eta_r = \eta_{\text{eff}} / \eta_F = 1 + K_E \Phi$ , quand  $\Phi \rightarrow 0$  mais aussi l'équation d'Olivier et Ward [16], qui décrit bien les résultats expérimentaux jusqu'à  $\Phi < .25$ .

Figure 1. Comparaison du résultat de la TME et des données expérimentales de VAND [8]



Mais pour des concentrations plus élevées, ce résultat est inacceptable puisqu'il conduit à une fraction de packing  $\Phi_m = K_E^{-1} = .40$  (pour laquelle  $\eta_{\text{eff}} \rightarrow \infty$ ) en complet désaccord avec les valeurs observées, qui se situent plutôt dans la région .60 - .74 (Fig. 1)

En fait, cette valeur  $\Phi_m = .40$  correspond au seuil  $\Phi_s = 2/3$  obtenu [9] pour la conductivité électrique  $\sigma_r$  par la TME, et là encore, trouvée non conforme à l'expérience, qui donne des seuils plus élevés. La théorie de la percolation a récemment apporté une réponse à ce désaccord : en effet, le calcul numérique [10] a redonné l'essentiel de la solution TME,  $\sigma_r = 1 - 3/2 \Phi$  excepté au voisinage et au dessous de  $\Phi = 2/3$ , où apparaît le seuil (cf. une brève discussion dans [11]).

## 2.4. Théorie du "Champ Moyen" (TCM)

Ces théories, de type TME, considèrent la suspension de concentration  $\Phi_1 + \Phi_2$  comme une suspension (fictive) de concentration  $\Phi_2$ , le fluide suspensandant (fictif) ayant la viscosité  $\eta(\Phi_1)$ . Dans la limite où cette suspension fictive est très diluée, ( $\Phi_2 \equiv d\Phi_1 \ll 1$ ), on obtient [12] l'équation

$$\eta_r = \exp(K_E \Phi) \quad (9)$$

La distinction nécessaire entre  $d\Phi_1$  et la fraction volumique de la suspension fictive diluée (ce qui revient à prendre en compte des effets de type "volume exclusif") conduit [13] à

$$\eta_r = (1 - \Phi) \cdot K_E \quad (10)$$

Pour des fractions volumiques  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  finies, MOONEY [14] a obtenu une loi du type équation (9), en prenant en compte des effets d'encombrement des particules, à travers un paramètre  $\lambda$

$$\eta_r = \exp(K_E \Phi / (1 - \lambda \Phi)) \quad (11)$$

KRIEGER et DOUGHERTY [15] ont corrigé le résultat équation (11), en écartant la condition de symétrie en  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  incorrectement adoptée par Mooney, et ont obtenu

$$\eta_r = (1 - \Phi / \Phi_n)^{-K_E \Phi_n} \quad (12)$$

où  $\Phi_n \equiv \lambda^{-1}$  joue le rôle d'une fraction maximum pour laquelle une transition liquide  $\rightarrow$  solide ( $\eta \rightarrow \infty$ ) doit avoir lieu. On peut remarquer que l'équation (12) redonne l'équation (10) lorsque  $\Phi_n \rightarrow 1$ , c'est à dire lorsque la polydispersité est totale. C'est l'équation de KRIEGER, équation (12) qui, dans le cadre des TCM, doit être retenue.

## 2.5. Discussion

Dans la mesure où la présence d'amas, dès que  $\Phi$  croît, doit être considérée comme une caractéristique fondamentale des milieux dispersés concentrés, il semble que les équations classiques présentées ci-dessus qui, en plus de critiques spécifiques, ne prennent pas en compte ces amas, doivent être écartées. C'est tout particulièrement le cas des modèles cellulaires ou en réseaux qui supposent une distribution uniforme des particules, tout à fait irréaliste, en dehors de cas particuliers.

Néanmoins, quelques modifications des approches de type TME ou TCM ont été proposées afin de prendre en compte l'existence d'amas. Par exemple en TME, l'accord avec les résultats de la percolation est obtenu pour la conductivité électrique lorsque, des interactions dipolaires locales (entre les particules d'un amas) sont introduites dans le calcul [6]. En TCM, l'effet des amas a été introduit phénoménologiquement en remplaçant  $\Phi$  par une fraction volumique effective (i.e. celle des amas)  $\Phi_{\text{eff}} = S\Phi$  [17], explicitant différentes tendances de  $S$  soit avec  $\Phi$ , soit avec la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  [18], soit avec  $\Phi$  et  $\dot{\gamma}$  simultanément [19].

Non seulement ces différentes modifications ont permis un meilleur ajustement des données expérimentales, mais aussi, et surtout, elles sont venues conforter les modélisations de type structural, dont les bases vont être maintenant précisées et discutées.

## 3. BASES DE LA MODELISATION PHENOMENOLOGIQUE

3.1. Dans la description approchée d'un fluide hétérogène comme un milieu dispersé concentré, on suppose que le processus essentiel est la formation, à l'échelle sub-microscopique, de "structures internes", souvent appelées "microstructures", mais dont l'échelle peut en fait s'étendre depuis la taille a des "particules-mères" jusqu'à la dimension L de l'échantillon, et que, dans la suite, on préférera appeler unités structurales (US). Dans la pratique, ces US sont des amas plus ou moins denses, des flocculats, des

agrégats plus ou moins ouverts, ou plus ou moins réticulés (comme des fragments d'un gel, lui-même plus ou moins lâche).

La formation des US est gouvernée par les différentes interactions présentes, interactions fluide-particule et particule-particule, hydrodynamique ou non-hydrodynamique, de type attractif ou répulsif. Par exemple, pour les dispersions colloïdales, soit les attractions de Van der Waals, l'agrégation par pontage ou par déplétion polymérique [20], soit les répulsions électrostatiques ou "stéréo-élastiques" [21]. Mais on doit garder en mémoire que, même en l'absence d'autres interactions, l'écoulement induit la formation d'amas temporaires, par simple rapprochement des particules, amas de plus en plus nombreux et/ou étendus, au fur et à mesure que la fraction volumique  $\Phi$  des particules-mères augmente.

Sous conditions stationnaires, à partir de ces processus de formation et de rupture d'US, on obtient un "équilibre dynamique", avec une distribution d'US à la fois en taille et en durée de vie (notées respectivement  $l_n$  et  $t_n$  pour l'amas à n particules). Si la définition de ces grands amas ne pose pas de problème en milieux dilués (par exemple pour un doublet de sphères dures (rayon a) dans un cisaillement  $\dot{\gamma}$ ,  $l_2 = 2a$  et  $T_2 = 5\pi/6 \dot{\gamma}$  [22]) il n'en est pas de même en milieu concentré, où il devient difficile d'individualiser les différents amas au fur et à mesure que  $\Phi$  augmente, puisqu'alors les corrélations entre particules s'étendent de plus en plus loin. De plus, la caractéristique stochastique des amas conduit à distinguer fondamentalement la "microstructure" associée à ces amas de celle qui permet de caractériser la structure locale (par exemple, la microstructure introduite dans les méthodes d'homogénéisation [23] qui est, par nature, supposée immuable).

3.2. La première simplification dans la description d'un fluide hétérogène sera donc de le considérer comme une dispersion concentrée d'Unités Structurales. Au repos, une certaine quantité de fluide suspensandant est immobilisée à l'intérieur des US. Sous l'action d'un écoulement, la rupture plus ou moins complète de ces US va libérer tout ou partie de ce fluide, entraînant une augmentation de la fluidité de la suspension ; on explique ainsi le caractère rhéofluidisant que présentent un très grand nombre de matériaux. (A l'inverse, le caractère rhéopaisissant peut être associé à la formation d'US, induite par l'écoulement).

Considérés comme les éléments dispersés, ces US ont bien évidemment une fraction volumique effective  $\Phi_{\text{eff}}$  (incluant le volume de fluide immobilisé, donc  $\Phi_{\text{eff}} > \Phi$ ) qui dépendra des principales variables (adimensionnelles) caractérisant la suspension :

- la fraction volumique des particules-mères  $\Phi$
- la compacité des amas,  $\phi_c$  (c'est à dire la fraction volumique des particules-mères dans un amas
- une (voire plusieurs) vitesses de cisaillement réduite,  $\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma} \tau$ , produit du  $\dot{\gamma}$  appliqué par un (ou plusieurs) temps caractéristique de la suspension (par exemple le temps de diffusion Brownienne  $t_B = a^2/K_B T$ , pour des particules colloïdales).
- les énergies d'interaction particule-particule et particule-solvant, rapportées à l'énergie thermique  $W_{Pi} = W_i / K_B T$

3.3. Une deuxième simplification consiste à supposer que, sous conditions stationnaires, les US ont une distribution assez étroite et peuvent, en première approximation, être considérées comme des objets grossièrement sphériques, avec un rayon moyen A, la largeur de la distribution définissant le degré de polydispersité de la dispersion d'US. Mais on conçoit aisément que cette polydispersité (des US) puisse être très réduite, comparée à celle des particules mères : on peut s'attendre en effet, à ce que la polydispersité des particules-mères se fasse surtout sentir dans le degré de leur empiement dans l'US, c'est à dire dans  $\phi_c$ . On aura  $\phi_c \sim .74$  pour des particules-mères monodispersées,  $\phi_c > .74$  si elles sont polydispersées, avec  $\phi_c \rightarrow 1$  si leur dispersivité est extrêmement large .

\* Nous verrons plus loin que c'est en fait la compacité  $\phi_c$  des US qui est la variable essentielle dans le type de modélisation structurelle présenté ici.



où  $\tau_c$  est un temps caractéristique de la structure et  $p$  un exposant semi-empirique, dépendant d'un degré de polydispersité. On peut aussi prendre [28]

$$\theta = (\tau / \tau_c)^p \quad (17a)$$

où  $\tau_c$  est une contrainte caractéristique.

Plus généralement, en appelant  $\Lambda_0$  et  $\Lambda_\infty$  les fractions agrégées à  $\gamma \rightarrow 0$  et  $\gamma \rightarrow \infty$ , l'équation (15) est remplacée par

$$d\Delta = \Delta_0 - \Delta - \Delta - \Lambda_\infty \quad (15a)$$

$$dt \quad t_A \quad t_D$$

dont la solution stationnaire s'écrit

$$\Lambda_{eq} = (\Lambda_0 + \theta \Lambda_\infty) / (1 + \theta) \quad (16a)$$

4.3. En supposant que la viscosité de la suspension satisfait à une équation du type équation (12)\*, mais avec  $\Phi_{eff}$  à la place de  $\Phi$  et une fraction de packing  $\Phi_m$ ,

$$\eta_r = (1 - \Phi_{eff} / \Phi_m)^{-q} \equiv (1 - \Phi / \Phi_p)^{-q} \quad (18)$$

où  $q$  apparaît comme un exposant critique (voir ci-après) et où  $\Phi_m$  fraction d'empilement géométrique des amas, peut être pris égal à .637 pour l'empilement dense aléatoire. La deuxième forme de l'équation (18) résulte de l'équation (14) en posant

$$\Phi_p^{-1} = \Phi_m^{-1} [1 + (\Phi_c^{-1} - 1)\Lambda] \equiv \Phi_p^{-1}(\Phi, \theta) \quad (19)$$

Dans l'équation (19), la compacité  $\Phi_c$  des amas dépend évidemment de  $\Phi$  et éventuellement de  $\gamma$ . Cette fraction  $\Phi_p$ , définie par l'équation (19), représente, d'après l'équation (18), une fraction d'empilement "maximum", pour laquelle  $\eta \rightarrow \infty$ , mais qui en général, sera différente de la fraction qu'on obtiendrait par sédimentation, opération au cours de laquelle la structure des amas (donc leur compacité) ne serait pas inchangée. Au contraire,  $\Phi_p$  peut s'interpréter comme le volume de solide contenu dans le sédiment formé par les amas dont la structure aurait été "gelée" ( $\Phi_c = Cte$ ), donc peut être considérée comme la variable témoinnant de l'état structurel réel ( $\lambda$  et donné) de la dispersion [29,11]. Ainsi, la limite  $\Phi_0 = \Phi_p(\Phi, 0)$ , à  $\theta \ll 1$ , est supposée refléter la structure au repos, tandis que  $\Phi_\infty = \Phi_p(\Phi, \infty)$  à  $\theta \gg 1$  correspondra le plus souvent au packing des particules-mères ( $\gamma$  inclus les effets d'orientation par l'écoulement lorsque les particules ne sont pas sphériques).

4.4. Si l'écoulement ne change que la taille et/ou le nombre des amas, mais laisse leur compacité inchangée\*\* on peut, avec ces deux valeurs limites  $\Phi_0$  et  $\Phi_\infty$ , expliciter la dépendance en  $\gamma$  (ou en  $\tau$ ) de la viscosité stationnaire, équation (18) : on trouve

$$\eta = \eta_\infty \left( \frac{1 + \theta}{\chi + \theta} \right)^q \quad (20)$$

\* ce qui, compte tenu de l'équation (14) réduit beaucoup l'arbitraire du choix (c), § 3.4.

\*\* ce qui implique une structure d'amas nécessairement non-fractale, hypothèse qui semble raisonnable puisque, même si lors de sa formation l'amas avait une structure fractale, il est fort probable que l'écoulement perturberait cette structure (par exemple en augmentant la compacité).

3.4. La poursuite de la modélisation phénoménologique devra nécessairement franchir successivement trois étapes à travers le choix

- (a) d'une (voire plusieurs) variable(s) structurelle(s)
- (b) d'une (voire plusieurs) cinématique(s) gouvernant cette (ces) variable(s)
- (c) d'une forme de dépendance des grandeurs rhéologiques de la dispersion avec la (les) variable(s) structurelle(s)

L'Analyse Dimensionnelle est le guide principal [24] pour le choix (a) et en limite fortement les degrés de liberté. Au contraire, le choix (b) est très ouvert (par exemple cinétiques de type chimique, ou de type polymérisation, ou même (plus simplement) de type relaxation). Mais c'est le choix (c) qui est apparu comme étant le plus arbitraire, dans la mesure où c'est le plus souvent l'hypothèse la plus simple (i.e. une dépendance linéaire) qui a été retenue (cf. par exemple les modèles de CROSS [25], KRIEGER et DOUGHERTY [26]).

Ces différentes étapes vont être illustrées par l'exemple qui va suivre.

#### 4. UN MODELE STRUCTUREL DE LA VISCOSITE STATIONNAIRE DES SUSPENSIONS CONCENTREES

4.1. Sous conditions stationnaires caractérisées par des valeurs fixes de  $\Phi$  et de  $\gamma$ , on suppose la suspension constituée d'un mélange de  $p$  US identiques (et contenant  $n$  particules) et de  $(N - pn)$  particules-mères, par unité de volume. On choisit alors comme variable structurelle la fraction abrégée

$$\Lambda = pn / N = \Lambda(\Phi, \gamma) \quad (13)$$

Si  $A$  caractérise la taille d'une US ( $A$  = rayon de giration d'une US, par exemple) et  $a$  celle des particules-mères, la fraction volumique effective s'écrit

$$\Phi_{eff} = 4\pi/3 [pA^3 + (N - pn)a^3] \quad \text{qui, avec l'équation (13) devient}^*$$

$$\Phi = 4\pi/3 Na^3 \text{ et } \Phi_c = na^3 / A^3$$

$$\Phi_{eff} = [1 + (\Phi_c^{-1} - 1)\Lambda] \Phi \quad (14)$$

4.2. La variable structurelle  $\Lambda$  obéit à une équation cinétique qui décrit les effets que les deux processus simultanés, agrégation et désagrégation, induits par l'écoulement, ont sur la structure. Le choix le plus simple est une équation de type relaxation, qui, en supposant que toutes les particules sont agrégées ( $\Lambda = 1$ ) lorsque  $\gamma \rightarrow 0$  et totalement dispersées ( $\Lambda = 0$ ) lorsque  $\gamma \rightarrow \infty$ , s'écrit

$$\frac{d\Lambda}{dt} = \frac{1 - \Lambda}{t_A} - \frac{\Lambda}{t_D} \quad (15)$$

$$dt \quad t_A \quad t_D$$

où  $t_A$  et  $t_D$  sont les temps de relaxation pour la formation et la rupture des amas. En général,  $t_A$  et  $t_D$  sont fonction de  $\gamma$  (ou de la contrainte  $\tau$ ). En régime stationnaire, on obtient  $\Lambda = \Lambda_{eq}$  tel que

$$\Lambda_{eq} = (1 + \theta)^{-1} \quad (16)$$

$$\text{ou } \theta = t_A / t_D = \theta(\gamma) \text{ ou } \theta(\tau). \text{ Une relation semi-empirique a été proposée [27]}$$

$$\theta = (t_c / \gamma)^p \quad (17)$$

\* on a supposé ici des particules sphériques, mais l'équation (14) n'est pas changée pour des formes quelconques, en posant  $\Phi_c = n v_p / V_{us} v_p$  et  $V_{us}$  étant les volumes d'une particule-mère et d'une US.

## 9. ECOULEMENT DES FLUIDES HETEROGENES

Industrial trials with a drag reducing additive in an ash-slurry pipe-line.

R.H.J. Sellin, J. Pollert

9 - 1

Ecoulement de pâte à papier : turbulence et floculation.

S. Skali Lami, G. Cognet

9 - 11

Transport de matière dans une suspension de particules soumise à un cisaillement pariétal.

C. Deslouis, A. Ezzidi, R. Tribollet

9 - 21

Etude de la sédimentation de particules fines dans les barrages-retenues.

K. Korso

9 - 29

Sédimentation de particules en écoulement oscillatoire.

M. Zimmermann, J.P. Andrieu, R. Feldt

9 - 41

Comportement anormal en sédimentation de particules dans une solution de polysaccharides

A. Soucemerlanadin, E. Touboul

9 - 49

Les liquides à bulles.

D. Lhuillier

9 - 56

## FLUIDES HETEROGENES

21<sup>ème</sup> Colloque du Groupe Français de Rhéologie

L'intérêt croissant pour les fluides hétérogènes nous a conduit à proposer au Groupe Français de Rhéologie d'organiser son 21<sup>ème</sup> Colloque sur ce thème.

Comment définir un fluide hétérogène ? C'est un fluide composé d'au moins deux phases, l'une dispersée dans l'autre ou fluide porteur. Cette terminologie permet de rassembler dans une même catégorie les suspensions de particules solides, de particules déformables, de gouttelettes dans un liquide ou un gaz : les suspensions solides, les émulsions, les fluides biologiques, les mousses, par exemple.

Peut-on encore considérer le mélange comme un milieu continu ? Beaucoup d'auteurs le font en recherchant une loi de comportement rhéologique à 2 ou plus de paramètres, qui suivent le mieux possible les résultats expérimentaux. Cette approche a le mérite d'être facilement applicable aux applications concrètes. Mais le milieu est-il toujours continu, lorsqu'il y a sédimentation, aggrégation, ou migration des particules ? Considérer que l'on est en présence de deux milieux continus superposés est une approche qui a donné quelques résultats en mécanique des fluides des suspensions mais qui semble peu adaptée à la rhéologie.

Une autre approche semble prometteuse, celle dite "des mélanges effectifs". Quelques unes des communications ont montré que cette voie était prometteuse et pouvait être proche des applications. Mais pour appliquer ces théories, il faut aussi connaître la structure de la dispersion : les interactions entre les particules et les agglomérations. Quelques auteurs ont montré que le cisaillement pouvait influencer sur la structure des dispersions. D'autres propriétés, telles que le comportement thermorhéologique ou viscoélastique, ont été analysées.

Les émulsions ont assez peu été étudiées d'un point de vue fondamental, et pourtant leur domaine d'application est vaste : génie pétrolier, chimique ou agro-alimentaire. De même que pour les suspensions de particules solides, la structure de la dispersion semble jouer un grand rôle dans le comportement rhéologique des émulsions. Mais comment définir une fraction volumique maximum de particules déformables, comment expliquer les effets rhéologiques de l'inversion de phase ?

Le sang est une suspension de particules liquides, entourées d'une membrane déformable et constitue un fluide hétérogène. La déformation des hématocrites et l'existence de structures ont fait l'objet d'études poussées, tant du point de vue expérimental que théorique.

Les solutions de polymères ne peuvent être considérées comme des fluides hétérogènes qu'à l'échelle microscopique : les suspensions de particules microscopiques déformables. L'étude des propriétés dynamiques de ces solutions a montré l'importance des déformations de ces particules sur le comportement rhéologique. Des écoulements, tels que les écoulements élongationnels montrent les effets de ce comportement dynamique. De telles méthodes expérimentales pourraient-elles être utiles pour l'étude du comportement des particules déformables de dimensions plus grandes ?

$$(21)$$

$$\text{ou } \chi = (1 - \Phi / \Phi_0) / (1 - \Phi / \Phi_\infty)$$

$$(22)$$

$$\eta_\infty = \eta_F (1 - \Phi / \Phi_\infty)^q$$

avec  $\theta$  défini en équation (17) ou équation (17a).

Par suite

$$(22)$$

$$\eta_0 = \eta_F (1 - \Phi / \Phi_0)^q = \chi^{-q} \eta_\infty$$

Pour l'exposant  $q$ , des valeurs très proches de  $q = 2$  ont été obtenues expérimentalement sur une grande variété de systèmes [30] (cf. aussi équation (3)), venant confirmer le résultat obtenu par une approche basée sur un principe de dissipation minimale d'énergie visqueuse [31].

Les différents types de comportements stationnaires peuvent être décrits par l'équation (20), en changeant le domaine de variation du paramètre  $\chi$ , équation (21) [cf. [28]]

- $\chi = 1$  Comportement newtonien
- $0 < \chi < 1$  Comportement pseudoplastique
- $\chi = 0$  Comportement plastique (avec  $p = q^{-1} = 1/2$ )
- $1 < \chi < \infty$  Comportement rhéopaisissant
- $\chi < 0$  Comportement dilatant, avec discontinuités de viscosité.

4.5. A  $\Phi$  fixé, l'ajustement de l'équation (20) (avec  $q = 2$ ) sur différents groupes de données viscosimétriques a permis de caractériser différents types de matériaux, à l'aide des trois paramètres rhéologiques  $\Phi_0$ ,  $\Phi_\infty$  et  $t_c = t_c^{-1}$  (ou  $\tau_c$ ), dont les valeurs ont pu être interprétées de manière satisfaisante (voir par exemple [28]). La figure 2 montre un nouvel exemple, et compare les résultats du modèle présenté ici à ceux obtenus avec le modèle A de Carreau [32]

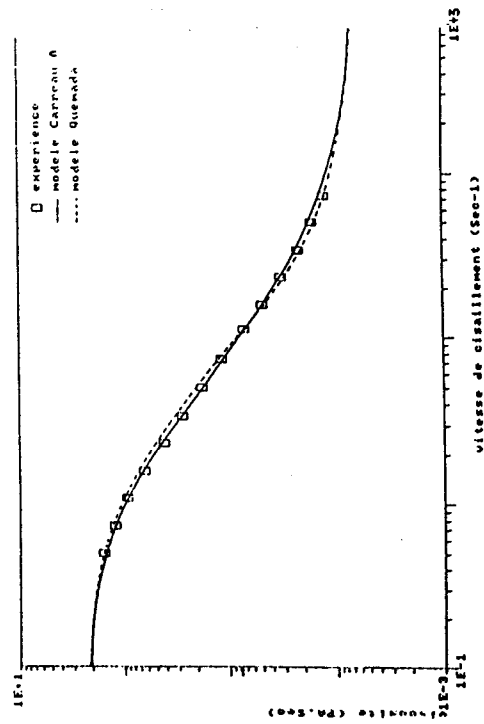


Figure 2. Viscosité d'un sédiment marin, à  $\Phi = .10$ , en fonction de la vitesse de cisaillement [35]

La modélisation en régime stationnaire qui vient d'être discutée s'étend tout naturellement, par l'intermédiaire de l'équation qui gouverne la cinétique de la structure, aux matériaux thixotropes, pour lesquels la viscosité en fonction du temps (en fait cette dépendance est double : d'une part,  $\eta(t)$  par l'intermédiaire de l'écoulement imposé,  $\gamma(t)$ , et d'autre part, par l'intermédiaire de l'évolution de la structure : i.e.  $\eta(t) = \eta[\Lambda(t)]$ ). Plus loin, un comportement viscoélastique non-linéaire est directement obtenu en adjoignant à cette viscosité structurelle  $\eta(\Lambda)$ , une élasticité structurelle, ces deux grandeurs étant associées dans un modèle de type modèle de "Fluide de Maxwell". Des représentations satisfaisantes des phénomènes d'"overshoot" (en réponse à un échelon  $\gamma$ ) ou d'hystérésis (par exemple en réponse à  $\gamma(t)$  croissant puis décroissant linéairement) ont été obtenues [33].

## 5. RHEOLOGIE DES FLUIDES MACROSCOPIQUEMENT HÉTÉROGÈNES

5.1. Dans la pratique, on rencontre très fréquemment des dispersions constituées de deux populations de particules de tailles très différentes. Ainsi, les boues de forage, en industrie pétrolière, les broyés de minéral, un grand nombre de produits agro-alimentaires, ... peuvent être considérés comme des suspensions de grosses particules dans une dispersion de fines.

En admettant que la dépendance viscosité - fraction volumique satisfasse à l'équation (18), on peut donc prévoir pour le fluide complexe, une viscosité de la forme suivante :

$$\eta = \eta_F (1 - \Phi / \Phi_{pl})^{-2} (1 - \Phi_g / \Phi_{pg})^{-2}$$

où viscosité du fluide suspendant (dispersion de "fines" de fraction volumique  $\Phi_f$ ) viscosité relative de la suspension de "grosses", de fraction volumique  $\Phi_g$

(fraction volumique totale)

$$\text{avec } \Phi_f + \Phi_g = \Phi$$

$$\Phi_{pg} \approx \Phi_m = .64$$

(ou plus probablement  $\Phi_m > .64$  par suite de la présence de fines qui augmentera la compacité des amas de grosses)

(qui sera quasi-totalement responsable du comportement non-newtonien de la suspension)

$$\Phi_{pl} = \Phi_{pl}(\Phi_f, \gamma_f)$$

5.2. Un deuxième type de structure macro-hétérogène apparaît nécessairement lorsque la taille des amas augmente et atteint l'échelle du système, L. Cet effet est d'autant plus important que les grosses particules, sont de dimensions non négligeables devant L, et à fortiori, les amas qu'elles forment. On obtient ainsi dans un tube, par exemple, une région axiale enrichie et une région périphérique appauvrie en particules, "structure" à laquelle correspond un écoulement partiellement bouchon. L'apparition d'une telle structure "diphase annuaire" ne peut avoir lieu qu'à concentration suffisamment élevée, peut être au-dessus d'un seuil  $\Phi^*$ , qui pourrait correspondre à un seuil de percolation [34].

## 6. REMARQUES FINALES - PERSPECTIVES

La modélisation phénoménologique basée sur l'existence et l'évolution de la structure du système et dont un exemple a été discuté ici, montre des performances tout à fait satisfaisantes, même en se limitant au cas le plus simple (une seule grandeur structurelle,  $\Phi_p$ , une cinétique de structure de type relaxation, à seulement deux temps caractéristiques). On obtient ainsi une modélisation à caractère prédictif, à l'aide de paramètres rhéologiques susceptibles d'interprétations physiques claires.

Les extensions vers des systèmes plus complexes sont naturellement possibles, par exemple avec des cinétiques de structure plus sophistiquées, la prise en compte de répartitions multimodales en particules, de caractère non-newtonien du fluide suspendant (polymères en particulier) ...

Des progrès restent nécessaires pour traiter

- des régimes instationnaires (et spécialement l'élasticité structurelle), par exemple pour l'étude des gels en régimes dynamiques.
- de la modélisation des couches pariétales (lubrifiantes)
- des écoulements élongationnels (c'est à dire, le développement de modèles pour  $\eta_{\text{long}}$ )
- des écoulements instables, notamment le phénomène "stick-slip" (cf. [29] par exemple).

#### Bibliographie

- [1] FRANKEL N.A. et ACRIVOS A. (1967) Chem. Eng. Sci. 22, 847-853
- [2] AKERMAN N.L. et SHEN H.T. (1979) AICHE J. 25, 327-332
- [3] KAPRAL R. et BEDEAUX D. (1978) Physica 91A, 590-602
- [4] NUNAN K.C. et KELLER J.B. (1984) J. Fluid Mech. 142, 269-287
- [5] ADLER P.M. (1986) J. Meca. Theor. Appl. N° Spec. 1985, 73-100
- [6] REE T. et EYRING H. (1955) J. Appl. Phys. 26, 793-800 ; 800-809
- [7] MARON S.H. et PIERCE P.E. (1956) J. Colloid. Sci. 11, 80-95
- [8] BEDEAUX D. (1983) Chem. Phys. Lett. 94, 324-326
- [9] OLIVER D.R. et WARD S.G. (1953) Nature 171, 496-397
- [10] VAND V. (1948) J. Phys. and Collid. Chem. 64, 277-300-314
- [11] LANDAUER R. (1952) J. Appl. Phys. 23, 779-784
- [12] KIRKPATRICK S. (1973) Rev. Mod. Phys. 45, 570-577
- [13] QUEMADA D. (1985) Rev. Gen. Thermique Fr. 270, 174-193
- [14] ARRHENIUS S. (1917) Blochem. J. 11, 112-113
- [15] BRINKMAN H.C. (1952) J. Chem. Phys. 20, 571-575
- [16] ROSCOE R. (1952) Brit. J. Appl. Phys. 3, 267-275
- [17] MOONEY M. (1951) J. Colloid. Sci. 6, 162-170
- [18] KRIEGER I.M. et DOUGHERTY I.M. (1972) Adv. Coll. Interf. Sci. 3, 111-136
- [19] GRANDQVIST C.G. et HUNDERTI O. (1972) Phys. Rev. B18, 1554-1561
- [20] ROSCOE R. (1952) Brit. J. Appl. Phys. 3, 265-267
- [21] FIRTH B.A. et HUNTER R.J. (1976) J. Coll. Interf. Sci. 57, 266-275
- [22] THOMAS D.G. (1965) J. Colloid. Sci. 20, 267-277
- [23] SMITH T.L. et BRUCE C.A. (1979) J. Coll. Interf. Sci. 72, 13-26
- [24] LAPASIN R. (1986) J. Meca. Theor. Appl. N° Spec. 1985, 289-251
- [25] QUEMADA D. (1975) C.R. Acad. Sci. 281, 69-72
- [26] GRAHAM A.L. et BIRD R.B. (1984) Ind. Eng. Chem. Fundam. 23, 406-410 ; 411-420 ; 420-425
- [27] ASAKUR S. et OOSAWA F. (1958) J. Polym. Sci. 33, 183-190
- [28] JOANNY J.F., LIEBLER L. et de GENNES P.G. (1979) J. Polym. Sci.- Polym. Phys. Ed. 17, 1073-1085
- [29] CHOI G.N. et KRIEGER I.M. (1986) J. Coll. Interf. Sci. 113, 101-113
- [30] GOLDSMITH H.L. et MASON S.G. (1967) in "Rheology, Theory and Applications", Vol 4, F.R. EIRICH, ed. - Acad. Press NY - pp 85-250
- [31] SANCHEZ-PALENCIA E. (1986) J. Meca. Theor. Appl. N° Spec. 1985, 21-51
- [32] KRIEGER I.M. (1963) Trans. Soc. Rheol. 7, 101-109
- [33] CROSS M.M. (1965) J. Colloid. Sci. 20, 417-437
- [34] KRIEGER I.M. et DOUGHERTY T.J. (1959) Trans. Soc. Rheol. 3, 137-152
- [35] QUEMADA D. (1978) Rheol. Acta 17, 632-642 ; 17, 643-653
- [36] QUEMADA D. (1986) J. Meca. Theor. Appl. N° Spec. 1985, 267-288 et 289-301
- [37] QUEMADA D. (1982) "Unstable flows of concentrated suspensions", in Lect. notes in Physics 164 : Stability of Thermodynamic Systems, Springer Verlag, pp 210-247
- [38] EILERS H. (1941) Kolloid Z. 97, 313-317
- [39] MARON S.H. et PIERCE P.E. (1956) J. Coll. Interf. Sci. 11, 80-95

KITANO T., KATAOKA T. et SHIROTA T. (1981) Rheol. Acta 20, 207-209  
 WILDERMUTH C.R. et WILLIAMS M.C. (1984) Rheol. Acta 23, 627-635  
 de KRUIJ C.G., Van IERSEL E.M.F. et VRIJ A. (1985) J. Chem. Phys. 83, 4717-4725  
 QUEMADA D. (1977) Rheol. Acta 16, 82-94  
 CARREAU P.J. (1972) Trans. Soc. Rheol. 16, 99-127  
 QUEMADA D. (1984) Biorheology 21, 423-436  
 FLAUD P. et QUEMADA D. (1987) dans ce recueil  
 De GENNES P.G. (1979) J. Physique 40, 783-787  
 LEPEZ O., SAGET P., CHOPLIN L., QUEMADA D. à paraître

- [31]  
 [32]  
 [33]  
 [34]  
 [35]

P. MILLS et P. SNABRE

L.B.H.P. - Université PARIS VII - 2 Place Jussieu  
75251 PARIS CEDEX 05

SOMMAIRE : Le concept d'objet fractal est introduit pour décrire les propriétés métriques d'unités rhéologiques aussi diverses que des polymères, des agrégats de particules colloïdales ou des globules rouges agrégés. Une équation d'état rhéologique est proposée.

SUMMARY : The concept of fractal object is introduced in order to describe the mechanical properties of different rheological units as polymers, aggregates of colloidal particles or aggregated red blood cells. A rheological equation of state is proposed.

#### 1. INTRODUCTION

Les propriétés rhéologiques des suspensions de particules dépendent de la fraction volumique des particules et de la microstructure des amas désordonnés de particules élémentaires constituant les suspensions.

L'étude de la microstructure de ces amas en écoulement est souvent un problème non linéaire : en effet, la microstructure dépend des contraintes locales dans la suspension, qui dépendent elles-mêmes de la structure des amas.

En outre, quand une suspension est sollicitée à s'écouler, la structure des amas de

particules élémentaires conserve pendant un temps plus ou moins long les propriétés qu'elle possédait avant toute sollicitation à l'écoulement. Ces phénomènes de mémoire requièrent que l'on connaisse la passé d'une suspension pour décrire et prédire son comportement rhéologique. Pour pouvoir apporter une réponse à ces deux problèmes, il faut se doter des outils nécessaires aux descriptions métrique et topologique des objets composant les suspensions. La dimension fractale est un outil puissant pour décrire les propriétés géométriques d'unités rhéologiques aussi variées que peuvent être des amas de particules permanents ou transitoires ou des chaînes polymériques. La dimension fractale D d'objets désordonnés autosimilaires se définit à partir de la relation entre le nombre N de particules élémentaires composant ces objets et une longueur R caractéristique de sa taille :

$$N \sim R^D$$

L'exposant D appelé exposant fractal géométrique est fondamental car toutes les propriétés métriques en dépendent. Par contre les propriétés purement topologiques des objets fractals (par exemple le nombre de branchements dans un agrégat) ne sont pas décrites par l'exposant D. Il est nécessaire d'introduire d'autres dimensions comme la dimension d'étalement ou encore la coordonnée des particules élémentaires.

## 2. QUELQUES DEFINITIONS ET RESULTATS CONCERNANT LES AGREGATS FRACTALS.

La formation des agrégats est un problème dont les premières solutions furent proposées au début du siècle par Zsimondy (qui étudia expérimentalement la floculation des colloïdes d'or en 1901) et par Smoluchowski qui publia en 1916 et en 1917 une série de travaux célèbres sur la "coagulation" (on dit aujourd'hui floculation). Il faut attendre les années soixante pour que des progrès significatifs soient réalisés dans ce domaine avec les simulations numériques de Vold et Sutherland (1959 à 1967). Puis c'est en 1971 que ce type de problèmes suscite un regain d'intérêt après la parution du livre de Mandelbrot introduisant la notion d'objet fractal. Les différents modèles d'aggrégation que nous allons maintenant décrire ont été élaborés de 1979 à 1983 ; ce sont pour la plupart des réinventions d'idées anciennes que les progrès en simulation numérique ont permis de perfectionner.

citons tout d'abord le modèle de Witten et Sander (D.L.A. pour diffusion limited aggregation). Dans ce modèle, une particule est placée au centre d'un réseau et une particule brownienne est lâchée à grande distance ; cette particule se colle à la particule germe quand elle la touche.

Une modélisation, variante du modèle de Witten et Sander pour expliquer la formation d'agrégats de colloïdes a été donnée simultanément et indépendamment par Meakin et Kolb-Botet-Jullien en 1983. Le modèle proposé est celui d'aggrégation par collage d'amas (cluster-cluster aggregation). Une étude sur l'effet d'une probabilité de collage lors d'un choc a permis à Jullien et Kolb de créer le modèle chimique (1984).

Nous allons maintenant introduire plus précisément les grandeurs qui permettent de définir la dimension fractale D d'un agrégat. Considérons N particules élémentaires de rayon a connectées entre elles pour former un agrégat ; soit  $R_F$  le rayon de giration de l'agrégat fractal défini comme suit :

$$R_F^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} (\vec{r}_i - \vec{R})^2$$

avec

$$\vec{R} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \vec{r}_i$$

où  $\vec{r}_i$  représente l'ensemble des vecteurs positions des N particules de l'agrégat.

La relation

$$\left(\frac{R_F}{a}\right) \sim N^D$$

définit la dimension fractale.

Soit d la dimension de l'espace physique, les dimensions fractales des agrégats DLA sont respectivement D = 1,69 pour d = 2 et D = 2,5 pour d = 3 ; les dimensions du modèle Cl-CI A sont D = 1,4 pour d = 2 et D = 1,78 pour d = 3. Enfin le modèle chimique donne D = 2 pour d = 3.

Sur la figure 1, sont reproduites des photos d'agrégats de colloïdes d'or prises au microscope électronique à différentes échelles : on constate de visu qu'il existe une invariance de la structure des agrégats par dilatation d'échelle. Sur la même figure en B sont portées en double échelle logarithmique les rayons de giration des agrégats en fonction du nombre de particules qui les composent ; la pente de la droite donne la di-

dimension fractale expérimentale  $D = 1.76$ .

Ces expériences sur les colloïdes d'or sont dues à Weitz et al (1985).

COLLOIDAL GOLD AGGREGATES

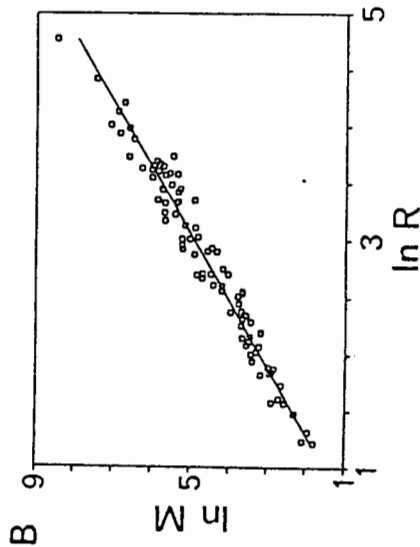
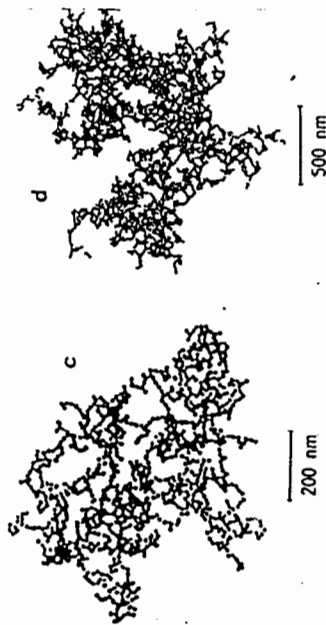
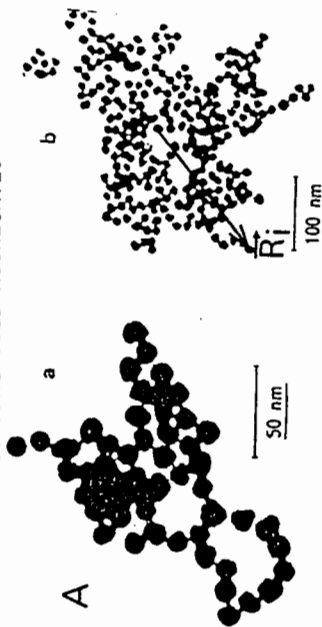


Figure 1

3. COMPARAISON ENTRE LE RAYON DE GIRATION  $R_g$  ET LE RAYON HYDRODYNAMIQUE  $R_H$  DES AGREGATS FRACTALS.

Quand un agrégat fractal diffuse, sédimente ou s'écoule dans un écoulement de cisaillement simple ou dans des écoulements plus complexes, une question se pose : quelle est la relation entre le rayon de giration et le rayon hydrodynamique des amas.

Les questions concernant la probabilité d'intersection entre deux structures fractales peuvent être résolues en terme de dimension fractale  $D$ .

Si  $N_{12}$  est le nombre d'intersection entre deux fractals 1 et 2, de même rayon de giration  $R_g$ , on peut montrer (Mandelbrot, 1982) que :

$$N_{12} \approx R_g^{-(D_1 + D_2 - d)} \quad (1)$$

où  $D_1$  et  $D_2$  sont respectivement les dimensions des fractals 1 et 2 et où  $d$  est la dimension de l'espace physique.

Si les dimensions des deux fractals sont identiques, la puissance de  $R_g$  dans l'équation 1 est  $2D-d$ .

Pour une dimension d'espace physique  $d = 3$ , cette quantité est positive pour  $D > 1.5$ . En d'autres termes, lors d'une collision hydrodynamique, deux fractals de dimension supérieure à 1,5 se comportent comme des sphères (plus ou moins déformables) de rayon  $R_g$  alors que s'ils ont une dimension inférieure à  $D = 1.5$ , ils sont transparents l'un pour l'autre.

Un autre problème en hydrodynamique sera celui du drainage d'un agrégat fractal par le fluide environnant. Considérons un objet fractal et une ligne de courant quelconque (C) (Figure 2). Si (C) n'a pas de point d'intersection avec l'objet fractal, l'agrégat est parfaitement drainé par le fluide en écoulement.

Or on peut considérer que la dimension d'une ligne de courant est proche de  $D = 1$ , si l'inégalité

$$D + 1 - d < 0$$

est satisfaite, le fractal sera donc partiellement drainé par le fluide. Par contre si

$$D + 1 - d > 0$$

on pourra considérer que le fluide à l'intérieur du fractal n'a pas de vitesse relative par rapport aux particules élémentaires.

Remarquons toutefois que ces raisonnements ne sont valables que dans la limite où le rayon  $R_F$  du fractal tend vers l'infini. Pour des rayons finis les transitions sont certainement beaucoup moins nettes.

Les mesures du rayon hydrodynamique de certains polymères branchés comme le dextrane par Snabre et al (1985) montrent que la variation du rayon hydrodynamique de diffusion  $R_{HD}$  en fonction du poids moléculaire moyen  $M_D$  suit la loi de définition d'une structure fractale. Les dimensions fractales correspondant aux rayons de giration et au rayon hydrodynamique  $R_{HD}$  ne sont pas exactement les mêmes

$$R_{HD} \sim R_F^{1,12}$$

Par contre, le rayon hydrodynamique  $R_{HV}$  correspondant à la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  est très voisin du rayon de giration :

$$R_{HV} \sim R_F^{0,96}$$

Les simulations numériques de Meakin et Chen (1984) donnent le coefficient de diffusion d'un agrégat fractal proportionnel à  $R_F^{1,18}$ .

Des simulations numériques plus récentes d'Adler (1986) montreraient que le rayon hydrodynamique est identique au rayon de giration. Le problème est encore largement ouvert. Néanmoins, le fait de confondre le rayon de giration et le rayon hydrodynamique de structures fractales de dimension  $D \geq 2$  ( $d = 3$ ) constitue une approximation raisonnable :

$$R_H = R_F$$

#### 4. STRUCTURE D'UNE SUSPENSION DE PARTICULES AGREGÉES.

La densité de particules  $\phi_p(N)$  dans une structure fractale est une fonction décroissante du nombre de particules appartenant à la structure quand  $D < 3$ .

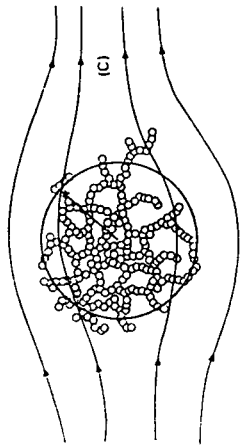


Figure 2

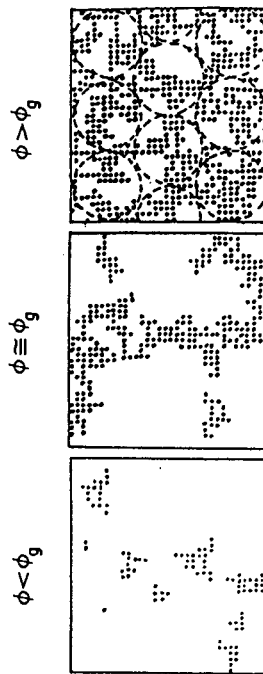


Figure 3



$$\phi_F(N) \sim N^{\frac{D-3}{D}}$$

En conséquence, une structure fractale, dans une suspension concentrée, ne peut croire indéfiniment. Nous considérons maintenant, la suspension étant au repos, la formation d'une structure compacte formée d'agrégats fractals susceptibles de remplir l'espace entre deux plans, quelque soit la distance entre les plans. Quand la fraction volumique  $\phi$  est inférieure à la concentration critique de gélification  $\phi_g$ , cette structure ne peut apparaître. Au delà de  $\phi_g$ , la suspension est formée de quelques particules et agrégats isolés, mais essentiellement d'un amas infini capable de connecter toute paire de points dans la suspension. En résumé, nous pouvons faire la supposition que pour  $\phi > \phi_g$ , la concentration  $\phi_\infty$  de la structure est formée de "blobs" fractals (fraction volumique  $\phi_f$  (Figure 3) ; donc :

$$\phi_\infty = \phi^* \phi_f$$

où  $\phi^*$  est une concentration d'empilement compact.

$$\frac{\phi_\infty}{\phi} = \frac{N a^3}{R_F^3} ; \phi_\infty \sim \phi \text{ quand } \phi > \phi_g$$

Quand  $\phi > \phi_g$ , la structure de l'amas infini n'est plus purement fractale, mais formée de blobs fractals de rayon  $R_F$  empilés avec la concentration  $\phi^*$ . Soit D la dimension fractale des "blobs" :

$$\frac{R_F}{a} = \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^{\frac{1}{D-3}}, \quad D \neq 3, \quad \phi > \phi_g$$

##### 5. TAILLE D'EQUILIBRE DES AGRÉGATS DANS UN ECOULEMENT DE CISAILEMENT SIMPLE.

Le problème de la rupture d'un agrégat homogène dans un écoulement de cisaillement simple a été traité par Adler et Mills (1979). La théorie de ces auteurs a été adaptée à des agrégats fractal par Sonntag et Russel (1986).

Nous proposons ici un modèle reposant sur des arguments dimensionnels. Les agrégats formant l'ensemble de la suspension peuvent croître jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille critique correspondant à un équilibre dynamique. Quant un agrégat apparaît avec

une taille supérieure à cette taille critique, il est immédiatement rompu. En conséquence, pour une contrainte donnée, le rayon  $R_F$  d'un agrégat fractal doit satisfaire une

équation d'équilibre :

$$R_F = F(\tau)$$

Nous considérons maintenant un agrégat visco-élastique. L'énergie requise pour rompre un agrégat se partage en deux parties :  $E_R$ , l'énergie nécessaire pour rompre les liens qui ont été formés entre les particules, et  $E_D$ , l'énergie nécessaire pour étirer (sans les rompre) les liens élastiques entre particules. Les termes entropiques pouvant être négligés, l'énergie libre du système de particules est l'énergie adhésive totale E qui peut s'exprimer au moyen de la coordinance z entre particules :

$$z = z_0 \left(1 - \frac{a}{R_F}\right) ; E = N y d_0 a z$$

où  $z_0$  est la coordinance moyenne dans un amas infini,  $d_0$  la distance moyenne entre les surfaces de contact des particules et  $\gamma$  l'énergie adhésive par unité de surface des membranes agrégées.

Le travail  $\Delta E_1$  nécessaire pour déformer et casser un agrégat est égale à la variation d'énergie adhésive  $\Delta E_2$ .

$$\Delta E_1 = \bar{F} \cdot \bar{R} = R_F^3 \tau$$

$$\Delta E_2 \sim N c \frac{a}{R_F} \quad \text{où } c \approx \gamma a d_0$$

On en déduit :

$$\frac{R_F}{a} = \left(\frac{A \tau^*}{\tau}\right)^{\frac{1}{4-D}}, \quad A = k \frac{d_0}{a}, \quad \tau^* = \frac{\gamma}{a}$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement et k une constante. Nous proposons alors la relation suivante entre la taille d'équilibre et la contrainte de cisaillement :

$$\frac{R_F}{a} = 1 + \left(\frac{A \tau^*}{\tau}\right)^{\frac{1}{4-D}}$$

On peut dès à présent obtenir la valeur de la contrainte seuil  $\tau_0$  : c'est la contrainte correspondant à la taille maximum  $\hat{R}_F$  des "blobs" fractals non cisailés :

$$\hat{\frac{R_F}{a}} = \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^{\frac{1}{D-3}} = 1 + \left(\frac{A \tau^*}{\tau_0}\right)^{\frac{1}{4-D}}$$

d'où :

$$\tau_0 = \frac{At^* \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^{\frac{4-D}{3-D}}}{\left[1 - \left(\frac{\phi}{\phi^*}\right)^{\frac{4-D}{3-D}}\right]^{\frac{1}{\phi^*}}}$$

On soulignera que l'existence d'une contrainte seuil est liée (sauf si  $\phi = \phi^*$ ) à la présence dans la suspension de structures fractales.

## 6. UNE EQUATION D'ETAT RHEOLOGIQUE POUR UNE SUSPENSION D'AGREGATS

Partant d'une équation d'état rhéologique proposée par Mills (1984) pour une suspension de sphères dures :

$$\mu_r = \frac{1 - \phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)^2}$$

Nous pouvons considérer les agrégats comme des sphères rigides ou déformables de rayon hydrodynamique  $R_H \sim R_F$ .

Pour des objets fractals rigides (certaines macromolécules très branchées comme le dextrane peuvent être considérées comme des fractals rigides) seul le fluide extérieur aux objets fractals est cisailé et l'énergie est dissipée dans un volume extérieur au volume effectif  $\phi_{eff}$  :

$$\phi_{eff} = \phi \left(\frac{R_F}{a}\right)^{3-D}$$

La viscosité est alors donnée par l'expression :

$$\mu_r = \frac{R_F^{3-D}}{1 - \phi \left(\frac{R_F}{a}\right)^{3-D}} \left[1 - \frac{\phi}{\phi^*} \left(\frac{R_F}{a}\right)^{3-D}\right]^{-2}$$

Par contre, si les agrégats fractals ne sont pas permanents, mais forment une structure stationnaire résultant des processus d'agrégation et de désagrégation, l'énergie dissipée à l'intérieur d'un agrégat déformable est voisine de celle dissipée à l'extérieur. En ce cas, on peut considérer que la concentration d'empilement des particules

est différente. Le taux de cisaillement à l'extérieur des agrégats augmente considérablement puisque la concentration d'empilement effectif  $\phi_{eff}^*$  des particules formant les blocs diminue quand la taille des blocs augmente :

$$\phi_{eff}^* = \phi^* \left(\frac{R_F}{a}\right)^{D-3}$$

En pratique les résultats correspondant à ces deux hypothèses sont très voisins.

Nous traiterons tout d'abord le premier cas (dissipation faible à l'intérieur des agrégats). En reportant dans l'équation l'expression de la taille des blocs en fonction de la contrainte de cisaillement  $\tau$ , on obtient une relation :

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1 - \phi_{eff}(\tau)}{\left(1 - \phi_{eff}(\tau)/\phi^*\right)^2}$$

Le modèle est auto consistant si on suppose que la contrainte  $\tau$  est justement le produit de la viscosité apparente  $\mu$  par le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

Quand la dimension fractale caractérisant les blocs est  $D = 2$ , on obtient une équation proche de celle de Casson :

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\mu_0 \dot{\gamma})^{1/2} \left[1 - \frac{\phi}{1 - \phi} \left(\frac{At^*}{\tau}\right)^{1/2}\right]^{1/2}$$

La deuxième hypothèse (dissipation à l'intérieur des agrégats) donne exactement l'équation de Casson :

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\mu_0 \dot{\gamma})^{1/2}$$

où la contrainte seuil  $\tau_0$  et  $\mu_0$  s'expriment au moyen de  $\phi$  :

$$\tau_0 = At^* \left(\frac{\phi/\phi^*}{1 - \phi/\phi^*}\right)^2, \quad \mu_0 = \frac{\mu_0(1 - \phi)}{(1 - \phi/\phi^*)^2}$$

La Figure 4 permet de comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux correspondant à des suspensions de sphères dures par Choi et Krieger (1986).

En conclusion, le concept d'unités rhéologiques fractales permet de proposer une équation d'état rhéologique pour des systèmes très divers (polymères, agrégats de colloïdes, suspension sanguine). Les paramètres qui interviennent dans cette équation d'état sont des paramètres physiques qui peuvent être évalués par des expériences autres

que rhéologiques.

- SONNTAG, R.C. and RUSSEL, W.B. (à paraître). J. of Colloid and Int. Sci.  
 SUTHERLAND, D.N. 1967. J. of Colloid and Int. Sci. 25 : 373.  
 VOLD, M.J. 1963, J. of Colloid Sci. 18 : 684.  
 WITTEN, T.A. and SANDER L.M. 1981. 47 : 1400.

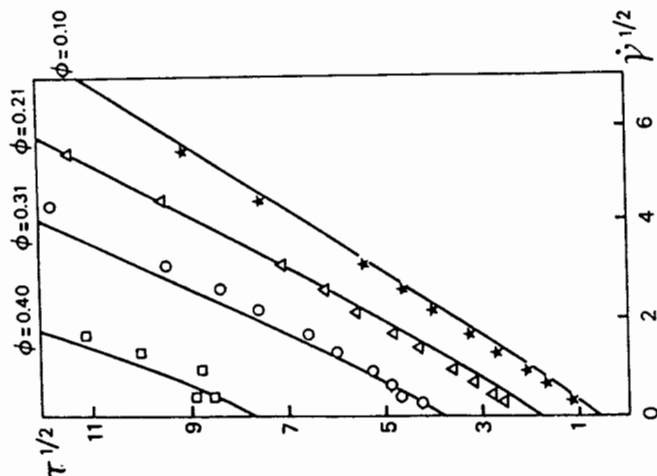


Figure 4

REFERENCES

- KOLB, M., BOTET, R. and JULLIEN, R. 1983, Phys. Rev. Letters. 51 : 1123.  
 KOLB, M., JULLIEN, R. 1984. J. de Physique Lettres. 45 : L 977.  
 MANDELBROT, B. 1982. The fractal geometry of nature. W.H. Freeman ed. New York.  
 MEAKIN, P. 1983. Phys. Rev. Letters. 51 : 1119.  
 MEAKIN, P., CHEN, Z.Y. and DEUTCH, J.M. 1985, J. Chem. Phys. 81 : 4637.  
 MILLS, P. 1985. J. Phys. Lettres. 46 : L 301.  
 SMOLUCHOWSKI, M.V., 1917, Z. Phys. Chem. 92 : 129.  
 SNABRE, P., GROSSMAN, G.H. and MILLS, P. 1985. Colloids and Polymer Sci. 263 : 478.  
 SONNTAG, R.C. and RUSSEL, W.B. 1986. J. of Colloid and Int. Sci. 113 : 399.

VISCOSITE DES SUSPENSIONS MULTIMODALES

Stovall T., Buil M., Such C.  
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées  
F-75000 PARIS

**SOMMAIRE:** Deux modèles de viscosité des mélanges de particules solides multidimensionnelles dans un fluide visqueux sont présentés. Le premier généralise le modèle de Farris et le second celui de Brinkman. Les deux approches prennent en compte l'interaction entre les particules de tailles différentes selon le modèle d'empilement aléatoire développé par Stovall, de Larrard et Buil. Les prédictions des modèles sont comparées aux résultats expérimentaux.

**SUMMARY:** Two models for the viscosity of mixture of multidimensionned solid particles in a viscous fluid are presented. The first is a generalised Farris model, the second a generalised Brinkman model. In both approaches, the interaction between particles of different sizes is taken under consideration using the packing density of grains model developed by Stovall, de Larrard and Buil. The prediction of the two models are compared with experimental results.

1. INTRODUCTION

La mise en oeuvre de nombreux matériaux hétérogènes comme les bétons et les enrobés bitumineux est d'autant plus aisée que ceux-ci sont peu visqueux. Cependant leurs performances en service seront meilleures si la porosité du béton est la plus faible possible afin d'éviter la corrosion des armatures ou le lessivage des constituants en limitant la circulation des gaz et des fluides et en ce qui concerne les enrobés si la déformation sous charge permanente (parking) ou temporaire (chaussée) est faible afin de limiter là le problème de l'ornièrage.

L'étude de la viscosité des suspensions de fortes concentrations devrait nous permettre de prédire et de choisir les répartitions granulométriques optimales pour une maniabilité donnée de mise en oeuvre. Cet objectif final très ambitieux doit être ramené à une étude de matériaux modèles. On s'intéressera donc à des suspensions "idéales" constituées de particules sphériques, rigides et inertes dans un fluide newtonien, système qui a été résolu pour les très faibles concentrations par Einstein dès 1905 [1]. Malheureusement l'élaboration d'un véritable modèle pour les suspensions concentrées et polydispersées est encore non résolue. L'objectif fixé est plus simplement de fournir une aide à la réflexion sur le comportement de tels mélanges. L'analyse bibliographique [2, 3] nous a montré que dans le domaine des concentrations élevées en solide, seuls les modèles dits du type auto-cohérents peuvent fournir une expression analytique raisonnable de la viscosité relative en fonction de la concentration. Le modèle de Mooney [4] bien que donnant des valeurs erronées aux fortes concentrations est remarquable par le fait qu'il introduit un modèle d'empilement simple. Le paramètre  $\chi_{Mj}$  qui ne dépend que du rapport des rayons des sphères  $i$  et  $j$  prend en compte l'interaction d'encombrement mutuelle des sphères.

La relation viscosité-compacité des mélanges est donc une relation importante à mieux cerner. Nous proposons d'appliquer le modèle d'empilement développé par Stovall [5] et de Larrard [6] pour deux approches de calcul de la viscosité relative.

## 2. MODELE D'EMPILEMENT

Le modèle proposé [5, 6] permet de calculer la compacité des matériaux granulaires polydispersés sphériques concassés ou roulés. On ne donnera ici que l'essentiel de ce modèle.

Lorsqu'on mélange deux classes de grains de rayons différents  $r_1$  et  $r_2$  ( $r_1 < r_2$ ) on est amené à distinguer deux cas :

### 2.1. Cas des gros dominants (figure 1)

Les petites sphères viennent remplir partiellement le volume interstitiel en provoquant localement une désorganisation de la structure des gros. Ce desserrement est supposé varier linéairement avec la concentration en petits. La fraction volumique maximale  $\phi_2$  des gros n'est plus celle de l'empilement aléatoire maximale  $\alpha_2$ ; elle est diminuée d'une fraction proportionnelle à  $\phi_1$  telle que

$$\phi_2 = \alpha_2 - \lambda_{12}^d \phi_1 \quad (1)$$

Le coefficient  $\lambda_{12}^d$  exprime la dilatation locale du squelette des gros par les petits. Comme Mooney,  $\lambda_{12}^d$  est supposé ne dépendre que du rapport des rayons  $r_1/r_2$ . La compacité  $C_2$  ou la concentration maximale en solide est alors donnée par la relation :

$$C_2 = \alpha_2 + (1 - \lambda_{12}^d) \phi_1 \quad (2)$$

### 2.2. Cas des petits dominants (figure 2)

Dans ce cas les gros sont dispersés dans une mer de petites sphères et l'on constate au voisinage des gros que la structure est relâchée : c'est l'effet de paroi.

Les petits occupent tout le volume laissé par les gros moins une fraction proportionnelle à la concentration en gros

$$\phi_1 = \alpha_1 [1 - \phi_2 - \lambda_{21}^p \phi_2] \quad (3)$$

La compacité  $C_1$  s'écrit alors :

$$C_1 = \alpha_1 + [1 - \alpha_1 (1 + \lambda_{21}^p)] \phi_2 \quad (4)$$

Les expressions 1 à 4 valables en toute rigueur aux extrémités du domaine de concentration sont supposées être encore vraies dans tout le domaine.

La compacité d'un mélange binaire est alors donnée par la relation : (5)

$$C = \inf [C_1, C_2]$$

Ce sont deux branches d'hyperboles.

Les caractéristiques de ce modèle

impliquent que :

$$\lambda_{21}^p \rightarrow 0 \quad \text{lorsque } r_1/r_2 \rightarrow 0$$

$$\lambda_{12}^d \rightarrow 0$$

$$\lambda_{21}^p \rightarrow \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad \text{lorsque } r_1/r_2 \rightarrow 1$$

$$\lambda_{12}^d \rightarrow 1$$

On relie facilement les paramètres  $\lambda^p$  et  $\lambda^d$  au coefficient  $\lambda_{Mij}$  de Mooney :

$$\lambda_{21}^p = \frac{p}{\alpha} + 1 \quad \text{effet de paroi} \quad (6)$$

$$\lambda_{12}^d = \frac{d}{\alpha} \quad \text{effet de desserrement} \quad (7)$$

$$\lambda_{21}^p = \frac{p}{\alpha} \quad \text{effet de desserrement} \quad (7)$$

Une représentation intéressante de ce modèle d'empilement consiste à porter non pas la compacité mais l'indice des vides  $i_v$  en fonction du titre volumique en solide

$x = \frac{\phi_1 + \phi_2}{\phi_1 + \phi_2}$

$i_v = \frac{\text{volume de vide}}{\text{volume du solide}}$

alors

$$i_v = \frac{1}{C} - 1$$

$$i_v = \sup \left\{ \frac{1}{\alpha} - [1 - (1 + \lambda^p)] (1 - x) - 1, \frac{1}{\alpha} - (1 - \lambda^d) x - 1 \right\} \quad (8)$$

La relation 5 devient :

La courbe d'indice des vides est alors décrite par deux segments de droites (figure 3). On sait d'après les résultats expérimentaux de Ben Aïm [7] que ce type d'approximation est correct pour un rapport  $r_1/r_2 < 1/3$ . Mais lorsqu'on se rapproche progressivement du rapport 1 les courbes sont de plus en plus arrondies (figure 4). Le modèle aurait donc tendance à surévaluer la compacité maximale du système.

### 2.3. Généralisation

De Larrard et Stovall [5, 6] ont développé ce modèle au cas de n-tranches de particules sphériques ou non et ont confronté leurs résultats aux données expérimentales obtenues avec des matériaux de génie civil par Feret [8] et Joisel [9]. Dans ce cas le volume partiel du constituant  $i$  a pour expression

$$\phi_i \leq \alpha_i \left[ 1 - \sum_{j=1}^{i-1} \lambda_{ij}^M \phi_j - \sum_{j=i+1}^n \lambda_{ji}^M \phi_j \right] \quad (9)$$

où les  $\lambda_{ji}^M$  expriment l'interaction des plus petits sur la structure des gros et celle des gros sur les plus petits que  $i$ .

La densité d'empilement peut alors être calculée :

$$P = \min_{1 < i < n} \left\{ \alpha_i + \sum_{j=1}^{i-1} (1 - \alpha_j \lambda_{ji}^M) \phi_j + \sum_{j=i+1}^n (1 - \alpha_j \lambda_{ji}^M) \phi_j \right\} \quad (10)$$

La courbe des  $\lambda^M$  que l'on peut tracer à partir des résultats de Ben Aïm est représentée sur la figure 5. Elle correspond assez remarquablement à l'allure prédite par Mooney.

On trouvera dans les références [5] et [6] des expressions de  $\lambda^M$  exprimées à l'aide de deux fonctions  $f$  et  $g$  et telle que

$$f = \frac{(1 - \alpha) \lambda_{ij}^M}{1 - \alpha} \quad (11)$$

$$\text{et } g = \frac{1 - \alpha \lambda_{ij}^M}{1 - \alpha}$$

Une représentation possible de  $f$  et  $g$  donnée dans [6] est :

$$f(r_1, r_2) = (1 - \frac{r_1}{r_2})^{3\lambda} + 3\lambda \frac{r_1}{r_2} (1 - \frac{r_1}{r_2})^{2\lambda} \quad (12)$$

$$\text{et } g(r_1, r_2) = (1 - \frac{r_1}{r_2})^{1/\lambda}$$

(expressions issues d'un ajustement de résultats expérimentaux).

### 3. THEORIE DE LA VISCOSITE DES SUSPENSIONS

Depuis les travaux de Robinson [11], Roscoe [12], Brinkman [13], Mooney [14], Krieger [15], Gillespie [16], les théories qui tentent de rendre compte de la variation de la viscosité relative  $H(\phi)$  en fonction de la concentration ( $\phi$ ) dans le domaine des valeurs élevées en solides sont du type "auto-cohérents".

Le meilleur accord trouvé entre les valeurs expérimentales et calculées, dans le cas d'une suspension monodisperse est fourni par une expression de la forme :

$$H(\phi) = [1 - \frac{\phi}{\phi_m}]^{-CE/\alpha} \quad (13)$$

où  $\phi_m$  est la fraction volumique de l'empilement aléatoire du solide monodimensionnelle que nous appellerons  $\alpha$  par la suite et  $C$  la constante d'Einstein [2, 5].

Cette équation (7) est issue d'une analyse de relations fonctionnelles que l'on peut établir à partir des raisonnements proposés par les auteurs cités plus haut.

Nous admettons, pour les suspensions polydisperses, que ce type de loi de viscosité est encore applicable à chaque tranche  $i$  monodisperse prise individuellement et dans ce cas  $\phi_m$  représente l'empilement aléatoire du constituant  $i$  en présence des autres.

### 3.1. Théorie de la viscosité basée sur le concept de Farris

Farris [10] a proposé un calcul de la viscosité d'une suspension de sphères polydisperses sans interactions mutuelles, c'est-à-dire pour des valeurs de rayons consécutifs très différents. Dans ce cas sa théorie est basée sur l'hypothèse que les sphères de plus petit diamètre se comportent vis-à-vis des grosses comme un fluide. Nous proposons ici de généraliser ce modèle aux cas de sphères de diamètre quelconque, maximal (équations n° 9 et 10).

Considérons une suspension de sphères rigides constituée de n-tranches de diamètres différents ; la construction d'un tel milieu dans ce cas doit se faire en commençant par introduire la tranche la plus petite dans le liquide de suspension. Sa viscosité est alors :

$$\eta_1 = \eta_0 + H(\phi_1 \cdot \phi_1^{Max}) \quad (14)$$

où

$$\phi_1 = \frac{\eta_1}{\eta_0 + \eta_1}$$

Notons que  $\phi_1^{Max}$  est pour cette première fraction strictement égale à la fraction volumique de l'empilement aléatoire puisqu'il n'y a pas d'autres solides.

Ajoutons ensuite le constituant suivant de plus petite taille mais supérieure à celle de 1 ; la viscosité s'écrit :

$$\eta_2 = \eta_1 + H(\phi_2 \cdot \phi_2^{Max})$$

soit

$$\eta_2 = \eta_0 H(\phi_1 \cdot \phi_1^{Max}) + H(\phi_2 \cdot \phi_2^{Max}) \quad (15)$$

$$(\phi_1 = \frac{\eta_1}{\eta_0 + \eta_1} \text{ et } \phi_2 = \frac{\eta_2}{\eta_0 + \eta_1 + \eta_2})$$

Remarquons que  $\phi_2^{Max}$  est la valeur maximale de 2 en présence de 1 à la concentration  $\phi_1$

$$\phi_2^{Max} = f(\phi_1)$$

Lorsqu'on généralise cette procédure aux n-constituants on obtient :

$$\eta_n = \eta_0 + \prod_{i=1}^n H(\phi_i \cdot \phi_i^{Max}) \quad (16)$$

en notant que  $\phi_i^{Max}$  est seulement fonction des i-1 premiers constituants :

$$\phi_i^{Max} = f(\phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \dots \cdot \phi_{i-1})$$

Si l'on suppose que chaque tranche i admet la loi H( $\phi$ ) définie par la relation (13), la viscosité est donnée par la relation générale suivante :

$$\eta = \eta_0 \prod_{i=1}^n (1 - \frac{\phi_i}{\phi_i^{Max}})^{-CE \cdot \alpha} \quad (17)$$

La valeur de  $\phi_i^{Max}$  de chaque classe est immédiatement calculable à partir du modèle d'empilement proposé :

$$\phi_i \leq \alpha_1 \left[ 1 - \prod_{j=1}^{i-1} \phi_j \right] \quad (18)$$

Dans le cas monodisperse (n = 1) la relation (18) se réduit à  $\phi_1 \leq \alpha$  soit  $\phi_1^{Max} = \alpha$  et l'on retrouve bien sur l'équation (13) comme expression de la viscosité.

Dans le cas d'une suspension à deux constituants (n = 2) :

$$\phi_2 \leq \alpha_2 - \lambda_{12} \phi_1$$

$$\text{où } \phi_1 = \frac{\phi_1}{1 - \phi_2} \text{ et } \phi_1^{Max} = \alpha$$

$$\text{donc } \phi_2^{Max} = \phi_2 \frac{\alpha_2 - \lambda_{12} \phi_1}{1 - \lambda_{12} \phi_1} \quad (19)$$

La viscosité du mélange s'en déduit immédiatement à partir de la relation 17. Cette procédure peut être développée à n'importe quel ordre n. Une distribution continue est possible. La confrontation avec l'expérience est donnée dans les tableaux I à III.

### 3.2. Théorie basée sur le concept de la solution équivalente

Une seconde approche peut être formulée en s'appuyant sur l'hypothèse que les particules fines se comportent comme un fluide vis-à-vis des plus grosses lorsque les rayons sont très différents (hypothèse formulée par Farris mais aussi par Brinkman, Roscoe, ...).

Lorsque les rayons des sphères ont des valeurs voisines, on admet que l'ajout des sphères plus grosses provoque une restriction du volume affecté aux plus petites et proportionnellement à la concentration des plus grosses de façon à pouvoir encore appliquer l'hypothèse du fluide équivalent. La viscosité d'une telle suspension est donnée par la relation :

$$H(\phi_1 + \phi_2) = H\left(\frac{\phi_1}{1 - \lambda_{12} \phi_2}\right) + H(\phi_2) \quad (20)$$

où  $\lambda^M$  est le paramètre de Mooney.

Dans le cas de n-classes, telles que  $r_1 < r_2 < \dots < r_n$ , la viscosité

$$H(\phi_1 \dots \phi_n) = \prod_{i=1}^n \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_i^{Max}(\phi_1 \dots \phi_{i-1})}\right)^{-CE \cdot \alpha} \quad (21)$$

où  $\phi_i^{Max}(\phi_1 \dots \phi_{i-1})$  est la fraction maximale de la tranche i donnée par l'empilement aléatoire de cette tranche en présence des tranches plus grosses que i et de concentrations fixées  $\phi_1 \dots \phi_{i-1}$ . Cette relation se différencie de la relation générale précédente (équation n° 17) par le fait qu'on utilise d'une part les fractions volumiques réelles de la suspension et d'autre part, la suspension est construite en commençant par la tranche la plus grosse et l'on remplit les interstices par les plus petites classes.

Cas où  $r_1 = r_2$ : Dans ce cas la relation (20) est une relation fonctionnelle sur H qui doit être vérifiée quelque soit  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Seule, la loi proposée (13) vérifie cette relation ce qui confirme la cohérence du modèle.

Cas où n = 2 et  $r_1 < r_2$ : Dans ce cas  $\lambda_{12}^M = 1$  et la restriction de volume est donnée par :

$$\begin{aligned} \phi_1 &\leq (1 - \phi_2) \alpha \\ \phi_2 &= (1 - \phi_2) \alpha \\ H(\phi_1 + \phi_2) &= \left(1 - \frac{\phi_1}{\alpha(1 - \phi_2)}\right)^{-CE \cdot \alpha} - CE \cdot \alpha \end{aligned}$$

et

$$\phi_1 \leq \alpha \lambda_{12}^M \phi_2$$

On retrouve bien le modèle original de Farris.

Cas où  $r_1 \neq r_2$ : Pour évaluer  $\phi_i^{Max}(\phi_{i+1} + 1, \dots, \phi_n)$  on se propose d'utiliser le modèle d'empilement de Stovall et coll. soit

$\phi_m$  in est défini par la relation (10).

Dans le cas binaire (n = 2) il existe une concentration critique  $\phi_2^*$  telle que :

$$\phi_1 = \alpha_1 [1 - \lambda_{21} \phi_2] \text{ si } 0 < \phi_2 < \phi_2^*$$

$$\text{et } \phi_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha} \lambda_{12}^M \phi_2 \text{ lorsque } \phi_2 < \phi_2^* < \alpha$$

$$\text{avec } \phi_2^* = \frac{\alpha [1 - \alpha \lambda_{12}^M]}{1 - \alpha^2 \lambda_{12}^M \lambda_{21}}$$

#### 4 - VERIFICATIONS EXPERIMENTALES DES MODELES PROPOSES

Les données expérimentales dont nous disposons sont celles issues des travaux de Chong et coll. [17] et nos propres déterminations. Les valeurs numériques de Chong ont été extraites des figures données dans son article. Nos valeurs expérimentales sont données dans les tableaux I à III. Elles ont été obtenues dans les conditions expérimentales suivantes :

- Billes de verre de tranches granulométriques (voir tableau IV). Les faibles valeurs de surfaces spécifiques mesurées au BET confirment bien l'état peu poreux.
- Le liquide de suspension est une huile de silicone de viscosité élevée à 20 °C : 17,9 Pa.s. Cette huile est stable et newtonienne. La décantation des suspensions de billes de verre est négligeable devant la durée de l'expérience pour des teneurs supérieures à 30 %.
- Les suspensions sont préparées en bécber puis dégazées sous vide.
- Les systèmes de mesure (cylindres coaxiaux) utilisés ont des entrefers de 1 ou 2 mm.
- La viscosité est mesurée dans une large gamme de vitesses de cisaillement ; le comportement newtonien est toujours observé pour les suspensions de concentration inférieure à 58 % environ. Trois températures ont été balayées : 10, 20 et 40 °C.

##### 4.1. Cas monodisperses

Les résultats des mesures de viscosités relatives sont portés sur la figure 6 pour les quatre lots (0-50 µm, 40-70 µm, 70-110 µm et 180-300 µm). Les paramètres CE et  $\alpha$  ont été calculés par une méthode numérique d'optimisation. Les valeurs trouvées sont comprises entre 2,88 et 3,29 pour CE et entre 0, 601 et 0,625 pour  $\alpha$  selon les lots utilisés. La loi H ( $\phi$ ) proposée (équation n° 13) semble bien adaptée. De plus une diminution de la viscosité relative est observée systématiquement lorsqu'on élève la température de 10 à 40 °C (l'effet de température sur le fluide est bien sûr pris en compte).

Le modèle d'empilement proposé appliqué à chaque lot et pour leur distribution granulométrique propre, conduit à des valeurs de compacités proches de celles attendues si  $\alpha = 0,59$ .

##### 4.2. Cas des mélanges binaires

On a porté dans les tableaux I à III les valeurs de nos déterminations expérimentales et calculées (équations n° 17 et 21) et sur la figure 7 les résultats de Chong et coll. [17].

Sur la figure 8 on a porté les viscosités relatives calculées en fonction des valeurs trouvées.

Ne disposant que des valeurs de Ben Aïm [7] pour déterminer la fonction  $M_{i,j}$  et n'ayant pas de systèmes de billes parfaitement monodisperses, nous avons préféré utiliser des valeurs de  $\lambda_{12}$ ,  $\lambda_{21}$  et de  $\alpha$  qui conduisent à l'écart minimum entre valeurs expérimentales et calculées. Pour les mélanges 0-50/180-300, les valeurs employées sont  $\lambda_{12} = 0,2$ ,  $\lambda_{21} = 1,02$  et  $\alpha = 0,59$  dans l'hypothèse de systèmes binaires.

Les prédictions des deux modèles sont pour les systèmes étudiés tout à fait remarquables si l'on prend également en considération les imprécisions expérimentales toujours importantes aux concentrations élevées. Une vérification aux cas des mélanges ternaires est envisagée ultérieurement.

##### Remerciements

Nous remercions MM. St-Etienne et Tran du CERILH pour les échanges de billes de verre et les données expérimentales concernant plus particulièrement la granulométrie des lots utilisés.

TABLEAU I : Viscosités relatives des billes (D = 0-50 µm et C = 180-300 µm -  $\tau_c/\tau_0 \sim 5$ )

100 x $\phi$ Total	$\phi$ D	$\phi$ C	H ( $\phi$ )		Modèle Brinkman éq. 21
			10 °C	20 °C	
58	8	50	28,3	25,8	25,9
	13	45	24,7	22,3	18,2
	50	8	63,1	53,5	54,8
60	10	50	35,5	31,7	30,1
	15	45	27,8	25,6	21,5
	50	10	93,7	84	93,7
62	12	50	42,4	39	35,6
	17	45	28,8	27	25,9
	50	12	166	149	211
66	16	50	46,4	41,8	53,4
	21	45	69	62	41,4
	36	30	141	120	66,8
70	50	16	702	637	00
	20	50	134	119	118,8
	25	45	152	135	82
	40	30	915	803	928

TABLEAU II : Viscosités relatives des billes (A = 40-70 µm et B = 70-110 µm -  $\tau_B/\tau_A \sim 1.4$ )

100 x $\phi$ T	$\phi$ A	$\phi$ B	H ( $\phi$ )		Modèle Brinkman éq. 21
			10 °C	20 °C	
52	7	45	34,6	30,6	20,9
	22	30	29,2	26,4	20,8
55	5	50	70	60	43,1
	10	45	58	51	41,3
	25	30	62	54	42,8
	30	25	61	54	46,7
	45	10	67	60	48,8
58	8	50	156	131	151
	13	45	172	147	152
	28	30	177	144	188

TABLEAU III : Viscosités relatives de billes  
(D = 0-50 µm et B = 70-110 µm -  $r_B/r_D \sim 2,5$ )

100 x $\phi_T$	$\phi_D$	$\phi_B$	H ( $\phi$ )		Modèle Farris éq. 17	Modèle Brinkman éq. 21
			10 °C	40 °C		
58	8	50	44	39,7	44	35
	13	45	40	35	29	28
	50	8	74	63	56	102
62	12	50	129	107	95	67,6
	17	45	94	70	52,3	58,2
	50	12	246	241	203,8	00
66	16	50	292	223	321	220
	21	45	250	240	116	265
	36	30	382	355	92,6	00
	50	16	647	431	00	00

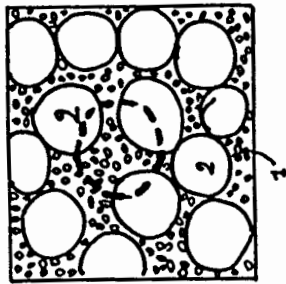


Figure 1 : Empilement aléatoire de sphères  
cas des gros dominants : C, zone où  
l'effet de desserrement apparaît

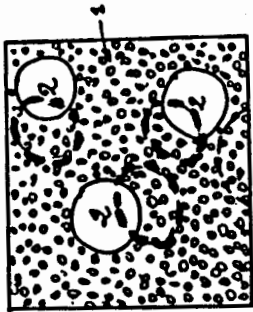


Figure 2 : Empilement aléatoire des sphères  
cas des petits dominants : C, zone où  
l'effet de paroi apparaît

TABLEAU IV : Distribution granulométrique des lots  
de billes de verre A, B, C et D

Tranche granulo- métrique	0 - 50	40 - 70	70 - 110	180 - 300
1 - 12	5,3			
16	2,0			
24	3,7			
32	20,4	3,8		
48	47,1	15,6		
64	21,5	39,0	4,1	
96		41,5	68,5	
128			27,3	
192				10,4
250				24,4
315				64,1
				1,1
	D	A	B	C

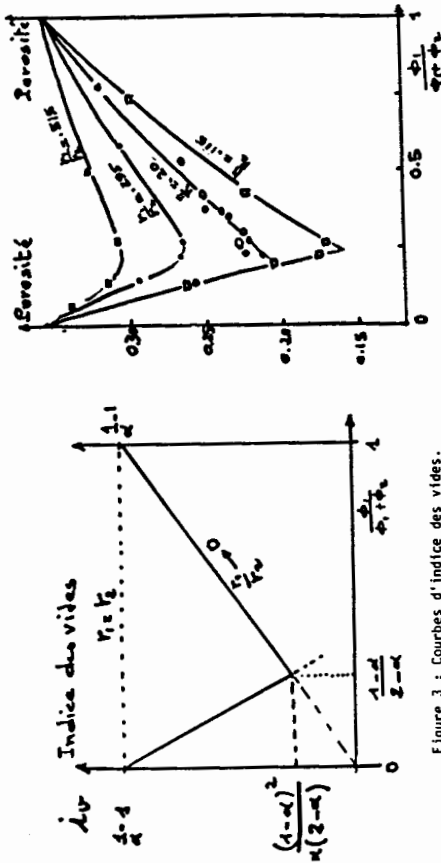


Figure 3 : Courbes d'indice des vides.

Figure 4 : Porosité en fonction du titre volumique selon Ben Am [7].



REFERENCES

- [1] Einstein A., "Investigation of the Brownian Movement", Ed. Dover, New-York, 1956.  
- Ann. Phys., 19, 289, 1906.  
- " " 34, 591, 1911.
- [2] Blanc F., "Hydrodynamique et Rhéologie des Colloïdes" dans "Colloïdes et Interfaces", Ed. de Physique et du CNRS, 55-99, 1984.
- [3] Such C., "La viscosité des suspensions de particules solides"  
I - Etude bibliographique, Compte rendu de travail, LPC 1986.
- [4] Mooney M., "The viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical particles",  
J. Colloid. Sc., 6, 162, 1951.
- [5] Stovall T., de Larrard F. et Buil M., "Linear Packing density model of grains mixtures", Power Technology, vol. 48(1), 1, sept. 1986.
- [6] De Larrard F., Buil M., "Granularité et Compacité dans les matériaux de génie civil, 1987, à paraître dans Power Technology.
- [7] Ben Aïm R. and Le Goff, Pow. Techn., 1, 281, 1967.  
Ben Aïm R., "Etude de la texture des empilements de grains. Application à la détermination de la perméabilité des mélanges binaires en régimes moléculaires, intermédiaires, ", Thèse Université de Nancy, 1970.
- [8] Feret M., "Compacité des mortiers hydrauliques", Ann. Ponts et Ch., IV, 7, 1982.
- [9] Joisel A., "Composition des bétons hydrauliques", Ann. IBTP, 58, 1952.
- [10] Farris R.J., "Prediction of the viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity data", Trans. Soc. Rheol., 12, (2), 281-301, 1968.
- [11] Robinson J.V., Phys. Colloid Chem., 53, 1042, 1949.
- [12] Roscoe R., "The viscosity of suspension of rigid spheres", British. J. Appl. Phys., 3, 267, 1952.
- [13] Brinkman H.C., "The viscosity of concentrated suspensions and solutions", J. Chem. Phys., 20, (4), 571, 1952.
- [14] Mooney M., "The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles", J. Colloid Sci., 6, 162, 1951.
- [15] Krieger I.M. and Dougherty T.J., "A mechanism for non-newtonien flow in suspensions of rigid spheres", Trans. Soc. Rheol., III, 137, 1959.
- [16] Gillespie T., "The effect of aggregation and liquid penetration on the viscosity of dilute suspensions of spherical particles", J. Colloid. Sci., 18, 32, 1963.
- [17] Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D., "Rheology of Concentrated Suspensions", J. Appl. Polym. Sci., 15, 2007, 1971.

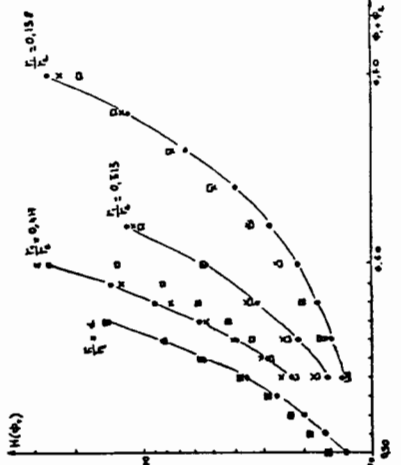


Figure 7 : Variation de la viscosité relative en fonction de la concentration en petites sphères pour des volumes de solides données.  
●, □ selon Chong [17]  
—, — courbes calculées (eq. 17)

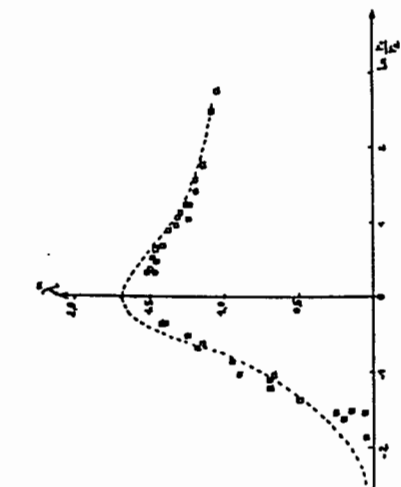


Figure 5 : Courbe des volumes partiels en fonction du rapport des rayons  
□ plus expérimentaux de [7]  
--- courbe obtenue par ajustement

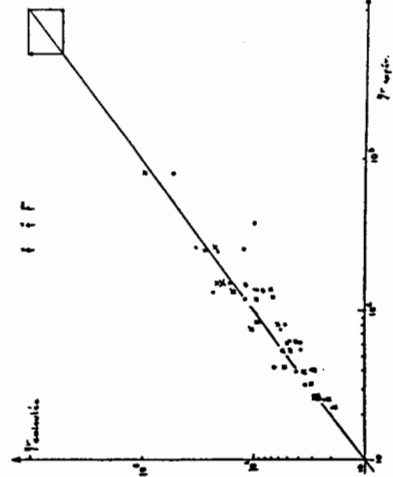


Figure 8 : Comparaison des valeurs de viscosités relatives calculées (eq. 17) et (eq. 21) aux valeurs expérimentales des mélanges binaires

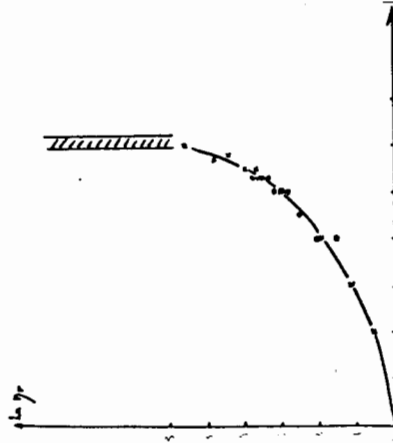


Figure 6 : Viscosités relatives des systèmes isolés monodisperses.

MODELISATION DE SUSPENSIONS BIDIMENSIONNELLES  
SUSPENSION SANS INTERACTION

J.L. BOULLIOT, C. CANOIN, R. ELANC  
UNIVERSITE DE PROVENCE - UA 857 DU CNRS  
Département de Physique des Systèmes Désordonnés  
Centre de St Jérôme  
F-13397 MARSEILLE CEDEX 13

SOMMAIRE

Nous étudions une suspension de sphères macroscopiques, dispersées en monocouche, dans un fluide visqueux soumis à cisaillement. La statistique des amas dynamiques formés est déterminée à l'aide d'une méthode d'analyse d'images. On calcule des exposants critiques par analogie avec les concepts de la percolation.

SUMMARY

We study a two-dimensional suspension of macroscopic spheres in a viscous fluid in a shear flow. The aggregates statistics is determined with an image analysis system. Critical exponents are calculated in analogy with percolation.

1 - INTRODUCTION

Les perturbations produites par une particule dans l'écoulement d'un fluide ont suscité depuis longtemps l'intérêt des mécaniciens des fluides : sédimentation d'une sphère (Stokes 1851), viscosité d'une suspension très diluée (Einstein 1905). Dans le cas de suspensions concentrées, les interactions entre un grand nombre de particules excluent une approche directe à l'aide des équations de l'hydrodynamique. Au-delà du calcul de la viscosité au second ordre près en concentration (Batchelor 1972), les travaux de Bedeaux et al. (1977) et de Muthukumar (1978) sont effectués dans l'esprit des méthodes de champ moyen. Une approche différente a été proposée par De Gennes (1981) ; elle s'appuie sur une analogie avec la percolation (Clerc et al. 1983). Elle privilégie donc la description statistique de la suspension en termes d'amas dynamiques de particules. C'est une telle approche que nous présentons ici, dans le cas de suspensions modèles bidimensionnelles. Ces suspensions sont constituées d'objets sphériques macroscopiques de diamètres  $2a = 3,17 \mu\text{m}$  dispersés dans un fluide visqueux (huile de vaseline pure de viscosité  $6.10^{-2} \text{ Pa.s}$ ). Une couche de fluide visqueux de hauteur  $h$ , égale au diamètre des billes, est placée sur un fluide porteur (eau) (figure 1). Les billes en polypropylène ont une densité égale à celle de l'huile.

La suspension est soumise à différents types d'écoulements : Couette plan, Poiseuille et Couette cylindrique. Le nombre de Reynolds est faible ( $R = 10^{-1}$ ) ; les forces d'inertie sont négligeables devant les forces visqueuses. Compte tenu de la taille macroscopique des particules en suspension, l'agitation brownienne n'intervient pas ( $Pe \gg 1$ ). La hauteur d'huile étant égale au diamètre des billes, les forces capillaires, transmises par le fluide suspensé, sont négligeables. Il

n'en est pas de même lorsque  $h < 2a$  où les forces capillaires favorisent l'aggrégation (Cascin et al., à paraître 1986).

La concentration de la suspension est mesurée par le taux de surface occupée par les particules. Si l'on compte  $n$  particules sur la surface d'étude,  $S$ , la concentration,  $\phi$ , vaut :

$$\phi = \frac{n \cdot \frac{\pi}{4} a^2}{S}$$

L'étude statistique de la formation des amas dynamiques de particules dans la suspension est faite à partir d'images photographiques. La détermination d'un amas repose évidemment sur l'appréciation du contact entre objets ; des travaux reposant sur l'appréciation visuelle du contact ont été conduits par Belzons et al. (1981) et R. Blanc et al. (1983). L'étude proposée ici repose sur une méthode d'analyse d'images permettant de déterminer avec précision la position des objets en suspension. L'analyseur d'images, construit spécialement pour cette fonction, détecte quelques points du contour des objets (disques) sur l'image de la suspension bidimensionnelle) à partir desquels est effectué le calcul des coordonnées du centre des disques. L'exploration se fait par balayage ligne par ligne ; grâce à la prise de 12 000 points de mesures sur une ligne traversant un cliché de 36 mm, la position du centre des objets est déterminée avec une précision supérieure à 2% de leur diamètre.

## 2 - STATISTIQUE DES AMAS

### 2-1 - Définition du contact entre objets

Deux billes seront déclarées en contact si leur distance centre à centre est égale (ou inférieure) à une valeur choisie. Géométriquement, cette distance est égale au diamètre des billes, mais elle peut être augmentée pour diverses raisons [existence d'un film de lubrification entre sphères (Arp et Mason 1976), écarts à la sphéricité ou rugosité des objets suspendus].

Nous proposons ici une approche statistique de la notion de contact consistant à étudier la répartition des distances centre à centre des billes proches voisines, traduite sous la forme d'histogrammes (figure 2). Pour les trois types d'écoulements étudiés, ces histogrammes présentent tous un maximum de population dans une classe de distances dont la position moyenne est égale au diamètre des billes. Compte tenu de l'incertitude de positionnement des objets, la distance de contact sera prise égale à  $1,02D$  ( $D$ : diamètre des billes).

### 2-2 - Taille des amas

A partir de la position des billes sur les images de la suspension et de la distance de contact définie ci-dessus, la recherche des amas est faite de façon automatique. Sur la figure 3, pour différentes valeurs de la concentration, on a représenté, par un lien centre à centre, l'existence d'un contact entre deux sphères. On note la présence de petits amas à faible concentration et l'apparition d'un amas "infini" joignant les bords opposés du canal pour une valeur de la concentration voisine de 60%.

L'étude statistique des amas utilise les notations classiques en percolation : si l'on appelle  $N_s$  le nombre d'amas de taille  $s$ , on définit leur taille moyenne en masse par

$$S_m = \frac{\sum s^2 N_s}{\sum s N_s}$$

la somme portant sur toutes les tailles d'amas, amas infini exclu. Cette taille diverge pour une valeur de la concentration appelée concentration critique  $\phi_c$  (figure 4). Au voisinage de  $\phi_c$ , la théorie de la percolation prévoit que la taille moyenne se comporte suivant une loi de puissance :

$$S_m = C |\phi - \phi_c|^{-\gamma}$$

Les valeurs de  $\phi_c$  et de  $\gamma$  trouvées sont indiquées dans le tableau 1. La concentration critique est comprise entre 59% et 63% et l'exposant  $\gamma$  est voisin de 1,5.

Des études menées pour d'autres valeurs de la distance de contact (1,05D, 1,06D et 1,07D) montrent que  $\phi_c$  dépend très sensiblement de la définition du contact mais que, à la précision de nos mesures près, la valeur de l'exposant  $\gamma$  est indépendante.

Au cours d'études antérieures, menées avec appréciation visuelle du contact, la valeur de l'exposant  $\gamma$  trouvée était de 0,9 et la concentration critique  $\phi_c = 0,67$ . L'écart sur les valeurs de la concentration critique provient d'une appréciation différente du critère de contact. La présente étude montre qu'une légère variation de la distance de contact entraîne une variation importante de  $\phi_c$  mais à peu, ou pas, d'importance sur l'exposant. La valeur élevée de  $\phi_c$ , obtenue à partir de mesures visuelles montre qu'un observateur humain apprécie le contact entre deux objets avec une grande rigueur (l'expérience nous a aussi appris qu'il se fatigue vite !). L'écart sur l'exposant  $\gamma$  est lié à une différence de méthode : dans le premier cas, le plus gros amas a été systématiquement exclu du calcul de la taille moyenne  $S_m$  ; dans le second cas, seul l'amas "percolant" a été exclu. Sur un échantillon de taille infinie, les deux méthodes conduisent au même résultat. Avec des échantillons finis, la seconde nous paraît plus correcte que celle que nous avions utilisée auparavant. Appliquée à nos mesures actuelles, cette ancienne méthode conduit à un résultat ( $\gamma=1,1$ ) compatible avec notre détermination antérieure.

### 2-3 - Etude de $P(\phi)$

En percolation,  $P(\phi)$  est la probabilité pour un site d'appartenir à l'amas infini :

$$P(\phi) = \frac{\text{nombre d'objets dans l'amas infini}}{\text{nombre total d'objets}}$$

Au voisinage de la concentration critique son comportement suit une loi de puissance :

$$P(\phi) = B |\phi - \phi_c|^\beta$$

La connaissance de la statistique des amas nous permet de déterminer  $P(\phi)$  (figure 5) et de calculer  $\beta$ . La valeur de  $\beta$  obtenue est voisine de 0,3, ce qui correspond à une croissance très rapide de la taille de l'amas percolant au delà de  $\phi_c$ . Cette valeur de  $\beta$  ne varie pas de façon significative en fonction du type d'écoulement, ni lorsque la distance de contact varie dans les limites fixées dans le tableau 1.).

### 3 - CONCLUSION

Nous avons mis au point un appareillage d'analyse d'images d'une suspension de sphères en monocouche. Dans le cadre d'une étude statistique des amas dynamiques de sphères, cet appareillage nous a permis de confirmer et préciser des résultats antérieurs (Camoïn 1985) concernant, notamment, l'exposant  $\gamma$  de la taille moyenne en masse. Nous avons pu également calculer l'exposant  $\beta$ , caractéristique de la probabilité  $P(\phi)$  pour un site d'appartenir à l'amas percolant.

D'autres études sont en cours concernant l'exposant  $\nu$  de la longueur de corrélation, la fonction de corrélation de paires ainsi que la géométrie des amas (orientation préférentielle et anisotropie de leur développement).

### REFERENCES

- ARP P.A. et WALSON S.G. (1976), Orthokinetic collision of hard spheres in simple shear flow, *Comm. J. Chem.* **54**, 3769
- BATCHELOR G.K. et GREEN J.T. (1972), The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order  $C^2$ , *J. Fluid Mech.*, vol **56**, part 3, 401-427
- BEDEAUX D., KAPRAL R. et MAZUR P. (1977), The effective shear viscosity of a uniform suspension of spheres, *Physica*, **88A**, 88
- BEZONS M., BLANC R., BOUILLOT J.L., CAMOÏN C. (1981), Viscosité d'une suspension diluée et bidimensionnelle de sphères, *C.R. Acad. Sci. Paris* **292**, 939
- BLANC R., BEZONS M., CAMOÏN C., BOUILLOT J.L. (1983), Experiments on 2D suspensions, *Rheol. Acta*, **22**, 505
- CAMOÏN C., FAURE R., BLANC R., ROUSSEL J.F. (1986), Mesure des forces d'attraction entre sphères partiellement immergées : influence des interfaces, à paraître dans *Europhysics Letters*
- CAMOÏN C., (1985), Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Provence, Marseille
- CLERC J.P., GIRAUD G., ROUSSEAU J., BLANC R., CARTON J.P., GUYON E., OTTAVI H., STAUFFER D. (1983) La percolation : modèles, simulations analogiques et numériques, *Annales de Physique*, vol **8**, 1-108
- De GENNES P.G. (1981) Dynamics of concentrated dispersions : a list of problems, *Physico-Chem. Hydrodyn.*, **2**, 31-44
- EINSTEIN A. (1956), Investigation of the theory of the brownian movement, New York - Dovers Publications.
- MUTHUKUMAR M. (1978), On the Stokes problem for a suspension of spheres at finite concentration, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5
- STOKES G.G. (1845), On the theory of internal friction of fluid in motion, *Trans. Cambridge Philo. Soc.*, **8** 287

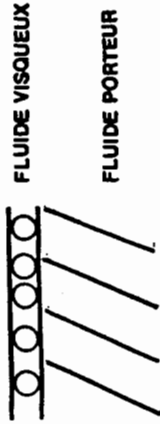
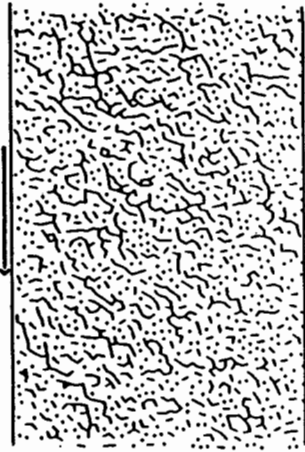


Fig.1 : Suspension modélisée



(a)  $\phi = 0,517$



(b)  $\phi = 0,609$

Fig.2 : Amas formés dans la suspension en écoulement de Couette plan - A  $\phi = 0,609$  on note la présence d'un amas percolant.

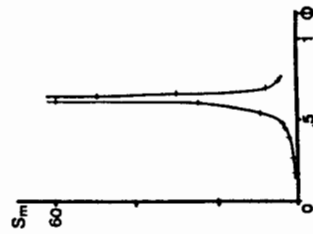


Fig.4 : Taille moyenne en masse  $S_m$  en fonction de la concentration  $\phi$ . Ecoulement de Poiseuille.  $d_p = 1,02 D$

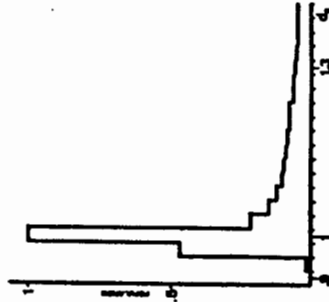


Fig.2 : Histogramme des distances  $d_p$  entre bulles proches voisines (unité : diamètre  $D$  des bulles). Ecoulement de Poiseuille.  $\phi = 0,682$

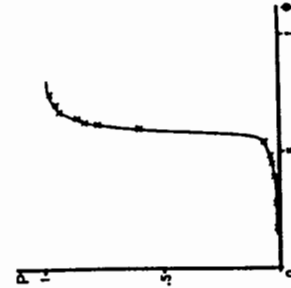


Fig.5 :  $P(\phi)$  Ecoulement de Couette plan.  $d_p = 1,05 D$

TABLEAU 1

	$d_c$	$\phi_c$	$\gamma$	$\beta$
Couette plan	1,02D	0,59	1,5	0,34
	1,06D	0,54	1,3	0,32
Poiseuille	1,02D	0,62	1,6	0,32
	1,06D	0,55	1,5	0,27
Couette cylindrique	1,02D	0,63	1,4	0,27
	1,05D	0,59	1,6	0,26
	1,07D	0,55	1,5	0,27

TRANSPORT DE MASSE ET D'ENTROPIE DANS UNE SUSPENSION DE PARTICULES RIGIDES

Lhuillier D.  
 Université P. et M. Curie, Laboratoire de Mécanique Théorique  
 F-75230 Paris Cedex 05

**SOMMAIRE:** Pour faire une analyse du transport de masse et d'entropie dans une suspension, on prend un modèle de milieu diphasique à deux vitesses et on met l'accent sur le mouvement relatif entre fluide et particules. Entre autres résultats, on trouve qu'il n'y a aucune possibilité de thermo-diffusion (effet Soret) si les particules suspendues sont rigides.

**SUMMARY:** Mass and entropy transport in a suspension are analysed within a two-velocity mixture model, with peculiar emphasis on the relative motion between fluid and particles. The most noticeable result is the absence of thermodiffusion (Soret effect) when the suspended particles are rigid.

1. INTRODUCTION

En présence d'un gradient thermique les composants d'un mélange binaire ont tendance à se séparer. Un tel effet subsiste-t-il quand le mélange est une suspension, c'est à dire quand les particules suspendues ont des dimensions nettement supérieures aux dimensions atomiques? On pourrait répondre affirmativement en faisant un raisonnement basé sur l'énergie interfaciale selon lequel une particule migre vers les endroits où cette énergie est minimum. La réalité est en fait plus complexe et il s'avère que l'énergie interfaciale n'est qu'une des facettes du problème. C'est pour clarifier ces points que nous allons reprendre le problème de la diffusion de masse et d'entropie avec une approche un peu semblable à celle utilisée initialement par Einstein (1956) et plus récemment par Batchelor (1976) pour étudier la diffusion brownienne.

2. SUSPENSIONS ET MELANGES BINAIRES

Supposons que des particules d'un composant 1 soient plongées dans un fluide de composant 2. Si les particules ont des dimensions atomiques, on parle alors d'un mélange binaire. On sait très bien décrire ce type de mélange: de façon phénoménologique avec la thermodynamique des phénomènes irréversibles (De Groot et Mazur 1969) et de façon plus précise par la théorie cinétique dans le cas d'un mélange dilué. Tout change si les particules ont des dimensions de l'ordre du micron. En ce cas, la vitesse relative entre les particules et le fluide qui les entoure aura une "durée de vie" bien plus grande que dans un mélange binaire. Conséquence, la vitesse relative est promue au rôle de variable d'état de la suspension: on la retrouve dans l'équation de Gibbs et elle obéit à une équation d'évolution. Comme le flux de masse et le flux d'entropie comportent une partie reliée au mouvement relatif, on s'attend à trouver pour ces flux des résultats bien différents de ceux obtenus pour un mélange binaire. Inversement, nous pourrions

préciser dans quelles circonstances une suspension et un mélange binaire ont un comportement semblable.

### 3. THERMODYNAMIQUE D'UNE SUSPENSION

La dimension des particules fait d'une suspension un mélange de deux phases, chacune de ces phases étant décrite par les relations thermodynamiques habituelles. Pour obtenir les relations thermodynamiques moyennes d'une suspension, il faut faire une moyenne sur des volumes élémentaires contenant un grand nombre de particules. Procédant de cette façon, on trouve que l'énergie totale de la suspension s'écrit sous la forme habituelle

$$U = U_{int} + \frac{1}{2} \rho v^2$$

avec

$$\rho \bar{v} = \rho_1 \bar{v}_1 + \rho_2 \bar{v}_2$$

et

Cependant, la différence avec les mélanges binaires va se faire sentir en ce qui concerne l'énergie interne. Si on écarte pour le moment l'énergie interfaciale on écrira

$$U_{int} = U_{int}^1 + U_{int}^2 + \frac{1}{2} \rho^* W^2 \quad (1)$$

où la masse volumique  $\rho^*$  représente l'inertie de la suspension dans le mouvement relatif, avec

$$\bar{W} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$$

Quant à la relation de Gibbs, elle s'écrira en conséquence

$$dU_{int} = \sum_{k=1,2} (\mu_k d\rho_k + T_k d(\rho_k \alpha_k) - P_k d\alpha_k) + \bar{W} \cdot d(\rho^* \bar{W})$$

où  $P_k$ ,  $T_k$  et  $\mu_k$  représentent respectivement la pression, la température et le potentiel chimique de la phase  $k$ , tandis que  $\alpha_k$  désigne la fraction volumique avec

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Avant en vue l'étude des transports de masse et d'entropie, nous allons concentrer nos efforts sur les phénomènes liés au déséquilibre des vitesses et nous négligerons d'éventuels déséquilibres de pression et de température entre les particules et le fluide. En fait les déséquilibres de pression ne sont importants que pour des particules se déplaçant à grande vitesse par rapport au fluide ou pour des particules de volume variable (bulles). Quant aux déséquilibres de température, ils sont d'autant plus faibles que la conductivité thermique des particules est plus forte. Pour des particules rigides en mouvement relatif lent et conduisant bien la chaleur, on pourra donc écrire

$$P_1 = P_2 = P \quad \text{et} \quad T_1 = T_2 = T$$

et la relation de Gibbs s'écrira tout simplement

$$dU_{int} = \mu_1 d\rho_1 + \mu_2 d\rho_2 + T dS + \bar{W} \cdot d(\rho^* \bar{W}) \quad (2)$$

avec

$$S = \rho_1 \lambda_1 + \rho_2 \lambda_2$$

### 4. EQUATIONS D'EVOLUTION ET PRODUCTION D'ENTROPIE

Comme pour un mélange binaire, l'équation de conservation de la masse de chacun des composants s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_1 \bar{v} + \bar{J}) &= 0 \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_2 \bar{v} - \bar{J}) &= 0 \\ \bar{J} &= \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho} \bar{W} \end{aligned} \quad (3)$$

avec un flux de diffusion de masse proportionnel à la vitesse relative

Quant à l'entropie, elle obéit à l'équation habituelle

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (S \bar{v} + \bar{\Sigma}) = \sigma$$

dans laquelle  $\sigma$  est la production d'entropie et  $\bar{\Sigma}$  le flux diffusif. La suspension étant un mélange diphasique, on peut écrire

$$S \bar{v} + \bar{\Sigma} = \rho_1 \lambda_1 \bar{v}_1 + \rho_2 \lambda_2 \bar{v}_2 + \bar{\Sigma}$$

où  $\bar{\Sigma}$  regroupe toutes les contributions non convectives. On en déduit

$$\bar{\Sigma} = (\lambda_1 - \lambda_2) \bar{J} + \bar{\Sigma} \quad (4)$$

révéant ainsi le couplage entre les transports de masse et d'entropie. On peut montrer (Lhuillier 1985) que la vitesse relative obéit à une équation du genre

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^* \bar{W} + \bar{\nabla} \cdot (\rho^* \bar{W} \bar{W} + \bar{R}) = \bar{F} \quad (5)$$

où  $\bar{R}$  et  $\bar{F}$  sont respectivement la contrainte et la force (inconnus pour l'instant) intervenant dans le mouvement relatif.

En combinant la relation de Gibbs (2) et les équations d'évolution on trouve une production d'entropie

$$\begin{aligned} T \sigma &= - \bar{\lambda} \cdot \bar{\nabla} T - \bar{R} : \bar{\nabla} \bar{W} - \bar{\Pi} : \bar{\nabla} \bar{v} \\ &\quad - \bar{W} \cdot \left[ \bar{F} + \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho} \bar{\nabla} (\mu_1 - \mu_2) + \rho_1 \frac{\rho_2}{\rho} (\lambda_1 - \lambda_2) \bar{\nabla} T \right] \end{aligned}$$

où  $\bar{\Pi}$  est le tenseur des contraintes de la suspension.

### 5. TRANSPORT DE MASSE ET D'ENTROPIE

La production d'entropie sera positive si

$$\bar{\lambda} = - \frac{k_T}{k_T} \bar{\nabla} T$$

et

$$\bar{F} = - \rho_1 \frac{\rho_2}{\rho} \left[ \bar{\nabla} (\mu_1 - \mu_2) + (\lambda_1 - \lambda_2) \bar{\nabla} T + \frac{\bar{W}}{\theta} \right]$$

où  $k_T$  est la conductivité thermique de la suspension et  $\theta$  le temps de relaxation du mouvement relatif. On voit ainsi qu'en général la vitesse relative obéit à une équation d'évolution assez compliquée et que le transport de masse et d'entropie défini par (3) et (4) s'en trouve singulièrement modifié par rapport à ce qu'il est dans un mélange binaire.

Cependant, si les variations de vitesse relative ne sont pas trop brutales, il est légitime de négliger les forces inertielles et l'équation (5) se trouve ainsi réduite à

$$\vec{F} - \vec{\nabla} \cdot \vec{R} = 0$$

Cette forme simplifiée d'équation d'évolution permet de déterminer directement  $\vec{W}$  et d'obtenir ensuite

$$\vec{J} = -\frac{\rho_1 \rho_2}{\rho} \theta [\vec{\nabla}(\mu_1 - \mu_2) + (\lambda_1 - \lambda_2) \vec{\nabla} T] - \theta \vec{\nabla} \cdot \vec{R} \quad (6)$$

Si on rapproche ce résultat de (4) qui s'écrit maintenant

$$\vec{\Sigma} = (\lambda_1 - \lambda_2) \vec{J} - \frac{k_T}{T} \vec{\nabla} T \quad (7)$$

on voit que, mis à part le terme  $\vec{\nabla} \cdot \vec{R}$ , les flux de masse et d'entropie d'une suspension ont une forme semblable à ceux d'un mélange binaire. Ce qu'il y a de remarquable c'est que la présence du même coefficient (ici  $s_1 - s_2$ ) dans les deux expressions (6) et (7) est due au rôle simultané joué par  $\vec{W}$  dans les deux transports, alors que ce coefficient commun découle des relations de symétrie d'Onsager dans le cas des mélanges binaires (Landau et Lifchitz 1971).

On remarque ensuite qu'en combinant les relations de Gibbs-Duhem de chacune des phases on obtient

$$\vec{\nabla}(\mu_1 - \mu_2) + (\lambda_1 - \lambda_2) \vec{\nabla} T = \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right) \vec{\nabla} p \quad (8)$$

où

$$\rho_k = \rho_k / \alpha_k$$

est la masse volumique de la phase  $k$  pure. Par conséquent, le flux de masse  $\vec{J}$  est réduit à ce qu'on peut appeler une baro-diffusion et la sédimentation n'est rien d'autre qu'un transport de masse lié au gradient de pression hydrostatique

$$\vec{\nabla} p = \rho \vec{g}$$

D'ailleurs on retrouve avec (6) et (8) les résultats de Batchelor (1972) sur la sédimentation. Il suffit pour cela d'écrire le temps de relaxation sous la forme

$$\theta = \frac{2r_0^2}{g\gamma_2} \frac{\rho_1^0 \rho_2^0}{\rho} \frac{k(\alpha_1)}{1 - \alpha_1} \quad (9)$$

où  $r_0$  est le rayon des particules et  $\gamma_2$  la viscosité du fluide porteur.

On note que (6) et (8) entraînent l'absence de thermo-diffusion (dépendance de  $\vec{J}$  en  $\vec{\nabla} T$ ) et de diffusion de concentration (dépendance de  $\vec{J}$  en  $\vec{\nabla} \alpha_1$ ). La prise en considération des phénomènes de tension superficielle et d'entropie de dispersion peut-elle changer ces résultats? Nous allons examiner successivement ces deux points.

#### 6. INFLUENCE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

L'énergie superficielle fait partie de l'énergie interne et (1) sera désormais remplacé par

$$U_{int} = U_{int}^1 + U_{int}^2 + U_i + \frac{1}{2} \rho^v W^2$$

Si les particules sont des sphères de rayon  $r_0$  et si  $\Gamma$  désigne la tension superficielle, on pourra écrire la relation de Gibbs sous la forme (2) à condition 1) de faire le remplacement

$$\mu_1 \longrightarrow \mu_1 + \Gamma / \rho_1 \rho_1^0$$

$$S = \rho_1 \lambda_1 + \rho_2 \lambda_2 + S_i \quad \text{avec} \quad S_i = -\frac{3\alpha_1}{r_0} \frac{d\Gamma}{dT}$$

11) de définir

11) d'écrire l'équilibre des pressions sous la forme

$$p_2 = p_1 - \frac{2\Gamma}{r_0} = p \quad (10)$$

D'autre part, l'entropie  $S_i$  liée à la tension superficielle est manifestement transportée à la vitesse  $\vec{V}_i$  des particules, ce qui permet d'écrire au lieu de (4)

$$\vec{\Sigma} = (\lambda_1 + \frac{S_i}{\rho_1} - \lambda_2) \vec{J} + \vec{\lambda}$$

Par suite, la force thermodynamique qui intervient dans le mouvement relatif s'écrit

$$\vec{\nabla}(\mu_1 + \frac{\Gamma}{r_0 \rho_1^0} - \mu_2) + (\lambda_1 + \frac{S_i}{\rho_1} - \lambda_2) \vec{\nabla} T$$

soit encore

$$\frac{1}{\rho_1} \vec{\nabla}(\rho_1 - \frac{2\Gamma}{r_0}) - \frac{1}{\rho_1^0} \vec{\nabla} p_1$$

Mais comme la rigidité des particules implique (10), on voit que le flux de diffusion de masse est encore cette fois réduit à une baro-diffusion.

A première vue il est surprenant que la tension superficielle ne conduise à aucune thermo-diffusion. Cela provient en fait de l'annulation mutuelle de deux forces. La première vient du gradient de potentiel chimique et c'est celle que l'on utilise implicitement quand on dit "les particules se déplacent de façon à minimiser l'énergie interfaciale". La seconde vient du transport d'entropie interfaciale par les particules, phénomène qui semble avoir été que peu oublié dans les raisonnements énergétiques. En effet, en minimisant l'énergie interfaciale on provoque un mouvement des particules suivi d'une accumulation d'entropie interfaciale en certains points de l'écoulement; il y a conflit entre ces deux processus et nous venons de montrer que si l'égalité (10) était vérifiée, la résultante des deux forces était nulle. Cette égalité étant vérifiée pour des particules rigides, il faut donc avoir des particules déformables pour espérer agir sur elles avec un gradient de température. Tel est le cas par exemple des liquides à bulles, des solutions de polymères (Sekhon et al. 1982, Lhuillier 1983) ou des émulsions.

#### 7. INFLUENCE DE L'ENTROPIE DE DISPERSION

A une même valeur moyenne de la concentration en particules peut correspondre de nombreuses configurations spatiales distinctes. A cette indétermination de l'état "microscopique" de la suspension va être associée une entropie appelée entropie de dispersion  $\Delta S$ . Cette entropie est nulle à concentration nulle mais aussi à la concentration de packing puisqu'il n'y a alors qu'une seule configuration spatiale possible. On peut montrer (Lhuillier 1986) que cette entropie s'écrit sous la forme

$$\Delta S = \rho_1 f(\alpha_1) + \rho_2 g(\alpha_1)$$

et que tout se passe comme si l'entropie spécifique et le potentiel chimique de chaque phase était modifié de la façon suivante

$$\lambda_1 \longrightarrow \lambda_1 + f(\alpha_1), \quad \lambda_2 \longrightarrow \lambda_2 + g(\alpha_1)$$

$$\mu_1 \longrightarrow \mu_1 - T f(\alpha_1), \quad \mu_2 \longrightarrow \mu_2 - T g(\alpha_1)$$

Dans ces conditions, la force thermodynamique qui intervient dans le mouvement relatif s'écrit non plus comme en (8) mais sous la forme

$$\vec{\nabla}(\mu_1 - T f - \mu_2 + T g) + (\lambda_1 + f - \lambda_2 - g) \vec{\nabla} T$$

$$\left(\frac{1}{\rho_1^0} - \frac{1}{\rho_2^0}\right) \vec{\nabla} p + T \frac{\partial}{\partial \alpha_1} (g - f) \vec{\nabla} \alpha_1$$

soit encore

n voit ainsi que l'entropie de dispersion est bien responsable de la partie en gradient de concentration du flux de diffusion de masse. En revanche, il n'y a toujours pas de thermo-diffusion et il n'est pas difficile de se convaincre que cela est dû à la proportionnalité avec la température des "potentiels chimiques d'excès"  $f(\alpha_i)$  et  $Tg(\alpha_i)$ .

Il est clair que si les particules ont entre elles une interaction (autre que l'interaction hydrodynamique par l'intermédiaire du fluide porteur), l'entropie de dispersion sera remplacée par une énergie libre de dispersion et que les potentiels chimiques d'excès n'auront plus de raison d'être proportionnels à la température. Il est donc possible d'espérer une thermo-diffusion pour des particules en interaction directe, même si ces particules sont rigides.

#### CONCLUSION

La diffusion de masse et d'entropie dans une suspension peut se comprendre facilement si on considère la suspension comme un mélange diphasique à deux vitesses. Les flux de masse et d'entropie sont liés par la relation

$$\bar{J} = (\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{\rho_2} + \beta - \lambda_3 - g) \bar{J} - \frac{k_2}{T} \bar{\nabla} T$$

On a tenu compte de la tension superficielle et de l'entropie de dispersion. S'il est permis de négliger toutes les forces inertielles dans le mouvement relatif fluide-particules, alors le flux diffusif de masse ressemble beaucoup à celui d'un mélange binaire

$$\bar{J} = - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho} \left[ \left( \frac{\lambda_1}{\rho_1} - \frac{\lambda_2}{\rho_2} \right) \bar{\nabla} p + T \sum_{\alpha_i}^2 (g - f) \bar{\nabla} \alpha_i \right] - \bar{\nabla} \cdot \bar{R}$$

La contribution principale est celle due au gradient de pression pour peu que  $\lambda_1 \neq \lambda_2$ . Le gradient de concentration intervient par l'intermédiaire de l'entropie de dispersion (cf la diffusion brownienne) et le gradient de température ne peut apparaître que pour des particules déformables ou des particules en interaction directe. Il reste cependant une source originale de diffusion, celle liée au terme  $\bar{\nabla} \cdot \bar{R}$ . Cette forme de diffusion qui n'existe pas dans un mélange binaire est en fait due à la force dite "de Faxen" qui agit sur des particules (déformables ou non) évoluant dans des écoulements où les gradients de vitesse sont inhomogènes (un exemple de Poiseuille par exemple). On connaît bien cette forme de diffusion dans les solutions diluées de polymères (Aubert et Tirrel 1980) et on consultera cette référence ou Lhuillier (1983, 1986) pour plus de détails.

#### REFERENCES

- Aubert J.H. et Tirrel M. 1980. Macromolecules in non-homogeneous velocity gradient fields. J.Chem.Phys. 72: 2694-2701.
- Batchelor G.K. 1972. Sedimentation in a dilute dispersion of spheres. J.Fluid Mech. 52: 245-268.
- Batchelor G.K. 1976. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interactions. J.Fluid Mech. 74: 1-29.
- Einstein A. 1956. Investigations on the theory of brownian movement. New-York. Dover.
- de Groot S.R. et Mazur P. 1969. Non-equilibrium thermodynamics. Amsterdam. North-Holland.
- Landau L. et Lifchitz E. 1971. Mécanique des fluides. Moscou. Mir.
- Lhuillier D. 1983. Phenomenology of polymer migration. J.de Phys.(Paris) 44: 303-309.

Lhuillier D. 1985. Phenomenology of inertia effects in a dispersed solid-fluid mixture. Int.J.Multiphase Flow 11: 427-444.

Lhuillier D. 1986. Mass and entropy transport in a suspension of rigid particles. J. de Phys.(Paris) 47: 1687-1696.

Sekhon G., Armstrong R.C. et Jhon M.S. 1982. The origin of polymer migration in non-homogeneous flow fields. J. Polymer Sci.Phys. 20: 947-952.

#### APPENDICE: Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D est défini par

$$\bar{J} = - \rho_1^0 D \bar{\nabla} \alpha_1 + \dots$$

Par comparaison avec le résultat donné dans le paragraphe de conclusion

$$D = T \theta \alpha_1 \frac{\rho_2}{\rho} \frac{d}{d\alpha_1} (g - f)$$

Les potentiels chimiques d'excès satisfont à certaines relations (Lhuillier 1986) qui permettent de réécrire D sous la forme remarquablement simple

$$D = - T \theta \alpha_1 \frac{d f}{d \alpha_1} \quad (11)$$

Si on utilise maintenant l'expression (9) du temps de relaxation on trouve

$$D = \frac{\rho_2}{\rho} \frac{1}{6\pi\eta_1 r_0} \frac{\alpha_1 K(\alpha_1)}{1 - \alpha_1} \frac{\lambda \Delta \mu}{\partial \alpha_1} \quad (12)$$

où

$$\Delta \mu = - m_1 T f(\alpha_1)$$

est le potentiel chimique d'excès par particule de masse  $m_1$ . Ce résultat est identique à celui obtenu par Batchelor (1976) au terme  $\rho_2^0/\rho$  près. D'où vient cette différence? Tout simplement de ce que Batchelor calcule le coefficient de diffusion dans une situation spéciale (batch sedimentation) pour laquelle

$$\rho_1 \bar{V}_1 + \rho_2 \bar{V}_2 = 0$$

soit encore

$$\rho_1 \bar{V} + \bar{J} \equiv \frac{\rho}{\rho_2} \bar{J}$$

Dans ce cas particulier on pourra définir un coefficient de diffusion effectif

$$D_b = \frac{\rho}{\rho_2} D$$

qui est bien celui trouvé par Batchelor. Il est donc clair que c'est bien le résultat (11) (ou (12)) qui donne l'expression générale du coefficient de diffusion.



MODELES RHEOLOGIQUES APPLIQUES AU TRANSPORT  
DE SOLIDES EN CONDUITES

Parzonka W.  
Académie d'Agriculture  
Wroclaw et U.S.T.O. Oran

Scrivener O.  
Institut de Mécanique des Fluides  
F-67000 Strasbourg

**SOMMAIRE:** L'article contient l'analyse des modèles rhéologiques utilisés pour les mélanges homogènes et quasi-homogènes transportés en conduites, ainsi que le choix du nombre de Reynolds généralisé en régime laminaire et turbulent.

**SUMMARY:** The paper contains the analysis of rheological models used for the homogeneous and quasi-homogeneous mixtures transported in pipes and the choice of the generalized Reynolds number for the laminar and turbulent flow.

### 1. INTRODUCTION

La détermination de la similitude dynamique, pour le transport des mélanges solide fin - liquide en conduites circulaires sous pression, est souvent complexe. Comme l'a souligné D.G. Thomas 1962, une grande prudence est nécessaire quant au choix du nombre de Reynolds pour assurer une bonne similitude, entre autres "à cause de l'influence de la phase solide sur la viscosité en régime laminaire qui ne peut pas être estimée à priori et doit être relevée d'après l'expérience". Les modèles rhéologiques sont choisis souvent d'une façon arbitraire, sans vérification de la précision de l'approximation des pseudo-courbes de fluage.

La modélisation d'écoulements en conduites réelles sur la base de mesures viscosimétriques à l'aide d'appareils rotatifs ou capillaires, sans vérification basée sur la détermination des pertes de charge et sur l'observation des différents régimes de transport de particules solides, est souvent incorrecte. La plupart des mélanges contiennent un solide polydispersé et ne présentent un comportement homogène qu'aux vitesses moyennes  $v$  élevées et/ou aux fortes concentrations moyennes  $C_v$ . Aux  $v$  et  $C_v$  faibles, ces suspensions peuvent avoir des propriétés semblables aux mélanges hétérogènes, liées à la sédimentation des particules solides et à la formation du dépôt solide au fond du tube horizontal ou incliné.

La vitesse limite de déposition  $V_L$  est dans la plupart des cas inférieure à la vitesse critique  $V_C$  du passage laminaire/turbulent. On a observé toutefois des cas inverses avec  $V_L > V_C$  (Thomas 1979), ce qui peut entraîner un changement notable des propriétés physiques des mélanges en régime laminaire.

Les auteurs sont d'avis que la modélisation d'écoulements des mélanges devrait être basée sur les mesures de pertes de charge  $J(v)$  en conduites pour 3-4 diamètres  $D$  différents, permettant l'évaluation de l'effet d'échelle (causé par l'asymétrie du champ de concentration ou par le glissement à la paroi) et la détermination des régimes du comportement de la mixture (homogène, pseudo-homogène) ainsi que des vitesses  $V_L$  et  $V_C$ .

### 2. ANALYSE DES MODELES RHEOLOGIQUES DES MELANGES RHEOSTABLES

#### 2.1. Modèles rhéologiques généralisés

La description du comportement rhéologique de mélanges solide fin - liquide pendant le transport en conduites circulaires sous pression est basée souvent sur les modèles rhéologiques généralisés des corps

viscoplastiques rhéostables, variables pour le cisaillement simple  $\tau = f(G)$ , où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement tangentiel et  $G$  la vitesse de déformation. Les installations de transport solide sont en général équipées en mélangeurs et pompes, entraînant la simplification de la structure interne des suspensions.

Un modèle rhéologique généralisé peut être "réduit" aux modèles plus simples, avec un nombre de paramètres inférieur. Ce principe est important pour la description de l'évolution du comportement non-newtonien des mélanges, en fonction de la concentration moyenne  $C_V$ . Aux faibles  $C_V$ , ces substances peuvent avoir les propriétés d'un fluide newtonien, et aux concentrations supérieures à la concentration limite  $C_{V,lim}$  des propriétés de fluides non-newtoniens de plus en plus marquées, à 2, 3 ou même plusieurs paramètres.

Le modèle de Newton s'écrit :

$$\tau = \eta G \quad (1)$$

Le coefficient de viscosité dynamique  $\eta$  peut être déterminé d'après les viscosimètres (rotatifs ou à capillaires) ou encore avec l'appareil d'Engler.

Parmi les modèles à deux paramètres, on utilise surtout les suivants :

$$\text{Bingham} \quad \tau = \tau_0 + \eta_p G \quad (2)$$

$$\text{Ostwald} \quad \tau = k_G G^n \quad (3)$$

$$\text{Casson} \quad \tau = k_C G^{1/2} + \tau_0^{1/2} \quad (4)$$

Dans les formules (2-4)  $\tau_0$  est la rigidité initiale ou contrainte seuil,  $\eta_p$  la viscosité plastique,  $n$  le nombre structural,  $k_G$  et  $k_C$  les coefficients de rigidité ou consistance.

Les corps visco-plastiques plus complexes peuvent être caractérisés par un des modèles généralisés à 3 paramètres :

$$\text{Herschel-Bulkley} \quad \tau = \tau_0 + k_H G^n \quad (5)$$

$$\text{Vocadlo} \quad \tau = (\tau_0^{1/n} + k_y G)^n \quad (6)$$

$$\text{Casson "généralisé"} \quad \tau = [\tau_0^{1/n} + (k_C G)^{1/n}]^n \quad (7)$$

Pour tous les modèles à 1 et à 2 paramètres ainsi que pour celui de Vocadlo à 3 paramètres, on dispose de solutions analytiques concernant le fluage laminaire au viscosimètre rotatif type Couette. De telles solutions existent aussi pour l'écoulement laminaire en tubes et capillaires pour les modèles cités ainsi que pour le modèle de Herschel-Bulkley.

On dispose aussi de modèles plus compliqués, par exemple Sulman (4 paramètres), de Oka (5 paramètres) et de Kembowski-Kolodziejski (6 paramètres). Ces formules ont le caractère des modèles généralisés, mais on ne connaît pas les solutions analytiques du fluage pour les viscosimètres cités.

L'application du critère adimensionnel  $\lambda = f(Re_{gen})$ , utilisé pour la détermination des pertes de charge en conduites, n'est pas possible pour la formule (7) et pour tous les modèles à 4, 5 et 6 paramètres.

## 2.2. Méthodes grapho-analytiques d'approximation des pseudo-courbes de fluage

Les méthodes grapho-analytiques sont basées sur des pseudo-rhéogrammes  $\tau_{max}(G_p)$ .  $G_p$  est la pseudo-vitesse de déformation, égale à la vitesse réelle de déformation uniquement dans le cas de fluide de Newton (1).  $\tau_{max}$  est la contrainte tangentielle maximale, à la paroi du cylindre intérieur (viscosimètre rotatif) ou à la paroi du tube. Les contraintes tangentielles maximales dans une géométrie donnée sont les mêmes pour les fluides newtoniens et non-newtoniens.

En géométrie de Couette, la contrainte tangentielle au rayon  $r$  est égale à :

$$\tau_r = M / 2\pi r^2 \quad (8)$$

$$\text{pour } r = R_1, \text{ on arrive à } \tau_{R_1} = \tau_{max} = M / 2\pi R_1^2 \quad (9)$$

$$\text{et pour } r = R_2, \text{ à } \tau_{R_2} = M / 2\pi R_2^2 \quad (10)$$

$R_1$  et  $R_2$  sont des rayons des cylindres (intérieurs et extérieurs),  $M$  le moment mesuré,  $l$  la hauteur immergée du cylindre intérieur.

L'évolution du cisaillement d'une substance ayant la rigidité initiale  $\tau_0$  est la suivante : absence du mouvement pour  $\tau_{R_1} \leq \tau_0$ , cisaillement partiel pour  $\tau_{R_1} > \tau_0 > \tau_{R_2}$  et cisaillement total pour  $\tau_{R_2} \geq \tau_0$ .

Les mesures doivent être réalisées en grande partie au cisaillement total, pour assurer l'interprétation correcte des pseudo-courbes de fluage.

La pseudo-vitesse de déformation  $G_p$  est ici fonction de la vitesse angulaire  $\Omega$  et de la caractéristique géométrique du viscosimètre de Couette  $\alpha = R_2^2 / R_1^2$  :

$$G_p = 2 \Omega / [1 - (\alpha)] \quad (11)$$

En géométrie de tube circulaire, on a respectivement :

$$\tau_R = \Delta p \cdot r / 2L \quad (12)$$

$$\tau_R = \tau_{max} = \Delta p \cdot R / 2L = \Delta p \cdot D / 4L \quad (13)$$

pour  $r = R$ , on obtient

$R$  est le rayon du tube,  $L$  la longueur du tronçon du tube,  $\Delta p$  la perte de pression.

Pendant l'écoulement laminaire d'un fluide ayant la rigidité initiale  $\tau_0$ , on observe un bouchon au voisinage de l'axe du tube, au rayon  $r_0 = \tau_0 (2L / \Delta p)$ .

La pseudo-vitesse de déformation, égale à la vitesse de déformation pour le fluide visqueux pur (1), s'écrit :

$$G_p = 8 v / D \quad (14)$$

Approximation des pseudo-courbes de fluage : Elle est bien connue pour les modèles à deux paramètres. Rappelons d'abord la méthode pour le viscosimètre rotatif.

Les pseudo-rhéogrammes pour le modèle de Bingham sont élaborés en coordonnées cartésiennes. La viscosité plastique  $\eta_p$  est obtenue directement d'après la pente de la partie linéaire de la pseudo-courbe de fluage, parallèle à la courbe réelle. La rigidité initiale est déterminée d'après la correction de la valeur apparente  $\tau_0$  ( $\tau_{R_1} = \tau_0$  pour  $G_p = 0$ ); le coefficient correctif  $k_f = \tau_0 / \tau_0'$  est fonction de  $\alpha$ .

Pour le modèle de Ostwald, on élabore des pseudo-rhéogrammes en coordonnées bi-logarithmiques.

Dans ce plan la courbe mesurée et la courbe réelle de fluage sont parallèles. Le nombre structural  $n$  est donné directement par la pente de la pseudo-courbe de fluage, le coefficient de rigidité  $k_0$  d'après la correction de sa valeur apparente ( $\tau_{R_1} = k_0$  pour  $G_p = 1$ ),  $F = k_0 / k_0'$  étant fonction de  $n$  et  $\alpha$ .

Parzonka 1967 a présenté des nomogrammes permettant la détermination de  $k_0$  pour différents  $n$ ,  $\alpha$ . Une interprétation analogue est connue pour le modèle de Casson, avec les pseudo-rhéogrammes en coordonnées logarithmiques.

En ce qui concerne le viscosimètre capillaire, le principe est analogue : pseudo-rhéogramme en coordonnées simples pour le modèle de Bingham, et en coordonnées bi-logarithmiques pour les deux autres formules.

La correction de la rigidité apparente  $\tau_0'$  est en général basée sur la formule  $\tau_0 = 0,75 \tau_0'$  correspondant à la simplification de l'équation de Reiner-Buckingham valable pour  $\tau_0' / \tau_R < 0,5$ .

Pour le modèle d'Ostwald, on calcule la valeur du coefficient de rigidité d'après la formule

$$k_0 = k_0' [(3n+1)/4n]^n$$

Parmi les modèles à 3 paramètres, on ne dispose des solutions grapho-analytiques que pour le modèle de Vocadlo. Parzonka et Vocadlo 1967 ont présenté la méthode pour l'approximation des pseudo-courbes

de fluage mesurées au "Couette". Une méthode analogue concernant les capillaires et tubes a été élaborée par Vocadlo et Charlé 1973.

Les difficultés de l'application des méthodes grapho-analytiques disparaissent si l'on connaît la vitesse de déformation réelle G. Cette vitesse peut être déterminée, sous certaines conditions, d'après la pseudo-courbe de fluage (tangente aux différents points de cette courbe).

La transformation de la courbe mesurée en courbe réelle basée sur ce principe pour l'appareil de Couette est décrite par Krieger et Maron (cf. Wilkinson 1960). Sa validité est limitée au cisaillement total, absence de glissement à la paroi et aux valeurs de  $\alpha < 1,1$ .

Une méthode analogue pour les viscosimètres à tubes a été élaborée par Rabinovitch et Mooney et modifiée par Metzner et Reed 1955.

### 2.3. Méthodes numériques de la détermination des paramètres rhéologiques

La détermination rapide et précise des paramètres des modèles rhéologiques n'est possible qu'à l'aide des ordinateurs. La plupart des chercheurs utilisent les méthodes numériques pour l'interprétation des pseudo-courbes de fluage (et le lissage) d'après la méthode des moindres carrés. Fam, Doods et al. 1986 ont appliqué la méthode d'optimisation de Rosenbrock pour la détermination des paramètres rhéologiques des schlamms de phosphate.

Czaban 1986 a élaboré une méthode numérique de l'estimation des paramètres rhéologiques, basée sur la transformation des pseudo-courbes de fluage en courbes réelles - de Krieger et Maron pour les appareils rotatifs et de Metzner-Reed pour les viscosimètres capillaires et à tube. Les calculs sont réalisés d'une façon "hiérarchique". On commence par l'approximation des courbes de fluage à l'aide d'un modèle simple; les paramètres de ce modèle servent ensuite comme première approximation du modèle plus compliqué (par ex. les paramètres du modèle d'Ostwald seront la base pour le modèle de Herschel-Bulkley).

### 2.4. Comparaison des modèles

Comme nous l'avons signalé, on admet dans la plupart des études la validité d'un des modèles (2-7) d'une façon arbitraire. Les méthodes numériques permettent pourtant l'estimation de la précision de l'approximation des courbes de fluage d'après des modèles différents et l'estimation de l'erreur relative moyenne.

Récemment Czaban 1986 a réalisé une large analyse statistique des résultats de mesures viscosimétriques à l'aide de la méthode numérique citée. Elle a concerné différentes substances : mélanges kaolin-eau, craie-eau et cendre-eau; stériles de flottation de cuivre et stériles de sucres; lysier; mélanges organiques fourragers. La grandeur nominale des grains  $d_{50}$  a varié entre 3 et 60  $\mu\text{m}$ , la densité du solide  $\rho_s$  entre 2110 et 3100  $\text{kg/m}^3$ , la concentration moyenne  $c_v$  entre 1 et 36 %. Les résultats de mesure ont été analysés à l'aide de 7 modèles rhéologiques (1-7) cités.

En conclusion Czaban constate que tous les modèles du comportement non-newtonien donnent une précision relativement élevée. L'erreur relative moyenne pour les modèles à 2 paramètres varie entre 7,9 % pour la formule de Casson et 8,3 % pour celle d'Ostwald, jusqu'à 13,7 % pour le modèle de Bingham. Les modèles à 3 paramètres sont plus précis, donnant une erreur relative moyenne pratiquement identique, variant entre 6,0 et 6,9 %.

### 2.5. Variation des paramètres rhéologiques avec la concentration moyenne

Les valeurs de paramètres rhéologiques des mélanges varient visiblement avec  $c_v$ . Cette variation ne se réalise pas toujours d'après la même loi; le comportement rhéologique peut se compliquer avec l'augmentation de  $c_v$ , à cause du changement de la structure interne de la substance.

Zone newtonienne : La viscosité varie avec  $c_v$  d'une façon linéaire, en accord avec la formule d'Einstein modifiée par Kahn :

$$\eta = \eta_0 (1 + A c_v)$$

A=2,5 pour les particules sphériques au diamètre  $d < 2 \mu\text{m}$  et pour  $c_v < 0,02$ .

Pour les particules asymétriques A=2,5.

Zone non-newtonienne : D'une façon générale on peut constater que les valeurs des paramètres rhéologiques croissent plus ou moins visiblement avec l'augmentation de  $c_v$ , à l'exception du nombre structural n. Dans le cadre du même type de comportement, on peut trouver des relations relativement simples décrivant cette variation et permettant l'interpolation de résultats de mesure ainsi que la

détermination de la concentration limite  $c_{v,lim}$ . Parzonka 1967 a estimé cette évolution pour les mélanges homogènes sol-eau ayant des propriétés des corps de Bingham d'après les formules  $\tau_0 \neq B c_v^j$  et  $\eta_p \neq D c_v^j$ . Il a constaté que l'augmentation de  $\tau_0$  avec  $c_v$  est plus rapide que de  $\eta_p$  avec  $c_v$ ; les valeurs de j ont varié entre 4 et 15, et celles de j entre 3 et 11, croissant avec la diminution de la grandeur des grains.

La comparaison de l'évolution de différents paramètres rhéologiques, par exemple des coefficients de rigidité des modèles (3-7) avec  $c_v$  n'est pas possible, puisque ces "constantes" jouent des rôles différents dans le modèle donné. Strictement parlant on ne peut traiter comme une grandeur "physique" que le paramètre mesuré directement, par ex. la rigidité initiale déterminée au viscosimètre rotatif par l'arrêt lent de la rotation (si  $G_p \rightarrow 0$ ,  $\tau_{R1} \rightarrow \tau_0$ ).

Le changement du comportement rhéologique de la substance étudiée peut être détecté comme point de la déviation de la variation du paramètre étudié. Fam, Doods et al. 1986 ont constaté que surtout d'après n( $c_v$ ) on peut détecter le point correspondant à la complication de la structure; pour le schlamms étudié par eux cette concentration "limite" était égale à 5,7 % en volume. Une observation analogue a été faite par Czaban 1986 qui a analysé la variation des valeurs de n avec  $c_v$  pour les modèles (2), (5) et (6). Il a observé trois zones de la variation de n avec  $c_v$  : aux faibles  $c_v$ , n diminue lentement avec  $c_v$ , aux  $c_v$  moyennes rapidement, et aux  $c_v > 4-9\%$  très lentement, ayant dans cette zone des valeurs pratiquement stables de l'ordre de 0,1-0,3 %.

## 3. PERTES DE CHARGE LINEAIRES EN CONDUITES

### 3.1. Ecoulement laminaire

Dans le cas du diamètre de tube constant, les pertes de charge sont égales aux pertes de pression  $\Delta p$  le long du tronçon de mesure L du tube circulaire. La similitude dynamique est basée sur le critère adimensionnel  $\lambda = f(\text{Re}_{gen})$ .  $\lambda$  est ici le coefficient de résistance du tube de la formule classique de Darcy-Weisbach :

$$\Delta p = \lambda L v^2 \gamma / 2g$$

En ce qui concerne le nombre de Reynolds généralisé, plusieurs définitions sont utilisées, créant souvent des confusions.

Les représentations utilisées en transport hydraulique des solides en conduites peuvent être regroupées de la façon suivante :

a) Regen est ajusté au régime laminaire à la loi des fluides newtoniens  $\lambda = 64/\text{Re}$ . Les points de mesure se placent dans cette zone sur une seule ligne  $\lambda = 64/\text{Re}_{gen}$  (Hummel et Parzonka, 1980).  
b) Le nombre de Reynolds généralisé est basé sur la viscosité apparente  $\mu'$  de l'écoulement en conduite, déduite du débit calculé pour les corps viscoplastiques par intégration de l'équation de Rabinovitch (Fam, Doods et al. 1986).

c)  $\text{Re}_{gen}$  est décomposé en deux expressions,  $\text{Re}_T$  et  $\text{He}$  (le nombre de Hedström). Pour  $\tau_0 > 0$ , on obtient dans le plan  $\lambda(\text{Re}_T)$  plusieurs courbes correspondant aux différents nombre  $\text{He}$  (Czaban 1986).

Les représentations citées aux points a), b), c) sont bien connues.

Parmi ces solutions on devrait recommander celles qui permettent la caractérisation des deux régimes d'écoulement - laminaire et turbulent - pour différentes concentrations moyennes de mélanges, en comparaison avec le fluide porteur pur (en général l'eau).

Comme exemple, nous présentons la représentation de type  $\lambda(\text{Re}_T \cdot \text{He})$  pour les modèles de Herschel-Bulkley (5) et de Vocadlo (6), dans la notation de Czaban 1986. Les nombres adimensionnels  $\text{Re}_T$  et  $\text{He}$  sont identiques pour (5) et (6), si on pose  $k_H = k_0 = k$  et  $k_v^n = k$  :

$$\text{Re}_T = 8 \rho D^n v^{2-n} / [k(6 + \frac{2-n}{n})] \quad (17)$$

$$\text{He} = \tau_0 \text{Re}_T^2 / \rho v^2 \quad (18)$$

Posant  $\beta = 8 \text{He}/\text{Re}_T$ , on obtient les formules suivantes pour les deux modèles à 3 paramètres:

Modèle d'Ostwald :

(24)

$$\lambda = 1,84 \cdot 10^{-12} Re_0^{-0,0831} (0,1 - \frac{D}{D})^{-10,435} n^{0,180}$$

Modèle de Bingham :

(25)

$$\lambda = 5,33 \cdot 10^{-13} Re_0^{-0,0398} (0,1 - \frac{D}{D})^{-10,731} He^{0,0028}$$

Modèle de Herschel-Bulkley :

(26)

$$\lambda = 1,35 \cdot 10^{-11} Re_T^{-0,0617} (0,1 - \frac{D}{D})^{-9,533} n^{0,2034} He^{-0,0131}$$

Les coefficients de corrélation ont varié de 0,81 à 0,87, et l'erreur moyenne de  $\lambda$  pour les modèles cités entre 10,1 et 11,7 %. L'influence du seuil de rigidité est faible; l'erreur moyenne pour le modèle d'Ostwald ( $He = 0$ ) est comparable avec celles pour les deux autres formules contenant  $\tau_0$ .

4. CONCLUSION

L'analyse des travaux précédents et des résultats des auteurs et leurs collaborateurs permet de formuler les conclusions suivantes :

- a. Les modèles rhéologiques généralisés à 3 paramètres permettent une approximation relativement précise des pseudo-courbes de fluage des mélanges solide-liquide, mesurées aux viscosimètres rotatifs et aux tubes circulaires. L'erreur moyenne relative est de l'ordre de 6-7 %. Les modèles à deux paramètres sont moins précis (erreur relative moyenne de l'ordre de 8-14 %) et peuvent être appliqués surtout au transport hydraulique à courtes distances et aux mélanges à faibles concentrations moyennes.
- b. Les méthodes d'approximation des pseudo-courbes de fluage, de type grapho-analytique, sont disponibles :
  - en géométrie de Couette pour les modèles à 1 et 2 paramètres ainsi que pour le modèle de Vocadlo,
  - en géométrie de tube circulaire pour les formules à 1 et 2 paramètres et pour les modèles à 3 paramètres de Herschel-Bulkley et de Vocadlo.
- c. Les pertes de charge en conduites circulaires sous pression en régime laminaire peuvent être déterminées d'après les critères adimensionnels de type  $\lambda = f(Re_T, He)$ ,  $\lambda = f(Re_{gen})$  ou  $\lambda = f(Re_{turbulente})$ , basés si possible sur un des modèles généralisés à 3 paramètres. Il semble que dans la zone turbulente l'influence de la rigidité initiale  $\tau_0$  est négligeable. Dans cette zone, la similitude dynamique des écoulements de mélanges peut être basée sur des nombres de Reynolds généralisés concernant les modèles à deux paramètres rhéologiques.

Liste de références :

Belibel C., Scrivener O. & Reitzer H., 1985. Velocity measurements in a solid-liquid suspension flow by use of ultrasonic velocimetry. Proc. Symp. on Measuring Techn. in Hydraulic Research, AIRH, Delft.

Czaban S., 1986. Détermination numérique des paramètres du transport des mélanges rhéostables sol-eau en conduites. Dissert. Dr d'Etat. Académie d'Agriculture Wroclaw (en polonais).

Fam D., Dodds J.A., Leclerc D. & Scrivener O., 1986. Caractérisation rhéologique et écoulements en conduite des schlamms de phosphates. Entropie, 3, 32.

Hanks R.W., 1978. Low Reynolds number turbulent pipeline flow of pseudohomogeneous slurries. Proc. Hydrotransport 5; BHRA Fluid Engin., Hannover : C2.

Parzonka W., 1967. Comportement rhéologique des mixtures homogènes sol-eau. Archiwum Hydrotechniki, XIV, 2 : 297-340.

Bulkley-Herschel :

(19)

$$\lambda = \frac{64}{1 + 2n} \frac{1}{(1 + n)^{1+2n}} \frac{\beta}{\lambda} \frac{2n}{\beta} \frac{1}{2n^2} \frac{(\beta/\lambda)^2}{(1 + n)^2} ]^n$$

Vocadlo :

(20)

$$\lambda = \frac{64}{1 + 3n} \frac{1}{(\beta/\lambda)^{n+1} + \frac{1}{3n} (\beta/\lambda)^{1/n} + 3} \frac{1}{3n} (\beta/\lambda)^{1/n} + 3 ]^n$$

On peut déduire des équations (17) à (21) les formules pour les corps plus simples :

(21)

$$\text{Bingham} : \lambda = \frac{64}{3} \frac{1}{\beta} \frac{1}{3\lambda^2} \beta ; Re_B = \nu D \rho \eta \rho ; He_B = \tau_0 Re^2 / \rho \nu^2$$

(22)

$$\text{Ostwald} : \lambda = \frac{64}{8} \frac{1}{\rho} \frac{1}{Re_0} ; Re_0 = 8 \rho D^n \nu^{2-n} / [k(6 + \frac{2}{n})] ; He = 0$$

(23)

$$\text{Newton} : \lambda = \frac{64}{Re_N} ; Re_N = \nu D \rho \eta$$

3.2. Écoulement turbulent

La plupart des mesures de pertes de charge en régime turbulent ont été interprétées d'abord sur la base des modèles d'Ostwald et de Bingham, et ensuite d'après les modèles à 3 paramètres (5) et (6). On admet d'une façon générale la disparition de l'influence du seuil  $\tau_0$  en régime turbulent. Plusieurs chercheurs ont démontré que cette hypothèse est valable pour des nombres de Reynolds supérieurs à environ 4 000 et que l'erreur due à cette simplification ne dépasse pas 1%, comp. Vocadlo et Charles 1973, Tichonczuk 1980, Parzonka et Kempinski 1983.

Dans cette hypothèse,  $H_0$  s'annule et le nombre de Reynolds  $Re_T$  (17) seul suffit pour la modélisation des écoulements (modèles 1-6).

L'analyse des résultats de mesure publiés montre que presque tous les points de mesure pour les mélanges solide-liquide se placent (aux  $C_V > C_{V,lim}$ ) dans la zone de  $Re_T$  entre 3 000 et 100 000, donc dans la zone "hydrauliquement lisse". En général ils sont situés au-dessous de la courbe de Blasius pour le fluide pur. Les valeurs de  $\lambda$  décroissent en fonction de la diminution de  $\lambda$  (Dodge et Metzner 1959, Hanks 1978, Tichonczuk 1980, Parzonka et Kempinski 1983) ou sont légèrement supérieures (Fam, Dodds et al. 1986), Fig. 1.

Czaban 1986 a réalisé une vérification de cette hypothèse  $\tau_0 = 0$  en écoulement turbulent pour 5 solides (stéries industrielles, argiles, schlamm et deux vases) en conduites D entre 52 et 200 mm, sur la base de l'analyse dimensionnelle. Cette analyse a été élaborée pour trois modèles - de Herschel-Bulkley, de Bingham et d'Ostwald; les coefficients de la fonction admise ont été déterminés d'après la méthode des moindres carrés. Pour les 547 points de mesures considérés, il a obtenu les formules suivantes ( $e/D$  est ici la rugosité relative) :

Parzonka W. & Vocadlo J.J., 1967. Modèle à 3 paramètres pour les corps viscoplastiques. Solution pour le viscosimètre rotatif type Couette. C.R. Acad. Sc. Paris, 264 : 745-748.

Parzonka W. & Kempinski J., 1983. Investigations into pipe transport of organic materials. Archiwum Hydrotechniki, XXX, 4 : 361-376 (en polonais).

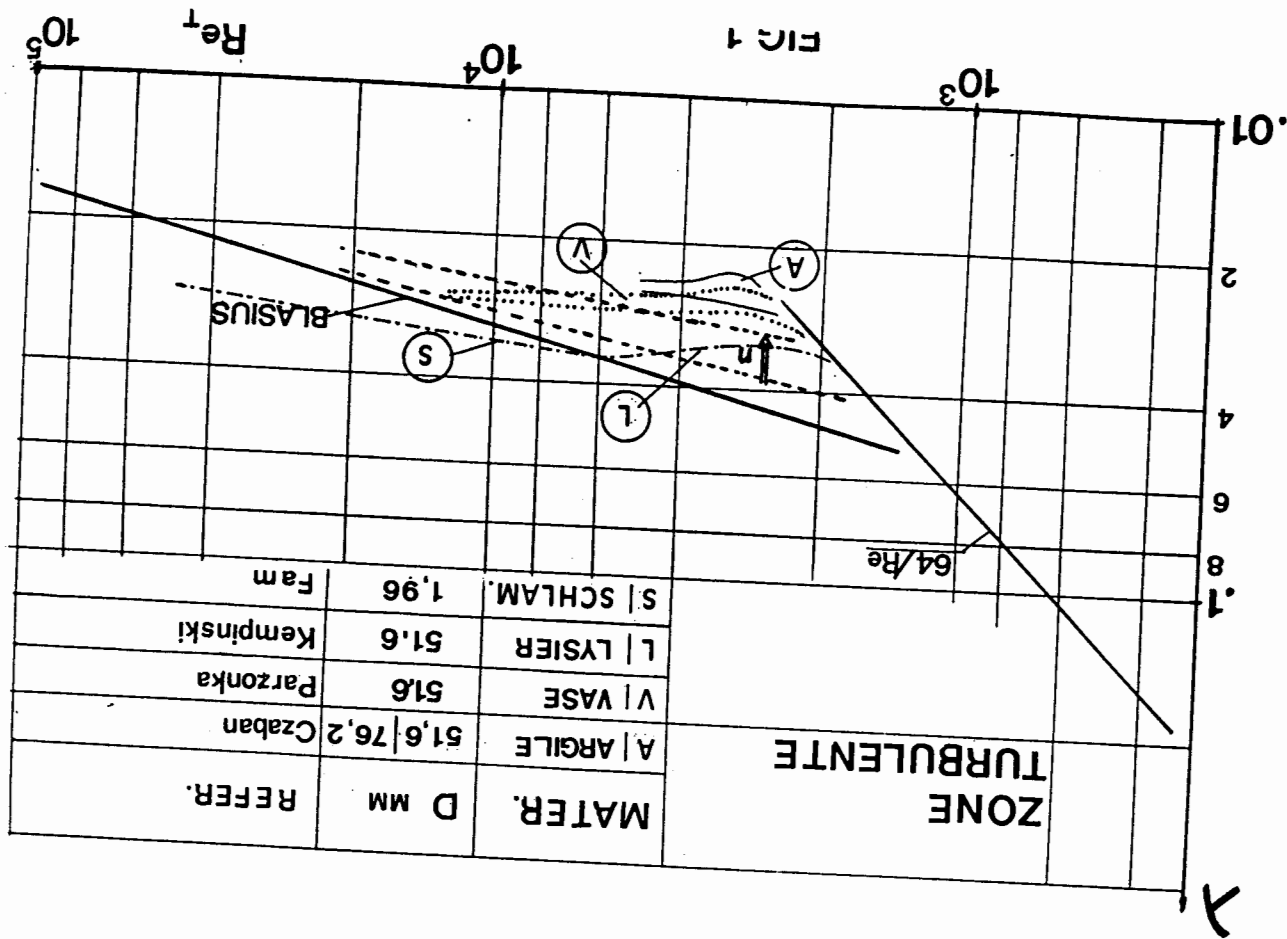
Thomas A.D., 1979. The role of laminar/turbulent transition in determining the critical deposit velocity and the operating pressure gradient for long distance slurry pipelines. Proc. Hydrotransport 6, BHRA Fluid Eng., Canterbury : A2.

Thomas D.G., 1962. Transport characteristics of suspensions, IV. Friction loss of concentrated flocculated suspensions in turbulent flow. AICHE J., 8 : 266-271.

Tichonczuk W., 1980. Connexion between the hydraulic resistance coefficient and the rheological mixture properties, IV Semin. "Transport and Sedimentation of Solid Particles", Wrocław - Trzebieleszowice : A15 (en polonais).

Vocadlo J.J. & Charles M.E., 1973. Characterization and laminar flow of fluid-like viscoplastic substances. The Canad. J. of Chem. Eng., 19 : 116-121.

Wilkinson W.L., 1960. Non-Newtonian fluids mechanics, mixing and heat transfert. Pergamon Press, 1960.



## 2. COMPORTEMENT THERMO RHEOLOGIQUE

DEPENDANCES EN TEMPERATURE DES PARAMETRES RHEOLOGIQUES  
CARACTERISANT LES SUSPENSIONS CONCENTREES

D. QUEMADA, P. FLAUD

L.B.H.P. - Université Paris VII - 2 Place Jussieu  
75251 PARIS CEDEX 05

**SOMMAIRE :** Les dépendances en température  $T$  de la viscosité  $\eta$  des suspensions concentrées apparaissent essentiellement dans les variations d'une part de la viscosité du fluide suspensé,  $\eta_f(T)$  et d'autre part, des temps caractéristiques  $t_c(T)$  qui entrent dans la modélisation structurelle de ces suspensions. On compare les dépendances en  $T$  (dérivées du modèle de Ree-Eyring) à celles obtenues par ajustement d'un modèle structural sur les données viscosimétriques relatives au latex.

**SUMMARY :** Temperature dependences of concentrated suspensions viscosity,  $\eta(T)$  mainly appear through the suspending fluid viscosity  $\eta_f(T)$  and the characteristic times  $t_c(T)$  which appear in the structural models of such suspensions.  $T$ -dependences (deduced from Ree-Eyring model) are compared to those obtained by fitting a structural model on a latex viscosity data.

1. INTRODUCTION

Le comportement rhéologique de milieux dispersés, même sous régime stationnaire, dépend de temps caractéristiques, en particulier ceux de la "microstructure", comme par exemple le spectre de temps de relaxation dans les polymères en solution et/ou fondus. Dans de nombreux cas, néanmoins, les principaux aspects du comportement sont décrits à l'aide du plus grand de ces temps caractéristiques,  $t_c$ . Ce dernier, conformément au résultat de l'analyse dimensionnelle (Krieger 1963), intervient nécessairement dans la

relation viscosité relative  $\eta_r$  - fraction volumique  $\phi$ ,  $\eta_r = \eta_r(\phi, \dot{\gamma}_r)$ , sous la forme d'un cisaillement réduit  $\dot{\gamma}_r$ , produit de  $t_c$  par la vitesse de cisaillement appliquée  $\dot{\gamma}_r = t_c \dot{\gamma}$ .

Des particules colloïdales sphériques (de rayon  $a$ ) suspendues dans un milieu non-aqueux (de viscosité  $\eta_f$ ) forment une suspension dont les propriétés non-newtoniennes sont régies par le rapport des forces browniennes et hydrodynamiques. Dans le cas des suspensions très diluées, on obtient  $\dot{\gamma}_r \sim Pe$ , résultat bien connu, où  $Pe = \dot{\gamma} a^2 / D_{tr}$  est le nombre de Péclet,  $D_{tr}$  étant le coefficient (translational) de diffusion brownienne, ce qui correspond pour  $t_c$ , au temps de diffusion brownienne  $t_{Br}$ .

$$t_c \sim t_{Br} = 6 \pi \eta_f a^3 / kT \quad (1)$$

L'équation (1), avec  $\eta_f = \eta_f(T)$ , connue par ailleurs, donne la dépendance en température du temps caractéristique (dans certains cas, il y aura lieu de tenir compte aussi d'effets de dilatation thermique, donnant  $a(T)$ ).

Lorsque la fraction volumique  $\phi$  augmente et que par suite, les interactions particules-particules deviennent prépondérantes, on peut considérer, pour prendre en compte ces dernières, une particule donnée comme immergée dans un milieu effectif, dont la viscosité  $\tilde{\eta}$  est en première approximation, voisine de celle de la suspension  $\eta$ . Cela conduit d'après (2) à :

$$t_c' \sim 6 \pi \tilde{\eta} a^3 / kT \quad (1a)$$

ce qui, pour  $\tilde{\eta} \approx \eta$ , conduira à changer la vitesse de cisaillement réduite  $\dot{\gamma}_r$  en une contrainte de cisaillement réduite

$$\tau_r \equiv \tau / \tau_c \quad (2)$$

où  $\tau = \tilde{\eta} \dot{\gamma}$  est la contrainte de cisaillement appliquée et

$$\tau_c = kT/a^3, \text{ une contrainte critique.}$$

Le but de cette communication\* est de comparer les dépendances en température prédites par (1) et (1a) à celles déduites de l'ajustement de modèles sur des données expérimentales.

\* Cette communication fait suite à un travail préliminaire (Quémada et Flaud, 1986) dans lequel s'était glissée une erreur sur les valeurs de  $t_{Br}$ .

## 2. QUELQUES MODELES PHENOMENOLOGIQUES

La théorie des processus de relaxation, développée pour les liquides simples par Eyring (1936), a été étendue aux dispersions, supposées constituées d'unités cinétiques différentes (Ree et Eyring, 1955). Cette théorie, limitée à deux unités cinétiques (le molécules du fluide suspendant et les particules suspendues) donne pour la viscosité l'expression suivante :

$$\eta = A + B \frac{Sh^{-1} \dot{\beta} \dot{\gamma}}{\dot{\beta} \dot{\gamma}} \quad (3)$$

où  $\beta$  apparaît donc comme un temps caractéristique,  $A$  et  $B$  étant des constantes associées aux "paramètres moléculaires" des unités cinétiques.

Maron et Pierce (1956) ont ajusté l'équation (3) à leurs mesures de viscosité de suspensions de latex en fonction à la fois de la fraction volumique  $\phi$  et de la température.

Pour chaque  $T$  fixée, ces auteurs ont trouvé des dépendances empiriques en  $\phi$  des variables entrant dans l'équation (3), à savoir :

$$A = A_0 (1 - \epsilon_A \phi)^{-2} \quad (4)$$

$$B = B_0 (1 - \epsilon_B \phi)^{-3} \quad (5)$$

$$\beta = \beta_0 (1 - \epsilon_\beta \phi)^{-1} \quad (6)$$

où les dépendances en  $T$  des facteurs  $A_0$ ,  $B_0$  et  $\beta_0$  sont connues à partir de la théorie de Ree-Eyring

$$A_0 = A_{oo} \exp(\Delta H_A / RT) \quad (7)$$

$$B_0 = B_{oo} \exp(\Delta H_B / RT) \quad (8)$$

$$\beta_0 = \frac{\beta_{oo}}{T} \exp(\Delta H_\beta / RT) \quad (9)$$

Dans (7), (8) et (9),  $\Delta H_A$  et  $\Delta H_B$  sont les chaleurs d'activation en écoulement des deux unités cinétiques, respectivement les molécules du fluide suspendant et les particules et les constantes  $A_{oo}$ ,  $B_{oo}$  et  $\beta_{oo}$  sont reliées aux "paramètres moléculaires" de ces unités.

$$\eta = \eta_2 + \frac{\eta_1 - \eta_2}{1 + bT} \quad (10)$$



où  $\tau_r$  est définie en (2), b une constante numérique et  $\eta_1$  et  $\eta_2$  sont les viscosités limites à faible et fort cisaillement, dont les dépendances en  $\phi$  vérifient l'équation de Krieger

La plupart des modèles "structurels", basés sur celui de Cheng et Evans (1965) n'explicitent pas la dépendance  $\eta(\phi)$ , à l'exception du modèle de Krieger et Dougherty (1959).

$$\eta = \eta_F \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-2.5 \phi_M} \quad (11)$$

avec deux valeurs de la fraction d'empilement,  $\phi_M \equiv \phi_1$  et  $\phi_M = \phi_2$  respectivement pour  $\eta_1$  et  $\eta_2$ .

Prenant en compte la formation d'amas (dès que  $\phi$  n'est plus  $\ll 1$ ), une version modifiée de (11) a été proposée (Quémada, 1978, 1982) sous la forme

$$\eta = \eta_F \left(1 - \frac{\phi}{\phi_p}\right)^{-2} \quad (12)$$

où  $\phi_p = \phi(\phi, \dot{\gamma}_r)$  est une fraction effective d'empilement qui, à travers ses dépendances en  $\phi$  et  $\dot{\gamma}_r$  reflète l'état de la microstructure. L'introduction des limites  $\phi_0 = \phi(\phi, \infty)$  et  $\phi_\infty = \phi(\phi, 0)$  dans (12) définit les viscosités limites  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  à très faible et très fort cisaillement.

$$\eta_0 = \eta_F \left(1 - \frac{\phi_0}{\phi_\infty}\right)^{-2} \quad (12a)$$

$$\eta_\infty = \eta_F \left(1 - \frac{\phi_\infty}{\phi_0}\right)^{-2} \quad (12b)$$

En supposant que l'évolution de la structure est régie par une cinétique de relaxation, une équation pour la viscosité stationnaire  $\eta = \eta(\phi, \dot{\gamma})$  a été obtenue (Quémada, 1982) : elle s'écrit :

$$\eta = \eta_\infty \left(\frac{1 + \theta}{X + \theta}\right)^2 \quad (13)$$

avec

$$X = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right) / \left(1 - \frac{\phi}{\phi_\infty}\right) \quad (14)$$

et où  $\theta = \tau_A / \tau_D$  est le rapport (dépendant de  $\dot{\gamma}_r$ ) des temps de relaxation pour la formation et la rupture de la microstructure. Pour les suspensions concentrées, on pose,

en accord avec les limites  $0(\dot{\gamma}_r)$  pour  $\dot{\gamma}_r \gg 1$  ou  $\ll 1$ , soit

$$\theta = (t_c \dot{\gamma})^p \quad (\text{Cf. (2)}) \quad (15)$$

soit

$$\theta' = (t_c' \dot{\gamma})^{p'} \quad (\text{Cf. (2a)}) \quad (16)$$

et où p et p' sont des exposants phénoménologiques qui doivent dépendre de la polydispersité du système et où  $t_c$  et  $t_c' = \eta_r t_c$  ont été définis en (1) et (1a) respectivement.

### 3. DÉPENDANCES EN TEMPERATURE DES TEMPS CARACTÉRISTIQUES

#### 3.1. Détermination des temps caractéristiques.

Les dépendances de  $\theta$  en  $\dot{\gamma}$ , explicitées en (15) et (16), peuvent être analysées en écrivant (13) sous la forme  $\theta = (1 - Xz)/(1 - z)$ , où  $z = (\eta/\eta_\infty)^{1/2} = z(\dot{\gamma})$  est obtenu à partir de toute donnée viscosimétrique à T et  $\phi$  fixées. Les données de Maron et Pierce (1956) ont été recalculées en reportant dans (3) les valeurs A, B et  $\beta$  données par ces auteurs. La figure 1 montre les variations de  $\log \theta$  et  $\log \theta'$  vs.  $\log \dot{\gamma}$  pour  $\phi$  fixée et à différentes T, donnant  $p \approx 1$  et  $p' \approx 1.25$ . Les valeurs  $t_c$  et  $t_c'/\eta_r$ , déduites des valeurs de  $\log \dot{\gamma}$  pour  $\log \theta = \log \theta' = 0$  (donc indépendamment de p et p') sont données Table 1.

TABLE 1 : Temps caractéristiques ( $\phi = .539$ ).

T°C	20.13	29.94	39.14	50.0
$10^3 \times t_c$ sec	2.0	1.4	1.15	.9
$10^5 \times t_c'/\eta_r$ sec	5.7	4.0	3.2	2.5
$10^3 \times t_{Br}$ sec	1.63	1.29	1.05	.82

\* Il faut remarquer que d'après (3), la limite  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  conduit à  $\eta_\infty = A$ , qui, avec (4), est identique à (12b), si on prend  $A_0(T) = \eta_F$  et  $\varepsilon_A = \phi_\infty^{-1}$ . Au contraire, la limite  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , qui donne  $\eta_0 = A + B$  montre que (5) et (12a) sont incompatibles (bien que prenant des valeurs voisines à  $\phi$  modérées, Quemada, 1986).

On y a porté aussi les valeurs  $t_{Br}$  (calculées avec un diamètre de particule  $2a = 144nm$  incluant la couche d'émulsifiant)

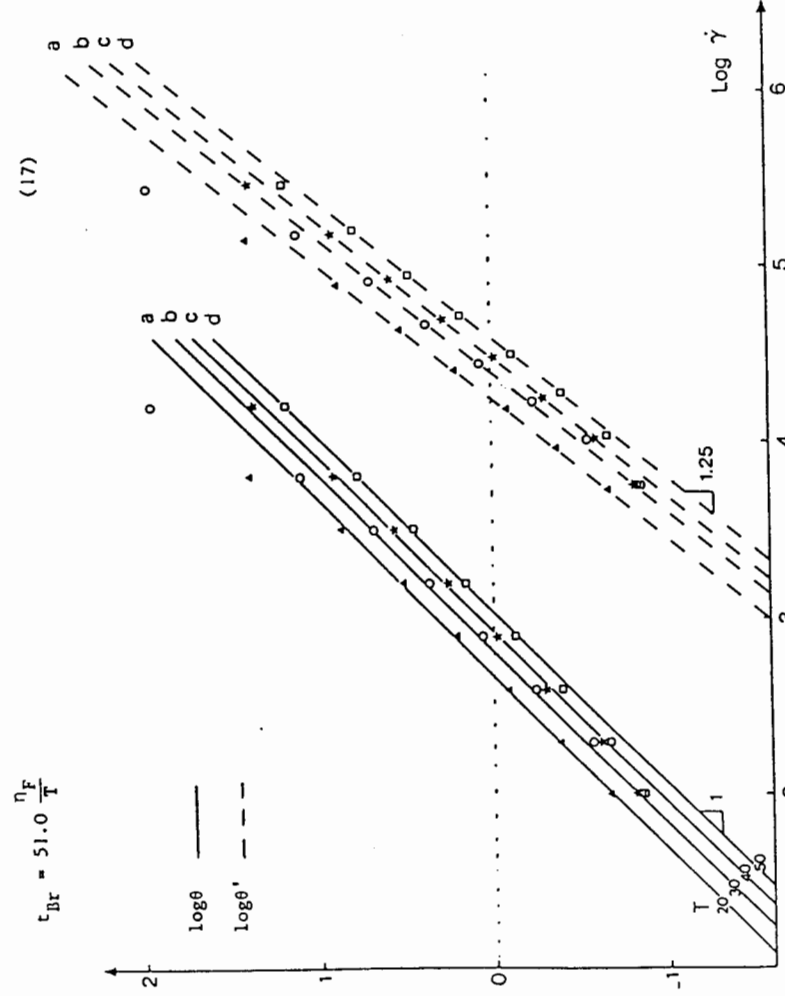


Figure 1 : Variations de  $\log \theta$  et  $\log \theta'$  vs.  $\log \dot{\gamma}$  pour  $\phi = .539$  à différentes températures (a) = 20°C ; (b) = 30°C ; (c) = 40°C ; (d) = 50°C.

L'accord entre  $t_c$  et  $t_{Br}$  est très bon, et confirme des résultats antérieurs (Quémada, 1978). Au contraire,  $t_{Br}$  et  $t'_c/\eta_r$  différent de 2 ordres de grandeur, ce qui ne permet donc pas une interprétation physique simple. Ces résultats semblent confirmer la dépendance  $\eta(\dot{\gamma})$ , au lieu de la dépendance  $\eta(\tau)$ , bien que cette dernière conduise aussi à un bon ajustement des données  $\theta(\dot{\gamma})$ , comparable à celui obtenu avec la première dépendance Cf. Figure 1. (Ce n'est donc pas la qualité de l'ajustement qui permettra de choisir entre ces deux types de dépendances).

Bien évidemment, on doit s'attendre à une relation  $\phi$ -dépendante entre  $t_c$  et  $t_{Br}$ , donc

$$t_c = c(\phi) \cdot t_{Br} \quad (18)$$

3.2. Dépendance de  $t_c$  en température.

La vérification de la dépendance prévue  $t_c \sim \eta_F(T)/T$  exige la connaissance précise de  $\eta_F(T)$ . Or, d'après (4),  $\eta_F$  s'identifie à  $\Lambda_0$ , dont les variations en T ont été données par Maron et Pierce (1956). Cependant, ces variations (qui, il faut le rappeler, résultent de l'ajustement de (3) sur les données de ces auteurs) doivent être mises en doute puisque le rapport  $\Lambda/\Lambda_0 = (1 - \epsilon_A \phi)^{-2}$  montre plus de 10% de variation sur le domaine de température étudié (20 à 50°C). Alternativement, à partir de (12a, b), on peut poser  $A = D(T) (1 - \epsilon_\infty \phi)^{-2}$  et  $A + B = E(T) (1 - \epsilon_0 \phi)^{-2}$ . Pour analyser les données de Maron et Pierce, en supposant que  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_0$  sont indépendants de T, on trouve :

$$\epsilon_\infty = 1.45 \text{ et } \epsilon_0 = 1.63 \text{ (c'est à dire } \phi_\infty = .685 \text{ et } \phi_0 = .613)$$

$D(T) \equiv E(T)$ , conformément à ce qu'on pouvait s'attendre puisque D et E doivent s'identifier à  $\eta_F(T)$ . On obtient ainsi

$$\eta_F(T) = D_0 \exp \frac{\Delta H_0}{RT} \text{ avec } \begin{cases} D_0 = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mPa.s} \\ \Delta H_0 = 4.0 \text{ Kcal/mole} \end{cases} \quad (19)$$

On constate de nettes différences (excepté pour  $\epsilon_A \approx \epsilon_\infty$ ) avec les résultats de Maron et Pierce (Cf. (4) et (5)).

$$\begin{aligned} \epsilon_A &= 1.453, & \epsilon_B &= 1.490 & (\epsilon_B &= 1.572) \\ A_0 &= 1.44 \cdot 10^{-3} \exp(3.78/RT) & & & (\text{mPa.s}) & \\ B_0 &= 1.91 \cdot 10^{-3} \exp(3.11/RT) & & & & \end{aligned} \quad (20)$$

Avec (1) et les valeurs de  $t_c$  données Table 1, on peut montrer que la quantité  $T t_c / \eta_F$  reste à peu près constante et que, dans (18),  $c(\phi) \approx 1.13$  (pour  $\phi = .54$ ). Par ailleurs, on aurait pu s'attendre, d'après (3), à ce que  $\beta \dot{\gamma}$  s'identifie à  $\dot{\gamma}_r$ , c'est à dire à ce que  $t_c(T) \equiv \beta(T) \sim \beta_0$ , donné en (9). Là encore, les valeurs  $\beta_{00} = 2.55 \cdot 10^{-4} \text{ sec K}^{-1}$  et  $\Delta H_\beta = 4.53 \text{ Kcal.mole}^{-1}$  trouvées par Maron et Pierce diffèrent notablement des valeurs obtenues avec (18) et (19). Mais cette différence n'est peut-être pas significative (le rapport  $\beta_0/t_c$  varie entre 1.11 et 1.02 lorsque T varie entre 20 et 50°C) et pourrait résulter d'effets de dilatation sur a et  $\phi$ .



4. DISCUSSION ET REMARQUES FINALES

Les résultats de Maron et Pierce, notamment les trois énergies d'activation différentes,  $\Delta H_A$ ,  $\Delta H_B$ ,  $\Delta H_C$ , Cf (20) ont conduit ces auteurs à supposer des dépendances en température des "paramètres moléculaires" entrant dans la théorie de Ree-Eyring, lesquelles dépendances sont alors déduites empiriquement de l'analyse des données.

Au contraire, la modélisation structurelle basée sur (12) et (13), ne conduit qu'à une seule énergie d'activation  $\Delta H_0$ , associée à  $\eta_P$ , Cf (19), dont la valeur reste néanmoins du même ordre de grandeur que les valeurs des trois énergies trouvées par Maron et Pierce. Cela conduirait à ne pas considérer les différences entre ces trois dernières énergies comme significatives et permettrait d'écarter les hypothèses (assez discutables) concernant les dépendances en T des paramètres moléculaires. On pourrait aussi souligner que la condition  $\Delta H_A \equiv \Delta H_B$  est exigée par la théorie de Ree-Eyring, puisqu'en régime stationnaire où les unités cinétiques s'interchangent continuellement, l'énergie d'activation pour un saut d'une "unité de particules de latex" doit être identique à celle nécessaire pour le saut correspondant de l'"unité de solvant".

Il semble donc que la modélisation structurelle proposée conduise à des résultats au moins aussi cohérents que ceux obtenus avec la théorie de Ree-Eyring. Par ailleurs, la dépendance en  $\phi$  du temps caractéristique (6), qui a été trouvée empiriquement par Maron et Pierce, pourra être précisée dans le cadre de cette modélisation, Cf. (18).

REFERENCES

CHENG, D.C.H. and EVANS, F. 1965. Brit. J. Appl. Phys. 16 : 65-82.  
 EYRING, H. 1936. J. Chem. Phys. 4 : 283-295.  
 KRIEGER, I.M. 1963. Trans. Soc. Rheol. 7 : 101-109  
 KRIEGER, I.M. and DOUGHERTY, T.J. 1959. Trans. Soc. Rheol. 3 : 137-152  
 MARON, S.H. and PIERCE, P.E. 1956. J. Colloid. Sci. 11 : 80-95.  
 QUEMADA, D. 1978. Rheol. Acta. 17 : 643-653.  
 QUEMADA, D. 1982. in Let. Notes in Physics. 164 : 210-247. Springer Verlag.  
 QUEMADA, D. 1985. J. Mécanique Théor. et Appl. N° spécial : 268-287.

QUEMADA, D. et FLAUD, P. Juin 1986. 2nd Euro-rheology Congress.. Prague.

REE, T. and EYRING, H. J. 1955. J. Appl. Phys. 26 : 793-800.

QUELQUES APPLICATIONS DE L'APPROCHE SPATIO-STOCHASTIQUE A L'EVALUATION DU COMPORTEMENT THERMORHEOLOGIQUE DES FLUIDES HETEROGENES

A few applications of the spatio-stochastic approach to the prediction of the thermorheological behaviour of heterogeneous fluids

Ruet C.

Consultant, Le Lizard 2, Noisiel  
 77441 MARNE-LA-VALLEE Cedex 2

RESUME :

Grâce à l'approche spatio-stochastique et aux conditions universelles d'assimilation introduites précédemment par l'auteur, on étudie des encadrements d'ordre 1 au sens de Kröner pour les propriétés effectives à l'équilibre et hors équilibre des mélanges fluides hétérogènes. Pour le régime visqueux stationnaire, des résultats généralisant les encadrements de Hill du cas élastique sont obtenus par simple voie algébrique. Pour le régime transitoire viscoélastique, des extensions peuvent être obtenues à partir des expressions de type Staverman et Schwarzl des fonctionnelles de l'énergie libre et de la dissipation.

SUMMARY :

Through the spatio-stochastic approach and the universal conditions of assimilation previously introduced by the author, bounds of order one in Kröner sense for the equilibrium and out of equilibrium effective properties of heterogeneous fluid mixes are studied. For the stationary viscous regime, results generalizing the Hill bounds of the elastic case are obtained through a simple algebraic derivation. For the transitory viscoelastic regime, extensions can be obtained through expressions of the Staverman and Schwarzl type for the free energy and dissipation functionals.

1. INTRODUCTION

Qu'il s'agisse de fluides ou de solides, l'étude rhéologique des matériaux hétérogènes pose toujours de difficiles problèmes tant sur le plan théorique qu'expérimental. Des solutions exactes ne peuvent être obtenues que dans de très rares cas particuliers et l'on doit se contenter le plus souvent de solutions approximatives obtenues par diverses méthodes d'évaluation plus ou moins sophistiquées et dont la mise en oeuvre est le plus souvent assez lourde. On trouvera dans les comptes-rendus du 15<sup>è</sup> Colloque annuel du Groupe (Ruet et Zaoui 1981) les textes de conférences générales (Kröner 1981, Suquet 1981, Zaoui 1981) présentant les trois grandes catégories de méthodes qui, plus spécialement pour les solides, se sont développées ces dernières années, à savoir, théorie systématique pour l'obtention de bornes ou encadrements d'ordres quelconques, homogénéisation des milieux périodiques et schémas self-consistents (ou auto-cohérents).

TABLE I  
Définitions

$\mathbf{D}_0$  : modèle d'un corps matériel de forme extérieure initiale fixée (par un moule, récipient ou conduit dans le cas d'un fluide), muni d'un repère  $\mathbf{R}_0$ , de conditions initiales en  $t=0$  et,  $\forall t$ , de conditions au contour  $\partial\mathbf{D}_0$ .

$\{ \mathbf{D}_\alpha \ (\alpha=1, N) \}$  : ensemble de  $N$  réalisations aléatoires de  $\mathbf{D}_0$  fabriquées à partir d'un matériau hétérogène, munies chacune d'un repère  $\mathbf{R}_\alpha$  superposable à  $\mathbf{R}_0$  par la translation faisant coïncider  $\mathbf{D}_\alpha$  et  $\mathbf{D}_0$ , et soumises aux mêmes conditions initiales et aux limites que  $\mathbf{D}_0$ .

$(x_\alpha, t)$  : pour chaque  $\alpha$ , coordonnées relatives dans  $\mathbf{D}_\alpha$  à l'instant  $t$  d'un point de coordonnées  $(x_0, t)$  dans  $\mathbf{D}_0$ .

$X$  : ensemble de variables physiques (scalaires, vectorielles et/ou tensorielles) locales définies à l'instant  $t$  en chaque point  $x_\alpha$  de  $\mathbf{D}_\alpha$ .

$Y$  : ensemble de variables physiques locales conjuguées des variables figurant dans  $X$  par rapport à un invariant scalaire  $I = XY = YX$ .

$\bar{\Psi} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \Psi_\alpha$  : moyenne stochastique (i.e. sur l'ensemble des réalisations

$\mathbf{D}_\alpha$ ) d'une grandeur physique  $\Psi_\alpha$  définie à l'instant  $t$  en un point  $x_\alpha \in \mathbf{D}_\alpha$ , homologue à l'instant  $t$  d'un point fixé  $x_0$  de  $\mathbf{D}_0$ .

$\langle \Psi \rangle_\alpha = \frac{1}{V} \int_{\mathbf{D}_\alpha} \Psi_\alpha dV_\alpha$  : moyenne spatiale sur la réalisation  $\alpha$  de la grandeur physique  $\Psi_\alpha$ .

$\langle \Psi \rangle = \frac{1}{V} \int_{\mathbf{D}_0} \Psi dV$  : moyenne spatiale sur le modèle  $\mathbf{D}_0$  d'une grandeur physique  $\Psi$  définie à l'instant  $t$  en tout point de  $\mathbf{D}_0$ .

$\Psi'_\alpha = \Psi_\alpha - \bar{\Psi}_\alpha$ ;  $\Psi''_\alpha = \Psi_\alpha - \langle \Psi \rangle_\alpha$  : respectivement fluctuations stochastique et spatiale de  $\Psi_\alpha$  autour de ses moyennes stochastique et spatiale.

$I_s = \overline{X'Y'} = \overline{X'Y} = \overline{Y'X} = \overline{Y'X}$  : invariant stochastique associé à l'invariant scalaire  $I$  supposé tel que  $\overline{X'Y'} = \overline{Y'X'} = 0$ .

$I_E = \langle XY \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle = \langle Y \rangle \langle X \rangle = \langle YX \rangle$  : invariant d'échelle associé à l'invariant scalaire  $I$  supposé tel que  $\langle X'Y' \rangle = \langle Y'X' \rangle = 0$ .

$a$  : coefficient ou, plus généralement opérateur linéaire matriciel ou tensoriel local reliant  $X$  à  $Y$  dans la loi de comportement linéaire locale  $Y = aX$  à l'instant  $t$  en tout point  $x_\alpha \in \mathbf{D}_\alpha$ .

$b = a^{-1}$  : opérateur inverse de  $a$  s'il existe.

$a^{\text{eff}}$  : opérateur linéaire effectif stochastique reliant à l'instant  $t$   $\bar{X}$  à  $\bar{Y}$  dans la loi de comportement statistique locale  $\bar{Y} = a^{\text{eff}} \bar{X}$  en tout point  $x_0$  de  $\mathbf{D}_0$ .

$A_\alpha^{\text{eff}}$  : opérateur linéaire effectif spatial reliant, à l'instant  $t$ ,  $\langle X \rangle_\alpha$  à  $\langle Y \rangle_\alpha$  dans la loi de comportement macroscopique linéaire  $\langle Y \rangle_\alpha = A_\alpha^{\text{eff}} \langle X \rangle_\alpha$ .

$a > 0$  (opérateur symétrique  $a$  défini positif) : la forme quadratique  $I = XY = XaX$  est positive  $\forall X \neq 0$ ;  $a > 0 \Rightarrow \exists b = a^{-1} > 0$ .

$a \geq 0$  (opérateur symétrique  $a$  semi-défini positif) : la forme quadratique  $I = XY = XaX$  est non négative  $\forall X \neq 0$ .

Conditions uniformes non aléatoires au contour.

Les conditions au contour sont telles que les relations de passage à la frontière portant sur  $X$  entraînent  $\langle X \rangle_\alpha = X_0 \ \forall \alpha$ , où  $X_0$  est une valeur fixée non aléatoire de la grandeur  $X$ .

En général, les moyennes spatiales  $\langle Y \rangle_\alpha$  de la grandeur conjuguée  $Y$  varient d'une réalisation  $\alpha$  à l'autre (dispersion entre épreuves).

On trouvera par ailleurs dans les Comptes-Rendus du 19<sup>e</sup> Colloque (Huet et al. 1986) l'application de certaines de ces méthodes au module complexe des milieux viscoélastiques hétérogènes et anisotropes soumis à des sollicitations vibratoires (Chetoui et al. 1986).

Nous présentons ici quelques résultats qui s'appuient sur des méthodes plus simples et qui sont particulièrement bien adaptées aux propriétés générales des fluides en mouvement lent. D'une grande facilité d'emploi, ils nous paraissent en effet capables de guider utilement le rhéologue ou l'ingénieur confronté à la résolution de problèmes technologiques tels qu'ils se posent dans l'industrie en lui permettant au moins de dégager des tendances générales. Dans leur forme la plus efficace pour les applications pratiques, ces résultats s'appuient largement sur l'approche spatio-stochastique que nous avons introduite en (Huet, 1981) et développée en (Huet, 1982, 1984, 1985, 1986).

## 2. RAPPELS SUR LES NOTIONS DE MILIEU CONTINU EQUIVALENT ET DE PROPRIETE EFFECTIVE

Rappelons, pour la compréhension de la suite, l'essentiel de nos résultats généraux relatifs aux notions de milieu homogène équivalent et de propriétés effectives (Huet, 1981, 1982, 1984, 1986).

Tout d'abord les propriétés effectives que nous utilisons sont des relations entre les moyennes stochastiques (ou moyennes d'ensemble) des grandeurs physiques locales (par exemple contrainte, déformation, température) que l'on peut définir, sur chacune des réalisations, à constitutions internes aléatoires, d'un corps de géométrie extérieure donnée (non aléatoire) aux points de mêmes coordonnées relatives qu'un point donné de ce dernier. Elles définissent les propriétés d'un milieu continu équivalent lorsqu'il est légitime d'appliquer à ces moyennes les équations indéfinies (ou universelles) de la physique, i.e. ici les équations de bilan (conservatif ou non) de la thermomécanique. Cette réduction considérable du problème statistique complet (hiérarchie d'équations en nombre infini) n'est possible que pour certaines classes de problèmes particuliers, définis par la satisfaction des conditions universelles d'assimilation que nous avons introduites en (Huet, 1981, 1982, 1984) et qui généralisent la condition de Hill (au sens de Kröner, 1972) posée classiquement pour les milieux à élasticité linéaire. Dans le cas où les propriétés effectives sont uniformes (le milieu continu équivalent est homogène), elles peuvent être déterminées expérimentalement sur des éprouvettes de dimensions finies placées dans des conditions telles que les grandeurs physiques obtenues seraient uniformes sur le volume de l'éprouvette si le milieu étudié était réellement homogène. En outre, ces éprouvettes doivent être telles que leur volume soit suffisamment grand devant la dimension maximale des hétérogénéités pour que les effets de bord au voisinage de la frontière extérieure n'aient qu'une influence négligeable sur la valeur des moyennes volumiques sur le volume total de l'éprouvette (par exemple, pour une suspension, l'entrefer d'un viscosimètre devra être suffisamment grand devant la taille des inclusions).

Dans ces conditions, nous avons montré que le coefficient effectif local affecté à une propriété déterminée s'obtient à partir de la moyenne statistique des moyennes spatiales obtenues expérimentalement sur un lot d'éprouvettes. En effet, ces dernières donneront en général des résultats présentant une certaine dispersion dont la prise en compte se fait donc automatiquement dans l'approche spatio-stochastique ainsi définie.

Dans la suite, nous considérons le problème de l'évaluation par le calcul des propriétés effectives, à partir d'informations dont on dispose sur la constitution interne du matériau, sous forme d'encadrement des propriétés par des bornes supérieures et inférieures. Les résultats que nous obtiendrons s'appliquent à un grand nombre de phénomènes couramment considérés pour les fluides, tant en situation d'équilibre ou d'évolution réversible qu'en évolution irréversible (au sens thermodynamique).

Nous nous appuyerons sur les propriétés d'invariance stochastique et/ou d'invariance d'échelle, au sens de Huet (1986a) que les conditions universelles d'assimilation ou les conditions expérimentales ci-dessus permettent d'obtenir pour certaines grandeurs physiques scalaires (telles que l'énergie, la puissance de déformation ou le débit de la production d'entropie) s'exprimant par des formes bilinéaires de grandeurs physiques conjuguées.

Les définitions et notations des grandeurs utilisées sont cohérentes avec (Huet 1981) et précisés dans la Table 1.

## 3. RELATIONS ENTRE PROPRIETES EFFECTIVES SPATIALES ET STOCHASTIQUES

On montre facilement (Table 2) que, si les conditions aux limites relatives à la variable  $X$  sont uniformes au contour  $\partial\Omega_0$  (aux sens classiques de la Table 1) et les mêmes pour toutes les réalisations  $\mathcal{X}_i$ , si les propriétés effectives stochastiques locales  $a_{eff}(x)$  sont uniformes sur  $\Omega_0$ , et si le régime d'évolution (atteint après une période transitoire éventuelle) est tel que  $X$  soit uniforme, alors l'opérateur effectif stochastique  $a_{eff}$  est égal à la moyenne stochastique  $A_{eff}$  des opérateurs effectifs spatiaux.

Il en résulte que les moyennes stochastiques d'événements majorants ou minorants des  $A_{eff}$  sont respectivement des majorants ou minorants de  $a_{eff}$  (Eq. (2.6) de la Table 2). En outre, les inverses (au sens scalaire, matriciel ou tensoriel) de ces moyennes stochastiques sont respectivement des minorants ou majorants de l'inverse  $b_{eff}$  de  $a_{eff}$  (Eq. (2.7)).

Par exemple, lorsque les majorants sont obtenus comme les moyennes arithmétiques des coefficients effectifs des constituants pondérés par les concentrations, ceci permet de prendre en compte les fluctuations de concentration (fréquentes en pratique) pouvant exister d'une éprouvette à l'autre.

Par contre, on prendra garde au fait que si les conditions aux limites, bien qu'uniformes au contour pour chaque éprouvette, varient aléatoirement d'une éprouvette à l'autre, la relation de moyenne définie par l'équation (2.4) n'existera plus en général, et  $a_{eff}$  sera défini par  $a_{eff} = \overline{a_{eff}} \cdot X$ .

## 4. BORNES D'ORDRE 1 PAR LE THEOREME DU GRAND RESIDU ET APPLICATION AUX FLUIDES HETEROGENES PUREMENT VISQUEUX

Nous nommons avec Kröner bornes d'ordre 1 celles qui correspondent aux bornes de Hill (1952, 1963) et Dantu-Mandel (1963) pour les modules d'élasticité ; le tenseur module est compris entre moyenne harmonique et moyenne arithmétique (ou solution de Reuss et solution de Voigt). Ces bornes classiques sont obtenues par utilisation de la propriété d'invariance d'échelle du travail de déformation  $\langle \sigma : \epsilon \rangle = \langle \sigma' : \epsilon' \rangle$  telle qu'elle résulte de la condition de Hill  $\langle \sigma' : \epsilon' \rangle = 0$  mentionnée plus haut. Leur obtention utilise également les propriétés de minimum qu'ont pour la solution réelle deux expressions duales (l'une en déformation, l'autre en contrainte) du potentiel élastique par rapport à des champs cinématiquement ou statiquement admissibles. Ces propriétés de minimum reposent en fait sur une propriété algébrique du tenseur des coefficients d'élasticité, à savoir son caractère défini positif (qui résulte de la condition de stabilité imposée à l'équilibre).

TABLE 2

Relations entre propriétés effectives spatiales et stochastiques en conditions uniformes non aléatoires au contour.

Hypothèses:

- géométrie déprovue  $D_0$ , conditions initiales et aux limites classiques donnant solution  $(X, Y)$  uniforme pour un matériau homogène;
- propriétés statistiques locales  $a^{eff}$  uniformes sur  $D_0$ ;
- $a^{eff} \geq 0, A_\alpha^{eff} \geq 0$
- conditions en X uniformes au contour  $\partial D_0$  au sens de Table 1.
- il existe des majorants et minorants non négatifs  $a^{sup}, a^{inf}, A_\alpha^{sup}, A_\alpha^{inf}$  à  $a^{eff}$  et  $A_\alpha^{eff}$  respectivement.

Uniformité statistique et théorème de Fubini  $\Rightarrow$ :

$$(2.1) \quad \bar{Y} = \langle \bar{Y} \rangle = \langle \bar{Y} \rangle_\alpha = \overline{A_\alpha^{eff} \langle X \rangle} = a^{eff} \bar{X}$$

Conditions en X uniformes non aléatoires au contour:

$$(2.2) \quad \langle X \rangle_\alpha = X_0 \quad \forall \alpha \Rightarrow \langle \bar{X} \rangle_\alpha = \bar{X} = X_0 \Rightarrow$$

$$(2.3) \quad \bar{Y} = A_\alpha^{eff} \langle X \rangle_\alpha = A_\alpha^{eff} X_0 = a^{eff} X_0 \Rightarrow$$

$$(2.4) \quad 0 \leq a^{eff} = A_\alpha^{eff}$$

Encadrements:

$$(2.5) \quad \bar{0} \leq A_\alpha^{inf} \leq A_\alpha^{eff} \leq A_\alpha^{sup} \Rightarrow$$

$$(2.6) \quad 0 \leq A_\alpha^{inf} \leq a^{eff} \leq A_\alpha^{sup}$$

$$(2.7) \quad a^{eff}, A_\alpha^{inf}, A_\alpha^{sup} > 0 \Rightarrow$$

$$0 \leq \left( \frac{A_\alpha^{sup}}{A_\alpha^{inf}} \right)^{-1} \leq a^{eff} \leq \left( \frac{A_\alpha^{inf}}{A_\alpha^{sup}} \right)^{-1}$$

Nous avons montré en (Huet 1980, 1986) qu'une généralisation immédiate à un grand nombre de phénomènes autres que l'élasticité, peut être obtenue en utilisant directement cette propriété algébrique lorsque on la combine à des hypothèses d'invariance stochastique ou d'invariance d'échelle. Ceci s'établit sous forme d'un théorème, dit du grand résidu, dont le résultat est rappelé dans la Table 3. Ce théorème indique que si a représente un coefficient scalaire, une matrice ou un tenseur symétrique (ou un ensemble de telles quantités) définissant une relation linéaire (ou linéarisée) instantanée entre deux grandeurs physiques X et Y de nature scalaire, vectorielle ou tensorielle (ou ensembles de telles quantités), si en outre il existe un invariant stochastique assurant par définition le caractère semi-défini non-négatif de  $a^{eff}$ , alors la quantité  $(a - a^{eff})$ , est semi-définie non-négative. La moyenne stochastique arithmétique  $\bar{a} = \langle a \rangle_k$  des coefficients homologues  $a_k$  relatifs à chaque constituant k est donc un majorant de  $a^{eff}$ , au sens d'une relation d'ordre partiel défini par le caractère semi-défini non négatif des formes quadratiques du type  $Z(a-b)Z$  associées à l'écart (a-b) entre deux coefficients a et b de même nature, puisque la probabilité de trouver le constituant k en un point x donné est à tout instant égale à  $ck = v_k/V$ .

Dans le cas plus restrictif où  $a, \bar{a}$  et  $a^{eff}$  sont définis positifs et où l'on peut définir l'inverse b de a, les inverses seront également définis positifs et justiciables par conséquent du théorème du grand résidu. Il en résulte que  $\bar{b}$  sera majorant de  $b^{eff}$ , et, d'après une propriété générale des opérateurs définis positifs, son inverse  $(\bar{b})^{-1}$  sera mirorant pour l'inverse  $(b^{eff})^{-1}$  de  $b^{eff}$ , c'est-à-dire pour  $a^{eff}$ .

On obtient donc ainsi pour  $a^{eff}$  l'encadrement décrit par l'Equation (3.9) de la Table 1, et un encadrement de même forme pour  $b^{eff}$ . Suivant la nature algébrique de l'opérateur a, la notion d'inverse doit se comprendre dans un sens approprié, défini par la relation linéaire de départ  $Y = aX \Rightarrow X = by = a^{-1}Y$ .

Par exemple si la relation est scalaire, a est scalaire et  $a^{-1} = 1/a$  au sens arithmétique. Si a est une matrice carrée non singulière (X et Y vecteurs de même dimension),  $a^{-1}$  sera son inverse au sens des matrices. Si a est un tenseur d'ordre 4, (X et Y tenseurs d'ordre 2),  $a^{-1}$  sera son inverse dans l'espace des tenseurs symétriques d'ordre 4.

Par comparaison avec les théorèmes de minimum classiques en élasticité utilisés par exemple par Hill (1963) pour l'obtention des mêmes bornes d'ordre 1, on montre facilement dans l'approche spatiale que l'hypothèse d'invariance d'échelle invoquée ici joue le rôle, en conditions uniformes au contour et champ virtuel uniforme, de l'hypothèse de compatibilité entre le champ virtuel et les conditions aux limites invoquées dans ces théorèmes classiques (ou certains termes sont annulés par nullité au contour de l'incrément du champ virtuel associé). On vérifie facilement que cette condition de compatibilité est satisfaite pour le champ virtuel particulier (la moyenne) considéré ici, ce qui rend équivalents les deux théorèmes dans ce cas particulier.

Dans le cas des fluides hétérogènes visqueux à constituants non solubles, les résultats précédents peuvent donner lieu à un grand nombre d'applications immédiates par application des résultats généraux fournis par la thermodynamique des fluides et la thermodynamique chimique. C'est ainsi que les chaleurs spécifiques, les compressibilités, les viscosités, les dilatations thermophysiques, les conductivités thermiques et les perméabilités donneront lieu à des relations d'encadrements des types ci-dessus, soit, pour les propriétés d'équilibre en invoquant la propriété de minimum du potentiel

TABLE 3  
Bornes d'ordre 1 par théorème du grand résidu.

Grand résidu stochastique en X

$$(3.1) \quad r'_x = \overline{X} \overline{a} \overline{X} \geq 0 \quad \text{si } a_\alpha \geq 0 \quad \forall a_\alpha$$

(moyenne stochastique des formes quadratiques sur les fluctuations de noyaux  $a_\alpha$ )

Inégalité du grand résidu stochastique:

Hypothèse:  $\exists I_\alpha = \overline{X} \overline{Y} = \overline{Y} \overline{X} = \overline{Y} \overline{X} = \overline{Y} \overline{X}$  invariant stochastique

Grand résidu stochastique:

$$(3.2) \quad r'_x = (X - \overline{X}) a (X - \overline{X})$$

$$= \overline{X} (\overline{a} - a^{eff}) \overline{X} \geq 0 \Rightarrow$$

$$(3.3) \quad \overline{a} - a^{eff} \geq 0 \Leftrightarrow a^{eff} \leq \overline{a}$$

Inégalité du grand résidu spatial:

Hypothèse:  $\exists I_\alpha = \langle X \rangle \langle Y \rangle = \langle Y \rangle \langle X \rangle = \langle Y X \rangle$  invariant d'échelle

Grand résidu spatial pour la réalisation  $D_\alpha$

$$(3-4) \quad R'_\alpha = \langle X'' A_\alpha X'' \rangle$$

$$= \langle X \rangle \langle A_\alpha \rangle - A_\alpha^{eff} \langle X \rangle \geq 0 \quad \forall \alpha$$

$$(3-5) \quad \langle A_\alpha \rangle - A_\alpha^{eff} \geq 0 \Leftrightarrow 0 \leq A_\alpha^{eff} \leq \langle A_\alpha \rangle \quad \forall \alpha$$

Résultats duaux par grands résidus en Y et conditions uniformes non aléatoires au contour en Y obtenus par échange de X et Y, a et b, A et B et  $A_\alpha^{eff} > 0 \quad \langle A \rangle_\alpha > 0 \Rightarrow$

$$(3.6) \quad \langle B \rangle_\alpha^{-1} \leq B_\alpha^{eff-1} = A_\alpha^{eff} \leq \langle A \rangle_\alpha$$

et

$$(3.7) \quad \overline{\langle B \rangle}_\alpha^{-1} \leq \overline{B}_\alpha^{eff-1} = \overline{a^{eff}} = \overline{A_\alpha^{eff}} \leq \overline{\langle A \rangle}_\alpha$$

thermodynamique approprié aux conditions extérieures fixées, soit, pour les propriétés en régime stationnaire de non équilibre, en invoquant le caractère positif de la dissipation, voire une propriété de minimum du débit de la production d'entropie au sens de Glansdorff et Prigogine (1971) ou encore un formalisme par variables internes de type standard généralisé.

Dans ce dernier cas on devra prendre garde au fait que les matrices entrant dans le système total d'équations (dynamiques + cinétiques, cf. par exemple Buvet et Robinet, 1967, et Mandel 1967) pourront être singulières et ne fournir que des bornes supérieures.

Les bornes d'ordre 1 sont réputées peu précises si les constituants sont très différents, du moins si les proportions sont à peu près équipartagées. Toutefois, même dans ce cas, les encadrements fournis peuvent être utiles si l'une au moins des concentrations est proche de 0 ou 1. Par exemple, il sera intéressant de savoir que l'ajout de 1% de produit actif pour une propriété technique spécifique, mais de viscosité 100 fois plus forte, ne fera au plus que doubler la viscosité du mélange.

Par ailleurs l'existence d'une fourchette large peut parfois, dans un problème industriel, être considéré comme un avantage, par exemple comme laissant une plus grande latitude à la mise au point d'un produit nouveau.

### 5. EXTENSIONS AUX FLUIDES VISCOELASTIQUES

Nous avons pu montrer récemment (Huet, 1986b) que les résultats classiques de Staverman et Schwarzl (1952), étendus par Mandel (1966) et Brun (1967) au cas tridimensionnel, sur les évaluations de l'énergie libre et de la dissipation locales en viscoélasticité linéaire à partir des fonctions fluage et relaxation fournissent le moyen d'étendre les résultats précédents au cas de la viscoélasticité linéaire et ce, tant par l'approche variationnelle spatiale à champs virtuels compatibles que par l'approche grand résidu spatial dans une condition d'invariance d'échelle généralisée (non directement déductible cependant des conditions d'assimilation, mais d'une condition de cohérence entre les définitions mécanique et énergétique de  $a^{eff}$  constituant une autre généralisation de la condition de Hill). L'équivalence des deux approches s'établit encore dans l'hypothèse du champ virtuel uniforme (bien que dépendant éventuellement du temps). Là encore, l'approche spatio-stochastique permet d'en déduire les propriétés homologues pour les fonctions relaxation effectives locales de l'approche stochastique. Ces résultats nous ont permis de montrer :

a - que le tenseur  $r^{eff}(t)$  des fonctions relaxation effectives d'un mélange est à tout instant inférieur (au sens algébrique classique) à la moyenne arithmétique, pondérée par les concentrations, des fonctions relaxation des constituants (comme en élasticité) si l'on admet la positivité (vérifiée en variables internes) de la fonctionnelle quadratique exprimant l'énergie libre :

b - que la vitesse de variation du tenseur des fonctions relaxation effectives est supérieure à la moyenne arithmétique des tenseurs vitesses de relaxation des constituants, ce qui, par intégration fournit une borne inférieure au tenseur des fonctions relaxations (qui peut n'être non triviale, parce que positive, que sur un intervalle de temps fini) ;

c - que par contre on n'obtient pas par l'énergie libre de borne sur le tenseur des fonctions fluage,  $f^{eff}(t)$ , mais seulement sur la différence  $[2f^{eff}(t) - f^{eff}(2t)]$  ;



d - mais que la dissipation fournit cette fois la moyenne arithmétique tensorielle des vitesses de fluage comme majorant de la vitesse de fluage effective, ce qui par intégration, rétablit la propriété attendue en c) et, par inversion (au sens de nos opérateurs viscoélastiques matriciels ou tensoriels, Huet 1978) un nouveau mineur d'ordre 1 pour le tenseur relaxation effectif, valable cette fois pour tout t.

Pour les fluides viscoélastiques, la propriété d'isotropie rendra ces résultats d'application commodes puisque ces tenseurs se réduisent à 2 composantes indépendantes et que les effets de volume peuvent être découplés des effets de cisaillement.

Au temps zéro, on retrouve les propriétés du mélange élastique si tous les constituants présentent de l'élasticité instantanée. Au temps infini, on retrouve, du moins en cisaillement, les propriétés du mélange purement visqueux traité en 4 comme propriété asymptotique du comportement de fluide viscoélastique.

La méthode utilisée pour l'obtention de ces derniers résultats permet également, moyennant l'introduction d'une définition appropriée d'une relation d'ordre entre deux tenseurs de relaxation, d'étendre au cas viscoélastique les théorèmes classiques de modification obtenus par Hill (1963) pour les matériaux élastiques, lesquels peuvent fournir dans certains cas des encadrements plus serrés que ceux obtenus ici à l'ordre 1.

Des publications relatives aux résultats, à notre connaissance nouveaux, de ce paragraphe sont actuellement en préparation.

## 6. CONCLUSION

Les possibilités d'applications pratiques des résultats présentés ou rappelés dans ce texte sont très variées, tant pour la gestion ou le contrôle des processus industriels que pour le laboratoire. Pour ce dernier, ils pourront notamment être utilisés afin de définir le domaine des variations possibles des paramètres d'un modèle. Par ailleurs les encadrements d'ordre 1 étant par définition indépendants de la géométrie interne du milieu hétérogène, ils permettront de circonscrire l'évolution possible des propriétés effectives lors du changement de cette géométrie interne, soit par fabrication, soit même lors de l'évolution du matériau sous divers programmes de sollicitation thermomécanique pouvant entraîner des phénomènes tels que coalescence de goutte dans une émulsion, inversion de phase sous l'action de la température ou de l'ajout d'un tensio-actif, percolation par augmentation de concentration, ou même dégradation ou reformation des structures sous l'effet de l'agitation mécanique ou du repos (rheofluidification et thixotropie). En viscosité non linéaire il y aura lieu de prendre garde au fait que ces encadrements s'appliqueront au coefficient de viscosité tangent.

Dans certains cas on constatera que ces encadrements sont violés, ce qui alertera sur la nécessité de prendre en compte certains phénomènes jusqu'alors négligés dans l'approche utilisée (par exemple transfert par convection et rayonnement dans la conductivité thermique d'un isolant spécifique, ou tension superficielle dans le module de cisaillement d'une mousse). L'amplitude des effets d'échelle escomptables lorsque l'entrefer ou le diamètre de l'écoulement n'est plus très grand devant la taille maximale des hétérogénéités pourra être évaluée à partir de ces encadrements par le procédé que nous avons décrit en (Huet 1986a). Enfin, lorsque les conditions d'assimilation ne seront plus vérifiées pour le mélange global, on pourra tenter de décomposer celui-ci en phases hétérogènes assimilables, c'est-à-dire telles que les conditions d'assimilation soient vérifiées pour chacune d'entre elles. Ceci pourra permettre alors d'apporter des simplifications dans l'approche multiphasique à considérer.

REMERCIEMENTS - Ce travail a, pour partie été effectué avec le soutien financier du Centre Technique du Bois et de l'Ameublement dans le cadre d'un contrat de consultant pour un programme de Rhéologie soutenu par le Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur, par l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Énergie et par la Commission des Communautés Européennes, et pour partie dans le cadre du Centre d'Enseignement et de Recherches en Analyse des Matériaux de l'École Nationale des Ponts et Chaussées.

## REFERENCES

- Berviller, M. et Zaoui, A. 1981. Méthodes Self-consistentes en mécanique des solides hétérogènes. Dans C. Huet et A. Zaoui (ed), Comportements rhéologiques et structures des matériaux. Paris. Presses ENPC, 175-200.
- Brun, L. 1978. Thermodynamique et viscoélasticité. Cahiers du Groupe Français de Rhéologie, t 1 n° 4, 191-202.
- Chetoui, S., Navi, P., Huet, C., 1986. Recherches sur l'évaluation des propriétés macroscopiques des matériaux hétérogènes viscoélastiques anisotropes. Dans C. Huet, D. Bourgoïn, S. Richemond (ed), Rhéologie des matériaux anisotropes, Toulouse, Editions Cepadues, 307-326.
- Dantu, P. et Mandel, J. 1963. Contribution à l'étude de théorique et expérimentale du coefficient d'élasticité d'un milieu hétérogène, mais statistiquement homogène, Annales des Ponts et Chaussées, n° 2, 133, 1-115.
- Glansdorff, P., Prigogine, I., 1971. Structure, stabilité et fluctuations, Paris, Masson.
- Hill, R., 1952. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proc. Phys. Soc., A 65, 349.
- Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced materials : some theoretical principles ; J. Mech. Phys. Solids. Vol. II, 357-372.
- Huet, C., 1978. Opérateurs matriciels pour la viscoélasticité avec vieillissement. Cahiers du Groupe Français de Rhéologie, t 4 n° 6, 281-290.
- Huet, C., 1980. Résultat non publié.
- Huet, C., 1981. Remarques sur la procédure d'assimilation d'un matériau hétérogène à un milieu continu équivalent. Dans C. Huet et A. Zaoui (ed), Comportements rhéologiques et Structure des matériaux. Paris, Presses ENPC, 231-246.
- Huet, C., 1982. Universal conditions for assimilation of a heterogeneous material to an effective continuum, Mech. Res. Comm. Vol. 9(3), 165-170.
- Huet, C., 1984. On the definition and experimental determination of effective constitutive equations for assimilating heterogeneous materials. Mech. Res. Comm. Vol 11 (3), pp. 195-200.
- Huet, C. 1985. Éléments de thermomécanique des matériaux hétérogènes. Cours de l'École Nationale des Ponts et Chaussées. Paris.
- Huet, C., 1986a. Some basic principles in the thermorheology of heterogeneous materials. Conférence invitée à la 2<sup>e</sup> Conférence des rhéologues européens, Prague (à paraître dans Rheologica Acta).
- Huet, C., 1986b. Résultats non publiés.
- Huet, C., et Zaoui, A., (ed) 1981. Comportements rhéologiques et Structure des matériaux. Paris, Presses ENPC.
- Huet, C., Bourgoïn, D., Richemond, S., (ed) 1986. Rhéologie des matériaux anisotropes, Toulouse. Editions Cepadues.
- Kröner, E., 1972. Statistical Continuum mechanics, Vienne, Springer - Verlag.
- Kröner, E., 1981. Linear properties of random media : the systematic theory. Dans C. Huet et A. Zaoui (ed), Comportements rhéologiques et structure des matériaux. Paris. Presses ENPC. 15-40.

- Mandel, J., 1966. Cours de mécanique des milieux continus. Paris.  
 Gauthier-Villars. t II. Annexe XXII. Viscoélasticité.  
 Mandel, J., 1967. Application de la thermodynamique aux systèmes viscoélastiques linéaires à paramètres cachés. Cahiers du Groupe Français de Rhéologie, t 1 n° 4, 181-190;  
 Matheron, G., 1967. Éléments pour une théorie des matériaux poreux. Paris. Masson.  
 Robinet, J.C., et Buvet, R., 1967. Les méthodes modernes d'expression de la thermodynamique appliquées à la représentation des systèmes viscoélastiques. Cahiers du Groupe Français de Rhéologie, t 1, n° 4, 173-180.  
 Staverman, J., et Schwarzl, P., 1952. Thermodynamics of viscoelastic behaviour. Proc. Roy. Acad. Sc ; t 55, 474.  
 Suquet, P.M., 1981. Méthodes d'homogénéisation en mécanique des solides. Dans C. Huet et A. Zaoui (ed), Comportements rhéologiques et structure des matériaux. Paris. Presses ENPC. 87 - 128.

MECANISMES DE GELIFICATION  
 DES GELS DE GÉLATINE

M. DJABOUROV  
 Laboratoire de Physique Thermique  
 ESPCI  
 10, rue Vauquelin 75231 Paris cedex 5

**SOMMAIRE :** Cette étude a pour but d'éclaircir les mécanismes de formation d'un gel physique, thermoreversible, le gel de gélatine dans l'eau. De nombreuses méthodes expérimentales ont été mises en oeuvre pour caractériser, d'une part, les modifications structurales de la solution et, d'autre part, les paramètres rhéologiques. La relation rhéologie-structure, autour d'un point de gel, montre que la gélification peut être assimilée à un phénomène critique (théorie de la percolation). Une analyse phénoménologique de la cinétique de formation du réseau est également présentée.

**SUMMARY :** The aim of this work is to elucidate the mechanisms of gelation of a physical, thermoreversible gel, which is the gelatin gel in aqueous solutions. Several experimental methods have been used in order to characterize the structural modifications and the rheological parameters. The relation between microscopic structure and rheology in the vicinity of the gel point show that gelation can be assimilated to a critical phenomenon (percolation theory). A phenomenological analysis of the kinetics of network growth is also proposed.

1. INTRODUCTION

Le but de ce travail est d'éclaircir les mécanismes de formation des gels de gélatine et de relier les paramètres de structure aux propriétés rhéologiques.

Le gel de gélatine est bien connu des milieux industriels pour ses remarquables propriétés gélifiantes. A des concentrations faibles (quelques pourcents en poids), et dans des conditions très variées de pH, de force ionique, etc., les solutions aqueuses de gélatine forment à température ambiante, des gels homogènes, stables au cours du temps. Ces gels sont thermoreversibles car ils retrouvent leur fluidité par élévation de la température.

Au cours de notre étude, nous nous sommes attachés à mettre en évidence l'influence des traitements thermiques, d'une part sur la structure des gels, et d'autre part sur leurs propriétés mécaniques, en particulier au voisinage de la transition sol-gel, afin de tenter une modélisation du système à l'échelle microscopique.

Nous présentons d'abord brièvement la molécule de gélatine (ou collagène dénaturé), ensuite nous décrivons la structure des gels vue à travers différentes techniques expérimentales (polarimétrie, microscopie électronique, résonance magnétique nucléaire du proton...), pour divers traitements thermiques. Les propriétés rhéologiques du milieu, au cours de la transitions sol-gel sont explorées, en régime dynamique (faibles déformations en régime linéaire) et reliées aux paramètres de structure. Une analyse phénoménologique de la transition sol-gel est proposée, en termes de phénomène critique.

2. LA MOLECULE DE COLLAGENE

La gélatine est la molécule de collagène dénaturée. Le collagène est une protéine d'origine animale, dont la formule est  $-(NH-CHR-CO)_n-$ , où R représente le groupement latéral d'un acide aminé. Il y a une vingtaine d'acides aminés différents le long d'une chaîne mais les séquences se succèdent avec la répétition de certains motifs. En particulier les séquences du type  $-(Gly-X-Pro)-$  ou  $-(Gly-X-Hydro)-$  sont

## STRUCTURE DES GELS

La mesure du pouvoir rotatoire des solutions (5) permet de suivre l'évolution du taux d'hélices X de solution. Celui-ci est défini par :

$$X = \frac{\text{nombre de résidus en conformation hélicoïdale}}{\text{nombre total de résidus présents en solution}} \quad (1)$$

Le taux d'hélices X dépend des traitements thermiques subis par le gel. Une étude systématique de cet effet peut être abordée de deux manières différentes : abaisser la température et la remonter, à vitesse constante (cycles thermiques), ou faire des trempes à partir de la solution chaude (45°C), à différentes températures de gélification, et suivre l'évolution du taux d'hélices en fonction du temps.

Nous avons préféré la seconde méthode, pour des raisons exposées ailleurs (5).

### 3.1. Formation de gels

Nous représentons Figure 2, l'évolution du taux d'hélices, au cours de trempes, en fonction du temps, exprimé en heures, dans une échelle linéaire (Figure 2a) et dans une échelle logarithmique (Figure 2-b). La première représentation tend à faire croire que le taux d'hélices atteint une limite qui dépend de la température, la seconde représentation montre qu'il n'est rien : le taux d'hélices augmente indéfiniment, vers la limite où tous les résidus seraient en forme hélice (X = 1).

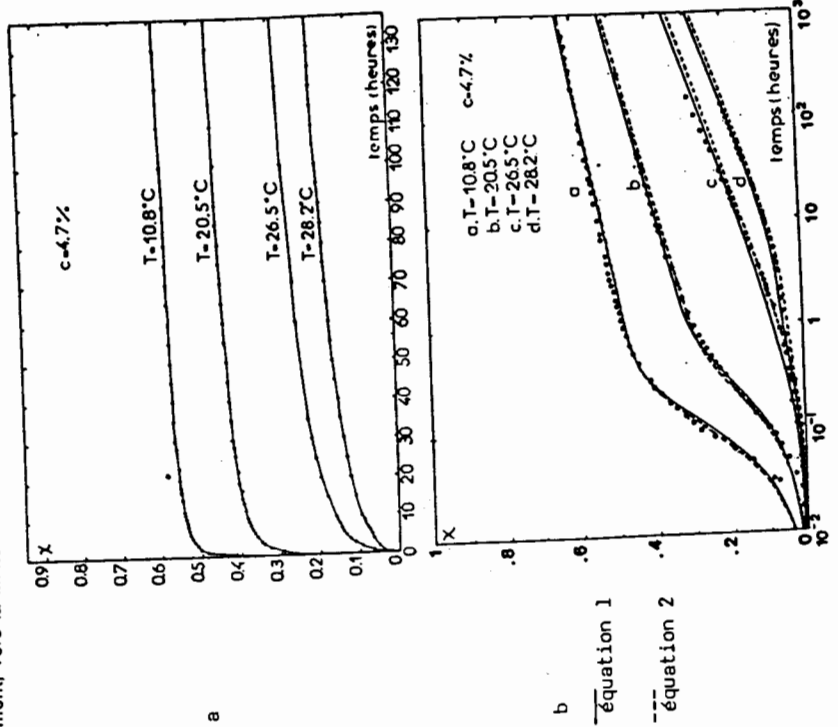


Figure 2

fréquentes (X est un autre acide aminé). La glycine Gly revient régulièrement tous les trois résidus. Le collagène natif, avant d'être extrait des tissus, a une structure en triple hélice droite (1), formant un bâtonnet de 270 nm de long. Cette structure est liée à la composition moléculaire. Chaque chaîne de la triple hélice est elle-même une hélice gauche, dont le pas est de 0,9 nm le pas de l'hélice droite étant environ dix fois plus grand, soit 8,6 nm. La structure est stabilisée par des liaisons hydrogène entre groupement CO et NH de chaînes adjacentes. L'eau intervient également dans la stabilisation de la triple hélice : placée en position interstitielle, entre les trois chaînes, elle réalise des liaisons hydrogène avec les chaînes protéiques. Le poids moléculaire d'une chaîne est d'environ 100 000. Le bâtonnet de collagène en solution diluée, se dénature par élévation de la température vers 36°C. Au-dessus de cette température, les chaînes se trouvent en conformation pelote. La pélatine est du collagène dénaturé. Son poids moléculaire est centré autour de 100 000 avec cependant une polydispersité relativement importante, liée à la méthode de préparation. On peut la caractériser par le rapport Mp/Mn = 2,6 (rapport de la moyenne en poids à la moyenne en nombre des molécules).

### RENATURATION DU COLLAGÈNE EN SOLUTION

Les grains de gélatine sont dissous dans l'eau, en chauffant vers 50°C. En refroidissant les solutions en-dessous de 36°C, on observe un phénomène de renaturation des hélices gauches, que l'on détecte aisément par une méthode optique : la mesure du pouvoir rotatoire. Divers mécanismes ont été proposés pour expliquer la relation entre l'apparition des hélices et la formation du gel. Il sont résumés dans les schémas de la Figure 1.

- Harrington et Rao (2) proposent un mécanisme de renaturation pour des solutions semi-diluées, par formation de séquences de triple-hélices, de trois chaînes différentes, interrompues par des boucles. Une chaîne participant à plusieurs jonctions hélicoïdales, un réseau connecté est créé, pour des concentrations suffisantes (Figure 1-a).

- Egländ et al. (3) suggèrent que la renaturation est une réaction du premier ordre, impliquant une seule chaîne à la fois. Dans une première étape, les hélices sont nucléées et stabilisées par le solvant ; ensuite, au cours d'une étape lente, la chaîne se replie sur elle-même en trois parties, s'associant par liaisons hydrogène dans les zones hélicoïdales. Les interactions de type Van der Waals entre chaînes repliées sont responsables de la formation du gel (Figure 1-b).

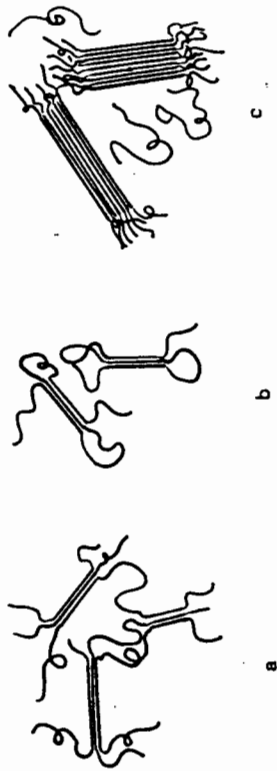


Figure 1

- Enfin, pour Godard et al. (4), la gélification est un phénomène de cristallisation en solutions avec formation de micelles frangées. Les cristallites sont des fibres formées d'hélices dont la croissance est d'abord unidirectionnelle. Le diamètre des fibres varie entre 5 et 15 nm et dépend de la concentration et de la température de trempes (Figure 1-c).

Les mécanismes de gélification, on le voit, déterminent la forme du réseau, et par conséquent les propriétés rhéologiques du milieu. Nous avons cherché à mettre en évidence les propriétés structurales des gels à plusieurs échelles : à l'échelle microscopique, celle de l'hélice (gauche) d'une chaîne, à l'échelle supramoléculaire déterminant l'association des hélices : triple hélice, fibres, agrégats,...

L'analyse formelle de la cinétique d'augmentation du taux d'hélices permet de définir deux étapes : la première est exponentielle, la seconde logarithmique, en fonction du temps. Nous avons proposé (6) deux hypothèses différentes :

a - les deux étapes sont indépendantes,

$$X(t,T) = X_0(T)(1 - e^{-t/\tau_1}) + X_1(T)\text{Log}(t/\tau_2 + 1) \quad (2)$$

$X_0(T)$  définit l'amplitude du premier processus,  $\tau_1$  son temps caractéristique (rapide) ;  $X_1(T)$  détermine la pente en fonction du log du second processus,  $\tau_2$  le temps caractéristique où il apparaît (processus lent).

b - les deux étapes ne sont pas indépendantes, le second processus réalise la maturation, ou le recuit, des hélices créées au cours du premier processus :

$$X(t,T) = X_0(T)(1 - e^{-t/\tau_1}) + X_1(T) \int_0^t \frac{d}{dt'}(1 - e^{-t'/\tau_2}) \text{Log} \left( \frac{t-t'}{\tau_2} + 1 \right) dt' \quad (3)$$

Nous avons ajusté les paramètres  $X_0$ ,  $X_1$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  pour obtenir un accord aussi bon que possible avec les couches expérimentales (voir Figure 2b). Les deux hypothèses semblent convenir, bien que les mécanismes impliqués soient très différents.

### 3.2. Comportement à la fusion

Toutes les hélices formées n'ont pas la même stabilité thermique. En réchauffant lentement les gels (0,05°/min), on peut suivre également par polarimétrie, la "fusion des hélices". Les courbes donnant  $x(T)$  pour des températures croissantes ont une forme sigmoïdale ; leur dérivée en fonction de T a la forme d'un pic dont le sommet définit la température moyenne de fusion.

Sur la Figure 3, nous avons tracé la température de fusion des hélices,  $T_f$ , en fonction de la température de trempage, T, pour des gels de concentration 1 et 4,7 % en poids, mûris pendant 120 à 150 heures. La barre d'erreur qui entoure les points représente la largeur du pic de fusion. Elle est particulièrement importante à basse température (T = 5 à 10°C). Par contre, les gels formés à 26 ou 28°C présentent des courbes de fusion plus étroites, mais bimodales ; un second pic ayant la même stabilité thermique que le collagène apparaît ( $T_f \approx 36^\circ\text{C}$ ). Ces gels sont plus stables que les précédents.

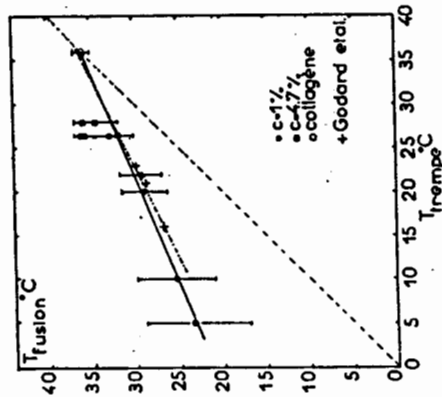


Figure 3

On constate donc que la stabilité thermique des gels est inférieure à celle du collagène. La stabilité maximale observée ne dépasse pas celle du bâtonnet de collagène en solution. Ceci nous permet d'affirmer qu'il n'existe pas d'interactions latérales fortes entre les triples hélices résultant d'une structure cristalline car la stabilité thermique serait alors nettement supérieure à celle des bâtonnets de collagène dispersés.

Les mécanismes de renaturation que nous observons entraînent la formation incessante d'hélices, dont les propriétés optiques sont proches de celles du collagène natif. Il sera important de comprendre pour quelles raisons leur stabilité thermique est moindre, en reliant par exemple les températures de fusion aux longueurs des séquences d'hélices. L'interprétation microscopique des mécanismes que nous proposons(7) se rapproche du modèle de Harrington et Rao(2).

### 3.3. Microscopie électronique

La microscopie électronique nous permet d'accéder plus précisément à l'organisation supramoléculaire des gels. Par congélation ultra-rapide des échantillons à l'hélium liquide, il est possible de vitrifier l'eau à l'intérieur du gel sur une épaisseur de 10 à 20  $\mu\text{m}$ . Cette opération permet de fixer le réseau, sans le détériorer, car elle évite la formation des cristaux de glace. L'eau amorphe est ensuite sublimée et la réplique du réseau est obtenue par évaporation rotative de Pt et C.

Les clichés obtenus (7) montrent que la structure des gels est fibreuse. Le diamètre des fibres et leur longueur sont variables. Certaines fibres ont l'épaisseur de la triple hélice (1,5 à 2 nm), d'autres sont plus épaisses (15nm) ; les longueurs sont également variables et peuvent atteindre celles du bâtonnet de collagène (300 nm).

L'analyse quantitative des paramètres du réseau sera poursuivie.

### 3.4. Résonance magnétique nucléaire du proton

Par RMN du proton, nous avons montré (8) que l'eau participait à la formation des hélices : eau de structure. Cette eau se caractérise par un temps de relaxation spin-spin ( $T_2 = 0,2$  ms), beaucoup plus rapide que celui de l'eau liée ( $T_2 = 1$  ms), ou de l'eau libre ( $T_2 = 300$  ms). Au cours de la géification, la fraction de protons d'eau impliqués dans la stabilisation des hélices augmente proportionnellement au taux d'hélices, mesuré en polarimétrie.

Nous concluons sur l'étude structurale en rappelant qu'elle met en évidence le caractère désordonné de l'organisation du réseau. Celui-ci est présent même dans les gels longtemps mûris (150 heures) ; il est donc caractéristique de l'état gel. L'état gel, pour le gel de gélatine, n'est par un état d'équilibre. La réorganisation de la structure se poursuit indéfiniment, l'équilibre n'est pas atteint même au bout de 1000 heures.

La transition sol-gel sera donc étudiée également par sa cinétique qui dépend de la température de trempage.

### 4. TRANSITION SOL-GEL

Le taux d'hélices augmentant, le système passe de l'état visqueux (sol) vers l'état élastique (gel). La cinétique de prise en gel dépend très sensiblement de la température de trempage. Les études rhéologiques que nous avons développées sont plus particulièrement destinées à analyser la transition sol-gel et à définir le point de gel. Ces études sont délicates à cause de la fragilité des gels dont les jonctions peuvent être facilement détruites par cisaillement. L'amplitude du cisaillement a été maintenue inférieure à 10 %. Nous avons utilisé un rhéogoniomètre de Weissenberg en géométrie cône-plan, travaillant en régime dynamique à des fréquences  $10^{-2}$  à  $1$  Hz. Le plateau inférieur a été modifié pour permettre une régulation de la température avec une précision de l'ordre de  $0,1^\circ\text{C}$ . Les signaux ont été enregistrés et moyennés sur un oscilloscope numérique à deux voies Nicolet 4094.

#### 4.1. Trempe à différentes températures

Nous avons suivi les cinétiques de prise en gel à différentes températures de trempe, comprises entre 24 et 28°C, en mesurant le module de cisaillement  $|G|$  en fonction du temps, pour une fréquence donnée  $f = 0,15$  Hz. Ces mesures sont représentées Figure 4a.

La cinétique est très sensible à la température, la pente de  $|G|$  en fonction du temps diminuant d'un facteur 10 pour un écart en température de 4°C. Dans les mêmes conditions, nous avons mesuré l'évolution du taux d'hélices au cours du temps, représentée Figure 4b. Enfin, lorsque nous traçons le module de cisaillement en fonction du taux d'hélices pour toutes les températures étudiées et un taux d'hélices inférieur à 15 %, nous obtenons une courbe quasi-unique (Figure 4c). La relation entre  $|G|$  et  $\chi$  n'est pas linéaire. Pour des taux d'hélices inférieurs à environ 7 %, le module est faible et de nature visqueuse ( $|G| < 1$  N/m<sup>2</sup>) ; au-delà de 7 %,  $|G|$  augmente très vite avec le taux d'hélices. Il atteint la valeur de 200 N/m<sup>2</sup> à  $\chi = 15$  %. Le changement de comportement se produit au voisinage d'un seuil situé à 7 %, pour la concentration de gélatine de 5 % en poids. Ceci nous amène à mesurer plus précisément les modules au voisinage du seuil.

#### 4.2. Dépendance en fréquence

Afin de définir le point de gel, il faut élucider la dépendance en fréquence des modules visco-élastiques, en particulier pour les fréquences les plus faibles, compatibles avec la cinétique. Nous étudions le processus à  $T = 27,4$ °C. La partie imaginaire (module de perte  $G''$ ) ainsi que la partie réelle du module viscoélastique  $G'$  sont représentés à différents instants de la trempe, en fonction de  $\log f$  (Figure 5a et 5b).

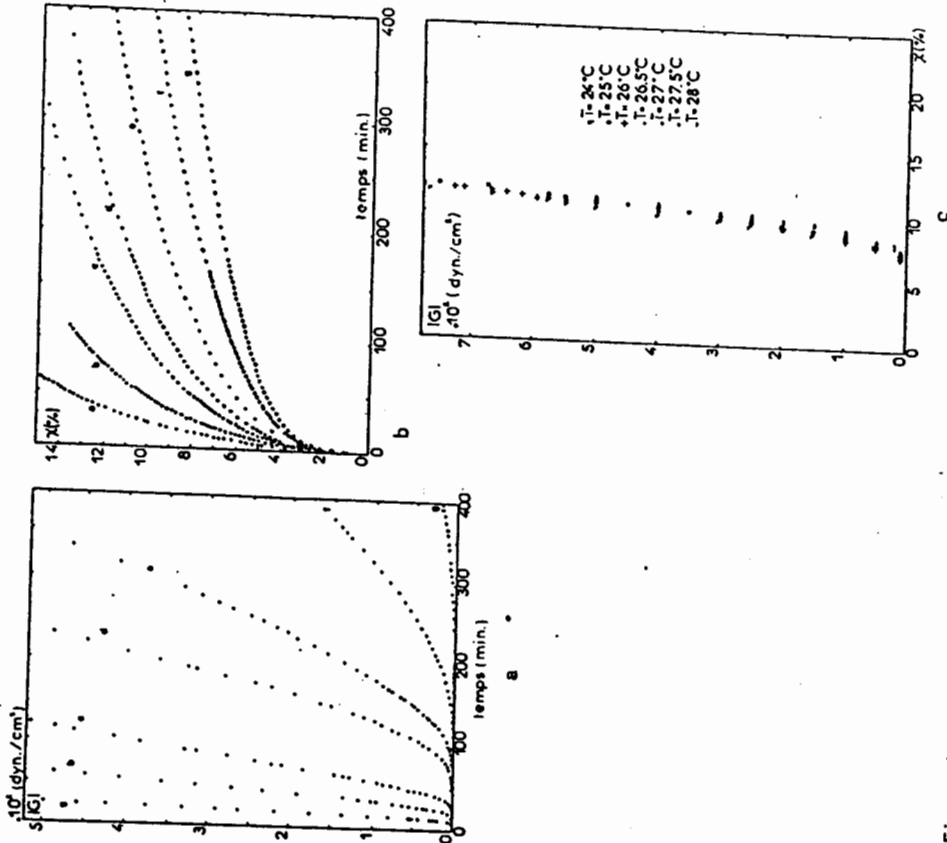


Figure 4  
 a - Cinétique d'augmentation du module de cisaillement à différentes températures.  
 b - Cinétique d'augmentation du taux d'hélices aux mêmes températures.  
 c - Relation entre le module de cisaillement et le taux d'hélices ( $c=5\%$ )  
 a)  $T = 24$ °C, b)  $T = 25$ °C, c)  $T = 26$ °C, d)  $T = 26,5$ °C, e)  $T = 27$ °C, f)  $T = 27,5$ °C, g)  $T = 28$ °C.

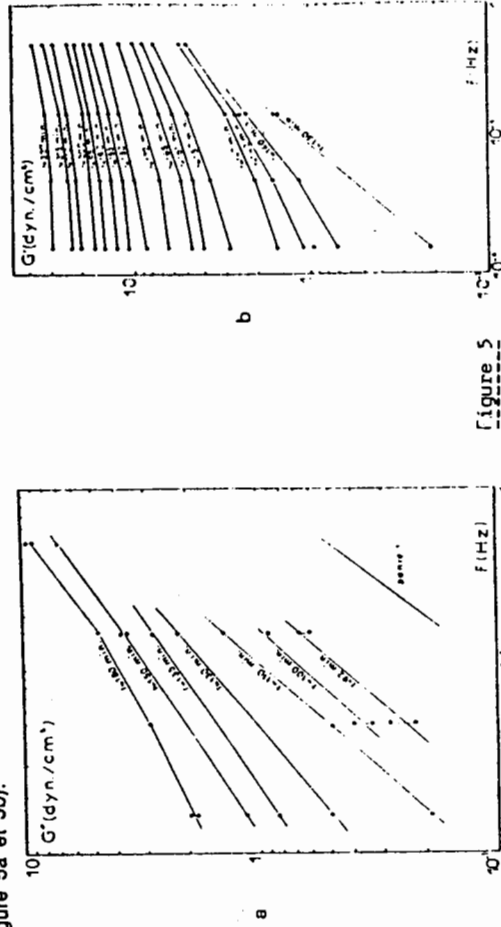


Figure 5  
 Pour un temps  $t < 90$  minutes,  $G'$  et  $G''$  se comportent comme pour un modèle de Maxwell dont le temps de relaxation  $\ll 1/\omega$ , ce qui permet de définir la viscosité statique (newtonienne)  $\eta$  telle que :

$$G'' \sim \eta \omega \quad \omega \rightarrow 0 \quad \omega = 2\pi f \quad (4)$$

$$\text{et } G' \sim \omega^2 \quad G' \ll G'' \quad (5)$$

$G'$  et  $G''$  augmentent tous deux en fonction du temps.

Ensuite, les pentes de  $G'$  et  $G''$ , en fonction de  $f$ , diminuent, indiquant que les temps de relaxation deviennent de plus en plus longs, comparables aux fréquences d'excitation.

$\omega \tau = 1$   
 (entre 90 et 130 minutes).

La viscosité newtonienne n'est plus mesurable aux fréquences supérieures à  $10^{-2}$  Hz.  $G'$  augmente plus vite que  $G''$ , de sorte que vers la 140e minute, pour la fréquence la plus faible ( $f = 0,015$  Hz),  $G' = G''$  (fig. 5b). Dans le même temps, nous observons un changement de pente vers les basses fréquences,  $G'$  amorçant le début d'un plateau. Ces deux observations indiquent qu'un module élastique relaxé est présent aux fréquences infiniment faibles, ce qui permet de situer le temps de gel,  $t_g$ , compte-tenu de la cinétique à  $t_g = 140 \pm 5$  min. Ceci représente un taux d'hélices critique au point de gel  $X_C$ :  $X_C = 7 \pm 0,1$  %.

Si, à présent, on s'intéresse au comportement du module de cisaillement relaxé, après le point de gel, en fonction du taux d'hélices, on observe une loi critique du type :

$$G_{\text{relaxé}} \sim \left( \frac{X - X_C}{X_C} \right)^l \quad \text{pour } 0,1 < \frac{\Delta X}{X_C} < 0,4 \quad (6)$$

l'exposant  $l = 1,82 \pm 0,15$ .

L'exposant de l'élasticité a été prédit par les théories de percolation de Stauffer (9) et de Gennes (10) par comparaison avec la conductance d'un réseau aléatoire.

#### CONCLUSION

Les études rhéologiques à la transition sol-gel montrent que le processus peut être décrit par analogie avec la géllification chimique, à l'aide d'un paramètre d'avancement de la réaction, qui est le taux d'hélices  $X$ .

La comparaison entre le module de cisaillement des gels et le taux d'hélices, pour différentes températures, sera poursuivie au-delà du point de gel, afin de mettre en évidence les différences d'organisation du réseau. Ces mesures seront également corrélées aux paramètres des mailles (épaisseur et longueur de fibres) mesurées par microscope électronique, pour aboutir à une modélisation de l'élasticité des gels.

Nos expériences montrent l'analogie entre les gels physiques et les gels chimiques, qui consistent dans des milieux à structure fortement désordonnée. La transition sol-gel, qui traduit l'apparition de la connectivité à l'intérieur du milieu, se décrit dans les deux cas comme un phénomène critique. Ce comportement est en accord avec les simulations sur les réseaux aléatoires et la théorie de la percolation.

#### Références

1. "Treatise on collagen", G.N. RAMACHANDRAN Ed. (1967), N.Y. Acad. Press Chap. 3.
2. W.F. HARRINGTON et N.V. RAO, *Biochem.* 9 (1970), 3714.
3. D. EAGLAND, G. PILLING, R.G. WEELE, *Farad Disc. Chem. Soc.* 57 (1974), 181.
4. P. GODARD, J.J. BIEBUYCK, M. DAUMERIE, H. NAVEAU, J.P. MERCIER, *J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed.* 16 (1978), 1817.
5. M. DJABOUROV et P. PAPON, *Polym.* 24, (1983), 539.
6. M. DJABOUROV, J. MAQUET, H. THEVENEAU, J. LEBLOND, P. PAPON, *Brit. Polym. J.* 17 (1985) 169.
7. M. DJABOUROV, Thèse d'Etat 1986), Paris.
8. J. MAQUET et al., *Polymer* 27 (1986), 1103.
9. D. STAUFFER, *J. Chem. Soc. Fard. Trans. II*, 72 (1976), 1354.
10. "Scaling concepts in polymer physics", P.G. de GENNES (1979), Cornell Univ. Press.

### 3. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE

Mellema J., Blom C.

Rheology Group

Department of Applied Physics

Twente University of Technology

Enschede, The Netherlands

De Kruijff C.G.

Van 't Hoff Laboratory for

Physical and Colloidal Chemistry

University of Utrecht, The Netherlands

**SUMMARY:** Mechanical spectroscopical studies have been carried out for hard (silica) spheres in cyclohexane and non-ionic microemulsions in the I and III phase region. Strong evidence could be given for viscoelastic behaviour due to hard spheres interactions. For the microemulsions the first analysis concerned the morphology at microstructural level. In addition for some microemulsions a maximum value of the interfacial tension could be deduced.

## 1. INTRODUCTION

The focus of attention of this study is the relationship between rheological properties and the structure of liquid systems at equilibrium: mechanical spectroscopy. The condition of equilibrium requires that the rheological methods are linear ones. As representative for the linear rheological behaviour in this paper the complex viscosity has been used.

The well-known example of such structure studies is the linear viscoelastic behaviour of dilute or semi-dilute polymer solutions. In fig. 1 an example measured in our laboratory has been given of a polyacrylamide (PAM) solution in water with a molecular weight of  $M = 26 \cdot 10^6$  and a concentration of 1000 ppm. It demonstrates clearly the typical feature of the present study that the rheological behaviour has been measured directly i.e. without use of assumptions like the time-temperature superposition principle. For PAM three kinds of apparatus have been applied

- an improved dynamic viscometer
- torsion pendulum resonators and
- a nickel tube resonator.

Since in the hard spheres and microemulsion studies only the resonators have been used they will be described in section 2.

For mechanical spectroscopy not only appropriate apparatus operating in a large frequency range are necessary. Also the availability of theories incorporating crucial basic processes and structural properties which can be observed significantly accurately is a necessary condition for successful spectroscopy. In dynamic studies relaxation times (in particular the longest one), relaxation strengths and the viscosity for  $\omega \rightarrow \infty$  are relevant. Macroscopically this is expressed in the complex modulus  $G^*$  or complex viscosity  $\eta^*$  which, for fluids which are purely Newtonian at infinitely long time scale and are still viscous at infinitely short time scale, can be written as

$$G^* = G' + iG'' = \omega n^* = \omega n'(\omega) + i \sum_j \frac{\omega n_j}{1 + i\omega\lambda_j} \quad (1)$$

For the polymer studies Rouse 1953 and Zimm 1956 and their successors provided relevant theories contributing significantly to the mechanical spectroscopy of dilute and semi-dilute polymer solutions.

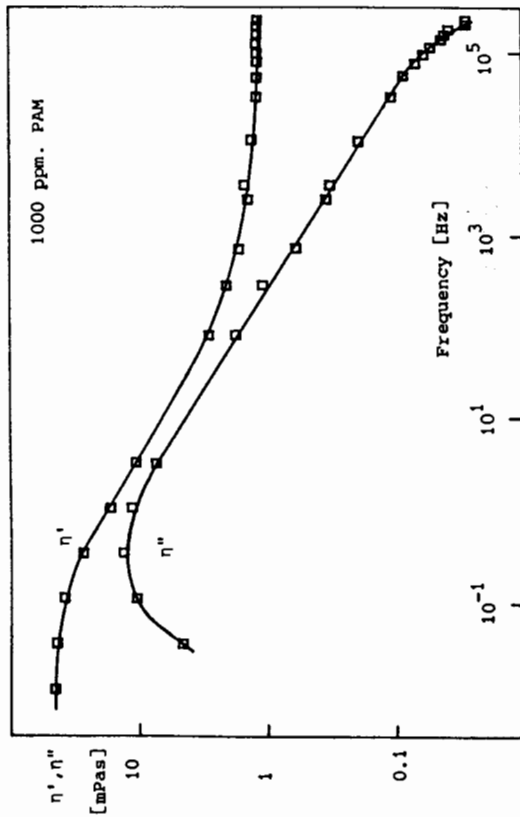


Fig. 1 Real ( $\eta'$ ) and imaginary ( $\eta''$ ) of the complex viscosity as function of the frequency.

The main part of this paper is devoted to dispersions:

- hard spheres suspensions and
  - mixtures of oil, water and surfactants forming so-called microemulsions.
- For these systems the theoretically rheological development is less advanced as for polymers. Nevertheless it has turned out that on the basis of rheological studies sensible conclusions can be drawn on the microstructural properties.

## 2. EXPERIMENTAL METHODS

### 2.1 The torsion pendulum resonators (Blom & Mellema 1984a)

A simplified diagram of a torsion pendulum has been given in fig. 2. A magnet is built inside the bob. The torsional motion is set up by means of a magnetic field from excitation coils positioned outside the sample holder. The measuring coils pick up inductively the motion of the magnet. For harmonic signals the equation of motion is of the forced harmonic vibration type. Analysis of the transfer function shows that for low viscous fluids the frequency shift and the change in bandwidth of the resonance curve compared to vacuum resonance are proportional to the imaginary and real part of the damping respectively. The damping is proportional to the plane impedance  $R_{pl} + iX_{pl}$  applied by the fluid on the bob surface. The complex shear modulus  $G^* = G' + iG''$  is derived from

$$G' = (R_{pl}^2 - X_{pl}^2)/\rho, \quad G'' = 2R_{pl}X_{pl}/\rho \quad (2)$$

with  $\rho$  the density of the fluid. Four separate resonators have been used. The resonance frequencies are about 80, 277, 720 and 2510 Hz.

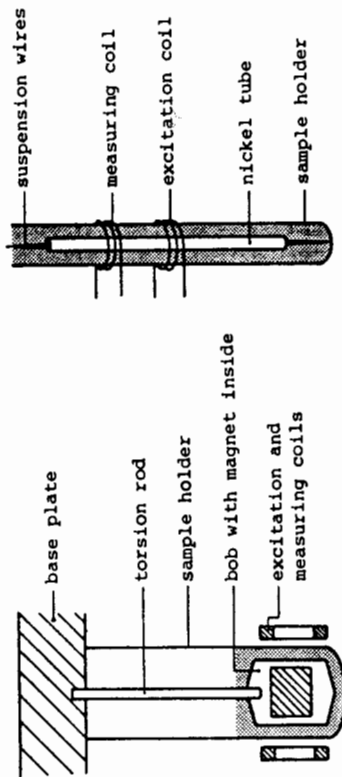


Fig. 2 Torsion pendulum resonator

Fig. 3 Nickel tube resonator

### 2.2 The nickel tube resonator (Oosterbroek et al. 1980)

The nickel tube used for the resonance experiments has a length of 0.40 m, a diameter of 4 mm and a wall thickness of 0.2 mm. Firstly the tube is magnetized circumferentially. Torsional deformation can be set up by an axial magnetic field due to a magnetostrictive effect. When a harmonically oscillating magnetic field is produced by a coil around the tube e.g. around the centre (see fig. 3) torsional waves propagate up and down the tube producing in steady state a forced standing wave. By the inverse magnetostrictive effect the motion of the tube can be detected by a measuring coil. As for the torsion pendulum resonator the resonance curve in the liquid under investigation is determined. Its frequency and bandwidth change compared to vacuum is related analogously to the complex shear modulus as for the torsion pendulum resonators. Favourable use can be made of the excitable overtones in the tube. Thus a frequency range between 3.7 kHz and 200 kHz can be covered with one nickel tube.

## 3. HARD SPHERES COLLOIDAL DISPERSIONS

### 3.1 Introduction

About three decennia ago Krieger & Dougherty 1959 published their inspiring work on the steady state viscosity of hard spheres as a function of the Peclét number  $Pe = \gamma \cdot 6a^3 \eta_0 / kT$ . The rate of shear is indicated with  $\dot{\gamma}$ ,  $a$  is the radius of a sphere,  $\eta_0$  the viscosity of the continuous phase and  $T$  the temperature. The viscosity displayed a transition from a higher to a lower level at about  $Pe \approx 1$ . Their interpretation of the phenomenon was that proximity doublets are created and destroyed by Brownian motion. In a flow the number and lifetime of these doublets are decreased with increasing flow strength. Since doublets dissipate more than separate spheres the viscosity process operating as a function of the flow strength and can be observed also in linear experiments. In other words, in a flow the distribution of spheres will differ from the equilibrium distribution, thus the dispersion will be in a state of



higher energy. If the flow ceases the Brownian motion will release this extra energy in dissipation. Consequently in a dynamic shear experiment the elastic part of the complex viscosity will become non zero for hard spheres colloidal dispersions at a certain frequency.

This effect was implicitly calculated by Batchelor 1977 but Russel & Gast 1986 extended his work by taking into account the hard spheres interactions and explicitly gave the complex viscosity.

### 3.2 Theoretical prediction (Russel & Gast 1986)

The deviatoric part of the macroscopic stress tensor  $\bar{T}$  for a dispersion of hard particles suspended in a Newtonian fluid with viscosity  $\eta_0$  in a flow field with rate of strain tensor  $\bar{E}$  can be given by

$$\bar{T} = 2\eta_0 \bar{E} + \frac{1}{V} \sum_i \bar{S}_i - \frac{1}{V} \sum_i \sum_j x_i F_j + \frac{1}{V} \sum_i \sum_j x_j F_i \quad (3)$$

In (3) the stresslet  $\bar{S}_i$  and  $x_i F_i$  are averaged over a volume  $V$ . The stresslet  $\bar{S}_i$  of a particle at position  $\underline{x}_i$  is given by an integral over its surface  $A_i$

$$\bar{S}_i = \int_{A_i} [(\underline{x} - \underline{x}_i) \cdot \underline{n} - \frac{1}{3} [(\underline{x} - \underline{x}_i) \cdot \underline{g} \cdot \underline{n}] \underline{I}] dA_i \quad (4)$$

where  $\underline{x}$  is the coordinate of a point at the surface of a particle,  $\underline{n}$  is the normal at that point pointing outwards and  $\underline{g}$  is the stress exerted by the fluid on the surface. The force  $\underline{F}_i$  experienced by a particle at position  $\underline{x}_i$  is given by

$$\underline{F}_i = - \nabla_i U - kT \nabla_i \ln P_N \quad (5)$$

where  $U$  is the interaction potential and  $P_N$  is the probability density of the  $N$  particles in volume  $V$ , of which  $P_N d\underline{x}_1 \dots d\underline{x}_N$  gives the probability of finding  $N$  spheres at positions  $\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N$ . The function  $P_N$  satisfies the conservation relation

$$\frac{\partial P_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \underline{j}_i = 0 \quad (6)$$

in which flux  $\underline{j}_i$  is given by

$$\underline{j}_i = P_N (\underline{u}_i + \sum_{j=1}^N \underline{u}_{ij} \cdot \underline{F}_j) \quad (7)$$

The velocity  $\underline{u}_i$  and the hydrodynamic mobility  $\underline{u}_{ij}$  are dependent on the configuration of the  $N$  particles. For reasons of simplicity the calculations involve only the two-body distribution function which at equilibrium (superscript 0) is related to the

radial distribution function  $g(r)$  by

$$P_2^0(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = n^2 g(r) \quad (8)$$

where  $n$  is the number density and  $r = |\underline{x}_1 - \underline{x}_2|$ . The restriction to the two-body distribution function implies that only one relaxation process is involved. For one relaxation time  $\tau$ ,  $\eta^*$  can be written as

$$\eta^* = \eta'(\omega) + \frac{\eta''(0) - \eta'(\omega)}{1 + i\omega\tau} \quad (9)$$

The contributions to  $\eta'(0)$  can be separated in the following parts

- the viscosity of the continuous phase
- the viscous increase due to hydrodynamic interactions between particles
- the influence of the Brownian motion on the viscosity
- the hard spheres interactions.

For  $\omega \rightarrow \infty$  the two first contributions remain in  $\eta'(\omega)$ , while the Brownian and hard sphere interactions manifest themselves in the shear elasticity  $G'(\omega) = (\eta''(0) - \eta'(\omega))/\tau$ .

The hard spheres samples have been measured at a volume fraction  $\phi = 0.46$ . At this fraction from table 1 and the figures in the paper of Russel & Gast 1986 it follows

$$\eta'(0) = \eta_0 (1 + \frac{5}{2} \phi + 18.4 \phi^2) \quad (10)$$

$$\eta''(\omega) = \eta_0 (1 + \frac{5}{2} \phi + 7.4 \phi^2) \quad (11)$$

$$\tau = 0.125 a^2 / D_0 \quad (12)$$

with  $\eta_0$  the viscosity of the continuous phase and  $D_0 = kT/(6\pi\eta_0 a)$ . The magnitude of the viscoelastic effect appears to be mainly determined by hard spheres interactions.

### 3.3 Samples

The colloidal dispersions used were prepared according to the method described by Van Helden 1981. The dispersions consist of amorphous silica particles which are made lyophilic by grafting octadecyl alcohol to the surfaces. The particles are dispersed in cyclohexane. By measuring the diffusion coefficient in a diluted sample one finds the fluid-dynamic or Stokes radius from  $D_0 = kT/6\pi\eta_0 a$ . The samples are labelled SJ18 [ $a_{\text{Stokes}} = (76 \pm 2) \text{ nm}$ ] and SP23 [ $a_{\text{Stokes}} = (28 \pm 2) \text{ nm}$ ]. Two samples were prepared, each having a volume fraction close to 0.46.

### 3.4 Results and discussion

The theory predicts that the largest relaxation time is proportional to  $a^2/D_0$ . To check this prediction it is convenient to plot  $\eta^*$  as a function of  $a^2\omega/D_0$ . In fig. 4 the results (Mellema et al. 1987a) are shown together with the theoretical predictions. As expected, more than one relaxation time is present, which can be seen by comparing the width of the transition with the theoretical transition in  $\eta^*$  for one relaxation time only.

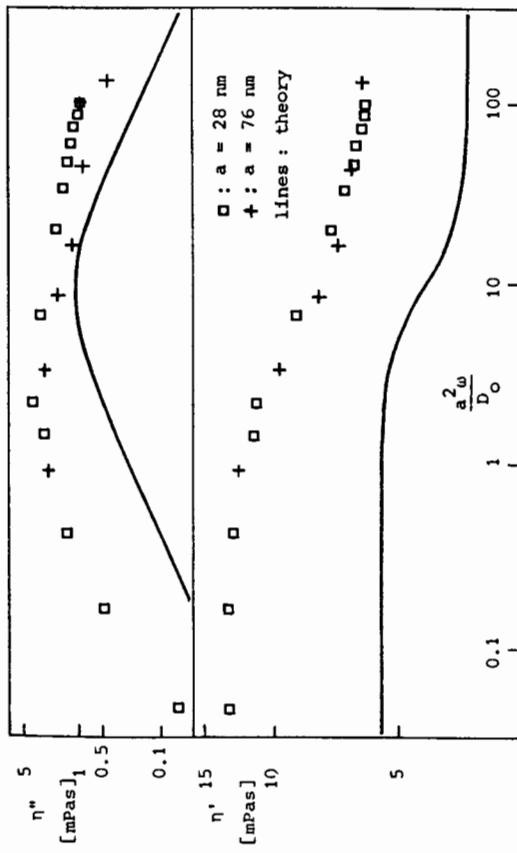


Fig. 4 Complex viscosity of silica dispersion

The measurements for  $a = 28$  nm and  $a = 76$  nm roughly coincide. The discrepancy between these two sets of measurements can be ascribed to uncertainties in  $a$  and  $\phi$ . The theoretical magnitude of the change in  $\eta'$  and  $\eta''$  is about a factor 2.5 lower than experimentally observed. This fact reflects also the influence of relaxation processes with shorter relaxation times.

The theoretical maximum of  $\eta''$  is shifted about a factor 4 to higher frequency compared to the experimentally observed maximum. The question can be raised if this discrepancy is a consequence of the two particle approximation in the theory. In this approximation the viscous ambience of the two spheres is assumed to have the viscosity of the continuous phase. Probably the effective viscosity felt by a sphere in motion at  $\phi = 0.46$  is closer to effective viscosity of the bulk dispersion. If this is taken into account theory and experiment coincide quite convincingly. The preceding discussion leads to the conclusion that strong evidence has been given for mechanical relaxation from (mainly) hard spheres interactions.

### 4. NON-IONIC MICROEMULSIONS

#### 4.1 Introduction

Microemulsions are macroscopically stable systems which arise from mixtures of oil, water, surfactants and sometimes cosurfactants. The morphology of microemulsions is subject of much research. The spectrum of possible shapes at microscopic level has been broadened in the course of time and includes spheres, rods, disks and bicontinuous networks, which can be rigid

or flexible, fluctuating in time. Mechanical spectroscopy here is hampered by lack of a priori knowledge about the morphology making more detailed inferences about structural properties less certain.

In the next section a summary is given of a few models which can be relevant for the analysis of the linear rheological behaviour of microemulsions.

#### 4.2 Models

**Hard spheres:** In some parts of phase diagrams one might expect microemulsion droplets to behave like hard spheres. In section 3 some of the rheological characteristics of hard spheres have been provided. Summarized

- the longest relaxation time  $\tau \approx (6\pi n a^3)/kT$  with  $n$  about equal to the viscosity of the dispersion
- hard spheres interactions result in relatively small viscoelastic effects which are only to be measurable significantly with the apparatus described in section 2 for volume fractions  $\phi > 0.35$  while at  $\phi \approx 0.45$  the maximum effect on  $\eta^*$  is still small  $\eta^*_{\max}/\eta' \approx 0.2$ .

**Deformable spherical emulsion droplets with (visco)elastic interface:** All these models consider the viscoelastic effects as the sum of single particle effects. A few simple models for spherical emulsion droplets are available (see fig. 5). They provide two relaxation times.

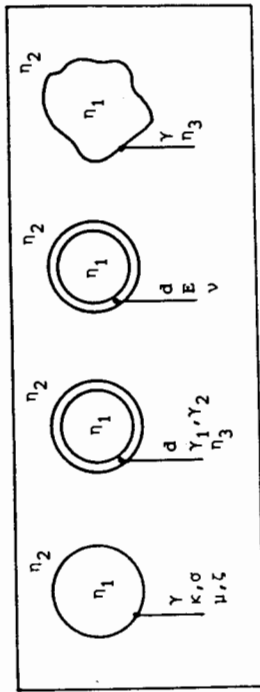


Fig. 5 Emulsion models

A simple model is one in which the interfacial properties are assigned to an infinitely thin interface. In a model given by Oosterbroek & Mellema 1981, the interfacial tension, the real and imaginary part of the dilatational modulus,  $\kappa$  and  $\sigma$  respectively, and the real and imaginary part of the shear modulus,  $\mu$  and  $\zeta$  respectively, have been incorporated. A typical relaxation time  $\tau$  is approximately

$$\tau = (an)/S \quad (13)$$

where  $n$  is about the effective viscosity of the emulsion and  $S = \gamma, \kappa, \text{ or } \mu$  or a linear combination of them. The steady state viscosity is smaller or equal to the steady state viscosity of hard spheres. The viscoelastic effects are much larger than for hard spheres e.g. for  $\phi = 0.2$  it follows that  $\eta^*_{\max}/\eta' \approx 0.1$ .

Another model, which can be applied, considers a Newtonian viscous interface with finite thickness  $d$  separated from the internal and external phase by interfacial tension  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  respectively. For relatively thin interfaces  $d/a \ll 0.1$  the relaxation times are fairly separated and approximately

$$\tau = \left(\frac{a}{d}\right)^2 an \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}\right) \text{ and } \tau = \frac{an}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (14)$$

(Oosterbroek & Mellema 1981).

An alternative is a model with a purely elastic shell, e.g. characterized with Young modulus  $E$ , a Poisson ratio  $\nu$  and a finite thickness  $d$  (De Bruyn & Mellema 1985). The order of magnitude of the viscoelastic effect is equal to those of the preceding models. The steady state viscosity is equal to that of hard spheres. For small thickness the relaxation times pass into those of the first model for  $\kappa$  and  $\mu$  with  $\kappa = Ed/[2(1-\nu)]$  and  $\mu = Ed/[2(1+\nu)]$ .

In the current literature concerning the stability of microemulsions it has been pointed out that curvature energy is crucial in understanding their stability. For single spheres with radius  $a$  the relaxation time  $\tau_K$  pertaining to the curvature modulus  $K$  is approximately

$$\tau_K = \frac{10 a^3 \eta}{K(1 - 3\nu)} \quad (15)$$

where  $\eta$  is about the viscosity of the dispersion and  $R_0$  the radius of spontaneous curvature. This relaxation time is an adaption of the formula given by De Gennes & Taupin (1982) by incorporating the influence of spontaneous curvature.

Spheres with shape fluctuations due to thermal energies: The interfacial energies of microemulsion droplets are generally believed to be small. Consequently thermal energies cause droplets to have shape fluctuations (fig. 5). For spheres with interfacial tension the influence of thermal fluctuations with small amplitudes has been considered (Mellema et al. 1987). In fig. 6 and 7 the results are shown for  $4\pi\gamma a^2 = 5 \text{ kT}$  and  $4\pi\gamma a^2 = 50 \text{ kT}$ . Again the calculated effects are the sum of single particle effects. It turns out that many relaxation times come into play broadening the transitions in the frequency dependence of  $\eta'$  and  $\eta''$ . The magnitude of the viscoelastic effects increases compared to the second model in this section without superimposed thermal fluctuations. The steady state viscosity can as well be larger than smaller than that of hard spheres.

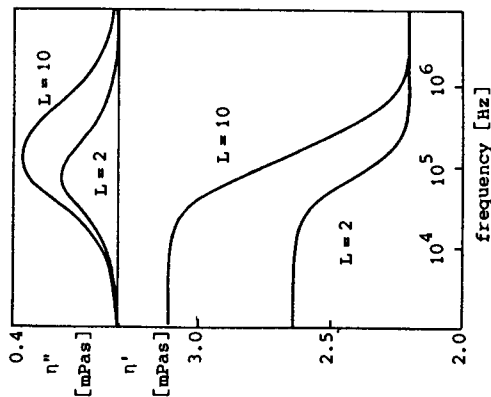
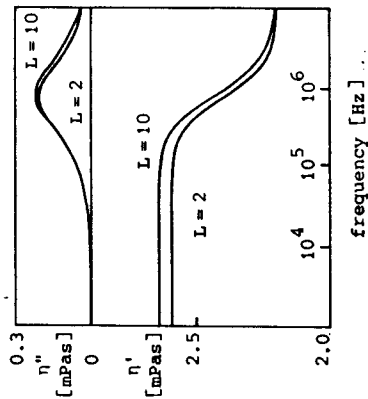


Fig. 6  $4\pi\gamma a^2 = 5kT$



Result of emulsion model calculation considering thermal fluctuations, L: number of relaxation times

Fig. 7  $4\pi\gamma a^2 = 50kT$

**Rigid rods:** The influence of curvature energy in the formation of microemulsions implies that also non-spherical shapes can occur (see e.g. Safran et al. 1984).

For rigid rods viscoelastic theories are available. A central paper is from Doi & Edwards 1978. They extended theories of dilute solutions of rigid rods to the semi-dilute region. Assuming rods with radius  $a$  and length  $L$  this semi-dilute region is defined by

$$\frac{1}{L^3} \ll c \ll \frac{1}{2aL^2} \quad (16)$$

where  $c$  is the number of rods per unit volume. The most important relaxation process is here due to the rotational diffusion. The largest relaxation time is about  $(cL^3)^{1/3}/D_{ro}$  with  $D_{ro}$  the rotational diffusion coefficient in a infinitely diluted system given by

$$D_{ro} = kT \lambda n \frac{L}{2a} / (6\pi\eta_0 L^3) \quad (17)$$

with  $\eta_0$  the solvent viscosity. The steady state viscosity  $\eta$  even for relatively low volume fraction can increase substantially compared to hard spheres

$$\eta = \eta_0 (1 + (cL^3)^3) \quad (18)$$

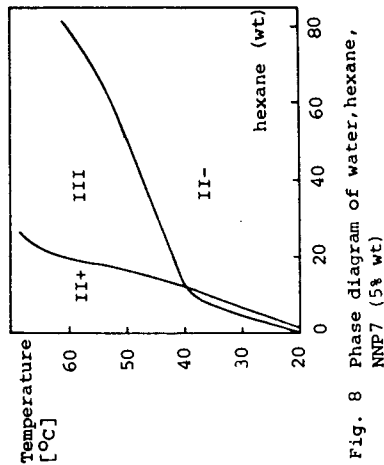


Fig. 8 Phase diagram of water, hexane, NNP7 (5% wt)

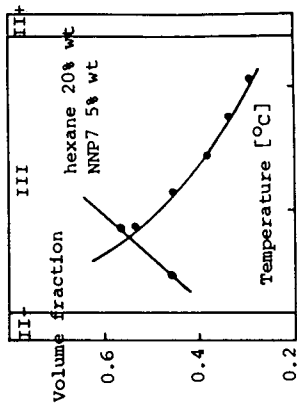


Fig. 9 Volume fraction dispersed phase in a III phase region

#### 4.3 Samples

The microemulsions presented here arise from mixtures of n-hexane [Baker Chemicals, pro analyse], distilled water and polyoxyethylene - nonylphenolether (NNP7). The surfactant has been purified by extraction of polyethyleneglycol with ethylacetate. (The NNP7 surfactant was supplied by courtesy of Servo Chemical Co., Delden, The Netherlands). The phase diagram is shown in fig. 8. Microemulsions in the I- and III-phase region have been studied as a function of temperature. Along a vertical line in the diagram at 20% wt hexane the volume fraction of the dispersed phase in the III phase region has been given in fig. 9.

4.4 Results and discussion

Fig. 10 (left)  
Complex dynamic viscosity  
of a nonionic microemulsion:  
a dilution series at 19°C

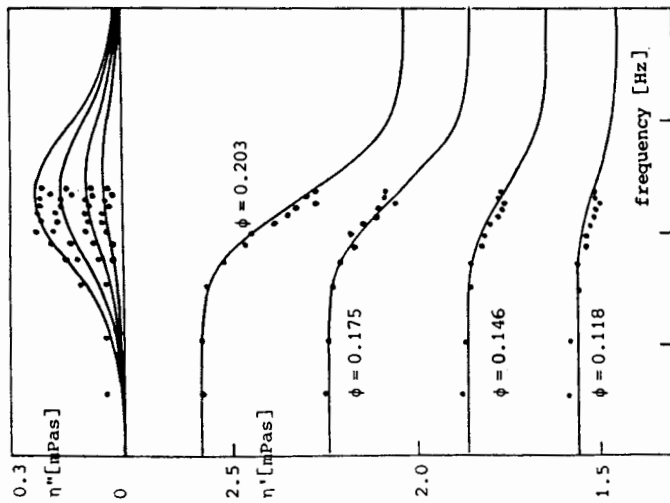
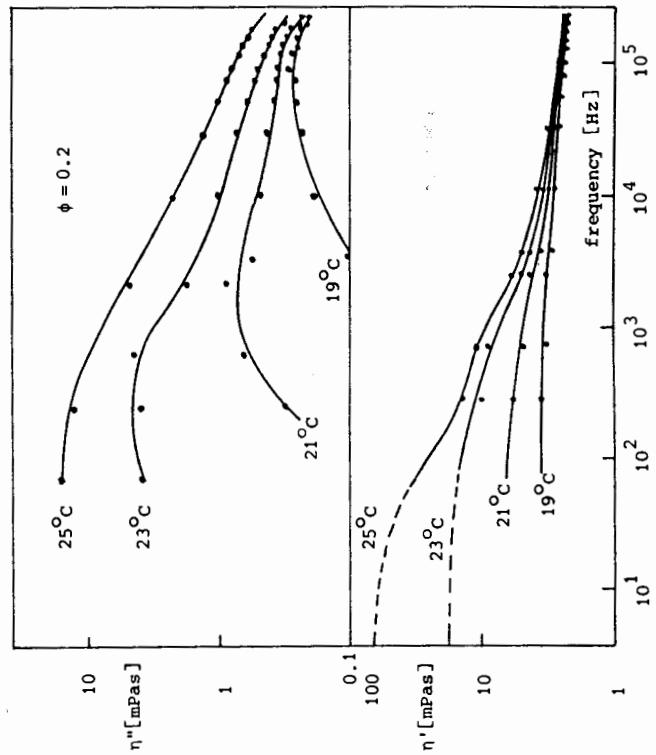


Fig. 11 (below)  
Complex dynamic viscosity  
of a nonionic microemulsion  
in the temperature range  
19 - 25°C

Nonionic microemulsion:  
water, NNP7/hexane = 1.2



The I-phase microemulsions at 19°C: The first experiments have been carried out at 19°C, which is at the lower boundary of the I-phase region. It has been demonstrated (Eshuis & Mellema 1984) that for a certain range of NNP7 (3-9% by weight) the lower boundaries of the I-phase region coincide provided the wt/wt ratio [NNP7]/[hexane] is kept constant. In this way a dilution series can be made. In fig. 10 such a series has been given for [NNP7]/[hexane] = 1.2. For  $\phi=0$  the  $\eta'$  viscosities coincide with the measured steady state viscosities, which are somewhat larger than the viscosities of hard spheres at the same volume fractions. Apparently the largest relaxation time is relatively small (about  $10^{-6}$  s). If one of the elastic constants mentioned in section 3 is dominant its magnitude can be estimated. As an example the interfacial tension is taken as incorporated in the more elaborated model of Mellema et al. 1987. The continuous lines in fig. 10 are fits with this model. It turned out that  $\gamma = (22 \pm 2) 10^6$  N/m with  $a = 10$  nm so that  $4\pi\gamma a^2 = 7$  kT. If  $\gamma$  is only contributing to the observed relaxational behaviour the resulting  $\gamma$  is an upper limit. The ensuing structure is that of slightly deformed droplets dispersed in a water continuous medium. Another alternative, which may interest in particular theoreticians, is that the curvature elasticity dominates the observed relaxational behaviour. This gives a maximum value of  $K(1 - a/3R_0) = 10^{-20}$  Nm. Obviously this alternative cannot be excluded since the order of magnitude is in the expected range.

The I-phase microemulsion between 19°C and 25°C: The increase of the temperature from 19°C up to 25°C for volume fraction  $\phi = 0.2$  reveals that a new set of relaxation times occur in the I-phase microemulsions (see fig. 11). The continuous lines in the figure are drawn to guide the eye. Commonly assumed is that for surfactants with a polyoxyethylene moiety the driving force for structural changes is the decreasing solubilization of water in the hydrophilic moiety if the temperature increases. This effect changes the curvature energy in the formation of the droplet surfaces tending to decrease the curvature of the oil units. At the same oil amount, to be enclosed by the surfactant layer, shape changes are necessary. Rod like shapes can occur. Interpretation of the longer relaxation times, as due to rotational diffusion processes from rods, with the theory of Doi & Edwards 1978 can be made quite satisfactory. Disk like shapes, however, can also occur and cannot be excluded.

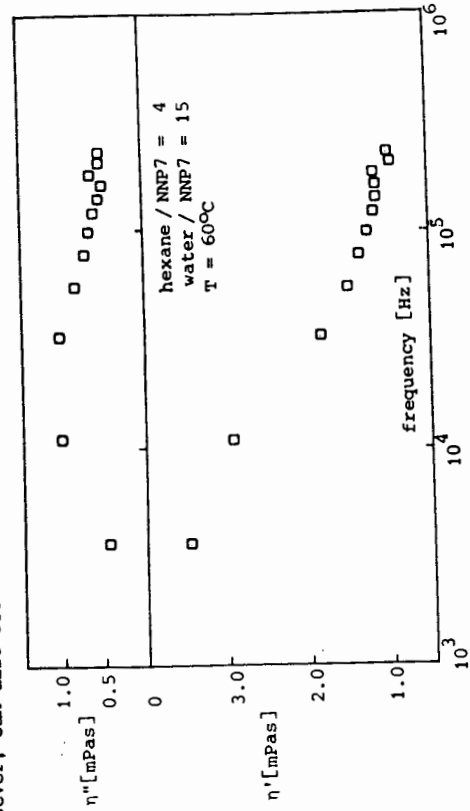


Fig. 12 Complex viscosity of a III-phase microemulsion

The III-phase region: The three-phase region is for [NNP7] = 5% wt and [C6H14] = 20% wt extended between 42°C and 62°C. The complex viscosity of the microemulsion phase has been measured with the nickel tube method (3.7 kHz - 200 kHz) between 42°C and 60°C. The steady state viscosity could only be measured with a falling ball viscometer because of evaporation problems. The complex viscosities as a function of frequency between 45 and 60°C resemble each other much. An example has been given in fig. 12. The longest relaxation times are about  $10^{-5}$  s and differ only a factor 3 (see fig. 13). The exception is the measurement at the lower temperature boundary at 42°C. There the longest relaxation time is much larger than the others namely  $2 \cdot 10^{-4}$  s (the investigation is still in progress and it is worthwhile to extend the measurements to lower frequencies). The steady state viscosity ( $\eta_0$ ) and the extrapolated values of  $\eta'$  for  $\omega \rightarrow 0$  has been plotted in fig. 14 and also the linearity of the viscosities for rates of shear larger than  $10 \text{ s}^{-1}$  (the nickel tube measurements). A comparison can be made between the steady state viscosities of hard spheres (de Kruif et al. 1986) and the microemulsion steady state viscosities. It turns out that between 45-48°C the hard sphere

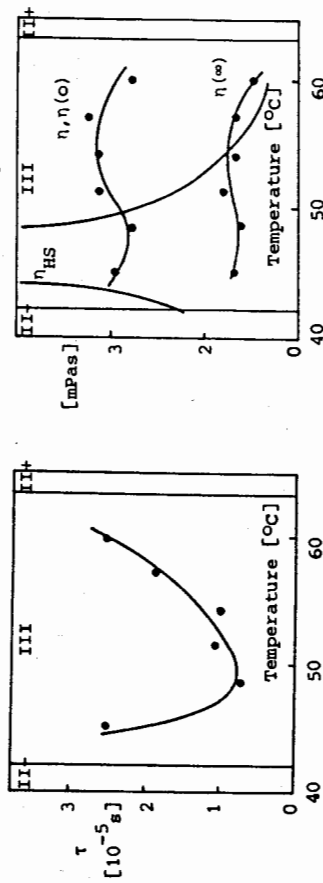


Fig. 13 Longest relaxation time III-phase microemulsions

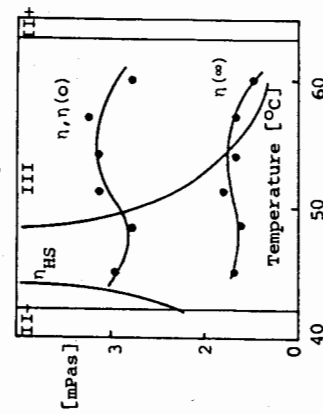


Fig. 14 Steady state viscosity ( $\eta$ ), the low and high frequency limits  $\eta'(\omega)$  and  $\eta''(\omega)$  and the hard sphere viscosity ( $\eta_{HS}$ )

viscosities are larger and at other temperatures lower. This can be connected with the expected O/W - W/O transition near  $\phi_{O/W} = \phi_{W/O}$ . At this transition the droplets have no clear preference to curve to water or to oil. One expects soft structures i.e. easily deforming so that the viscosity is lower than for hard spheres (a completely flexible surfactant interface would lead to viscosities close to the viscosities of mixtures of shapeless flexible viscous units of oil, water and surfactants). Towards the boundaries at 42°C and at 62°C the preference for O/W at W/O emulsification is very probable. Between 45°C - 60°C the fact that the steady state viscosities are relatively low and that the longest relaxation times are small ( $10^{-5}$  s) excludes the possibility of a permanent bicontinuous structure but instead suggests that oil or water droplets are dispersed at a relatively short length scale. This makes it worthwhile to analyse the complex viscosity in terms of an individual droplet model. The model with an interfacial tension and thermally shape fluctuation is appropriate. For this model a radius  $a$  is needed. It can be estimated with a simple geometrical model. The resulting radii are given in fig. 15. The deduced interfacial tensions (fig. 16) show a maximum at the O/W - W/O transition. This behaviour is similar to that found for an ionic microemulsion system in the III phase region (Blow & Mellama 1984b). At this maximum it turns out that  $4\eta a^2 = 40 \text{ kT}$ . At 61°C the value of  $4\eta a^2$  is about  $kT$ . The model is only valid for

ratios of  $4\eta a^2/kT \gg 1$ . The deduced  $\gamma$ , however, is mainly determined by the longest relaxation time, and is therefore hardly influenced by this flaw in validity. Consequently partly the change in viscosity from 61 to 45°C is explained. Thermally induced shape fluctuations can cause a substantial viscosity increase compared to hard spheres. Obviously the low viscosities between 45 - 48°C and the high viscosity between 48 - 60°C (compared to hard spheres) explained with the given description require very small dilatational and curvature moduli. The analysis can also be made the other way around: assign the relaxation to the dilatational modulus or to the curvature modulus assuming the other moduli very small. The resulting structural picture would stay the same. The question may remain why large thermally shape fluctuations according to the model occur increasingly between 48 - 60°C and not between 45 - 48°C.

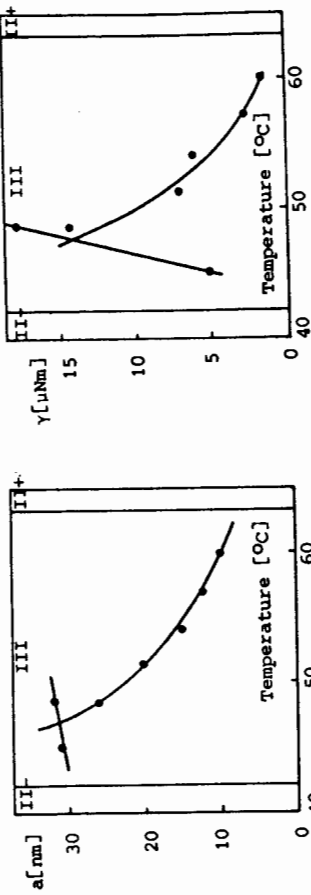


Fig. 15 Droplet radius

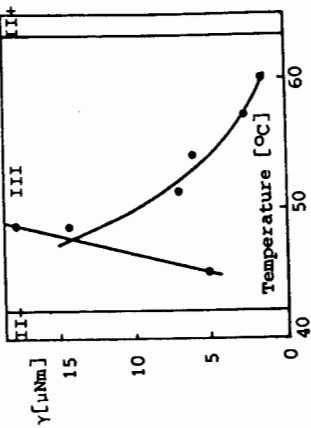


Fig. 16 Interfacial tension

One might recall that between 45 - 48°C the dispersion of droplets is at high volume fraction so that a surface shape change of one droplet cannot take place if not also shape changes of ambient droplets take place more or less coherently. This coupling of surface motions hampers fluctuations of individual droplets with large amplitude because the energy needed for shape change of more droplets at the same time is much larger than for one droplet. Now this coupling of surface motion is not incorporated in the used model. This deficiency may explain the, on the basis of the measured patterns of interfacial tension between the three phases, unexpected increase of  $\gamma$  towards the O/W - W/O transition. If the observed relaxation behaviour is analysed to be descended of single particle effects the deduced interfacial tension will be too large if assigned to a single droplet but this (incorrect) large tension, correctly reflects the suppression of thermal fluctuations of closed surfaces.

The driving force for the change in structures must be sought in the increasing solubilization of water in the polyoxyethylene moiety of the surfactant with decreasing temperature. This effect tends to swell up the W/O droplets from higher to lower temperature which is correctly reflected in an increasing radius based on a geometrical model with the assumption that all surfactant molecules reside in the interface (fig. 15). At the O/W - W/O transition ( $\phi_{O/W} = \phi_{W/O}$ ) the surfactant interface tends to be flat as far as the curvature modulus is involved (otherwise the transition cannot occur). Then the curvature energy per droplet is probably much smaller than  $kT$  for that matter as in the 45 - 60°C temperature range. Below this transition in the O/W domain this is not necessarily so. The rheological behaviour of a large viscosity in addition to a large relaxation time at 42°C suggests a longer range ordering than of separate spherical droplets. The increasing solubilization of water in the polyoxyethylene moiety can provide larger curvature energy such that rods or disks are favorable. Clusters of spheres are less probable at the low temperature side of the W/O - O/W transition because the interaction with water favours the uptake of water and expulsion of oil instead of clustering of polyoxyethylene chains.

#### Acknowledgement

Thanks are due to Mr. D. Renkema and Mr. G.J. Hesselink for their measurements on the microemulsions.

#### 5. REFERENCES

- Batchelor, G.K. 1977. *J. Fluid. Mech.* 83 : 97-117  
Blom, C., Mellema, J. 1984a. *Rheol. Acta* 23 : 98-105  
Blom, C., Mellema, J. 1984b. *J. Disp. Sc. and Tech.* 5 : 193-218  
de Bruijn, R.A., Mellema, J. 1985. *Rheol. Acta* 24 : 159-174  
De Gennes, P.G., Taupin, C. 1982. *J. of Phys. Chem.* 86 : 2294-2304  
Doi, M., Edwards, S.F. 1978. *J. Chem. Soc. Far. Trans. II* 74 : 918-932  
Eshuis, A., Mellema, J. 1984. *Coll. & Pol. Sci.* 262 : 159-170  
van Helden, A.K., Jansen, J.W., Vrij, A. 1981. *J. Colloid Interface Sci.* 81 : 354  
de Kruif, C.G., van Iersel, E.M.F., Vrij, A., Russel, W.B. 1985. *J. Chem. Phys.* 83 : 4717-4725  
Krieger, I.M., Dougherty T.J. 1959. *Trans. Soc. Rheol.* 3 : 137  
Mellema, J., de Kruif, C.G., Blom, C., Vrij, A. 1987a. *Rheologica Acta*, to be published  
Mellema, J., Blom, C., Beekwilder, J. 1987b. submitted for publication  
Oosterbroek, M., Waterman, H.A., Wiseali, S.S., Altena, E.G., Mellema, J., Kip, G.A.M. 1980. *Rheologica Acta* 19 : 497-506  
Oosterbroek, M., Mellema, J. 1981. *J. Colloid Interface Sci* 84 : 14-25  
Rouse, P.E. 1953. *J. Chem. Phys.* 21 : 1272-1280  
Russel, W.B., Gast, A.P. 1986. *J. Chem. Phys.* 84 : 1815-1826  
Safran, S.A., Turkevich, L.A., Pincus, P. 1984. *J. Physique - Lettres* 45 : L-69-L-74  
Zimm, B.H. 1956. *J. Chem. Phys.* 24 : 269-278

## 4. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET STRUCTURE

ASPECTS DIVERS DU RÔLE JOUÉ PAR LES GRANULATS  
DANS L'ÉCOULEMENT DU BÉTON FRAIS VIBRÉ

Barrioulet M., Legrand C.  
Laboratoire de Génie Civil de l'I.N.S.A. et de l'U.P.S.  
TOULOUSE

**SOMMAIRE** : L'étude du comportement mécanique du béton frais est abordée en considérant le matériau comme un milieu diphasique pâte-granulats. L'effet de masse et les réactions d'encombrement des granulats sont mis en évidence dans l'écoulement du béton frais à travers un ajutage vertical, puis étudiés séparément en fonction des principaux paramètres caractéristiques des granulats.

**SUMMARY** : The study of the mechanical behaviour of fresh concrete is approached considering the material as a diphasic medium paste-aggregates. The effect of gravity and the hindrance reactions of aggregates are shown in the flow of fresh concrete through a vertical nozzle and are studied in function of the principal characteristics of aggregates.

### 1. INTRODUCTION

L'obtention d'un béton durci de qualité passe, toutes choses égales par ailleurs, par la réalisation d'une mise en place optimale du matériau frais dans le coffrage.

L'aptitude du béton frais à être homogénéisé par malaxage, transporté sans ségrégation, serré par vibrations dans le moule relève en grande partie des propriétés spécifiques de la pâte composée par les éléments fins de la phase solide, le ciment notamment, et par la phase fluide. Ce rôle fondamental a incité les chercheurs [4,6] à orienter d'abord leurs travaux vers l'étude des caractéristiques rhéologiques de la pâte. Sous certaines conditions [1,6], celle-ci se prête aux mesures viscosimétriques classiques, réalisées à l'aide de viscosimètres rotatifs par exemple. L'influence sur les caractéristiques rhéologiques de la pâte des différents paramètres physiques des constituants, des paramètres de composition et des paramètres extérieurs (vibrations par exemple) est bien connue [5,6].

Le passage de l'étude de la pâte à celle du béton pose par contre davantage de problèmes. Le caractère hétérogène du matériau, se manifestant notamment par la présence de granulats dont les dimensions maximales atteignent plusieurs centimètres, enlève toute signification rhéologique aux résultats de mesures viscosimétriques classiques [1]. Différents auteurs ont essayé d'utiliser les méthodes expérimentales de la mécanique des sols [7,8]. Elles ne donnent pas pleinement satisfaction en raison de l'in-

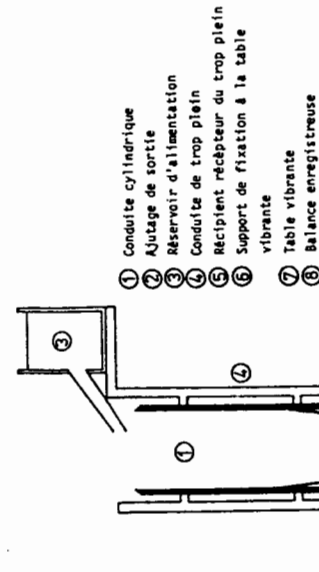
fluence rhéologique de la pâte interstitielle.

Notre démarche a donc été d'étudier le comportement du béton frais, d'une part en simplifiant le matériau, son hétérogénéité étant ramenée à celle d'un milieu diphasique, pâte interstitielle-granulats, d'autre part en soumettant soit chaque phase séparément, soit le matériau dans son ensemble à des sollicitations spécifiques nous permettant d'étudier le comportement propre de chaque phase ainsi que leurs interactions.

L'objet de cette communication est de montrer, à travers l'étude d'un écoulement simple, les différents aspects du rôle joué par les granulats et d'en étudier ensuite les variations en fonction des principaux paramètres physiques caractéristiques des granulats.

## 2. L'ÉCOULEMENT DU BETON DANS UNE CONDUITE VERTICALE, SOUS CHARGE CONSTANTE

### 2.1. Dispositif et paramètres expérimentaux



L'écoulement étudié est celui réalisé gravitairement à travers un ajutage tronconique disposé en bout de conduite verticale (fig. 1). Le dispositif est soumis à une vibration de fréquence 50 Hz suivant l'axe de la conduite. L'écoulement fonctionne sous charge constante. La description du processus expérimental a déjà fait l'objet d'une publication [3]. Nous rappellerons seulement la définition des paramètres choisis pour l'étude.

Dans la perspective d'une caractérisation diphasique du matériau les bétons ont été définis par leur concentration volumique en granulats:

$$\Gamma = \frac{\text{volume de granulats secs}}{\text{volume de granulats secs} + \text{volume de pâte}}$$

et la pâte interstitielle par sa concentration volumique en solide.

$$\gamma = \frac{\text{volume de solide}}{\text{volume de solide} + \text{volume de la phase fluide}}$$

Les caractéristiques des granulats utilisés sont données dans le tableau suivant :

classe granulométrique ou diamètre en mm	granulats anguleux obtenus par broyage et tamisage		granulats sphériques industriels	
	barytine	calcite	verre	argille expansée
5-10 mm	5-10 mm	G <sub>12,5-16</sub> -G <sub>10-12,5</sub>	14-10-5-2	10
		G <sub>5-10</sub> -G <sub>3,15-6,3</sub>		
		G <sub>1,6-3,15</sub>		
masse volumique en kg/m <sup>3</sup>	3 800	2 720	2 560	750

Le paramètre choisi pour caractériser l'écoulement est le débit volumique en régime permanent.

### 2.2. Résultats et interprétations

Les courbes de la figure 2 représentent la variation du débit volumique en fonction de la concentration en granulats pour des granulats de masse volumique et de forme différentes mélangés à une pâte de calcite broyée.

Nous observons d'une part, soit des courbes strictement décroissantes (courbe 1) dans la gamme de concentrations étudiées, soit des courbes présentant un maximum pour une valeur  $\Gamma$  de 10 % (courbes 2,3,4), d'autre part une modification de comportement de certains mélanges lorsqu'on atteint une concentration en granulats de 40 % (courbes 3 et 4).

Le premier phénomène est lié au paramètre masse

volumique des granulats. Lorsqu'on ajoute à une pâte pure, dans une proportion volu-

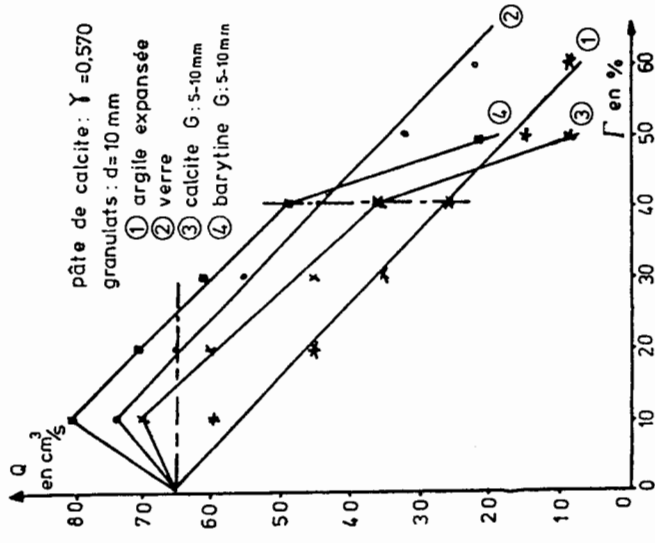


FIGURE 2



mique pouvant aller jusqu'à 20 % ou 25 %, des granulats plus denses que cette pâte, on améliore l'écoulement, une valeur maximale du débit apparaissant pour une proportion de granulats de 10 % environ. Au contraire, quelle que soit leur concentration dans le mélange, des granulats de masse volumique inférieure à celle de la pâte tendent à freiner l'écoulement. La proportion de granulats dans de tels mélanges est suffisamment faible pour qu'aucune interaction directe entre les granulats n'intervienne. Nous pensons que les phénomènes observés sont uniquement dus à "un effet de masse" que nous avons étudié en fonction des paramètres caractéristiques des granulats et des pâtes et dont nous présentons les principaux résultats dans le paragraphe suivant.

Lorsqu'on atteint une concentration volumique de 40 % de granulats, les courbes  $Q = f(\Gamma)$  diffèrent non plus en fonction de la masse volumique des granulats mais en fonction de leur forme. Le ralentissement de l'écoulement lorsque la proportion de granulats augmente est beaucoup plus important pour les mélanges composés de granulats anguleux (courbes 3,4) que pour ceux composés de granulats sphériques (courbes 1,2), ceci indépendamment de leur masse volumique. Il semble que ce comportement résulte de l'influence, sur l'écoulement, de la plus ou moins grande facilité que présentent les granulats à se déplacer les uns par rapport aux autres au sein de la matrice. Nous avons réalisé une étude spécifique de ces phénomènes liés à l'encombrement granulaire et nous en présentons les résultats dans le paragraphe 4.

### 3. L'EFFET DE MASSE DES GRANULATS

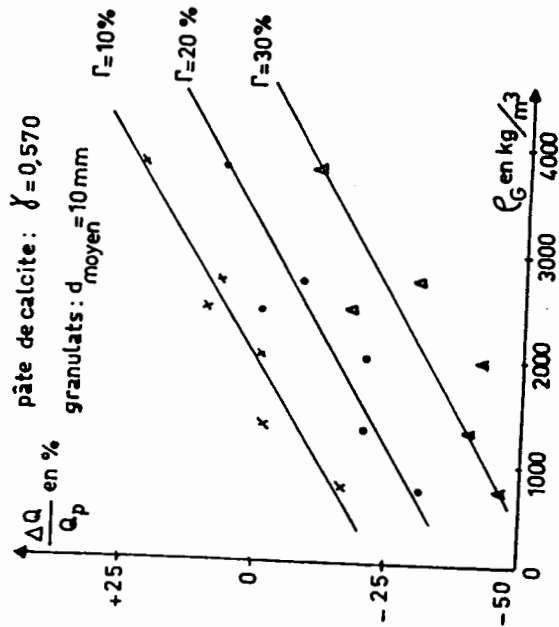


FIGURE 3

Comme en témoigne la figure 4, l'effet de masse

est légèrement modulé suivant la dimension des granulats ; il diminue lorsque la dimension des granulats augmente. La dispersion de la masse granulaire dans le mélange augmente donc l'effet de masse.

Nous avons pu constater par ailleurs que les paramètres "forme" et "granularité" des granulats ainsi que la viscosité de la pâte interstitielle interviennent de façon tout à fait négligeable sur les phénomènes observés.

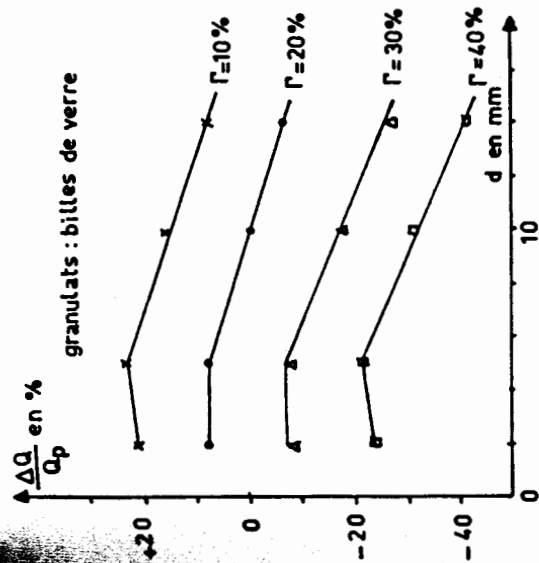


FIGURE 4

### 4. LES REACTIONS D'ENCOMBREMENT DANS UN MILIEU GRANULAIRE

Lors de l'écoulement du béton, chaque granulat entraîné par la pâte est gêné dans son mouvement par les granulats voisins. Leurs trajectoires se coupent et des contacts et frottements apparaissent. Les granulats progressent par enchevêtrements et désenchevêtrements successifs.

On ne peut correctement étudier ce comportement d'ensemble de la phase granulaire qu'en prenant en considération le fait que ces phénomènes se produisent au sein d'une matrice visqueuse, ce qui a nécessité la mise au point d'une méthode expérimentale originale.

#### 4.1. Méthode expérimentale

Afin de respecter l'arrangement spatial des granulats dans le béton et de nous affranchir simultanément de l'influence rhéologique du milieu interstitiel sur la mesure, nous avons remplacé la pâte du béton par un mélange de bromoforme et d'alcool éthylique. En mélangeant dans des proportions convenables du bromoforme, liquide de masse volumique élevée ( $2,86 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) à de l'alcool éthylique on obtient un liquide interstitiel de masse volumique égale à celle des granulats et de comportement rhéologique newtonien présentant une faible viscosité ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ).

La mesure consiste à déterminer le couple résistant s'exerçant sur l'axe d'un moule à ailettes plongé dans le mélange expérimental et animé d'un mouvement de rotation à faible vitesse.

Les mélanges sont définis par leur concentration volumique en granulats :

$\Gamma_b = \frac{\text{volume de granulats}}{\text{volume de granulats} + \text{volume de liquide interstitiel}}$

Nous avons caractérisé les réactions d'encombrement de la phase granulaire par la contrainte tangentielle  $\tau_b$  qui s'exerce dans le milieu expérimental au niveau de la palette en rotation.

#### 4.2. Résultats expérimentaux et interprétations

L'étude d'une gamme très étendue de mélanges quant à leur concentration en granulats nous a permis de tracer les lois de variation de  $\tau_b$  en fonction de  $\Gamma_b$  (fig. 5). L'apparition de réactions d'encombrement significatives se traduit par une augmentation importante de la contrainte tangentielle pour une concentration en granulats  $\Gamma_b$  voisine de celle pour laquelle on observe des modifications de comportement dans l'écoulement (fig. 2).

Des différents paramètres caractéristiques des granulats qui influent sur les réactions d'encombrement, la forme est le facteur prépondérant. Les valeurs des contraintes tangentielles mesurées sur les mélanges composés de grains anguleux sont toujours plus élevées que celles correspondant aux mélanges composés de grains sphériques, traduisant ainsi la plus grande difficulté que rencontrent les grains anguleux à se mouvoir les uns par rapport aux autres.

Pour une forme de grains donnée, l'étalement de la granulométrie favorise le désenchevêtrement des grains, les plus petits jouant le rôle de roulements à billes vis à vis des plus gros. Par contre, dans la gamme de granulats étudiés l'influence de la dimension des granulats sur leurs réactions d'encombrement n'apparaît pas de manière significative.

#### 5. CONCLUSIONS

L'objet de cette publication était de mettre en évidence les différents aspects du rôle joué par les granulats dans l'écoulement du béton frais.

On sait déjà que les granulats modifient la répartition de l'eau dans la pâte ne serait-ce que par effet de paroi, influant notablement sur le comportement rhéologique de celle-ci [2]. L'influence quantitative de ce phénomène est essentiellement notable pour des granulats de dimension comprise entre  $100 \mu\text{m}$  et  $2 \text{ mm}$  environ.

Nous avons montré que les granulats interviennent aussi individuellement par leur masse volumique facilitant l'écoulement si la différence de masse volumique granulat-pâte est positive, le défavorisant dans le cas inverse suivant des lois pratiquement linéaires.

En outre, l'encombrement granulaire dans l'écoulement est responsable d'un freinage de l'écoulement plus ou moins important suivant la proportion de granulats et leurs caractéristiques physiques, leur forme étant le facteur prépondérant.

Tout au moins pour l'écoulement étudié, ces phénomènes se superposent, ce qui permet, si l'on dispose de paramètres physiques susceptibles de caractériser chacun d'eux, d'obtenir une caractérisation globale du comportement du matériau qui peut être

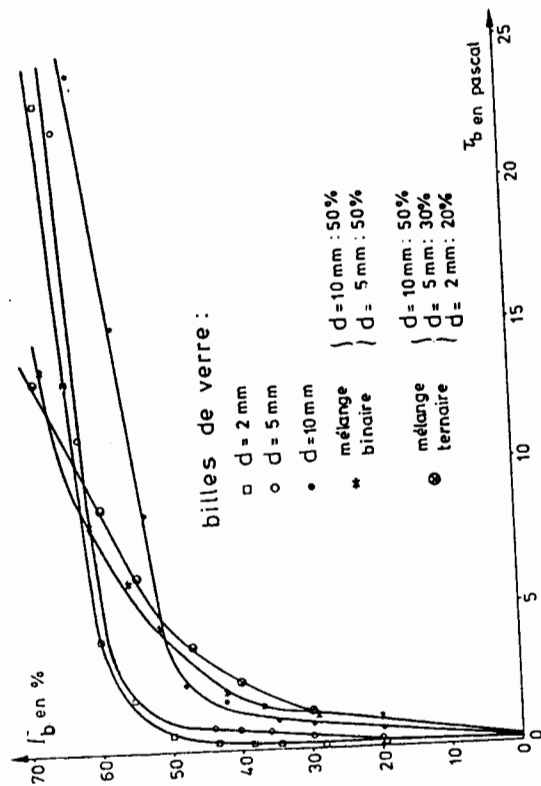
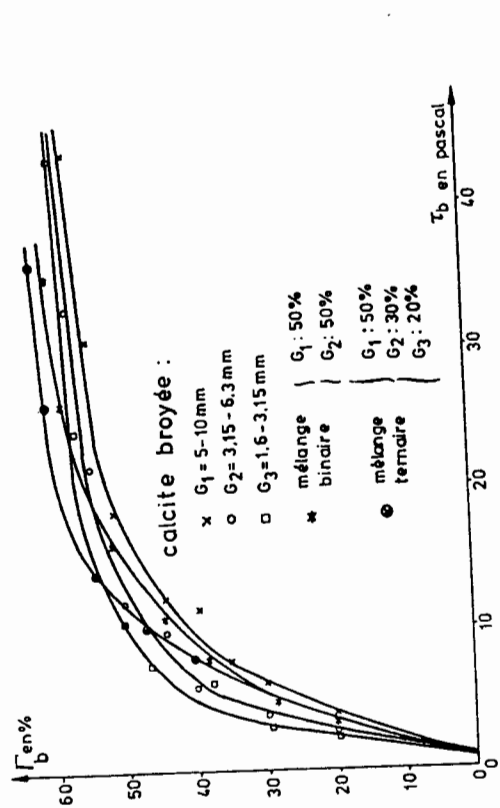


FIGURE 5

traduite à l'aide d'un modèle simple. C'est la suite que nous donnons actuellement à cette étude.

## 6. REFERENCES

- Barricoulet, M. et Legrand, C. 1975. Influences respectives de la pâte et des granulats sur la mesure des caractéristiques rhéologiques du béton frais vibré. Cahiers du Groupe Français de Rhéologie. Tome III, n° 5.
- Barricoulet, M. et Legrand, C. 1977. Influence de la pâte interstitielle sur l'aptitude à l'écoulement du béton frais. Rôle joué par l'eau retenue par les granulats. Matériaux et Constructions, RILEM n° 60.
- Barricoulet, M. et Legrand, C. 1986. Mise en évidence expérimentale des interactions entre pâte interstitielle et granulats dans l'écoulement du béton frais vibré. Matériaux et Constructions, RILEM n° 112.
- Bombled, J.P. 1964. Rhéologie du béton frais. Paris. Publication technique n° 161 CERILH.
- Gourves, R. et Legrand, C. 1975. Etude de l'influence de l'accélération de vibration sur les propriétés rhéologiques des mélanges de sable ou de ciment et d'eau. Essai de définition d'une zone de vibration optimale. C.R. Acad. Sc. B, 280, p. 207.
- Legrand, C. 1972. Contribution à l'étude de la rhéologie du béton frais. Matériaux et Constructions, RILEM vol. 5, n° 29 et n° 30.
- L'Hermite, R. et Tournon, G. 1948. La vibration du béton frais. Recherches théoriques et expérimentales. Paris. Annales de l'I.T.B.T.P.
- Tassios, P.T. 1973. Plasticity and cohesiveness of fresh concrete. Leeds Proceedings of a RELIM Seminar.

ETUDE STRUCTURALE DE SUSPENSIONS  
BIDIMENSIONNELLES PRESENTANT DES INTERACTIONS

C. CAMOIN, J.F. ROUSSEL, R. BLANC  
UNIVERSITE DE PROVENCE - UA 857 DU CNRS  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE DES SYSTEMES DESORDONNES  
Centre de St Jérôme  
F-13397 MARSEILLE CEDEX 13

## SOMMAIRE

On présente des résultats expérimentaux obtenus sur des suspensions bidimensionnelles soumises à des interactions ; les divers aspects de l'aggrégation sont examinés. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par des simulations numériques.

## SUMMARY

We present experimental results obtained on bidimensional suspensions with interactions ; the different aspects of aggregation are examined. The results are compared with those obtained in numerical simulations.

## 1 - INTRODUCTION

L'aggrégation de particules en suspension dans un fluide est un phénomène d'une grande importance car il conditionne, en partie, la stabilité des systèmes (solutions colloïdales, dispersion etc...)

Smoluchowski en 1917 a, le premier, posé les principes des processus de l'aggrégation. Depuis les deux dernières décennies, un grand nombre de simulations analogiques et numériques ont été réalisées ; cependant, les prévisions quantitatives, compte tenu du grand nombre de phénomènes physiques intervenant simultanément : mouvement brownien, forces interparticulaires, interaction hydrodynamique..., sont souvent difficiles à formuler.

Nous avons, dans nos expériences, réalisé une sorte de simulation analogique de ce qui se passe dans les colloïdes ou les aérosols dans le cadre d'une aggrégation avec ou sans cisaillement. La suspension que nous avons "construite" est bidimensionnelle, constituée de sphères macroscopiques (le mouvement brownien est négligeable) ; on peut contrôler les forces d'interaction tant capillaires attractives qu'hydrodynamiques. Notre étude comporte deux volets : d'une part une description des agrégats à l'état stationnaire, d'autre part une description de l'aspect cinétique de l'aggrégation qui est en cours.

## 2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### 2-1 La suspension

Elle est constituée par une dispersion de sphères monodisperses (diamètre  $2a = 3,17 \mu\text{m}$ ) dans une couche de fluide visqueux dont l'épaisseur  $h$  est inférieure

au diamètre des sphères le tout est supporté par de l'eau, l'ensemble est placé dans l'entrefer d'un viscosimètre de Couette.

2-2 Caractérisation des forces

Forces d'origine capillaire

L'épaisseur de fluide visqueux étant inférieure au diamètre des sphères, les interfaces air/huile, huile/eau sont déformées et il en résulte globalement une force d'attraction d'origine capillaire entre les sphères. La mesure des forces a été réalisée à l'aide d'une microbalance. La figure 1 montre les variations de la force entre deux sphères en fonction de leur distance centre à centre, et ce, pour diverses valeurs de h. L'expression analytique de F peut être déduite à partir de ces courbes :

$$F(r) = \frac{r}{h} e^{-r/h}$$

où h<sub>h</sub> (de l'ordre de quelques mm) représente la portée des interactions. Les interactions sont à courte portée. Dans nos conditions expérimentales, la valeur maximale de F peut varier de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-6</sup> N (selon la valeur de h). Une caractérisation de F(r) est donnée dans Camoin et al. 1986.

Forces d'origine hydrodynamique

Elles résultent du cisaillement produit par la rotation du cylindre intérieur du viscosimètre de Couette.

La valeur maximum des forces hydrodynamiques varie comme

$$\alpha^2 \gamma \eta [ \dot{\gamma} : \text{taux de cisaillement}, \eta : \text{viscosité du fluide} ]$$

Compte tenu des conditions expérimentales, cette force n'est pas constante dans l'entrefer du viscosimètre, on a, par conséquent, considéré un taux moyen de cisaillement  $\langle \dot{\gamma} \rangle$ . Expérimentalement,  $\langle \dot{\gamma} \rangle$  est choisi de façon à donner des valeurs des forces variant en moyenne de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-6</sup> N.

Pour caractériser la valeur relative des forces capillaires et hydrodynamiques on a construit une quantité adimensionnelle A :

$$A = \left[ \frac{\text{Force capillaire}}{\text{Force hydrodynamique}} \right]^{-1}$$

pouvant varier de 0 à l'infini.

2 - ASPECTS STRUCTURAUX A L'ETAT STATIONNAIRE

Sur une suspension où la concentration surfacique est de 15 % on a étudié les structures en fonction de A. Les observations ont été effectuées en régime stationnaire, c'est-à-dire dans un état où, globalement, les structures n'évoluaient plus.

A = 0 (absence de cisaillement). Dans ce cas on observe les structures de la figure 2a. Cette expérience, réalisée pour la première fois par Allain et Joubier 1983, montre que la croissance peut se rapprocher du modèle d'agrégation limitée par diffusion décrit par Witten et Sander 1981 [mais attention, dans ce cas, il s'agit d'une diffusion brownienne]. Les agrégats

présentent une structure à caractère autosimilaire ; cette structure "lâche" traduit la difficulté pour de nouvelles sphères de pénétrer à l'intérieur des "fjords".

La dimension fractale que l'on a pu déterminer : 1,7 est en accord avec les résultats des simulations numériques.

A de l'ordre de quelques dixièmes : le cisaillement a pour effet une restructuring des amas obtenus précédemment ; il n'est pas suffisant pour les briser. Les amas obtenus (figure 2b) présentent la même structure que précédemment mais ici les extrémités libres ont effectué une rotation sous l'effet du cisaillement jusqu'à venir former une "boucle" et la structure est bloquée. La valeur de la dimension fractale n'est pas profondément modifiée par la restructuring. Le même résultat a été obtenu par Meakin et Jullien 1985 dans le cadre d'une simulation numérique.

A de l'ordre de 1 : on a, dans ce cas, une compétition entre les deux effets qui s'équilibrent. Attraction et restructuring aboutissent à la formation d'amas présentant une structure hexagonale (figure 3c). Autour de cette valeur A = 1, le nombre d'amas est une fonction croissante du taux de cisaillement (il est à souligner que les amas obtenus comportent sensiblement le même nombre d'éléments - Chappuis et Bourrier 1985).

Lorsque A devient supérieur à 1, l'unité, ce sont les effets hydrodynamiques qui l'emportent et on aboutit à des amas statistiques (figure 2d) que Bouillot a décrits (Blanc et al., ce volume).

A partir de cette analyse, on peut donner la variation de la coordonnée moyenne z des particules dans un agrégat en fonction du cisaillement  $\langle \dot{\gamma} \rangle$ . Pour des valeurs croissantes de  $\langle \dot{\gamma} \rangle$ , z passe par un maximum égal à 6 (structure hexagonale bidimensionnelle) pour une valeur critique de  $\langle \dot{\gamma} \rangle$ . Cependant le phénomène n'est pas réversible (figure 3).

Remarque

Les valeurs de la dimension fractale que l'on a obtenues ici sont à relier à la concentration surfacique en sphères. Il est probable que pour d'autres concentrations, les structures risquent d'être différentes et l'aspect fractal pourra s'estomper.

4 - ASPECTS CINÉTIQUES DE L'AGREGATION

4-1 Bases théoriques

Les équations de base ont été décrites par Smoluchowski :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} n_i n_j - n_k \sum_l K_{lk} n_l$$

dn<sub>k</sub>/dt représente la variation du nombre d'amas comportant k éléments pendant le temps dt, dans le cas d'une agrégation irréversible (comme c'est pour nous le cas chaque fois que A < 1). En se basant sur des hypothèses fortement simplificatrices, on arrive aux prévisions théoriques suivantes (Jullien 1986 - Article de synthèse)

\* Pour une valeur de k donnée, le nombre d'amas de taille k passe par un maximum et décroît pour les temps longs comme t<sup>-2</sup> ;

\*\* Le nombre total d'amas varie lui, comme t, affecté d'un coefficient de l'ordre de -1.

4-2 Résultats expérimentaux

Le dispositif de base est celui décrit plus haut. Un système automatique d'acquisition et de traitement des images a été mis au point au laboratoire par

J.F. Roussel. grâce au traitement d'images, on peut déterminer en fonction du temps le nombre  $n_g$  d'amas de  $s$  sphères, le nombre total d'amas, le périmètre d'un amas, son rayon de giration, etc...

D'autre part, notre système est très souple en ce sens qu'il nous permet :

- soit aux faibles épaisseurs de  $h$  : agrégation rapide, de prévoir le comportement aux temps longs ;
- soit aux fortes épaisseurs de  $h$  : agrégation lente, de s'intéresser aux premiers stades de l'agrégation.

Les premiers résultats obtenus sont représentés sur les figures 4 et 5 représentant respectivement  $n_g$  ( $s \in [1,3,5,6,9]$ ) -  $f(t)$  et le nombre total d'amas en fonction du temps. Les résultats sont en accord qualitatif avec les prévisions théoriques mais ils ne sont pas encore assez nombreux pour déterminer les exposants.

#### 5 - CONCLUSION

Les expériences menées sur les suspensions modèles bidimensionnelles peuvent se révéler d'un grand intérêt en ce qui concerne l'étude des colloïdes.

Dans le cadre de cette étude, on a mis en évidence l'existence d'un cisaillement seuil au dessus duquel l'agrégation perd son caractère d'irréversibilité ; les agrégats évoluant constamment.

Au-dessous du seuil, nos résultats montrent un accord avec les résultats obtenus à partir de simulations numériques.

En ce qui concerne l'aspect dynamique, nos résultats permettent de déterminer les exposants critiques de l'agrégation et ainsi de prévoir de quelle façon elle s'effectue.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 Allain C., Jouhier B., Simulation cinétique du phénomène d'agrégation, J. Phys. Lett. 44, 11 L 421 (1983)
- 2 Bouillot J.L., Camoin C., Blanc, Modélisation de suspensions bidimensionnelles, suspensions sans interaction, Actes du Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Strasbourg (1986)
- 3 Camoin C., Faure R., Blanc R., Roussel J.F., Mesure des forces d'attraction entre sphères partiellement immergées ; influence des interfaces, à paraître dans Europhysics Letters
- 4 Chappuis J., Bourrier P., Communication privée (1985)
- 5 Jullien R., Les phénomènes d'agrégation et les agrégats fractals, extrait des Annales des Télécommunications, 41 343 (1986)
- 6 Meakin P., Jullien R., Structural readjustment effects in cluster-cluster aggregation, J. Phys. 45 9 1543 (1985)
- 7 Smoluchowski M.V., Drei Vortage Über Diffusion, Brownsche molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen, Phys. Z 557 (1916)
- 8 Witten T.A., Sander L.M., Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon, Phys. Rev. Lett. 47 19 1400 (1981)

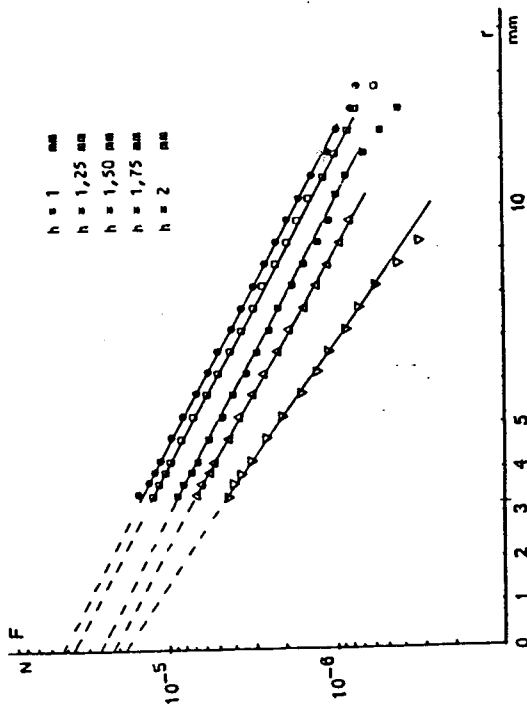


Figure 1- Variation de la force  $F(r)$  d'attraction entre deux sphères en fonction de leur distance centre à centre  $r$  pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche de fluide visqueux.

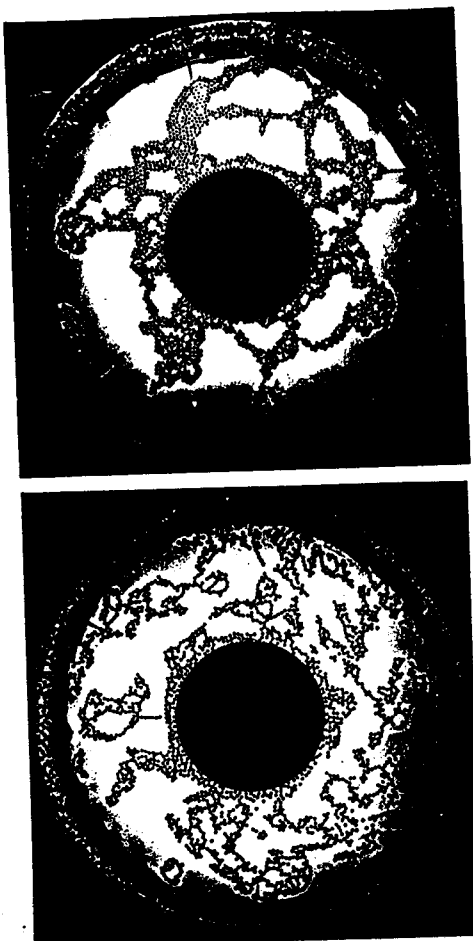


Figure 2a  
Agrégats obtenus pour  $\Lambda=0$

Figure 2b  
A de l'ordre de quelques dixièmes

RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS : LE PROBLEME DE LA FRACTION VOLUMIQUE MAXIMALE D'UN SOLIDE DANS UN SYSTEME LIQUIDE/SOLIDE

E. CERVOIS, P. DESSEIGNE, J.C. LE THIESSE, P. LAMY

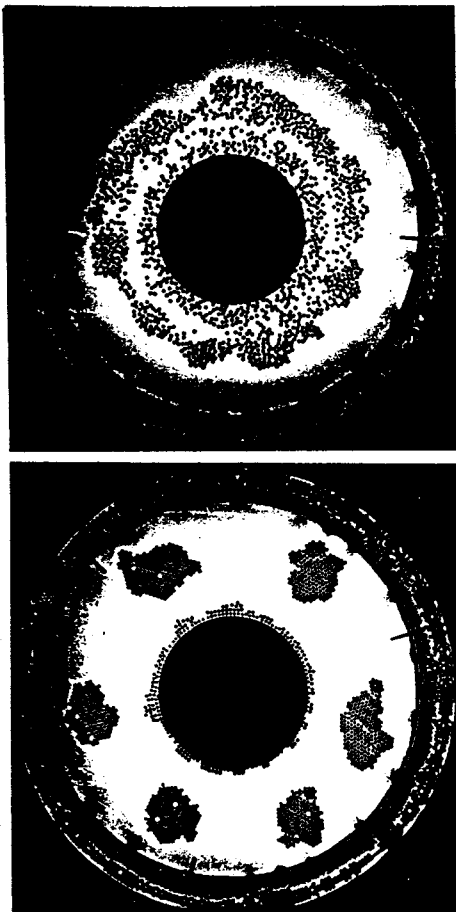


Figure 2C Structures hexagonales obtenues pour  $\lambda = 1$   
Figure 2D Agrégats de type "statistiques"

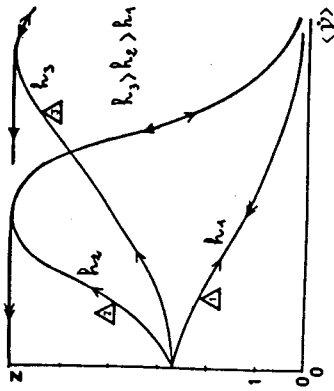


Figure 3 - Variation de la coordonnée  $z$  en fonction du taux de cisaillement moyen.

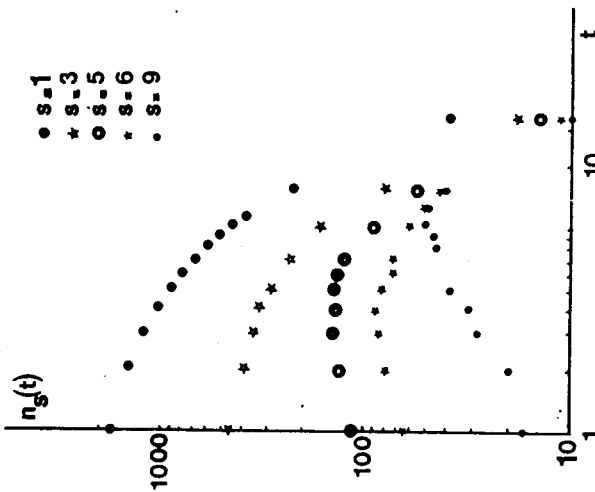


Figure 4 - Variation du nombre d'amas de taille  $s$   $n_s(t)$  en fonction du temps pour diverses valeurs de  $s$

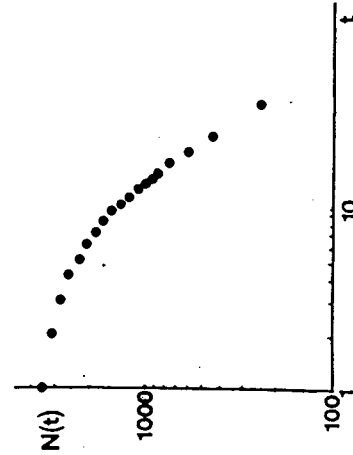


Figure 5 - Variation du nombre total d'amas  $N(t)$  en fonction du temps.

Afin de modéliser et de prédire l'évolution du comportement rhéologique de suspensions avec la concentration en solide, la littérature propose de nombreuses expressions où apparaît fréquemment la notion de fraction volumique maximale en solide, notée  $\phi_M$ . La plus connue de ces expressions est probablement l'équation de MOONEY :

$$\eta_{\text{relative}} = \frac{2,5 \phi}{1 - \phi / \phi_M}$$

avec  $\phi$  la fraction volumique en solide.

La fraction volumique maximale correspond donc au seuil de la parcolation où le solide devient la phase continue et le liquide la phase dispersée. Elle constitue une limite de concentration pour laquelle la viscosité devient "infinie". Au delà de cette limite, le système liquide/solide ne peut plus être considéré comme une suspension et ses propriétés mécaniques relèvent plutôt de la technologie des poudres. Toute la difficulté de cette modélisation consiste à évaluer  $\phi_M$ . Dans le cas de suspensions "modèles" où les particules solides sont sphériques et où la répartition granulométrique est parfaitement définie et connue, la valeur  $\phi_M$  peut être calculée à partir de la théorie des empilements mais cette approche ne peut absolument pas s'appliquer pour les charges industrielles où la morphologie des particules est beaucoup plus complexe.

Cette difficulté peut être contournée grâce à l'analyse de la poudre par porosimétrie au mercure. En effet, cette technique permet de mesurer directement le volume poreux total développé par la charge, c'est-à-dire la quantité maximale de liquide qui peut être piégée dans le réseau tridimensionnel formé par les particules solides. On peut donc facilement en déduire la fraction volumique maximale :

$$\phi_M = \frac{1/d}{1/d + V_p}$$

avec  $d$ , la densité vraie du solide et  $V_p$ , le volume poreux total.

Cette approche nous a permis de comprendre comment le mode de dispersion utilisé pour préparer une suspension conditionne le comportement rhéologique de celle-ci.

En effet, au sein d'une poudre, il existe plusieurs niveaux de structuration (agrégats, agglomérats,...) qui se distinguent par les forces de cohésion de nature et d'intensité différentes. Lors de l'incorporation de la charge dans son milieu d'application, ces divers niveaux de structure sont plus ou moins détruits selon l'importance des contraintes mécaniques auxquelles ils sont soumis. Ces contraintes sont fonction de la viscosité du fluide suspenseur, de la concentration massive mais aussi de la géométrie de l'agitateur et de la puissance d'agitation. Ainsi, la morphologie des particules réellement présentes dans la suspension, et en conséquence la fraction volumique maximale, résultent à la fois de la texture initiale et des conditions d'incorporation.

L'analyse en porosimétrie au mercure de la charge extraite de la suspension permet de quantifier la diminution de volume poreux engendrée par cette destruction et d'interpréter les différences de comportement rhéologique observées entre des suspensions qui ne diffèrent que par leur mode de préparation.

INVESTIGATION EXPERIMENTALE DES PROPRIETES  
STRUCTURALES DES SUSPENSIONS PAR UNE METHODE  
ULTRASONORE

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF  
SUSPENSIONS USING AN ULTRASONIC METHOD

M. Bourlton, J. Denis, A. Soucémariánadin  
Dowell Schlumberger, B.P. 90, 42003 Saint Etienne Cedex 1.

RESUME

Cet article présente une étude expérimentale de la thixotropie des fluides à seuil (les boues de forage utilisées dans l'industrie pétrolière principalement). Nous présentons d'abord la méthode qui est basée sur une technique ultrasonore et qui consiste à mesurer, en fonction du temps, la variation de l'amplitude de l'onde ultrasonore dans la suspension. Nous montrons ensuite qu'en suivant certaines procédures expérimentales, il est possible de corrélifier les résultats acoustiques et viscosimétriques. Néanmoins la méthode acoustique présente l'avantage essentiel d'être non-intrusive et donc de ne pas altérer le fragile réseau développé dans la suspension qui est effectivement brisé par les larges contraintes mécaniques appliquées au système lors de tests en écoulement permanent.

SUMMARY

We present in this paper an experimental study of the thixotropy of fluids with yield stress (essentially drilling muds used in the petroleum industry). We first introduce the method which is based on an ultrasonic technique and consists in measuring the variation of amplitude of the ultrasonic wave, passing through the suspension, as a function of time. We next demonstrate that using certain experimental procedures, it is possible to correlate both acoustic and rheological experiments. However the acoustic method is non-intrusive and consequently does not alter the tenuous structure developed within the suspension which we show to be broken down by the large mechanical stresses applied to the system during steady state experiments.

## 1 Introduction

La méthode que nous présentons dans le présent article est une application nouvelle d'un principe utilisé pour l'étude des phénomènes de transition sol-gel [1]. Le but de cette étude est de prouver que de telles mesures permettent de suivre des phénomènes d'agrégation responsables des propriétés thixotropiques des boues de forage.

Actuellement dans l'industrie pétrolière, l'étude de la thixotropie sur de tels fluides se limite à des méthodes viscosimétriques qui présentent l'inconvénient majeur de détruire les fragiles structures formées durant la période de repos. Après une description de principe de la méthode nous nous intéresserons à la mesure des paramètres rhéologiques, puis nous comparerons les deux méthodes.

## 2 Description de la méthode acoustique

### 2.1 Principe

La grandeur mesurée pour suivre la modification de structure des fluides étudiés est l'amplitude d'une onde ultrasonore traversant un échantillon. Cette mesure nous permet de calculer l'atténuation subie par le signal lors de la traversée de l'échantillon. Dans une étude précédente Salin et Schön [2] ont montré expérimentalement que l'atténuation d'une onde ultrasonore lors de la traversée d'une suspension de sphères de diamètres différents avait le comportement suivant :

- une croissance monotone avec la fréquence puis rupture brutale de pente à fréquences élevées.
- à fréquence faible, l'atténuation diminue lorsque le diamètre des sphères  $d$  augmente et à fréquence élevée l'atténuation augmente en même temps que  $d$ .

Tous les autres paramètres du système étant constants et notamment la porosité. Nous étendons ce concept à l'étude des suspensions thixotropes que sont les boues de forage en faisant l'hypothèse que la formation d'agrégats explique l'évolution des propriétés rhéologiques de la suspension laissée au repos. En utilisant les résultats de [2], nous constatons qu'il est possible de suivre l'évolution des agrégats en choisissant une fréquence adaptée à la taille des amas de particules.

### 2.2 Appareillage

Le synoptique de la figure 1 montre les principaux éléments du dispositif expérimental. L'échantillon est placé, entre deux transducteurs ultrasonores, dans un bain thermostaté qui assure, en plus du contrôle de température, le couplage acoustique.

Ces deux transducteurs (un émetteur et un récepteur) sont en titanate zirconate de plomb. Nous les avons découpés et polis pour que leur fréquence de résonance soit de 250 KHz. Cette fréquence constitue un bon compromis entre la relative facilité de réalisation des transducteurs et l'atténuation due à l'épaisseur traversée de l'échantillon.

L'émetteur est excité au moyen d'un générateur de fonction qui délivre une impulsion sinusoïdale de fréquence 250 KHz toutes les 500  $\mu$ s et qui fournit un signal de synchronisation à tout le système. Ce temps doit être suffisamment long vis à vis du temps de parcours dans l'échantillon afin d'éviter toute superposition de signaux.

Le signal reçu passe par un amplificateur faible bruit possédant une grande dynamique de sortie avant d'être envoyé vers un oscilloscope numérique sur lequel la mesure d'amplitude est effectuée.

Tous ces équipements sont programmables et connectés par l'intermédiaire du bus IEEE-488 à un micro-ordinateur qui gère l'expérience, enregistre et traite les données.

### EXPERIMENTAL SET-UP

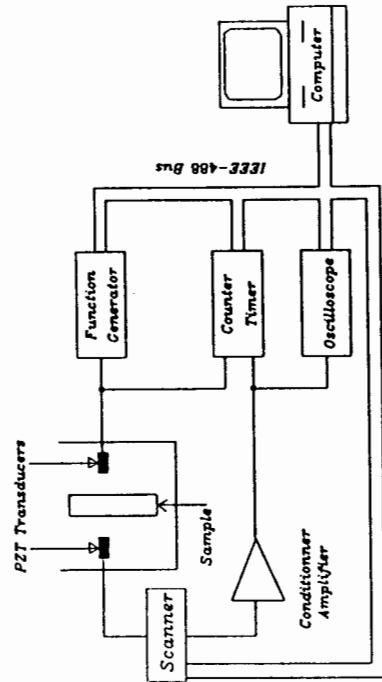


Figure 1 : Synoptique du dispositif expérimental ultrasonore

Sur le schéma de la figure 1 on remarque deux équipements supplémentaires qui doivent servir pour des expériences futures: un compteur de temps qui a pour but de mesurer le temps de transit afin d'obtenir la vitesse des ondes longitudinales dans le milieu considéré, ainsi qu'un scanner qui permettra de multiplexer plusieurs couples de transducteurs sur différents échantillons.

### 2.3 Fluides utilisés

La méthode est d'abord étalonnée en utilisant de l'eau distillée qui est connue pour présenter une atténuation négligeable et par la même d'établir une référence pour des expériences ultérieures.

Deux boues de forage ont été utilisées lors de nos expériences. Leurs compositions sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous :

Composition pour 2 litres de Boues	Boue 1 densité 1.05	Boue 2 densité 1.7
eau (g)	1934	1565
barite (g)	80	1764
bentonite (g)	128	70
sel (g)	0	1.6

La bentonite est d'abord mélangée à l'aide d'un mélangeur micro-vortex, puis après six heures d'hydratation la quantité nécessaire de barite est ajoutée afin d'obtenir la densité voulue.



### 3 Discussion des résultats

#### 3.1 Analyse transitoire des tests acoustiques

MUD 2 Denelly : 1.7

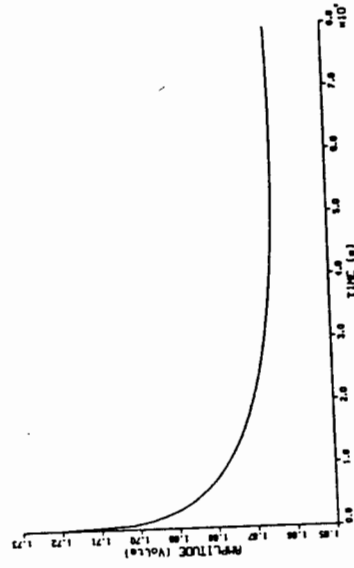


Figure 2 : Evolution transitoire de l'amplitude du signal ultrasonore

La figure 2 représente les variations d'amplitude du signal au cours du temps. La mesure est effectuée toutes les trois secondes et chaque point de la courbe reproduite est une moyenne de dix mesures. La grandeur qui est généralement considérée est le coefficient d'atténuation du milieu. Pour calculer ce coefficient il est nécessaire de tenir compte de l'atténuation due au système (capteurs, couplant, cellule etc...). Comme expliqué dans le paragraphe précédent, une mesure d'amplitude sur l'eau, dans les mêmes conditions, est nécessaire.

Le coefficient d'atténuation  $\alpha$  est calculé en utilisant la loi de Beer-Lambert et l'on trouve l'équation suivante :

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{eau}} - \alpha_{\text{boue}} = \frac{\ln(A) - \ln(A_0)}{z}$$

$A$  : amplitude du signal sur la boue.

$A_0$  : amplitude du signal sur l'eau.

$z$  : épaisseur de l'échantillon.

Les figures 3 et 4 représentent l'évolution transitoire du coefficient d'atténuation pour les deux boues étudiées.

D'après les résultats connus dans la littérature [3], un mélange de bentonite et de chlorure de sodium favorise les mécanismes d'aggrégation de particules ce qui revient à considérer une suspension avec des particules de plus en plus grosses et donc un coefficient d'atténuation de plus en plus élevé en accord avec les résultats de Salin et Schön [2].

La plus grande variation du coefficient d'atténuation dans le cas de la boue no 2 est due à la plus grande

Dans le cas de la boue no 2, une fois ces opérations achevées, une concentration de 0.8 g/l de chlorure de sodium est ajoutée afin de rendre plus prononcées les propriétés thixotropiques de ce fluide.

#### 2.4 Procédure de tests

Lors de la réalisation d'un test acoustique la séquence suivante est scrupuleusement respectée :

- Le fluide est lentement versé dans la cellule.
- La cellule est introduite dans le bain d'eau thermostaté servant de couplant acoustique.
- Les capteurs sont positionnés de façon à obtenir une amplitude maximale du signal reçu.
- Le fluide est ensuite fortement cisailé de façon à détruire toute structure.
- Le test est alors commencé en déclenchant l'acquisition, contrôlée par ordinateur, du temps, de l'amplitude et de la température.

Deux types de viscosimètres ont été utilisés pour les tests rhéologiques. L'un est un FANN 35 équipement standard de l'industrie pétrolière. Cet appareil est de type Couette et travaille à vitesse de rotation constante. L'autre appareil est le CS 100 de CARRI-MED, qui est de type Searl et fonctionne à contrainte constante.

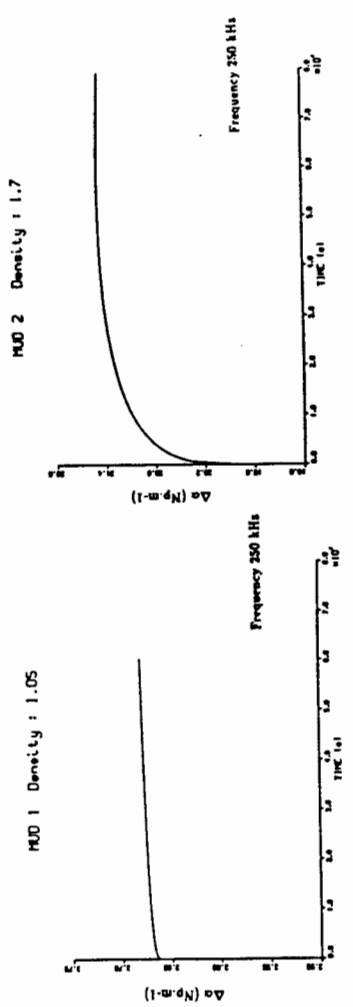
Deux types de mesures ont été effectués sur les échantillons de boue, des rhéogrammes (contraintes vs vitesse de cisaillement), ainsi que des mesures de la thixotropie après une période déterminée de repos et que nous dénommerons par la suite mesure de gel.

Les rhéogrammes ont été obtenus à l'aide du CS 100 en suivant une procédure bien déterminée. L'échantillon une fois mis en place dans l'appareil est d'abord cisailé pendant 60 s à un taux de cisaillement de 500  $s^{-1}$ . Puis une rampe décroissante de contrainte est ensuite effectuée en suivant une progression linéaire. Une trentaine de mesures sont prises lors de cette rampe. Avant chaque échantillonnage de la vitesse un temps d'attente de 20 s est observé afin de permettre l'établissement d'un état permanent.

Des mesures de gel  $G(t)$  ont été effectuées à l'aide des deux viscosimètres en utilisant deux modes opératoires distincts :

- avec le Carri-Med CS 100, nous avons pu imposer à un échantillon, laissé au repos pendant une durée déterminée, une augmentation progressive de la contrainte. L'apparition de l'écoulement doit donc théoriquement indiquer la valeur  $G(t)$  recherchée.
- avec le Fann 35, nous avons au contraire imposé à l'échantillon une vitesse de cisaillement constante et égale à 2  $s^{-1}$  et mesuré la valeur maximale de la contrainte avant destruction de la structure. Un film d'huile est placé à la surface de l'échantillon afin de prévenir toute évaporation.

aggrégation tandis que la valeur absolue initiale plus élevée de ce coefficient reflète la concentration de solides de la suspension. Par la suite nous ne considérerons plus que la boue no 2 qui présente des propriétés thixotropiques plus accentuées.



Figures 3 et 4 : Variation du coefficient d'atténuation pour les deux boues étudiées

### 3.2 Mesures rhéologiques

La figure 5 représente les mesures de gel et le rhéogramme obtenu sur la boue no 2. Les points de mesure obtenus lors de l'acquisition du rhéogramme ont été corrigés des effets non-Newtoniens en utilisant la méthode de Mooney [4].

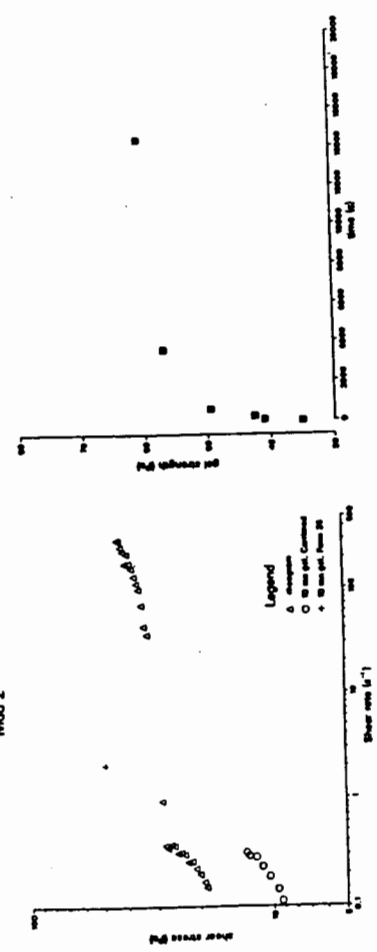


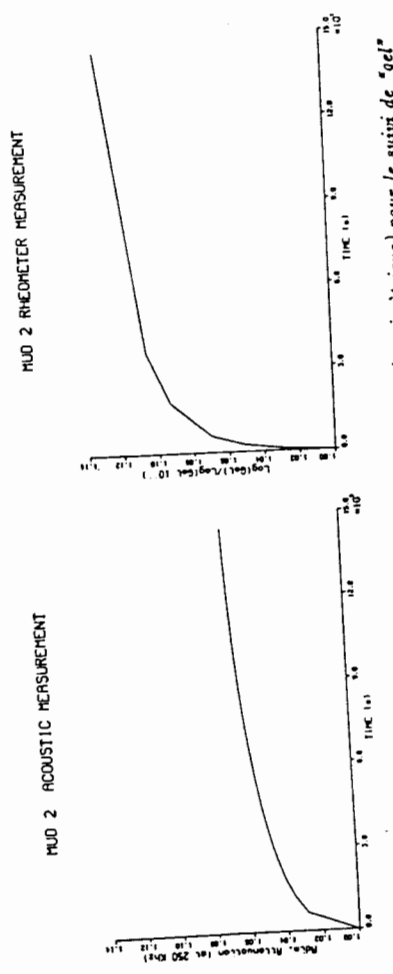
Figure 5 : Rhéogramme

Figure 6 : Suivi de structuration

Deux parties peuvent être distinguées sur ce rhéogramme. Pour des taux de cisaillement supérieurs à  $0.5 \text{ s}^{-1}$ , le fluide suit une loi classique de Bingham, en deçà une forte rupture de pente est observée très certainement due à un glissement aux parois du viscosimètre, ce glissement permettant d'observer un écoulement pour des valeurs de contraintes inférieures à la contrainte de seuil [5,6]. Ce phénomène est la cause de l'impossibilité de mesures de gel corrigées à l'aide du CS 100. Par la suite nous avons utilisé le Fann 35 pour les mesures de gel car bien que cette méthode soit destructive, elle permet d'obtenir des résultats plus cohérents étant donné que la vitesse de cisaillement imposée lors de ces tests est largement supérieure au taux de cisaillement critique en deçà duquel on observe le glissement. Les mesures de  $G(t)$  sont données figure 6 et l'aspect général de la courbe obtenue n'est pas sans rappeler la courbe d'évolution du coefficient d'atténuation de la figure 4.

### 3.3 Comparaisons des résultats acoustiques et rhéologiques

Dans le but de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes nous les avons rendus adimensionnels. Pour les mesures acoustiques nous avons simplement divisé l'atténuation à chaque instant par l'atténuation initiale (figure 7). Dans le cas des mesures de gel nous avons représenté sur la figure 8 le rapport du logarithme de gel à un instant  $t$  au logarithme de gel à 10 s (mesure standard de l'industrie pétrolière), ceci afin de ramener à une grandeur comparable au rapport des coefficients d'atténuation.



Figures 7 et 8 : Similarité des deux méthodes (acoustique, viscosimétrique) pour le suivi de "gel"

### 4 Conclusion

Les résultats donnés dans cet article font ressortir l'accord qualitatif entre mesures acoustiques et rhéologiques. Ceux-ci montrent que les mesures acoustiques permettent de suivre la structuration des boues. La méthode ultrasonore présente en outre l'avantage d'être non-intrusive, de permettre des essais

simultanés sur différents échantillons et enfin d'effectuer des expériences à haute température et haute pression qui sont plus représentatives des conditions de terrain.

#### Bibliographie

- [1] J.C.Bacri, J.M.Courdille, J.Dumas et R.Rajsonarison, *J.Physique Lettres* **41** 369-372 (1980).
- [2] D.Salin et W.Schön, *J.Physique Lettres* **42** 477-480 (1981).
- [3] G.R.Gray et H.C.H.Darley, "Composition and Properties of Oil Well Drilling Muds", Gulf Publishing Company (1981).
- [4] R.W.Whorlow, "Rheological Techniques", Ellis Horwood Publishers (1980).
- [5] C.R.Wildemuth et M.C.Williams, *Rheo. Acta* **24** 75-91 (1985).
- [6] J.Denis et D.Guillot, *SPE* **16137**, New Orleans (1987).

## 5. RHEOLOGIE EXPERIMENTALE DES SUSPENSIONS

De ces équations, on tire :

$$P_2 - P_1 = P_2 - P_1 = \eta_N \frac{8Q}{\pi R^4} (L_2 - L_1)$$

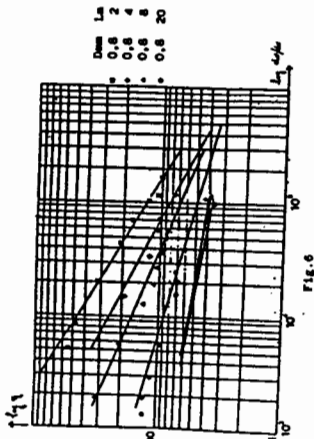
$$\eta_N = \frac{(P_2 - P_1) R^4}{8Q(L_2 - L_1)}$$

$$\eta_N = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Si on appelle  $\eta^*$  et  $\eta^*$  les "viscosités" déterminées sans correction pour ces deux capillaires, il rendra après correction :

$$\eta_N = \frac{\eta^* L_2 - \eta^* L_1}{L_2 - L_1}$$

La figure 6 montre qu'à partir de mesures réalisées avec des capillaires de diamètre 0.8 mm et de longueurs différentes (2-4-8-20 mm), on peut, après correction, déterminer la valeur de la viscosité apparente. Les calculs ont été faits en associant successivement le capillaire de 20 mm avec les trois autres : (droites inférieures).



#### 4 ELEVATION DE TEMPERATURE PROVOQUEE PAR L'ECOULEMENT DANS LES CAPILLAIRES

Aux très fortes vitesses de déformation, l'énergie dissipée dans un fluide sous forme de chaleur devient très important et modifie sa viscosité. Nous allons ici considérer la chaleur totale dégagée dans le cisaillement du fluide, la répartition théorique de l'énergie dégagée dans le cas d'un fluide newtonien équivisquex et la répartition réelle telle qu'elle peut ressortir des calculs.

##### 4.1 Chaleur totale dégagée dans un capillaire en écoulement

Pour un débit moyen Q dans un capillaire, l'énergie dégagée par unité de temps est P.Q., qui correspond à une élévation de température moyenne [ 6 ] :

$$\Delta T = \frac{PQ}{QpCvJ} = \frac{P}{pCvJ}$$

où Cv est la chaleur massique du fluide et J l'équivalent mécanique de la calorie.

Ceci correspond par exemple, pour une huile de masse volumique  $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$  et de chaleur massique de 0,45 calorie/g, pour une pression de  $100.10^5 \text{ Pa}$  à  $\Delta T = 5,9^\circ\text{C}$ .

Cette même pression, dans un capillaire de 0,15 mm de rayon, de 6 mm de longueur, correspond pour une huile de viscosité 0,1 Pa.s à une vitesse de déformation à la paroi de

$$\frac{dv}{dr} = \frac{Pr}{2\eta L} = \frac{100.10^5 \times 0,15}{2.0.16} = 1,25.10^6 \text{ s}^{-1}$$

Finalement donc, l'élévation moyenne de température du fluide est assez réduite pour une vitesse de déformation élevée à la paroi. Cela tient au bref temps de séjour du fluide dans le capillaire.

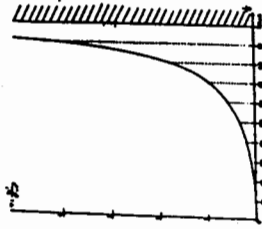
##### 4.2 Répartition de l'énergie dégagée

Malheureusement, l'énergie correspondante est dégagée de manière très inhomogène. Par unité de temps et unité de volume, l'énergie dégagée est  $\eta \left(\frac{dv}{dr}\right)^2$ , le temps de séjour d'une parcelle de fluide dans le capillaire est d'autre part égal à  $L/v$ . Si on suppose un fluide à viscosité constante s'écoulant suivant un profil newtonien, l'énergie dégagée dans l'unité de volume correspondant à une parcelle de matière sera en fonction de la distance r à l'axe :

$$w = \eta \left[ \frac{dv}{dr} \right]^2 \cdot \frac{L}{v} = \eta \left[ \frac{Pr}{2\eta L} \right]^2 \cdot \frac{L}{v} = \frac{Pr^2}{4\eta L} \cdot \frac{L}{R^2 - r^2} = \frac{Pr^2}{R^2 - r^2}$$

La courbe correspondant à cette équation est représentée sur la Figure 7.

Près de la paroi, l'énergie dégagée par unité de volume tend vers l'infini. En cette zone, le cisaillement est très élevé et le temps de séjour théoriquement infini.



La réalité est évidemment différente. Des échanges thermiques ont lieu entre couches de liquide avoisinantes et entre le fluide et la paroi. Ceci limite l'élévation de température et en modifie la répartition. Il en résulte une variation de viscosité de l'entrée du tube vers la sortie et du centre vers la paroi. Des calculs complexes permettent en ce cas de déterminer les différents paramètres caractérisant l'écoulement [ 6-7-8 ]. Nous ne donnerons ici que les principes des calculs et les résultats globaux qui s'en déduisent.

##### 4.3 Calculs des écoulements

Dans les calculs relatifs aux écoulements de fluides aux très forts débits dans les capillaires, on garde des hypothèses de la loi de Poiseuille, la symétrie axiale de l'écoulement, le fait que celui-ci est laminaire et permanent et que la vitesse est nulle à la paroi.

Le principe consiste à prendre un "modèle" de liquide donnant une variation de viscosité en fonction de la température et du temps de cisaillement, par exemple [ 8 ] :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + kT^n} \quad \text{et} \quad \eta_0 = A \exp \frac{E}{RT}$$

ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE  
DE POLYESTERS CHARGES DE FIBRES DE VERRE

Villemaire J.P., Vincent M.  
Ecole des Mines de Paris  
Centre de Mise en Forme des Matériaux  
Unité Associée au CNRS n° 852  
Sophia-Antipolis  
06560 VALBONNE

**SUMMAIRE :** Des mesures rhéologiques ont été réalisées en rhéomètre cône-plan et disques excentrés sur des polyesters thermoplastiques linéaire ou branché, vierge ou chargé de fibres de verre courtes. On montre l'incidence du branchement, plus marquée pour le polymère vierge, de la présence de fibres, plus marquée pour le polymère branché, et de leur orientation.

**SUMMARY :** The rheological properties of linear or branched, short glass fiber reinforced polyesters have been measured by means of a cone and plate, and eccentric rotating disks. We show the influence of the branching, which is less important for the reinforced material, of the fibers, which is more important for the branched material, and of the fiber orientation.

### 1. INTRODUCTION

L'utilisation industrielle des thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes s'est accrue substantiellement pendant la dernière décennie. Les raisons majeures en sont l'accroissement des performances mécaniques et thermiques par rapport aux thermoplastiques vierges, ainsi que leur possibilité de mise en forme par des procédés classiques.

L'optimisation des conditions de mise en oeuvre passe par la connaissance des caractéristiques rhéologiques et leur relation avec la structure, ce qui a entraîné de nombreuses études. Elles montrent que l'addition de fibres de verre augmente la viscosité, comme pour toutes les suspensions, d'autant plus que la concentration en particules est forte et de façon plus marquée à faible taux de cisaillement (par exemple Hinkelmann et Menning 1985, Chan et al 1968, Crowson et Folkes 1980, Knuttson et al 1981). De même, la première différence de contraintes normales, mesurée en rhéométrie cône-plan, augmente avec l'introduction de charges. Par ailleurs, Unogi et al 1977 ont étudié l'évolution au cours du temps de la viscosité de solutions de polystyrène chargées, due à la formation de la structure formée par les particules. Les auteurs ne relient pas directement les phénomènes observés à l'orientation des fibres. Pourtant, il est connu que les fibres s'orientent lors de la mise en oeuvre, sous l'effet des contraintes induites par l'écoulement, dans des directions privilégiées, ce qui entraîne une anisotropie du produit fini (par exemple Vincent et Agassant 1986). Cette orientation est essentiellement fonction des taux de cisaillement et d'élongation dans l'écoulement. Karnis et Mason 1966 ont observé que la viscoélasticité du fluide a une incidence sur le mouvement de particules dans des suspensions soumises à un cisaillement. Ceci n'a pas été confirmé pour les polymères fondus, mais on peut penser que ces caractéristiques viscoélastiques ont une incidence sur l'orientation des charges.

Dans cette étude, nous avons mesuré les caractéristiques visqueuses et élastiques de deux polyesters, l'un linéaire, l'autre branché afin d'augmenter son élasticité. Nous avons étudié l'incidence sur la rhéologie de l'introduction de 30 % de fibres de

verre en relation avec le branchement. Une attention particulière a été portée à l'incidence de l'orientation des fibres pendant l'écoulement.

## 2. PRODUITS ET MODE OPERATOIRE

Cette étude porte sur quatre produits fournis par la société Rhône-Poulenc. Les deux produits de base sont des polyesters thermoplastiques 4GI dont l'un est branché à 1 % de triméthylolpropane. Ensuite ces deux produits sont chargés à 30 % en fibres de verre courtes (longueur moyenne : 300  $\mu\text{m}$ , diamètre : 10  $\mu\text{m}$ ). Dans la suite du texte, ils sont référencés comme suit :

- polyester 4GI simple 90YA
- polyester 4GI greffé 87YA
- polyester 4GI simple + fibres 90YA\*
- polyester 4GI greffé + fibres 87YA\*

Les quarts produits ont été testés en géométrie cône-plan (rayon des disques : 2 cm ; angle du cône :  $6^\circ$ ), et entre disque excentrés (rayon des disques : 2cm ; excentrement : 100  $\mu\text{m}$  ; hauteur entre les disques : 60  $\mu\text{m}$ ) sur un rhéomètre Instron 3250, à la température de 240 °C. Nous avons travaillé à partir de préformes confectionnées par compression des granulés étuvés. Ces préformes sont elles-mêmes étuvées avant la mesure.

## 3. RESULTATS

### 3.1. Incidence des branchements sur la rhéologie du polymère vierge

Les mesures effectuées en géométrie cône-plan mettent en évidence que le branchement augmente très notablement la viscosité et l'élasticité du produit de référence (90YA), surtout à faible gradient de cisaillement sans en changer l'évolution. Le rapport de viscosité entre les deux produits est de l'ordre de 2 pour un taux de cisaillement de  $1\text{s}^{-1}$  (figure 1). La première différence de contraintes normales augmente à ce même taux de cisaillement d'un facteur 4 (figure 2).

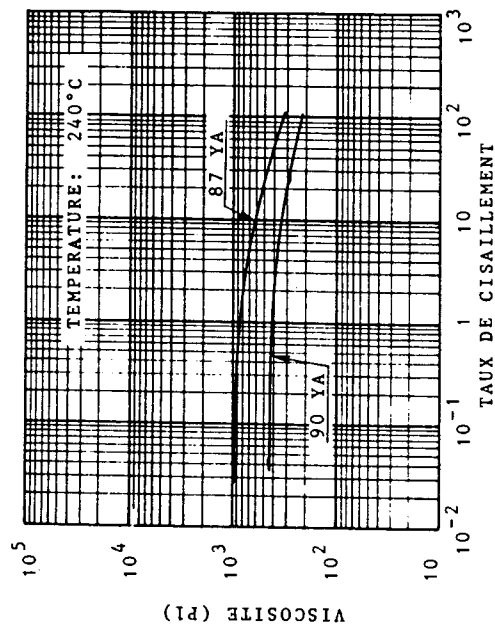


Figure 1 : Courbes de viscosité des deux produits vierges.

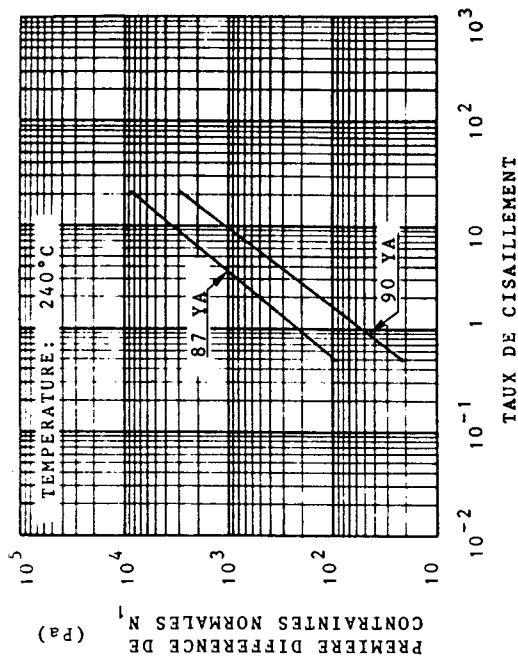


Figure 2 : Première différence de contraintes normales en fonction du taux de cisaillement pour les deux produits vierges.

Le produit branché est donc sensiblement plus élastique que le produit linéaire : le nombre de Weissenberg (rapport entre les contributions élastique et visqueuse) est en moyenne 1,7 fois plus grand.

L'interprétation en terme de viscosité complexe des mesures réalisées en géométrie disques excentrés donne des résultats analogues à ceux trouvés en géométrie cône-plan (figure 2). Le niveau de viscosité, plus important pour le 87YA, se traduit par une augmentation de la partie réelle de la viscosité complexe  $\eta'$ , par rapport au polyester non branché 90YA. Le caractère élastique nettement plus marqué du 87YA, dû à la présence des branchements, donne des valeurs de  $\eta''$ , partie imaginaire de la viscosité complexe, très supérieures à celles obtenues avec le 90YA.

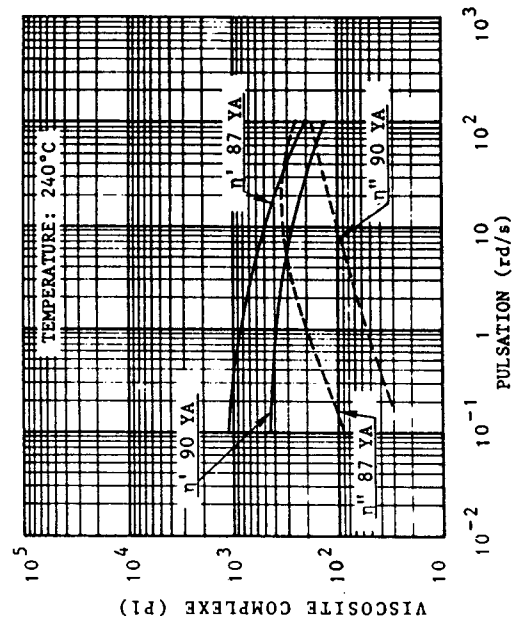


Figure 3 : Viscosité complexe  $\eta'$  et  $\eta''$  en fonction de la pulsation pour les deux produits vierges.

Ces caractéristiques particulières peuvent être reliées à l'orientation que prennent les fibres. Nous avons en effet observé en microscopie optique l'échantillon refroidi après différents taux de cisaillement et durée de cisaillement. Nous constatons que initialement les fibres sont disposées de façon aléatoire, et qu'elles tendent à s'orienter de façon circonferentielle (c'est-à-dire selon la direction locale de l'écoulement) sous l'influence du cisaillement entre cône-plan.

Dans le suite, nous considérerons la rhéologie à l'équilibre.

**Résultats**

Les mesures réalisées en rhéométrie cône-plan montrent comme on s'y attendait que l'addition de fibres augmente la viscosité (figure 6) et la première différence de contraintes normales (figure 7), et ce de façon beaucoup plus sensible à faible taux de cisaillement. Un fait remarquable est que cette augmentation est beaucoup plus importante pour le produit branché que pour le produit de référence : à un taux de cisaillement de  $1 s^{-1}$ , le rapport de viscosité entre les produits chargés et non chargés est de 2,5 pour le 90YA et de 6 pour le 87YA, et le rapport de première différence de contraintes normales est de 8 pour le 90YA, et de 15 pour le 87YA. Les nombres de Weissenberg sont cette fois beaucoup plus proches : celui du polymère branché chargé est 1,2 fois supérieur à celui de son homologue linéaire. En conclusion, l'introduction des charges augmente le nombre de Weissenberg (d'un facteur 2 à 3 à  $1 s^{-1}$ ), mais diminue l'écart initial entre les deux produits.

La phase visqueuse prédomine presque toujours sur la phase élastique, la viscosité imaginaire  $\eta''$  ne prenant le pas sur la viscosité réelle  $\eta'$  que pour des valeurs élevées de la pulsation (30 rd/s pour le 87YA et 60 rd/s pour le 90YA). Ceci confirme bien d'une part le caractère faiblement élastique des deux produits, ce que laissent supposer les faibles valeurs de première différence de contraintes normales  $N_1$ , mesurées en géométrie cône-plan, et d'autre part le caractère plus élastique du polymère branché.

**3.2. Rhéologie des produits chargés**

**Particularité des enregistrements dus à la présence des fibres**

D'une façon générale, les expérimentations sont faites sur un même échantillon en balayant les taux de cisaillement ou pulsations dans l'ordre croissant. Or il est apparu que les valeurs des différentes grandeurs mesurées en cône-plan diminuent entre le premier et le second balayage, puis restent identiques au cours d'un troisième balayage. Ainsi, à un taux de cisaillement de  $0,1 s^{-1}$ , le rapport des viscosités entre les deux premiers balayages (figure 4) est de 1,5, et le rapport des premières différences de contraintes normales est de 2.

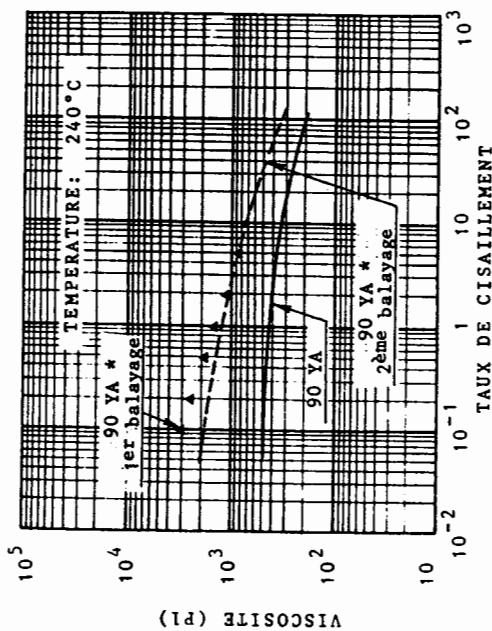


Figure 4 : Viscosité mesurée en cône-plan, en fonction du taux de cisaillement, au cours de deux balayages successifs de la gamme de cisaillement, pour le polyester linéaire.

Nous remarquons de plus que l'établissement du couple et de la force normale après la mise en mouvement du cône dépend de l'histoire mécanique subie par l'échantillon (figure 5).

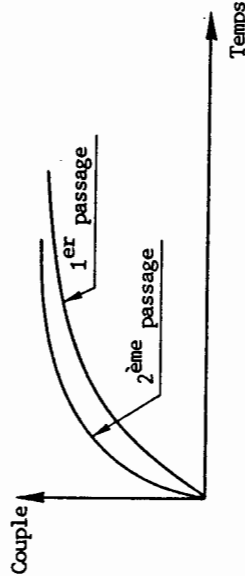


Figure 5 : Etablissements successifs du couple pour un même échantillon (90YA).

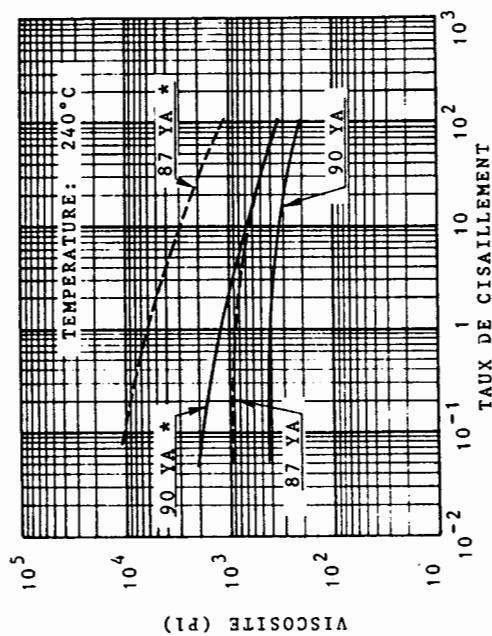


Figure 6 : Viscosité des quatre produits, en fonction du taux de cisaillement.

En géométrie disques excentrés, bien que les déformations subies par le matériau soient beaucoup plus faibles que dans le système cône-plan, les différences entre produits chargés et non chargés sont très significatives (figure 8 et 9). La partie réelle de la viscosité complexe  $\eta'$  augmente d'un facteur 2,5 pour le 90YA et de 10 pour le 87YA à la pulsation de 1 rd/s. Ces résultats sont voisins de ceux observés sur la viscosité  $\eta$  du système cône-plan. La partie imaginaire  $\eta''$  augmente également d'un facteur important (6 pour le 87YA à 1 rd/s). Son évolution est cependant légèrement modifiée montrant un maximum à très faible pulsation (inférieur à 1 rd/s).

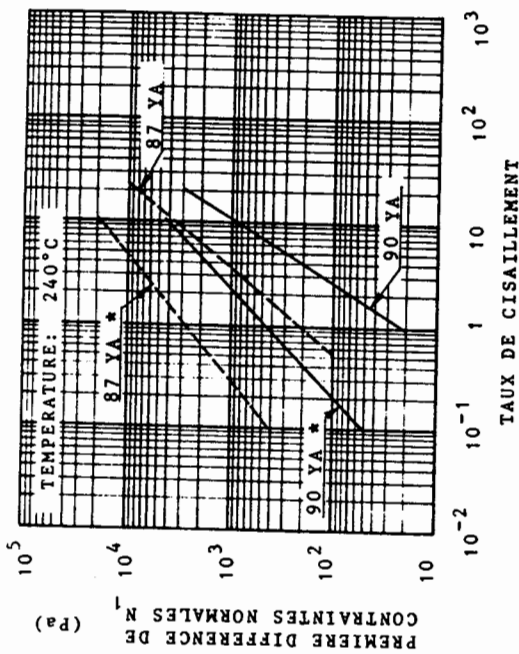


Figure 7 : Première différence de contraintes normales en fonction du taux de cisaillement pour les quatre produits.

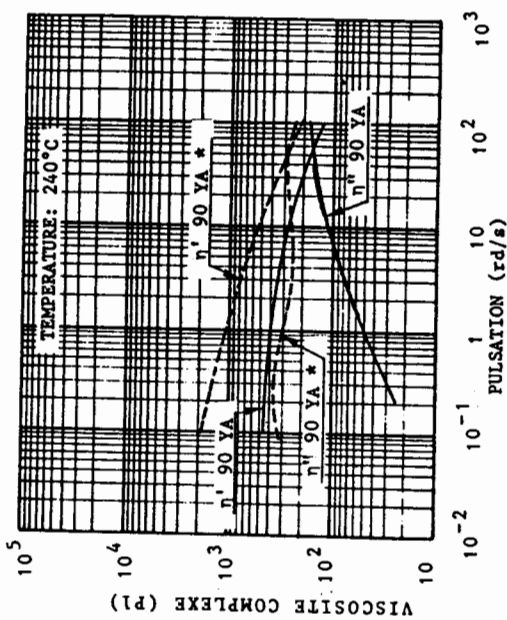


Figure 8 : Evolution de  $\eta'$  (partie réelle de la viscosité complexe) et  $\eta''$  (partie imaginaire) en fonction de la pulsation pour le produit de référence.

Si à partir de ces données l'on trace le diagramme Cole-Cole de ces produits nous pouvons noter que les deux produits de base ont un comportement proche du comportement de Maxwell. Les temps de relaxation caractéristiques correspondant au maximum des cercles sont respectivement de  $7,34 \cdot 10^{-2}$  s pour le 90YA et  $1,95 \cdot 10^{-2}$  s pour le 87YA. On retrouve ici le caractère plus élastique du produit branché.

En ce qui concerne les produits chargés les points obtenus ne se placent pas sur un arc de cercle montrant ainsi que le comportement des produits d'origine a été fortement modifié par l'addition des fibres et que celui-ci s'apparente plus à un comportement de type Maxwell (figure 10 et 11).

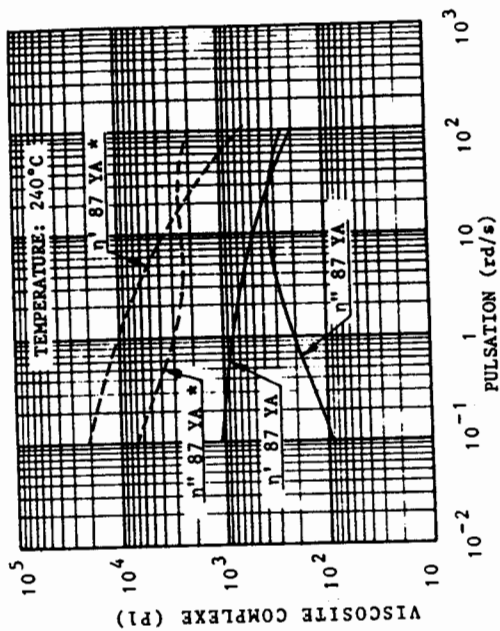


Figure 9 : Evolution de  $\eta'$  (partie réelle de la viscosité complexe) et  $\eta''$  (partie imaginaire) en fonction de la pulsation pour le produit de référence.

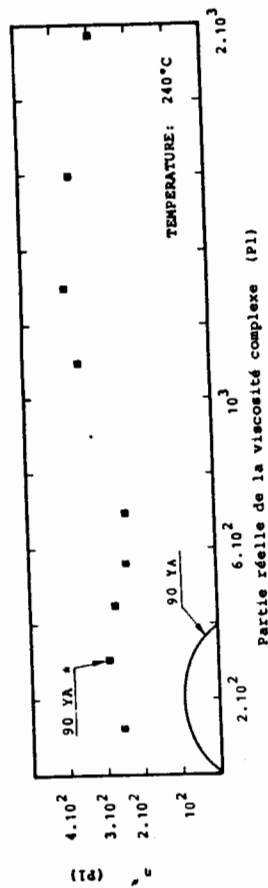


Figure 10 : Diagramme Cole-Cole pour le 90YA à 240 °C.

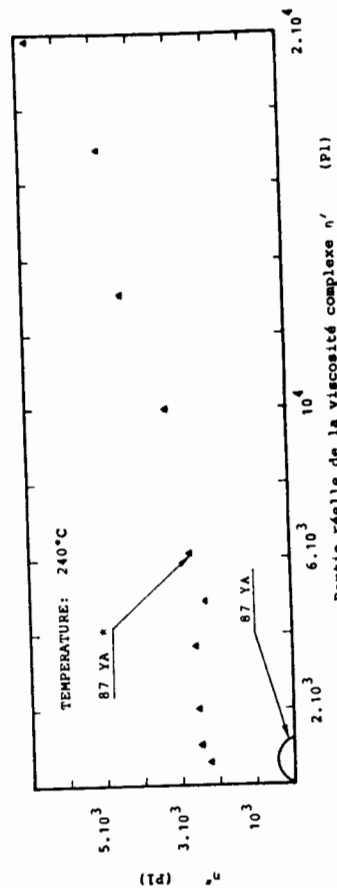


Figure 11 : Diagramme Cole-Cole pour le 87YA à 240 oC.



UNE DOUBLE ANOMALIE : LA THIXOTROPIE ET L'ANTITHIXOTROPIE SIMULTANÉES D'UN KAOLIN D'ARVOR ◊

X. FAUREL, Ingénieur CNAM  
MANUFACTURE NATIONALE DE SEVRES  
92310 - SEVRES

**SOMMAIRE :** Cette étude expérimentale conduit à deux conclusions :

- La même suspension de kaolin peut présenter simultanément des propriétés thixotropes et antithixotropes.
- La formation d'une structure en chaînes de particules orientées permet de rendre compte des propriétés antithixotropes des suspensions de kaolin d'ARVOR étudiées.

**SUMMARY :** This experimental research leads to two conclusions :

- The same kaolin suspensions may show joint thixotropic and antithixotropic properties.
- The formation of a chain structure of orientated particules makes it possible to account for the antithixotropic properties of the Franch Arvor kaolin studied.

**1. INTRODUCTION**

Le phénomène de thixotropie se manifeste très fréquemment dans les suspensions argilleuses défloculées. Un étude plus précise que par le passé nous a conduits à mettre en évidence la co-existence de deux phénomènes : la thixotropie et l'antithixotropie simultanées dans une suspension de kaolin.

**2. LES SUSPENSIONS DÉFLOCULÉES :**

Par addition de sels solubles alcalins jusqu'à un pH de l'ordre 9 à 10, la totalité de la surface des particules prend une charge négative. Seules peuvent subsister des différences de densité de charge entre les bords et les faces. Il y a donc répulsion mutuelle des particules. Les Suspensions sont défloculées, et la viscosité abaissée. La limite d'écoulement devient théoriquement nulle. (1, 2, 3, 4, 5). C'est à ces valeurs de pH que les barbotines sont utilisées pour le coulage en moules en plâtre.

◊ Cette étude est plus amplement développée dans le CAHIER DU GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE Tome 6, n° 5, Nov. 85, p. 61-84.

**4. CONCLUSION**

Les mesures réalisées en rhéométrie cône-plan et disques excentrés sur des polyesters linéaire et branché, vierge et chargé, ont conduit aux résultats suivants :

- en ce qui concerne les polymères vierges, le branchement augmente la viscosité et l'élasticité (de manière plus sensible à faible gradient de cisaillement), ainsi que le nombre de Weissenberg ;
- l'introduction de fibres augmente classiquement la viscosité, mais de façon plus sensible sur le polymère branché (facteur 6 à 10<sup>-1</sup>) que sur le polymère linéaire (facteur 2,5 à 10<sup>-1</sup>). L'élasticité augmente également pour les produits chargés de façon similaire. Pour les deux polymères l'effet des fibres sur les paramètres visqueux et élastiques est plus important à bas taux de cisaillement ;
- les caractéristiques rhéologiques sont fonction de l'orientation que prennent les fibres dans l'écoulement.

L'ensemble de ces résultats contribue à l'amélioration des conditions de mise en oeuvre des thermoplastiques renforcés, et confirment entre autre, que ces produits ne peuvent être utilisés sans tenir compte de la structure et de l'orientation des fibres.

**REMERCIEMENTS**

Nous remercions la société Rhône-Poulenc pour son aide technique et financière, ainsi que pour la fourniture des polyesters linéaires et modifiés.

**REFERENCES**

Chan Y.C., White J.L., Oyanagi Y., 1976, J. Rheology 22 : 507-524  
 Crowson R.J., Folkes M.J., 1980, Polym. Eng. Sci. 20 : 934-940  
 Hinkelmann B., Menning G., 1985, Chem. Eng. Commun. 36 : 211-221  
 Karnis A., Mason S.G., 1966, Trans. Soc. Rheol., 10 : 571-592  
 Knutton B.A., White J.L., Abbas K.T., 1981, J. Appl. Polym. Sci. 26 : 2347-2362  
 Onagi S., Mikami Y., Matsumoto T., 1977, Polym. Eng. Sci., 17 : 1-8  
 Vincent M., Agassant J.F., 1986, Polym. Comp., 7 : 76-83

La littérature scientifique est peu abondante en ce qui concerne la structure proprement dite de ces suspensions défloculées. Au repos, les particules sont supposées avoir des orientations désordonnées. Au cours d'un mouvement accéléré, celles-ci s'orientent alors progressivement dans le sens de l'écoulement. (6, 7, 8, 9).

M. HEDICER (10) précise que le degré d'orientation résulte d'un équilibre dynamique, fonction de la vitesse de déformation, entre l'orientation provoquée par le mouvement et le désordre dû à l'agitation thermique. Cet équilibre étant réversible instantanément, les rhéogrammes en accélération et en décélération sont superposés.

### 3. LE VISCOSIMETRE

L'appareil utilisé est un viscosimètre à cylindres coaxiaux type RV3 fabriqué par HERAEUS HAAKE. Dans la tête de mesure, l'axe d'entraînement et l'axe de mesure sont reliés par ressorts de torsion. Un potentiomètre calé entre l'axe moteur et l'axe de mesure transforme le déplacement angulaire en signal électrique.

### 4. FORME DES RHÉOGRAMMES CYCLIQUES :

Après défloculation au Carbonate de sodium, à pH 9,6, nous avons concentré les suspensions par évaporation sous vide, pour les amener à la densité d'étude, de 1,65 à 1,75.

Pour une suspension de densité de 1,65, les courbes prennent une forme plastique chronoréversible rhéofluidifiante progressive (PKRFPPO) (figure 1) pour des gradients de vitesse inférieurs à 50 secondes<sup>-1</sup>, en d'autres termes : la suspension est thixotrope.

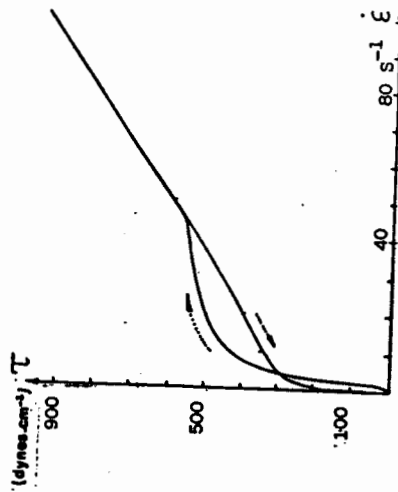


FIGURE 1

Forme thixotrope d'un rhéogramme cyclique limité à 100 s<sup>-1</sup>, pour une suspension de kaolin d'ARVOR de densité de 1,65 - pH 9,6  
 les rhéogrammes successifs sont superposés pour des temps de repos identiques ( $\frac{d\tau}{dt} = 1,5 \text{ s}^{-2}$ )  
 . repos : 30'

### 5. ETUDE DES CHRONORHÉOGRAMMES :

L'enregistrement de chronorhéogrammes permet de dissocier les influences du temps et du gradient de vitesse. La succession de telles courbes, pour des valeurs croissantes du gradient met en évidence les deux types d'écoulements suivant :

- une fluidification pour de faibles gradients de vitesse (courbes A, figure 8)  
 - un épaissement pour des valeurs moyennes (courbes B).

Entre ces deux écoulements, les rhéogrammes montrent la coexistence des deux phénomènes. Une vue d'ensemble montre qu'il se produit une transition progressive de l'un à l'autre de ces écoulements, depuis la fluidification pour de faibles gradients de vitesse jusqu'à l'épaississement des gradients élevés.

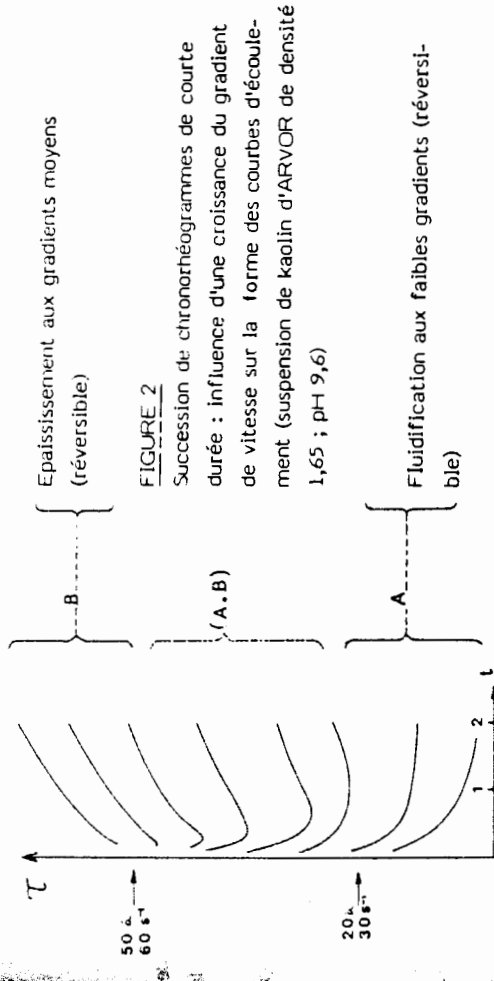


FIGURE 2

Succession de chronorhéogrammes de courte durée : influence d'une croissance du gradient de vitesse sur la forme des courbes d'écoulement (suspension de kaolin d'ARVOR de densité 1,65 ; pH 9,6)

### 5.1. REVERSIBILITE DES PHENOMENES OBSERVES :

-1°) La fluidification A, les courbes sigmoïdes A,B, et l'épaississement B sont reproductibles sur la même prise d'essai.

-2°) Bien que les séries de chronorhéogrammes à basses et moyennes vitesses soient reproductibles dans les grandes lignes, la forme précise de ces courbes est très sensible aux conditions expérimentales.

Nous avons donc cherché à préciser le sens de leur évolution, et ceci plus particulièrement dans le domaine des faibles valeurs du gradient de vitesse.

En effet les gradients de vitesse développés dans les suspensions argileuses au cours de leur préparation et de leur utilisation sont faibles, de l'ordre de quelques dizaines de secondes<sup>-1</sup>, et seules les agitations les plus énergiques peuvent atteindre une centaine de secondes.

### 5.2. ETUDE APPROFONDIE DES COURBES SIGMOIDES A GRADIENT DE VITESSE CONSTANT :

De nouvelles mesures dans des conditions expérimentales diverses ont permis de faire les observations suivantes :

-1°) Cette forme de courbe n'est pas la manifestation d'un effet d'inertie de l'appareil de mesure : seule une très faible partie du début de la partie chronorhéofluidifiante peut être attribuée à un effet d'inertie de l'appareil. Après quelques fractions de secondes, la forme de la courbe peut être attribuée aux propriétés rhéologiques de la suspension.

Cette forme sigmoïde donne à penser qu'il se produit au cours du temps d'écoulement la superposition de deux phénomènes :

- 1°) l'un, décroissant, prédominant dans la première partie du rhéogramme,
  - 2°) l'autre, croissant, prédominant dans la deuxième partie du rhéogramme.
- 2°) Ce comportement est reproductible, avec la même prise d'essai, dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques.

-3°) L'épaississement tend vers une valeur limite maximum :  $\tau_M$  (figure 3)

-4°) Les deux parties de la courbe ont sensiblement une allure exponentielle.

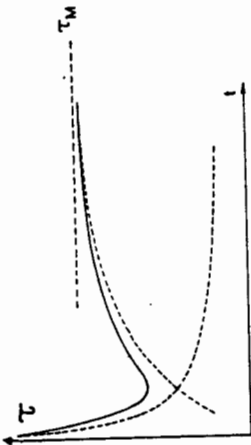


FIGURE 3

Forme exponentielle des deux parties de la courbe, et limite asymptotique  $\tau_M$  de la contrainte de cisaillement.

Note : Cette valeur n'est atteinte qu'après plusieurs heures d'enregistrement.

## 6. INTERPRETATION DES RESULTATS :

### 6.1. - L'INTERPRETATION DU COMPORTEMENT SIGMOÏDE :

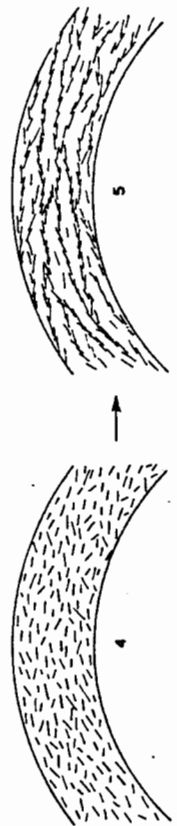
Les résultats obtenus tendent à montrer que deux phénomènes se déroulent simultanément au cours de l'écoulement :

- 1°) L'écoulement détruit progressivement les liaisons responsables de l'état de gel thixotrope, formées au cours du repos. Cette transformation se traduit par une fluidification importante.
- 2°) Parallèlement, une "structure dynamique" se développe selon le processus suivant :  
Au cours de leurs déplacements, certaines particules s'approchent suffisamment pour que les forces de VAN DER WAALS puissent s'exercer et les lient.

- Il se forme ainsi des chaînes de particules disposées "en écaillies" et orientées dans le sens de l'écoulement (figures 4, 5).

- Le nombre et la longueur de ces chaînes croissent avec la durée d'écoulement. La viscosité de la suspension croît.

- Simultanément, les forces de cisaillement mises en jeu, par rotation, au sein de la suspension détruisent en partie ces liaisons formées. Il s'établit donc un équilibre dynamique au cours du temps. La structure en chaînes d'écaillies atteint un degré de développement limite et la contrainte de cisaillement tend vers une valeur limite. La coexistence simultanée des deux phénomènes thixotropes et antithixotropes conduit aux chronorhéogrammes de forme sigmoïdes (fig 3).

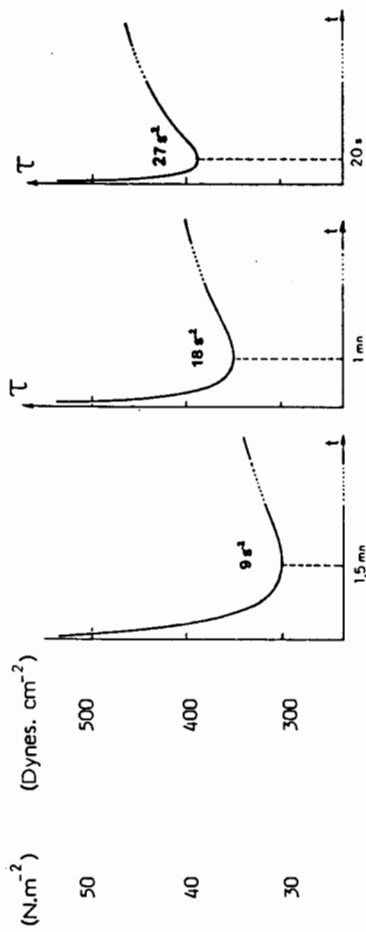


FIGURES 4,5 Formation de la structure en chaînes de particules pendant l'écoulement.

Cette hypothèse a été confirmée par une étude annexe effectuée aux rayons X. Ces résultats se trouvent être également en accord avec les travaux réalisés sur les pâtes plastiques utilisées en modelage ou en tournage. En effet A. ALLIBERT a montré que les particules argileuses s'orientent dans le sens du cisaillement au cours du façonnage en pâte plastique (11).

### 6.2. - EFFETS DE LA CROISSANCE DU GRADIENT DE VITESSE :

Les vitesses de destruction du gel thixotrope et de formation de la structure en chaînes d'écaillies croissent avec la valeur du gradient. Le résultat de cette double évolution apparaît sur les figures 6 à 8 obtenues expérimentalement.



FIGURES 6 à 8

Evolution de la courbe en fonction du gradient de vitesse appliqué. (durée des repos et des enregistrements : 15 minutes).

### 6.3. - EFFETS DE LA CROISSANCE DU TEMPS DE REPOS :

Les deux processus en cause pendant l'écoulement sont inversés au cours du repos. Il se produit : - une désorganisation progressive mais partielle de la structure en chaînes d'écaillies, sous l'effet de l'agitation thermique.

- La régénération de l'état figé.

L'amplitude de ces deux phénomènes croît en fonction de la durée du repos (figure 9 et 10 ; AA', BB', DD' et EE'). En conséquence, on observe sur la succession des enregistrements la croissance de la vitesse et de l'amplitude :

- de la destruction de l'état de gel (figure 9 ; OA', A'B et B'C).

- de la formation de la structure en chaînes d'écaillies (figure 10 ; O'D, D'E et E'F)

L'ensemble de ces évolutions conduit aux courbes expérimentales (figure 11)

Les courbes expérimentales tendent à prendre une forme sensiblement constante pour des temps de repos supérieurs à 1 heure environ.

FIGURE 9

Evolution de l'état de gel thixotrope pendant des repos de durées croissantes (AA' et BB').

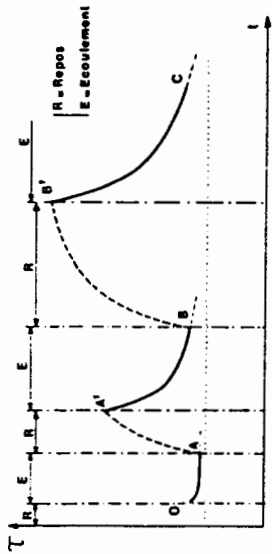


FIGURE 10

Influence de temps de repos croissants sur la structure en chaînes d'écaillles (DD' et EE').

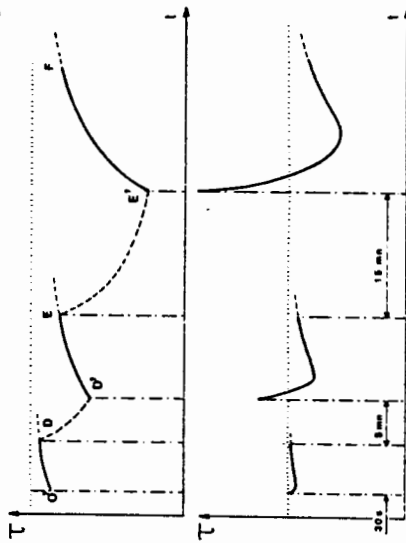
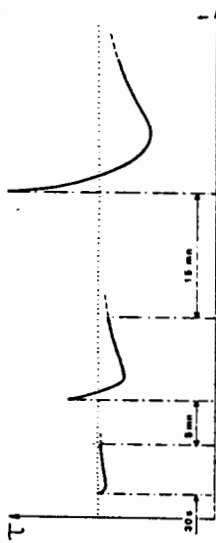


FIGURE 11

Evolution de la forme des rhéogrammes sigmoïdes en fonction de la durée du repos.



4. EFFETS DE LA REPETITION DES ENREGISTREMENTS :

La stabilité de la structure en chaînes d'écaillles croît avec l'amplitude de son développement. Elle croît donc en fonction de la durée, et du nombre des enregistrements

FIGURE 12

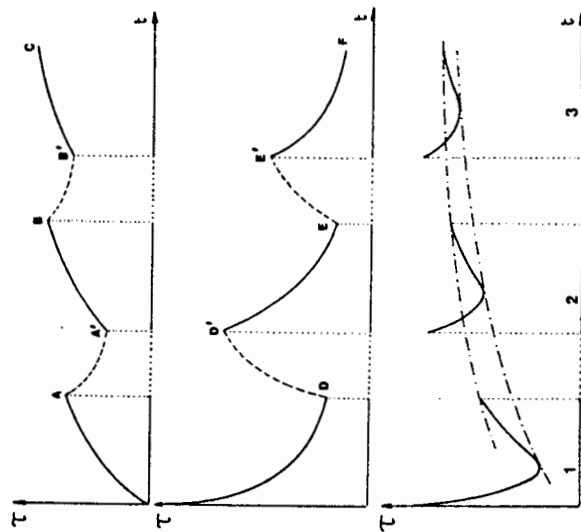
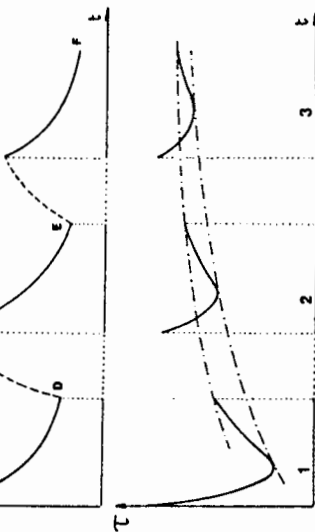
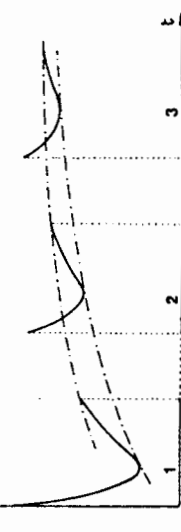


FIGURE 13



FIGURES 14



1°) Le potentiel d'altération de cette structure décroît figure 12 :  $(\tau_B - \tau_{B'})$  ( $\tau_A - \tau_{A'}$ )

2°) Le processus de géification thixotrope est partiellement entravé par l'existence de la structure en chaînes d'écaillles. Il s'ensuit une décroissance de la vitesse de géification pendant le repos (figure 13 :  $EE' \ll DD'$ )

Ces deux conséquences apparaissent simultanément sur les courbes expérimentales de la "figure 14".

6.5. LA RELATION ENTRE LES CHRONORHEOGRAMMES ET LES RHEOGRAMMES

CYCLIQUES :

Nous allons maintenant reprendre l'étude des rhéogrammes cycliques, à la lumière des résultats précédents.

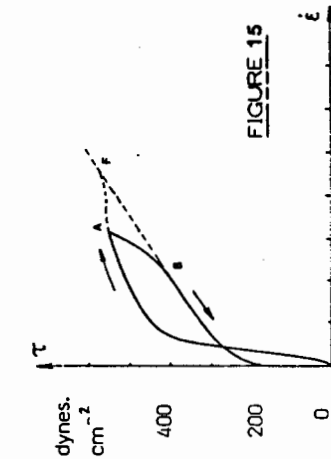


FIGURE 15

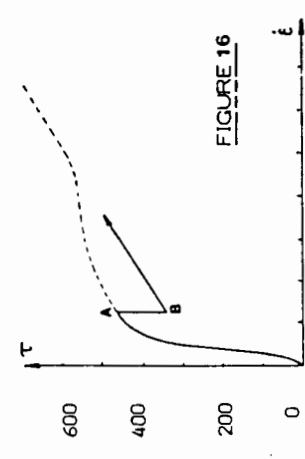


FIGURE 16

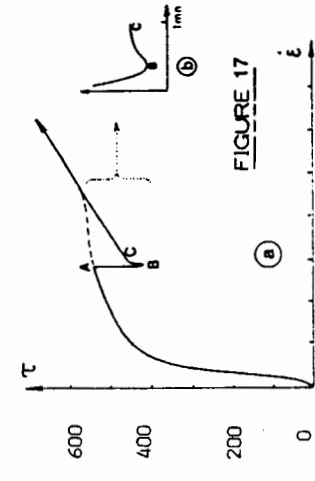


FIGURE 17

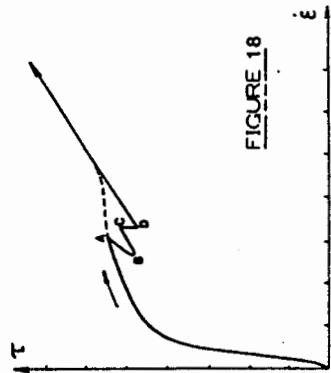


FIGURE 18

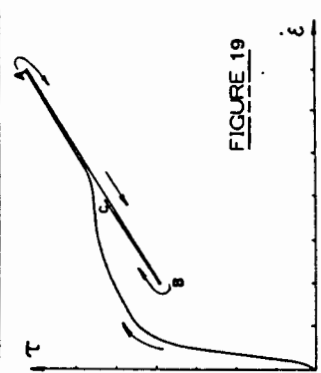


FIGURE 19

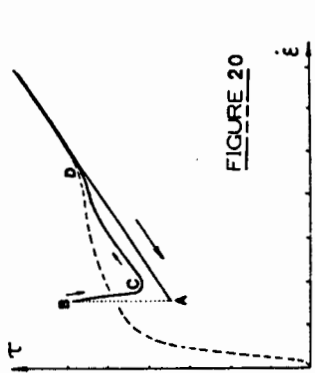


FIGURE 20

1°) Sur la "figure 16", l'inversion du programme des vitesses en A est imposé alors que la thixotropie n'est pas encore détruite. Elles seraient détruite en F si le programme de charge n'était pas inversé en A. De  $\dot{\epsilon}_A$  à  $\dot{\epsilon}_B$  le cisaillement achève la destruction de l'état de gel thixotrope et en B la courbe retrouve le tracé habituel d'un rhéogramme de décharge.

2°) Au cours d'un maintien momentané du gradient de vitesse à une valeur constante et faible, l'effondrement du gel thixotrope se manifeste par une fluidification importante (figure 16). Lors de la reprise de la croissance du gradient de vitesse, la contrainte de cisaillement croît à nouveau, mais la fin du talon est supprimé car la fluidification a eu lieu à gradient constant.

3°) Un phénomène analogue se produit au cours d'un arrêt de l'accélération dans le dernier quart du talon (figure 17 a). La fluidification thixotrope en cours se termine à gradient de vitesse constant. (de A à B sur la figure 17).

Son amplitude est inférieure à celles de l'expérience précédente, et, elle est suivie d'un chrono-païsissement (BC) d'amplitude inférieure. Nous retrouvons là les deux phases mises en évidence au cours de l'étude des chrono-rhéogrammes sigmoïdes (figure 17 b). Un comportement analogue apparaît au cours du programme de la "figure 18".

4°) La "figure 19" est constituée d'un rhéogramme cyclique dont le programme de charge est inversé en B. Le nouveau rhéogramme de charge ne reprend pas la forme de talon car l'état de gel est détruit lors de la première charge.

5°) Au cours d'un rhéogramme de décharge (en pointillé sur la "figure 20"), le viscosimètre est mis à l'arrêt complet cinq secondes (en A). L'état de gel thixotrope se régénère partiellement, et, lors de la remise en marche du viscosimètre, on observe deux choses :

- une phase transitoire BC, qui peut-être attribué partiellement à l'inertie mécanique du pionneur,
- une phase CD au cours de laquelle la partie régénérée du gel thixotrope est détruite. La courbe prend la forme d'un talon d'amplitude réduite.

#### 7. LA DOUBLE ANOMALIE ETUDIEE : CAS PARTICULIER DU PHENOMENE GENERAL ?

Sous l'aspect théorique, la formation d'une structure en chaînes d'écaillies semble pouvoir se produire dans la plupart des suspensions déflocuées, à particules anisodiamétriques. En pratique, depuis cette étude nous avons tenté de déceler ce phénomène dans quelques suspensions utilisées en fabrication ou au laboratoire. Les échantillons suivants ont manifesté ce phénomène avec une amplitude variable :

- un Kaolin d'Arvor EPS défloculé à la pipéridine (pH 9)
- une suspension de pâte dure de porcelaine déflocuée pour coulage ( $d = 1,700$ )

S'il est prématuré de généraliser, il est intéressant de relever ces exemples. Enfin ce phénomène semble se produire, ou plus exactement être décelable par enregistrement rhéologique, dans certaines conditions : lorsque la viscosité est supérieure ou égale aux viscosités habituelles en fabrication. Pour des viscosités plus faibles si le phénomène se produit, il n'apparaît pas sur les enregistrements rhéologiques. Il est aussi possible que les particules soient noyées dans une quantité d'eau libre trop importante. Elles ne s'approchent alors pas suffisamment pour que les forces de VAN DER WAALS puissent agir.

8. POSITION DE L'ANOMALIE SIGMOÏDE DANS LA CLASSIFICATION DES ANOMALIES DE VISCOSITE. Cette nouvelle anomalie s'intègre dans la famille des "anomalies combinées", à côté des fluides de MCORE-BEAZLEY et de HECKROODT. (voir le tableau IV dans la classification générale (12).

9. CONCLUSION : L'étude expérimentale d'une suspension kaolinique a permis de mettre en évidence une nouvelle anomalie de viscosité : la coexistence de propriétés thixotropes et antithixotropes pour une même suspension. La formation d'une structure orientée en chaînes d'écaillies semble responsable des propriétés antithixotropes.

Ce phénomène a été décelé dans plusieurs suspensions. Il pourrait constituer une règle générale, mais il n'est décelable à l'enregistrement que dans les suspensions dont la viscosité est un peu supérieure aux viscosités courantes en fabrication.

#### REFERENCES

1. Moorgat, G. 1973. Condensé bibliographique sur les propriétés rhéologiques des barbotines céramiques et les facteurs les influençant. Bull. Inform. Céram. 23 : 7-31.
2. Worrall, W. E., 1975. Clays and ceramic rawmaterials. London, applied science publishers Ltd.
3. Satava, V. 1977. Théorie de la fluidification des barbotines céramiques et optimisation du procédé de coulage. Industrie Céram. 707, 6 : 433-437.
4. Kent, R. C. - Gordon R. S. - Hahn, S. J. 1968. Model for rheology of halloysite suspensions. Jour. Amer. Cer. Soc., (51) : 269-273.
5. Goodwin, J. W. 1971. rheological studies on the dispersion of kaolinite suspensions. Trans. J. Br. Ceram. Soc. (70), 2 : 65-70.
6. Jouenne, ch. A. 1980. Traité de céramiques et matériaux minéraux Paris Septima.
7. Lamy, J. 1970. Recueil de théories sur la rhéologie. Villeurbanne. J. Lamy et Cie.
8. Worrall, W. E. - Tullian, S. S. 1964. Viscosity changes during the aging of clay water suspensions. Trans. ceram. Soc. (63), 4 : 167-185.
9. Legrand Cl. - Maso, J. C. Juin 1969. Influence de la forme desgranulats sur la rhéologie des mortiers. C. R. Aca. Sc. Paris, T. 268, 2 : 1365-1368.
10. Eagland, D. 1973. The colloidal state. Contem. phys., (14), 2 : 119-148.
11. Allibert, A. 1965. Contribution à l'étude des phénomènes régissant le séchage. Bull. S.F.C. 65 : 73-85.
12. Faurel, X. - Le Bris, Ch. - Champlon, P. 1982. Classification générale des anomalies de viscosité. Industrie Céramique 759. 3 : 203-208.

CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES DES VASES  
DES BARRAGES-RETENUES

Parzonka W.

Académie d'Agriculture Wrocław et U.S.T. Oran

**SOMMAIRE :** L'auteur présente la caractéristique rhéologique des sédiments fins à forte concentration apportés par les rivières aux réservoirs. Le fluage viscoplastique peut apparaître pendant les crues, surtout près du fond de la rivière et de la retenue. Pendant le tassement des vases on observe l'augmentation de la concentration et la complication du comportement non-newtonien.

**SUMMARY :** The author presents the rheological characterisation of highly concentrated fine sediments transported by the rivers to the reservoirs. The viscoplastic flow can appear during the floods, first near the river and the reservoir bottom. During the consolidation of muds an increase of the concentration and the complication of the non-newtonian behaviour is observed.

### 1. Introduction

Dans plusieurs pays on a observé l'apparition d'écoulements à fortes concentrations dans les rivières avec une influence notable sur les conditions de transport et de sédimentation des particules solides dans les barrages-réservoirs. Ces concentrations élevées concernent surtout des particules fines, transportées sous forme de suspension, et apparaissent en premier lieu pendant les crues. D'après Graf 1971 les concentrations  $T_s$  dans les affluents des rivières Rio Grande et Colorado dépassent (temporairement) 500 g/l. Des valeurs  $T_s$  comparables ont été observé dans les rivières en Chine, Egypte, et au Maghreb.

La Rivière Jaune transporte par exemple 1,6 . 10<sup>9</sup> tonnes de sédiments par an, donnant une concentration de 36 g/l (en moyenne) ; les concentrations pendant la crue atteignent 1000 g/l et plus, comp. Wan 1982. Certains échantillons mesurés avalent des valeurs de  $T_s$  égales à 1300-1400 g/l (dans les affluents de cette rivière). Les concentrations moyennes des "oueds" maghrébins sont de l'ordre de 15 à 40 g/l an (exceptionnellement 80-90 g/l, oueds Kasseb et Masri en Tunisie). Des concentrations largement supérieures apparaissent pendant les crues ; d'après Demmak 1982, les valeurs moyennes varient entre  $T_s = 50$  g/l et  $T_s = 150$  g/l, et les valeurs maximales atteignent 400-670 g/l.

Ce transport intense du sédiment cause un envasement rapide des barrages-retenues, dont la longévité en Algérie et en Tunisie ne dépasse pas en général 50-70 ans. La plupart des particules solides sont fines et sont transportées en suspension. Leurs dimensions élémentaires sont de l'ordre de 1-30µm (argilles et limons). Souvent le phénomène de formation de flocons et d'aggrégats est observé, causé par le contenu des sels dilués et par la haute concentration ; comp. Migniot 1968, Korsó 1986. Ce matériau fin, cohésif "a la tendance à former des courants de densité" (Graf 1983), qui apportent les vases souvent jusqu'au barrage.

De tels phénomènes ont été observés entre autres dans les barrages-retenues algériens d'Irli Emda, Fouda, Fergoug et au réservoir tunisien Nébeur. Les courants de densité déposent les particules solides près du barrage et dans une grande partie de la retenue. Le tassement est relativement rapide, ce qui cause l'augmentation de la concentration du culot et de la résistance au cisaillement. Les contraintes

critiques d'érosion hydraulique  $\tau_0$  croissent rapidement dans le temps de tassement. Après quelques années une telle couche de vases peut passer de l'état liquide à l'état solide.

L'étude de l'évolution du comportement rhéologique des vases en fonction de leur concentration permet donc la caractérisation des écoulements en rivières et en retenues à forte concentration (surtout pendant les crues), ainsi que l'estimation des vitesses dynamiques  $u^* = \tau_0 / \rho$  nécessaires pour mettre en mouvement les particules solides fines aux différents états du tassement. Migniot 1968 ; 1983 a démontré clairement que cette contrainte critique d'entraînement peut être définie par la rigidité initiale  $\tau_0$ , et que "la rigidité initiale  $\tau_0$  et la viscosité des dépôts permettent de caractériser ces différents états et les rattacher à la concentration en particules solides". Migniot a constaté que le fond vaseux est facilement érodable pour des rigidités initiales  $\tau_0 < 1,5$  Pa (par les ondes d'interface entre le fluide et le toit des dépôts), et difficilement mis en mouvement pour  $1,5 \text{ Pa} < \tau_0 < 10 \text{ Pa}$  (par éirement) ; aux  $\tau_0 > 10 \text{ Pa}$  le fond présente une grande résistance.

Les caractéristiques rhéologiques des vases ayant les mêmes concentrations peuvent être différentes, suivant les propriétés physiques (granulométrie, forme des grains, état de floculation...). Pendant la sédimentation dans la retenue, on constate souvent une classification nette de la granulométrie : les grains grossiers (gravier, sable) se déposent à l'entrée de la rivière, les particules plus fines sédimentent dans la retenue, en fonction de leur taille et des vitesses du liquide dans la section mouillée du réservoir. Parfois elles sont transportées beaucoup plus loin que ne le prédisent les calculs admettant la dispersion des grains en suspension dans la section entière ; c'est le cas des courants de densité, qui apparaissent surtout pendant le transport des particules fines de diamètre inférieur à 20  $\mu\text{m}$  (Graf 1971). Ce diamètre des particules élémentaires n'est d'ailleurs pas caractéristique pour l'analyse théorique de la sédimentation, de la floculation qui augmente de façon notable le diamètre réel des "sédiments" et cause l'augmentation de la vitesse de chute.

On voit que les caractéristiques rhéologiques des vases apportées et déposées dans la retenue peuvent être très différentes, surtout en fonction de la granulométrie et de l'état de ces substances. La description du comportement rhéologique exige donc la prise de plusieurs échantillons du fond de la retenue, à différentes distances du barrage.

## 2. Propriétés physiques des vases des barrages-retenues

La plupart des vases déposées aux réservoirs d'eau alimentés par les rivières proviennent de l'érosion de la surface du bassin versant. Leur taille dépend donc du sol érodé, du type de l'utilisation agricole, de la couverture végétale (qui protège le sol et diminue l'érosion) ; les vases peuvent contenir des particules organiques, des sels dilués etc.

Les propriétés physiques des particules fines transportées en suspension et déposées ensuite aux retenues peuvent donc varier dans de larges proportions entre un bassin versant et l'autre et doivent être déterminées expérimentalement.

La densité du solide varie peu et pour la plupart des retenues est comprise dans l'intervalle 2500  $\text{kg/m}^3 < \rho_s < 2700 \text{ kg/m}^3$ .

Le contenu en particules organiques est relativement faible, de l'ordre de quelques pourcents et est largement inférieur à celui des étangs naturels.

La granulométrie est un facteur important et doit être étudiée avec soin, si possible aussi bien à l'état défiloculé (taille des particules élémentaires) qu'à l'état floculé. Les courbes granulométriques du composant solide à l'état défiloculé ne sont pas toujours identiques. Sikirdji 1982 a étudié la granulométrie des alluvions déposés dans la retenue du Chambon. Il a constaté que aussi bien la densimétrie traditionnelle que l'appareil de Coulter (basé sur la mesure de la variation du champs électrique) causent une erreur systématique, donnant le diamètre moyen inférieur au diamètre moyen réel. Les deux appareils sont basés sur le volume des particules réelles, ramené à des sphères équivalentes. Lorsque l'on compare les courbes obtenues par les deux méthodes on constate que la déviation en direction des "fines" est beaucoup plus importante pour la densimétrie que pour le "Coulter analysé". Fam, Dods et al. 1986 ont comparé les courbes granulométriques des schlamms de phosphate obtenues au "Coulter" et à l'appareil de Malvern 2200 (basé sur la diffusion de lumière) ; le granulomètre Malvern a donné le diamètre moyen inférieur à celui déterminé au "Coulter". Il semble donc que ce dernier appareil donne la plus faible déviation vers les "fines" parmi les trois granulomètres cités.

L'influence de la floculation concerne les particules fines (argileuses et limoneuses) d'après Migniot 1968 inférieur à 40  $\mu\text{m}$ . Le facteur de la floculation  $F = W_{f50}/W_{D50}$  varie d'après cet auteur en

fonction de la grandeur de grains élémentaires  $d_{50}$  et de la concentration de la suspension  $T_s$ .  $F_{\text{max}}$  peut être déterminé d'une façon approchée sur la base de la formule :

$$F_{\text{max}} = 250 d_{50}^{-1,8} \quad (1)$$

$F_{\text{max}}$  dans cette équation est la valeur maximale du facteur de la floculation qui apparaît aux concentrations de l'ordre de 10 g/l (Migniot 1983).

L'auteur a déterminé les courbes granulométriques de plusieurs vases déposées dans les retenues algériennes Fergoug et Bou Hanifia sur l'oued El Hammam, aussi bien à l'état floculé que défiloculé. On a utilisé le densimètre classique. Les résultats confirment la validité générale de la constatation de Migniot que la floculation concerne les particules solides inférieures à 40 - 50  $\mu\text{m}$ . Pour une vase donnée, la courbe granulométrique à l'état floculé commence à dévier de la courbe concernant la granulométrie "élémentaire" au point correspondant à la grandeur des grains citée. Les différences entre  $d_{50}$  et  $f_{50}$  sont notables :

- pour la retenue de Fergoug,  $d_{50}$  varie entre 1 et 38  $\mu\text{m}$ ,  $f_{50}$  entre 6 et 70  $\mu\text{m}$ .
- dans la retenue de Bou Hanifia, les vases sont plus grossières : le diamètre nominal à l'état défiloculé est égal entre 18 et 80  $\mu\text{m}$  ; et à l'état floculé entre 78 et 97  $\mu\text{m}$ , comp. Parzonka 1986.

La vitesse de chute  $W$  à considérer dans les calculs de la sédimentation des particules fines dans les barrages-retenues sera donc souvent celle des flocons et agrégats (Korso 1986) que des particules élémentaires. La floculation augmente la vitesse de chute mais simplifie la sédimentation, puisque les vitesses de chute de flocons sont pratiquement du même ordre de grandeur et varient de 0,125 mm/s pour  $d_{50} = 1 \mu\text{m}$  à 0,832 mm/s pour  $d_{50} = 40 \mu\text{m}$ , cf. Migniot 1968. Ce phénomène a été retrouvé aussi dans le cas des vases des retenues citées - le facteur de floculation croît d'abord avec  $T_s$  atteignant sa valeur maximale aux  $T_s$  entre 10 et 20 g/l, et décroît ensuite. Les vitesses de chute correspondantes à  $F_{\text{max}}$  sont de l'ordre de 0,27 à 0,35 mm/s pour les vases avec  $d_{50}$  entre 6 et 8  $\mu\text{m}$ , qui représentent d'ailleurs bien la plupart des dépôts de la retenue du Fergoug (Bousseham et Mallem, 1986).

## 3. Caractéristique rhéologique des vases à l'état liquide

Les vases à l'état liquide, donc aux concentrations inférieures à la limite de liquidité d'Atterberg  $T_{sll}$ , peuvent être considérées comme des mélanges homogènes ou pseudo-homogènes sol-eau, et du point de vue rhéologique comme des fluides newtoniens (aux  $C_v < C_{v,lim}$ ) et des fluides non-newtoniens (aux  $C_v > C_{v,lim}$ ). Des caractéristiques rhéologiques des vases peuvent être déterminées à l'aide des viscosimètres rotatifs ou capillaires, basés sur le principe du cisaillement simple  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement tangentiel et  $\dot{\gamma}$  la vitesse de déformation. Ces corps plastiques et viscoplastiques peuvent être décrits d'après des modèles rhéologiques généralisés des substances rhéostables ("time-independent"). La méthode de mesures viscosimétriques et de leur interprétation a été présentée dans les travaux antérieurs, de Migniot 1968 et de l'auteur 1967, 1974.

Les valeurs de la viscosité dynamique  $\eta$  dans la zone newtonienne peuvent être aussi déterminées à l'aide de l'appareil classique de Engler et comparées avec ces valeurs obtenues aux viscosimètres modernes (rotatifs ou capillaires). Dans cette zone on utilise la formule classique de Newton :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2)$$

La variation de  $\eta$  avec la concentration en volume  $C_v = T_s/s$  est décrite d'après l'équation de Einstein-Kahn :

$$\eta = \eta_0 (1 + A C_v) \quad (3)$$

Les valeurs de  $A$  dépendent en premier lieu de la grandeur des grains. Migniot a constaté que les vases argileuses des retenues Hamiz et Fodda ayant  $d_{50}$  égal à 1-2  $\mu\text{m}$  ont des viscosités  $\eta$  entre 1 et 4,5 cP ;  $A$  varie entre 60 et 80. Parzonka 1967, 1974 a constaté que dans la zone newtonienne  $\eta$  varie entre 1 et 3

cP dans le cas des vases limoneuses, avec les valeurs de A de l'ordre de 14 à 16. En ce qui concerne les vases des barrages de l'oued El Hammam, on a trouvé des valeurs largement supérieures de A pour le réservoir Fergoug (entre 20 et 53) que pour la retenue de Bou-Haniffa (entre 7 et 20), ce qui est lié à la caractéristique granulométrique beaucoup plus fine au Fergoug que au Bou Haniffa.

Le comportement non-newtonien des vases liquides est dans la plupart des cas décrit par le modèle rhéologique de Bingham :

$$\tau = \tau_0 + \eta_p G \quad (4)$$

où  $\tau_0$  est la rigidité initiale,  $\eta_p$  la viscosité plastique.

Ce modèle a été utilisé entre autre par les chercheurs soviétiques, français et polonais (Parzonka 1967), avant l'application des modèles plus complexes comme celui de Vocadio à 3 paramètres rhéologiques :

$$\tau = \tau_0^{1/n} + K_v G^n \quad (5)$$

Le modèle de Bingham est suffisamment précis pour les concentrations  $C_v \ll C_{vj}$ . Les vases à forte concentrations proches de  $C_{vj}$  montrent souvent le comportement plus compliqué, exigeant l'application d'un des modèles à 3 paramètres.

Pour la description des écoulements en rivières et en retenues, l'auteur conseille l'application des modèles de Newton et de Bingham, étant donné que les concentrations moyennes pendant ces écoulements ne dépassent pas en général les valeurs de  $C_v$  de l'ordre de 20-25 %.

Par contre, le phénomène de tassement devrait être décrit à l'aide du modèle (5) ou d'un autre modèle à 3 paramètres, les concentrations du culot de tassement passant par toutes les zones de variation entre  $C_v$ , lim et  $C_{vj}$  et dépassant ces dernières après un tassement prolongé.

Parzonka 1974, 1986 a déterminé les valeurs de la rigidité initiale correspondant à la limite de liquidité des vases. Pour les vases du réservoir du Sautel  $\tau_{0j}$  variait entre 200 et 1000 Pa ; pour les vases de l'oued El Hammam ces valeurs étaient visiblement inférieures, de l'ordre de 40-500 Pa.

La variation des paramètres rhéologiques avec la concentration  $C_v$  ou  $T_s$  est facile à estimer, puisque les paramètres rhéologiques des vases sont très sensibles au changement de ce paramètre.

Dans le domaine de la validité du modèle de Bingham, on peut admettre les formules suivantes pour la description de l'influence de  $C_v$  sur  $\tau_0$  et  $\eta_p$  (cf. Migniot 1968, Parzonka 1967) :

$$\tau_0 \# B C_v^j \quad (6)$$

$$\eta_p \# D C_v^j \quad (7)$$

Migniot 1968 a trouvé les valeurs de  $i$  égales à 4-5 pour les vases argileuses. D'après Parzonka 1967  $i$  varie entre 4 et 11,  $j$  entre 3 et 7. Cette différence peut être expliquée par la granulométrie différente des vases étudiées - Migniot a analysé les vases déposées près du barrage, très fines ; Parzonka a étudié les propriétés des vases à différentes distances du barrage (argileuses et limoneuses).

La concentration limite d'apparition des propriétés du fluide non-newtonien  $C_v$ , lim peut être déterminé :

- à la base de la relation  $\eta(C_v)$  (zone newtonienne), comme la concentration correspondant au point de la déviation de la loi linéaire (3),

- d'après la relation  $\tau_0(C_v)$  (comportement non-newtonien) ; ce paramètre apparaît dans les modèles rhéostables, à deux et à trois paramètres rhéologiques (4-5) et peut être déterminé directement pendant les mesures viscosimétriques. Sa variation avec  $C_v$  est très nette, ce qui facilite l'extrapolation de la droite  $\log \tau_0 = f(\log C_v)$  aux valeurs de  $C_v$ , lim, en coordonnée bi-logarithmiques, comp. Parzonka 1967.

Ces concentrations limites dépendent surtout de la granulométrie des vases et sont égales :

- d'après Migniot 1968 (vases du Hamiz et de Fodda) à  $T_s = 115$  et 185 g/l, équivalentes aux concentrations en volume  $C_v = 5$  et 7 %,

- d'après Parzonka 1974 : (d50 entre 2,8 et 19  $\mu m$ ), dans la retenue du Sautel :  $0,09 < C_v$ , lim  $< 0,17$  (d50 entre 5,4 et 54  $\mu m$ ), dans le réservoir de Lubachow :  $0,05 < C_v$ , lim  $< 0,20$

- d'après Parzonka 1986 : (d50 variant entre 3,7 et 38  $\mu m$ ), retenue du Fergoug :  $0,03 < C_v$ , lim  $< 0,14$

La figure 1 montre la zone de la variation des valeurs de la rigidité initiale  $\tau_0$  en fonction de la concentration en volume  $C_v$  (et en fonction de cette concentration  $T_s$  exprimé en g/l), pour les vases du réservoir du Fergoug et Lubachow.

#### 4. Caractéristique rhéologique des écoulements en suspension

Sur la base des caractéristiques rhéologiques des vases déposées aux barrages et des échantillons de l'eau de la rivière, on peut analyser les conditions d'écoulement des suspensions aux "turbidités" différentes.

Une telle analyse a été réalisée par l'auteur pour la cascade Bou Haniffa - Fergoug sur l'oued El Hammam (1986), pour la période 1973-1983. On a pu constater que pratiquement toute la masse des sédiments est transportée pendant les crues. Les concentrations moyennes pendant le passage de la crue ont varié dans la station de jaugeage de Hacine (localisée entre ces deux réservoirs) entre 11 et 263 g/l ; et les valeurs maximales (locales) entre 38 et 336 g/l. Ces concentrations ont été mesurées par l'INRH au Oran à l'aide d'une méthode simplifiée. La comparaison de la quantité des dépôts apportés au réservoir du Fergoug dans cette période 1973-1983 avec la quantité calculée en fonction de débits liquides et des concentrations mesurées à la station Hacine citée montre une sous estimation des débits solides déterminés par l'INRH de l'ordre de 2,3 fois.

Il en résulte que les concentrations moyennes dans l'oued Hammam ont en réalité des valeurs largement supérieures en comparaison avec les  $C_v$  citées (de 20 à 400 g/l et plus). Wan 1982 montre l'asymétrie de la concentration locale dans la Rivière Jaune pendant le passage d'une crue à forte densité "hyperconcentrée", variant entre une valeur presque nulle près de la surface libre et 500 - 600 g/l dans la partie inférieure du courant.

L'auteur est d'avis que les concentrations locales de l'oued Hammam entre les deux barrages retenues étudiées dépassent les concentrations limites de l'apparition des propriétés non-newtoniennes (pendant les crues, surtout dans la zone inférieure du courant, près du fond). Ce phénomène est comparable au courant de densité dans les réservoirs.

#### 5. Caractéristique rhéologique du tassement des vases liquides

Une étude approfondie concernant la relation entre la concentration du dépôt et les paramètres rhéologiques correspondants aux différents stades du tassement a été réalisée par Migniot 1968, 1983 pour plusieurs sédiments très fins, y compris des vases fluviales (Fodda, Hamiz...) et des vases marines. Pour la couche superficielle de la vase on peut réaliser des essais au laboratoire en éprouvettes calibrées (sans tenir compte du gradient de concentration entre la surface et le fond de culot du tassement). L'auteur cité a montré que la concentration en particules solides  $T_s$  varie en fonction du logarithme de temps  $t$  :

$$T_s = \alpha \lg t + \beta \quad (8)$$

$\alpha$  dépend du diamètre des particules ;  $\beta$  est un facteur lié au milieu aqueux. Migniot a distingué quatre phases du tassement, avec des valeurs différentes de  $\alpha$  et  $\beta$  dans chaque phase. La dernière phase est linéaire dans le plan  $T_s = f(\log t)$ , ce qui permet l'extrapolation prudente de mesures réalisées dans un temps relativement court.

Le gradient de concentration dans le culot de tassement de la vase liquide  $T_s$  peut être d'après Migniot 1968 calculé sur la base de la formule suivante :

$$T_s(H) = T_s(S) + n \lg H \quad (9)$$



où  $T_S(S)$  est la concentration à la surface de la vase,  $T_S(H)$  la valeur de  $T_S$  à la profondeur de  $H$  sous le toit de la vase,  $H$  la profondeur (en cm) ; le coefficient  $n$  prend des valeurs entre 50 et 80.

L'auteur a réalisé des études du tassement de la vase superficielle pour plusieurs échantillons des vases des barrages-retenues du Fergoug et de Bou Hanifia. Les essais ont été réalisés pour des concentrations initiales de la suspension différentes, entre 50 et 500 g/l, ainsi qu'aux éprouvettes de diamètre différents (4 et 6 cm). On a constaté une influence notable de la concentration initiale sur la concentration finale obtenue après 3-4 mois de tassement ; en règle générale les concentrations finales sont supérieures aux échantillons ayant les concentrations initiales plus grandes, cf. Parzonka 1986, Bousselham et Mallem 1986.

La connaissance de l'évolution de la concentration au cours du tassement a permis la détermination des "temps caractéristiques", correspondant à l'apparition des états du dépôt caractérisant son compactage et la résistance à l'érosion.

- Pour les vases du barrage du Fergoug, les temps caractéristiques ont l'ordre de grandeur suivant : la concentration limite du comportement non-newtonien  $T_{Sij}$  est atteinte dans un temps relativement court (30' - 4 heures),
  - la concentration relative à la rigidité initiale  $\tau_0$  égale à 1,5 Pa (passage du stade de l'érosion facile au stade de l'érosion difficile) est observée déjà après le temps variant entre 1 et 50 heures (pour différents échantillons).
- Il faut souligner que les méthodes de dévasement hydraulique (chasse d'eau, soulirage des vases) permettent l'érosion de la vase peu compactée. Cette intervention devrait donc être mise en place au plus tard après 1-2 jours par rapport au passage de la crue, parfois même après quelques heures. Cela prouve que l'érosion hydraulique des vases devrait être réalisée en connexion avec les courants de densité, à l'aide d'un système de soulirage de la vase accompagné d'un système de détection de l'arrivée des courants de densité à la proximité des barrages (et des systèmes de soulirage des vases, de type Duquenois).

## 5. Conclusion

La caractérisation du comportement rhéologique des vases diluées transportées en suspension dans les rivières et dans les retenues ainsi que des vases compactées au cours du tassement à l'état liquide est possible à l'aide des viscosimètres rotatifs ou capillaires. Les vases peuvent être considérées comme des mélanges homogènes ou pseudo-homogènes, relativement sensible aux variations de la concentration  $C_v$ .

La description du comportement des vases diluées (aux concentrations faibles et moyennes) peut être basée sur des modèles de Newton et de Bingham. Les vases aux concentrations proches de la limite de liquidité devraient être décrites sur la base d'un modèle rhéologique plus complexe à trois paramètres, par exemple par le modèle de Vocaldo, contenant le terme de la rigidité initiale  $\tau_0$ .

La connaissance de ce terme permet la caractérisation de la résistance du toit de la vase à l'érosion hydraulique ainsi que la détermination des temps caractéristiques du processus du tassement à l'état liquide, correspondant :

- à l'apparition des propriétés du fluide non-newtonien  $C_{v,lim}$ ;
- au passage de l'érosion facile au stade de l'érosion difficile ( $\tau_0 = 1,5$  Pa d'après Migniot);
- à l'apparition de la concentration relative à la limite de liquidité d'Atterberg  $C_{v,li}$ .

## Liste de références

- Bousselham, A. & Mallem, R. 1986. Rhéologie, tassement et consolidation des particules fines sur l'oued El Hammam. Projet de Fin d'Etudes, U.S.T. Oran.
- Demmak, A. 1982. Contribution à l'étude de l'érosion et des transports solides en Algérie Septentrionale. Dissertation Dr Ing., Université Paris VI.
- Fam, D., Dodds, J.A., Leclerc, D. & Scrivener, O. 1986. Caractérisation rhéologique et écoulement en conduits de schlamms de phosphates. Entropie, 3, 32.
- Graf, W.H. 1971. Hydraulics of sediment transport. Mc-Graw-Hill.
- Graf, W.H. 1983. Hydraulics of reservoir sedimentation. Water Power & Dam Construction, 35,4 : 45-52.

Keller, P. & Bouchard, J.P. 1986. Etude bibliographique de l'alluvionnement des retenues par les sédiments fins. Mécanismes physiques et moyens de lutte. EDF Bulletin de la Direction des Etudes et Recherches. Série A : 25-57.

Korso, K. 1986. Contribution à l'analyse du processus de la sédimentation dans le barrage-retenu du Fergoug. Dissertation Post-Graduation, U.S.T. Oran.

Migniot, C. 1968. Etudes des propriétés physiques de différents sédiments très fins et de leur comportement sous des actions hydrodynamiques. La Houille Blanche, 8 : 591-620.

Migniot, C. 1983. Les matières en suspension dans les estuaires. Bulletin de l'Association Intern. de Géologie de l'ingénieur, Paris, 28 : 61-75.

Parzonka, W. 1967. Comportement rhéologique des mixtures homogènes sol-eau. Archiwum Hydrotechniki, XIV, 2 : 297-340.

Parzonka, W. 1974. Estimation de la variation des propriétés physiques et rhéologiques des dépôts des barrages-retenus Sautet et Lubachow Archiwum Hydrotechniki XXI, 4 : 655-674 (en polonais).

Parzonka, W. 1986. Caractéristiques hydrauliques et rhéologiques du transport solide en suspension à forte concentration entre deux réservoirs. Archiwum Hydrotechniki (à paraître).

Raud, J. 1958. Organes de dévasement du barrage d'Irill Emda. Résultats obtenus pendant quatre années d'exploitation. La Houille Blanche, 4 : 435-441.

Sikirdji, L. 1982. Etude sédimentologique et géotechnique des alluvions déposés dans la retenue du Chambon. Thèse 3 cycle, Université de Grenoble.

Wan, Z. 1982. Some phenomena associated with hyperconcentrated flow. Euromech 156, Mechanics of Sediment Transport, Istanbul : 189-194.

RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE PARTICULES MAGNETIQUES

JEAN-PIERRE BRANCHER

LENTA - 24-30 RUE LIONNOIS NANCY

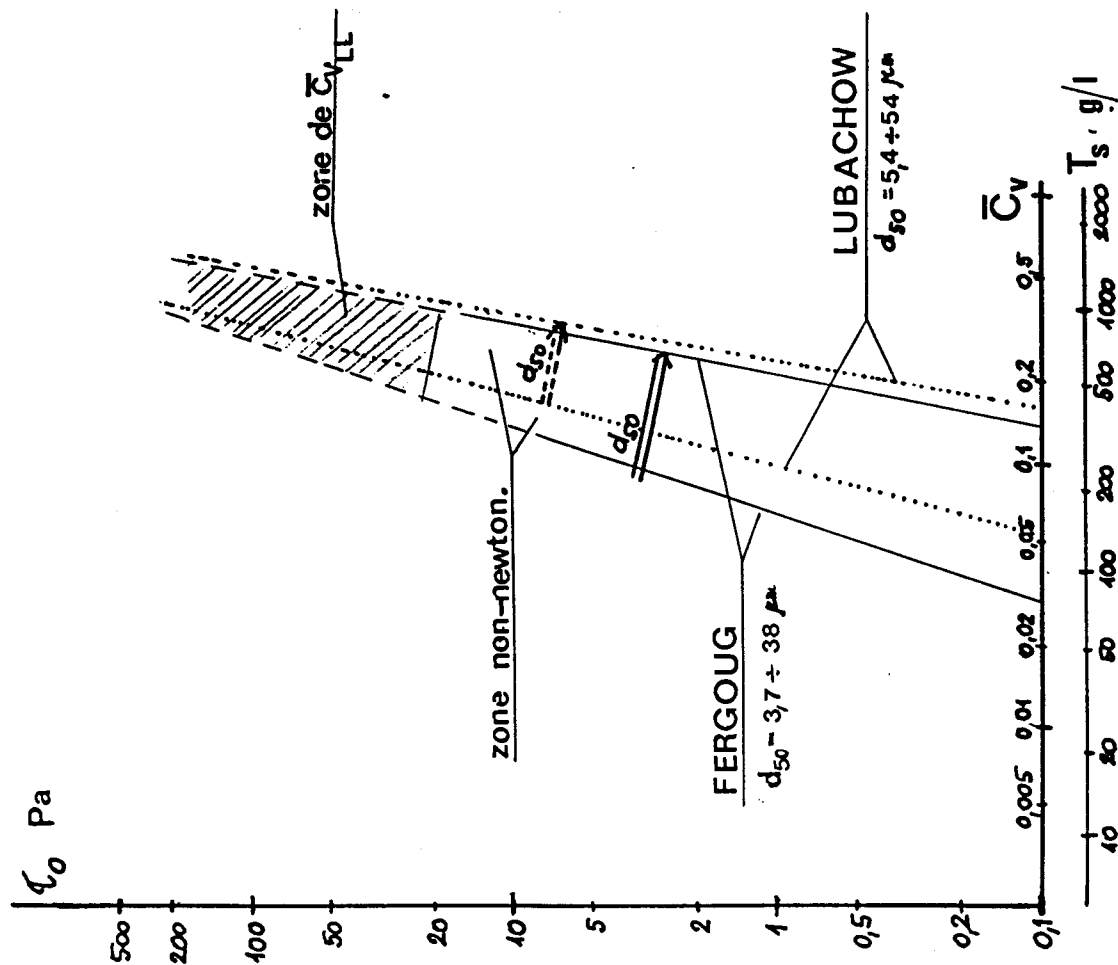


FIG. 1 ENVELOPPES  $\tau_0(\dot{\gamma})$

**SOMMAIRE :** On se propose d'étudier les équations de la ferrohydrodynamique à partir d'un modèle rhéologique simple introduisant l'aimantation volumique comme variable interne. L'aimantation peut subir des elongations et des rotations modifiant les propriétés hydrodynamiques. Ces effets peuvent être utilisés pour contrôler ou générer certains écoulements.

**SUMMARY :** We study the equations of ferrohydrodynamic using an internal variable (magnetization). This vectorial variable can be oriented or elongated and its change modifies the hydrodynamic properties of flows.

1. INTRODUCTION

Les ferrofluides sont des suspensions colloïdales de grains magnétiques dans un liquide porteur. La dimension caractéristique des grains est de l'ordre de la centaine d'Angström. Lorsqu'on impose un champ magnétique dans une direction donnée, les moments magnétiques des grains ont tendance à s'aligner dans la direction du champ d'autant mieux que l'énergie magnétique est grande devant l'énergie d'agitation thermique. A l'échelle macroscopique, on constate ainsi que le liquide peut s'aimanter jusqu'à une valeur de saturation lorsque tous les moments sont alignés.

Cette propriété entraîne l'apparition de forces volumiques et surfaciques résultant de l'interaction champ-aimantation.

En régime non permanent la rotation des grains modifie la loi d'aimantation et dans certains cas modifie l'écoulement.

On se propose d'étudier quelques propriétés de l'hydrodynamique des liquides magnétiques dont les équations ont été établies à partir d'un modèle simple (Brancher J.P.1980). Ce modèle fait appel à la notion de variable interne (ici c'est l'aimantation volumique  $M$ ) et tient compte de deux processus de relaxation. L'un est un processus d'orientation, l'autre de type élongationnel. Ce type d'approche se retrouve dans Maugin G. Drouot R. 1983 où est développée une étude phénoménologique de la thermodynamique des ferrofluides non saturés.

D'autres études comme dans Janson K.M.1983 conduisent à des résultats comparables. Ici, on établit rapidement à partir de la méthode des puissances virtuelles les équations de la ferrohydrodynamique. On introduira une loi constitutive tenant compte de la dissipation élongationnelle et de la dissipation d'orientation et on mettra en évidence quelques propriétés caractéristiques de l'hydrodynamique des ferrofluides.

## 2. EQUATIONS DE LA FERROHYDRODYNAMIQUE.

On résume ici les principaux résultats de Brancher J.P. 1980. L'aimantation du milieu modifie le champ magnétique et l'hydrodynamique. Deux systèmes d'équations sont nécessaires : les équations du champ et les équations du mouvement.

### 2.1. Equations du champ.

Le champ magnétique est  $H=H_0+h$  où  $H_0$  est le champ créé par les circuits électriques extérieurs au liquide magnétique et  $h$  est le champ propre induit par le ferrofluide qui s'est aimanté. On appelle  $M$ , l'aimantation volumique du liquide. Comme le milieu n'est pas conducteur, il existe un potentiel  $\varphi$  tel que  $h=\text{grad}\varphi$ . Les équations de Maxwell et les conditions limites donnent :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_e &= 0 \text{ dans } \Omega_e \\ \Delta\varphi &= -\text{div}M \text{ dans } \Omega \\ \varphi &= \varphi_e \text{ sur } \partial\Omega \\ \frac{\partial\varphi}{\partial n} - \frac{\partial\varphi_e}{\partial n} &= -M \cdot n \text{ sur } \partial\Omega \end{aligned}$$

$\Omega$  est le domaine occupé par le ferrofluide  
 $\Omega_e$  est le domaine extérieur (non magnétique)  
 $\varphi_e$  est le potentiel dans  $\Omega_e$   
 $\varphi$  est le potentiel dans  $\Omega$   
 $\partial\Omega$  est la frontière de  $\Omega$ ,  $n$  représente la normale extérieure.

En statique la loi d'aimantation de  $H=f(M)$  où  $M=f[M]$ , est la susceptibilité apparente du ferrofluide. Pour des champs faibles on linéarise la loi par  $M=\chi_0 H$  ( $\chi_0$  est la susceptibilité à l'origine). Pour des champs forts, si  $M_s$  est l'aimantation de saturation on aura

$$\begin{aligned} \rightarrow H \\ M &= M_s \frac{H}{H} \end{aligned}$$

### 2.2. Puissance des efforts extérieurs

Les efforts extérieurs sont de 2 types : effort à distance et efforts de contact.

La puissance des efforts à distance  $P_d$ , pour un mouvement généralisé virtuel défini par les deux champs de vitesse  $v$  et  $\frac{dM}{dt}$ , se met sous la forme :

$$P_d = \int_{\Omega} (\rho g + \mu_0 M \cdot \text{grad} H_0) \cdot v dx + \int_{\Omega} \mu_0 H_0 \frac{dM}{dt} dx$$

La puissance des efforts de contact s'écrit :

$$P_c = \int_{\partial\Omega} t \cdot v ds \quad \text{où } t \text{ est la densité surfacique des efforts extérieurs}$$

Remarque : le mouvement généralisé défini par  $v$  et  $\frac{dM}{dt}$  représente d'une part le mouvement macroscopique et d'autre part le mouvement microscopique.

La vitesse d'aimantation  $\frac{dM}{dt}$  peut s'écrire :

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dM}{dt} + \omega \wedge M \quad \text{avec } \omega = \frac{d\varphi}{dt} \text{ et } \omega = \omega \wedge \lambda$$

Le premier terme  $\left(\frac{dM}{dt}\right)$  correspond au mouvement d'élongation de  $M$  le deuxième  $(\omega \wedge M)$  au mouvement de rotation de  $M$ .

### 2.3. Puissance des efforts intérieurs.

Les efforts intérieurs sont de 2 types : les efforts à distance d'interaction dipole-dipole et les efforts locaux.

Pour la puissance  $P_d$  des efforts internes à distance, on a

$$P_d = \mu_0 \int_{\Omega} h \frac{dM}{dt} dx + \mu_0 \int_{\Omega} \text{Mgrad} \cdot v dx + \frac{\mu_0}{2} \int_{\partial\Omega} (M \cdot n) \cdot n \cdot v ds$$

Les efforts locaux généralisés sont définis par les deux tenseurs  $\sigma$  et  $\hat{h}$  introduits en dualité avec les deux quantités objectives

$$D = \frac{1}{2} [\text{grad} v + \text{grad}^T v] \quad (\text{où } T \text{ dénote le transposé)} \quad \text{et } D_j M = \frac{dM}{dt} - \Omega \wedge M \quad (\text{où } \Omega = \frac{1}{2} \text{Rot} v)$$

est le vecteur tourbillon) et on a :

$$P_{loc} = \int_{\Omega} \sigma : D dx - \int_{\Omega} \hat{h} : D_j M dx$$

on néglige ici les interactions de rotation.

### 2.4. Equations constitutives.

Pour des ferrofluides dont le fluide porteur est newtonien et dont la concentration en particules magnétiques n'est pas trop élevée, on utilise les lois constitutives.

$$\sigma = -pI + 2\eta D \quad \text{et } \hat{h} / \mu_0 = f(M) M + \tau \cdot D_j(M)$$

où  $I$  est le tenseur identité,  $\eta$  la viscosité dynamique,  $p$  la pression,  $\mu_0$  est la perméabilité du vide.

Le tenseur  $\tau$  peut être choisi sous la forme :  $\tau = \tau_1 I + \tau_2 v \otimes v$ . La forme non sphérique de  $\tau$  permet de différencier les 2 processus dissipatifs

de rotation et d'élongation. En effet on peut écrire :

$$\frac{dM}{dt} = f(M)M + (\tau_1 + \tau_2) \frac{dM}{dt} + \nu + \tau_1 (\omega - \Omega) M$$

élongation
rotation

On a  $\tau_1, \tau_2 \geq 0$  et  $\tau_1 \geq 0$  puisque  $\tau D_J M, D_J M \geq 0$

L'élongation met en jeu l'énergie d'agitation thermique et la dissipation visqueuse tandis que la rotation met en jeu l'énergie développée par le couple magnétique sur chaque grain et la dissipation visqueuse.

2.5. Equation du mouvement.

En appliquant le principe de d'Alembert pour tout mouvement virtuel et en supposant que la puissance des efforts d'inertie est  $P_a = \int \rho \dot{\gamma} \cdot \dot{V} dx$  où  $\gamma$  est l'accélération du mouvement réel. De l'équation  $P_a = P_{i,d} + P_{i,c} + P_c + P_d$ , on déduit les équations locales.

$$\rho \frac{dV}{dt} = -\text{grad} P + \rho g + \mu_0 \text{grad} H \cdot M + \gamma \Delta V + \text{Rot}(M_{\Lambda} H)$$

Pour le mouvement macroscopique

$$H = f(M)M + (\tau_1 + \tau_2) \frac{dM}{dt} + \nu + T_1 (\omega - \Omega) M$$

pour la loi d'aimantation dynamique.

La densité surfacique des efforts extérieurs sur  $\partial \Omega$ , s'écrit :

$$t = \sigma \cdot n = (M \cdot n)^2 n - (H \otimes M - H \otimes M^T) n$$

Il convient d'ajouter à ces équations les équations du champ et l'équation de continuité  $\text{div} V = 0$ .

2.6. Bilan d'énergie volumique de rotation.

De l'équation du mouvement magnétique et après multiplication par  $D_J M$  on obtient :

$$H \cdot \left( \frac{dM}{dt} - \Omega_{\Lambda} M \right) = \frac{M}{\nu} \left( \frac{dM}{dt} - \Omega_{\Lambda} M \right) + \phi$$

où  $\phi$  est l'énergie dissipée introduite précédemment.

En développant, on obtient en posant  $C = \mu_0 M_{\Lambda} H$  (couple magnétique)

$$\mu_0 H \cdot \frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{M^2}{\nu} + C \cdot \Omega + \mu_0 \phi \right)$$

comme  $M = M \nu$ , on a :  $\mu_0 H \frac{dM}{dt} + C \cdot \Omega = \frac{d}{dt} \left( \frac{\mu_0 M^2}{2\nu} \right) + \frac{d\nu}{dt} + \mu_0 \phi$  et  $\frac{d\nu}{dt} = \omega_{\Lambda} \nu$

on écrit le bilan d'énergie sous la forme suivante :

$$C \cdot \Omega = \mu_0 H \frac{dM}{dt} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\mu_0 M^2}{2\nu} \right) + C \cdot \omega - \mu_0 \phi$$

Puissance mécanique (échelle macroscopique)
Puissance du couple magnétique (échelle microscopique)
Puis. dissipée (échelle microscopique)

3. PROPRIETES.

On suppose ici pour simplifier que  $\tau_2 = 0, \tau = \tau_1$ , cette hypothèse n'enlevant rien à la généralité.

3.1. Modèles approchés.

Soit  $V_0$  une vitesse caractéristique de l'écoulement  $L_0$  une longueur caractéristique de l'écoulement  $\omega_0$  une pulsation magnétique caractéristique,  $H$  un champ caractéristique. Les équations réduites du mouvement s'écrivent sous la forme :

$$\frac{dV^*}{dt^*} + \frac{1}{\text{Re}} \frac{dV^*}{dt^*} + \frac{\mu_0 H^2}{\rho V_0^2} [M^* \text{grad}^* H^* + \text{Rot}^*(M_{\Lambda}^* H^*)]$$

$$H^* = f^*(M^*) M^* + \tau \omega_0 \frac{\partial M^*}{\partial t^*} + \nu \frac{\Delta M^*}{L_0^2} - \Omega_{\Lambda}^* M^*$$

$$\begin{matrix} x & y & z & \rightarrow & V & V_0 & \rightarrow & M & \rightarrow & H \\ L_0 & L_0 & L_0 & & L_0 & L_0 & & L_0 & & L_0 \end{matrix}$$

où  $x^* = \frac{x}{L_0}, y^* = \frac{y}{L_0}, z^* = \frac{z}{L_0}, V^* = \frac{V}{V_0}, t^* = \frac{t}{\tau}, P^* = \frac{P + \rho V_0^2}{\rho V_0^2}, M^* = \frac{M}{H}, H^* = \frac{H}{H}$

$$\text{Re} = \frac{\rho V_0 L_0}{\eta}, \tau^* = \omega_0 \tau, f^*(M^*) = f(M), \Omega^* = \frac{L_0 \Omega}{V_0}$$

a) Si  $\tau \frac{V_0}{L_0} \ll 1$ , l'équation du mouvement magnétique se découple de celle du mouvement, on obtient alors  $H = f(M)M + \tau \frac{\partial M}{\partial t}$ . Cette loi est fréquemment utilisée mais elle ne tient plus dans les écoulements fortement cisailés.

b) Si  $\tau \frac{V_0}{L_0} \ll 1$  et  $\tau \omega_0 \ll 1$  le champ et l'aimantation sont alors parallèles, l'équation du mouvement magnétique devient la loi d'aimantation statique :  $H = f(M)M$ . L'équation du mouvement s'écrit alors :

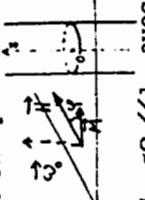
$$\rho \frac{dV}{dt} = -\text{grad} P + \mu_0 M \text{grad} H + \gamma \Delta V + \rho g$$

Ce type d'approximation correspond au modèle dit symétrique (le tenseur des contraintes totales est symétrique) ou encore quasi-statique.

2) L'équation du mouvement fait intervenir de manière explicite le nombre de Reynolds et la quantité  $\frac{\rho v^2}{\mu_0 H^2}$  que l'on pourrait appeler nombre de Froude magnétique ( $\mu_0 H^2$  jouant en partie le même rôle que l'énergie potentielle de pesanteur  $\rho g z$ ).

3.2. Mise en mouvement d'un ferrofluide par un champ magnétique tournant.

a) Mise en mouvement par un champ uniforme : On considère un cylindre d'axe Oz occupé par un liquide magnétique, de frontière  $r=R_0$ , soumis à un champ  $\vec{H}$  uniforme tournant dans un plan orthogonal à Oz. On suppose que l'écoulement est permanent et axisymétrique et donc que l'aimantation ne dépend que de  $r$  ce qui correspond à une répartition axisymétrique de température ou de concentration



Si  $\tau R_0 \ll 1$  avec  $\Omega_0$  une vitesse de rotation caractéristique. La loi d'aimantation devient :

$$\vec{H} = f(M) \vec{M} + \tau \frac{\partial M}{\partial t}$$

La composante verticale  $C_z$  du couple  $\mu_0 M_A H$  est alors :

$$C_z = \tau \omega_0 M^2 \quad (\text{Dans le plan complexe on a posé } H = He^{i\omega t}, \text{ et } M = Me^{i(\omega_0 t + \varphi)} \text{ avec } \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \omega)$$

La vitesse a comme composantes  $(0, V = V(r), 0)$  dans un système de coordonnées cylindriques.

La deuxième équation du mouvement (relative à  $V(r)$ ) donne :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial (rV)}{\partial r} \right) - \mu_0 \frac{\tau \omega_0}{2} M^2 = 0$$

En supposant que la solution reste bornée au voisinage de  $r=0$ , la solution est :

$$V = \frac{r}{R_0} - V(r=R_0) - \frac{\mu_0 \tau \omega_0}{2} \frac{r^2}{r R_0^2} \int_0^r \int_0^r \mu M^2(u) du$$

Si  $M$  est constant on trouve  $V = -V(r=R_0)$ , ce qui correspond à un écoulement en bloc. On récupère sur la frontière une densité magnétique d'effort qui donne un couple par unité de hauteur de cylindre égal à

$\int_0^{R_0} \mu_0 M_A H$ , donc de composante  $\int_0^{R_0} \tau \omega_0 M^2$ . Si le liquide magnétique est entouré d'un fluide non magnétique, ce couple devra être compensé par le couple de frottement dû au liquide extérieur. Ce principe est à la base du fonctionnement d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux à ferrofluide présenté dans [Brancher J.P. Lucius M] et [Brancher J.P. et al 1984].

Si  $M$  est une fonction continue monotone de  $r$

$$F(r) = r^2 \int_0^R \mu M^2(u) du - R_0^2 \int_0^R \mu M^2(u) du \text{ garde un signe constant.}$$

On montre facilement (Brancher J.P. 1980) que si  $M$  est croissante, la fonction  $F$  est positive donc que le mouvement du fluide se fera dans le sens opposé à la rotation du champ. Si  $V(r=R_0)=0$ . De même façon si  $M$  est décroissante on montre que  $F$  est négative donc que le mouvement se fait dans le sens de la rotation du champ.

Ainsi, si on néglige les effets convectifs, un liquide magnétique chaud placé dans un récipient cylindrique froid se mettra à tourner en sens inverse de celui de rotation du champ et inversement.

Si la suspension n'est pas stable, une solution plus concentrée sur l'axe tournera au début dans le sens de la rotation du champ, puis sous l'effet de la centrifugation la concentration augmentera sur le bord du cylindre et le mouvement s'inversera. Cet effet avait été mis en évidence expérimentalement par Martinet A. Mailfert R. 1973.

b) Mise en mouvement par un champ non uniforme : On peut envisager dans un système de cylindres coaxiaux, des cas où le champ magnétique n'est plus uniforme. En particulier, B. Berkovsky considère un champ dipolaire créé par un aimant suspendu, situé dans le cylindre intérieur et étudié l'effet inverse : c'est-à-dire la mise en rotation de l'aimant due à l'interaction du ferrofluide en mouvement dans l'espace annulaire. Si le cylindre extérieur est fixe, la rotation de l'aimant sera de même sens que celle du cylindre intérieur. Si le cylindre intérieur est fixe, le sens de rotation de l'aimant sera opposé à celui du cylindre extérieur.

#### 4. CONCLUSION.

Les équations de la ferrohydrodynamique que nous proposons sont relativement simples et permettent de mettre en évidence des effets caractéristiques. D'autres propriétés peuvent être soulignées notamment dans les phénomènes de transfert thermique, où il est possible de contrôler la convection par champ magnétique, et en turbulence. Par exemple en turbulence homogène, le champ magnétique moyen n'est pas nul et apparaît dans l'équation de l'énergie des termes de production des aux fluctuations de couple magnétique.

#### BIBLIOGRAPHIE.

BERKOVSKY B. VIALOVICH A. Dynamic interaction of ferrofluids with a cylindrical magn. dipole J. de Phys. à paraître.  
 BRANCHER J.P. 1980 Thèse d'Etat Nancy.  
 BRANCHER J.P. LUCIUS M. Viscosimètre à ferrofluide. Application à l'hémorhéologie. Cahier du G.F.R. à paraître.  
 BRANCHER J.P. LUCIUS M. STOLTZ 1984 Conception and realization of a new visco.-meter for measuring biolog. fluids J. of Biorh. Suppl. I, 83-88.  
 JANSON K.M. 1983 Determination of the constitutive equations for a magnetic fluid. J.M.F. 137.187-216.  
 MARTINET A. MAILFERT R. 1973 Flow regimes for a magn.suspension under a rotating field. J. de Phys. 34. 197-202.  
 MAUGIN G. DROUOT R. 1983 Thermomagnetic behaviour of magnetically non saturated fluids. Journal of Magn. and Magn. Materials 39. 7-10.

APPLICATION DES VISCOSIMETRIES A CAPILLAIRES A L'ETUDE DES  
VISCOSITES DE FLUIDES NEWTONIENS AUX FORTS TAUX DE CISAILEMENT

Briant Jean  
Institut Français du Pétrole,  
F-92506 RUEIL MALMAISON

**RESUME:** Les viscosimètres à capillaires sont bien adaptés moyennant quelques calculs aux mesures de viscosité de fluides newtoniens ou non newtoniens aux très fortes vitesses de déformation.

Cet exposé montre comment avec ce type d'appareillage peuvent être interprétées les mesures réalisées avec des fluides non newtoniens, comment peuvent être éliminés les effets d'extrémité et enfin, comment peuvent être appréciés les élévations de température et leurs effets dans les écoulements.

**SUMMARY:** Capillary viscosimeters are well suited for measuring Newtonian or non-Newtonian fluids with high shear rates provided some calculating is done. This paper shows how this type of equipment can be used to interpret measurements made with non-Newtonian fluids, how end effects can be eliminated, and how temperature rises and their effects in flows can be assessed.

#### INTRODUCTION

Les viscosimètres à rotation présentent des avantages indéniables pour les mesures de viscosité aux très faibles vitesses de déformation, mais le viscosimètre à capillaire peut être très intéressant pour les mesures aux vitesses de cisaillement élevées, y compris, pour les fluides non newtoniens : suspensions, émulsions, gels, etc.

Parmi ses avantages on peut citer sa relative simplicité, la facilité avec laquelle on peut atteindre de fortes vitesses de déformations et de fortes tensions de cisaillement, la brièveté du temps de séjour des produits dans le capillaire, ce qui réduit le cisaillement des macromolécules et favorise l'évacuation des caorites.

L'interprétation précise des résultats nécessite cependant différents calculs et une méthodologie spéciale que nous allons décrire, après avoir rappelé quelques paramètres caractéristiques de l'écoulement des liquides newtoniens et non newtoniens. Nous verrons ensuite comment on peut éliminer les effets d'extrémités et tenir compte des élévations de températures provoquées par le cisaillement.

#### 1 RAPPEL SUR L'ECOLEMENT DES FLUIDES NEWTONIENS DANS LES CAPILLAIRES

L'écoulement d'un fluide newtonien dans un capillaire est régi par la loi de Poiseuille. Certains paramètres sont caractéristiques de cet écoulement.

##### 1.1 Loi de Poiseuille

Le débit  $Q$  d'un fluide dans un capillaire est :  $Q = \frac{\pi PR^4}{8 \eta L}$

où :

$Q$  : débit dans les capillaires

P : différence de pression entre l'entrée et la sortie du capillaire

R : rayon du capillaire

L : longueur du capillaire

$\eta$  : viscosité du fluide

Des hypothèses sont faites dans l'établissement de cette loi ; ce sont les suivantes :

- L'écoulement se fait en régime laminaire et permanent.
- La vitesse est nulle aux parois.
- Le fluide est incompressible et la pression est constante dans chaque tranche transversale du tube.
- Les forces d'inertie sont négligeables.
- La vitesse axiale ne dépend que de la distance d'un point considéré à l'axe du tube et il n'y a pas de composition radiale de la vitesse. L'écoulement se fait donc en couches cylindriques coaxiales par raison de symétrie.
- La température reste constante ainsi que la viscosité qui ne doit donc pas être affectée par la variation de pression le long du tube.

Dans le cas d'écoulement de fluides non newtoniens aux fortes vitesses de déformation seules les deux premières hypothèses seront admises.

## 1.2 PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE L'ÉCOULEMENT "POISEUILLE"

Quelques paramètres sont importants pour caractériser dans les capillaires l'écoulement des fluides newtoniens ; ce sont : la tension de cisaillement, la vitesse de déformation, la vitesse de déplacement du fluide.

### 1.2.1

La tension de cisaillement en un point situé à la distance  $r$  de l'axe du tube est :  $\tau_r = \frac{Pr}{2L}$  et à la paroi :

$$\tau_R = \frac{PR}{2L}$$

La tension de cisaillement varie linéairement avec  $r$ , elle est proportionnelle au gradient de pression  $P/2L$  et ne dépend pas du type de fluide en écoulement.

### 1.2.2

La vitesse de déformation varie linéairement à partir du centre où elle est nulle. Elle s'exprime par l'équation

$$\frac{dv}{dr} = \frac{\tau_r}{\eta} = \frac{Pr}{2\eta L} \quad (\text{Fig. 1})$$

En particulier à la paroi, elle est :

$$\frac{dv}{dr} = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4Vm}{R} \quad \text{ou} \quad Vm = \frac{Q}{\pi R^2}$$

Ces relations ne sont vraies que lorsque  $\eta$  est indépendant de la vitesse de déformation, c'est-à-dire pour les fluides newtoniens.

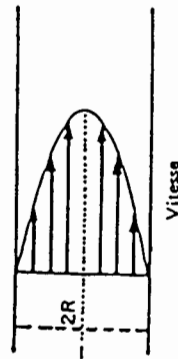


Fig. 1

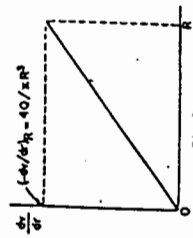


Fig. 2

### 1.2.3

La vitesse du liquide, nulle à la paroi, est donnée par l'expression

$$v = \frac{P}{4\eta L} (R^2 - r^2)$$

La distribution des vitesses suit une loi parabolique en fonction du rayon.

Elle est maximale au centre :

$$v = \frac{P}{4\eta L} R^2$$

## 2 ÉCOULEMENT DES FLUIDES NON NEWTONIENS

Dans l'écoulement des fluides non newtoniens, le rapport entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation n'est plus constant. On est alors amené à définir une viscosité apparente que l'on peut déterminer par le calcul à partir de mesures réalisées au viscosimètre à capillaire.

### 2.1 Définition de la viscosité apparente

Pour un fluide non newtonien, la viscosité apparente se définit comme le rapport :

$$\eta_a = \frac{\tau}{\frac{dv}{dr}}$$

Cette quantité peut se déterminer à partir de mesures réalisées au viscosimètre à capillaire.

### 2.2 Formule de Mooney

Il ressort de calculs faits par Mooney [ 1 ] et Saal et Koons [ 2 ] que dans le cas où il y a correspondance univoque entre  $\tau_r$  et  $\frac{dv}{dr}$ , la "viscosité équivalente"  $\eta_N = \frac{\tau_R}{4Q/\pi R^3} = \frac{PR/2L}{4Q/\pi R^3}$  ne dépend pas de la valeur de  $R$ , c'est-à-dire du rayon du capillaire pour une valeur de  $\tau_R$  donnée. Il y a aussi correspondance univoque entre  $\tau_R$  et  $4Q/\pi R^3$  et de même entre  $\left[\frac{dv}{dr}\right]_{r=R}$  et  $4Q/\pi R^3$ . On peut ainsi écrire les relations suivantes :

$$\frac{dv}{dr} = \frac{\tau_R}{\eta_a} = \frac{3q}{\pi R^3} + \tau_R \frac{d(Q/\pi R^3)}{d\tau_R} \quad (\text{Formule de Mooney})$$

$$\text{et} \quad \frac{1}{\eta_a} = \frac{1}{\eta_N} \left[ 1 - \frac{\tau_R}{4\eta_N} \frac{d\eta_N}{d\tau_R} \right] = \frac{1}{\eta_N} \left( 1 - \frac{d(\text{Log } \eta_N)}{4d(\text{Log } \tau_R)} \right) \quad (\text{Saal et Koons})$$

Pour une valeur donnée de  $\tau_R$ , il y a une seule valeur de  $4Q/\pi R^3$  et une seule valeur de  $dv/dr$  quel que soit le capillaire utilisé.

Le tracé de  $4Q/\pi R^3$  en fonction de  $\tau_R$  permet aussi de tracer le rhéogramme  $\frac{dv}{dr} = f(\tau_R)$  et le profil des vitesses pour un liquide non newtonien.

### 2.3 Exemple de résultat

Les Fig. 3 et 4 ont ainsi été obtenues pour des graisses lubrifiantes avec le viscosimètre S.O.D. (3).

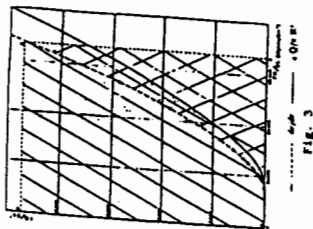


Fig. 3

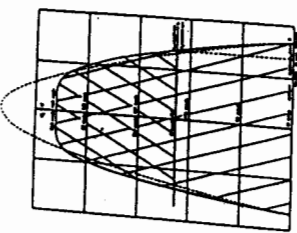


Fig. 4

Dans ce cas, les deux courbes sont assez voisines pour que la "viscosité équivalente" tirée de la première courbe soit suffisante pour des utilisations industrielles. Ceci apparaît encore plus dans la représentation d'Arveson [ 45 ] où l'on représente  $\log \eta_a$  et  $\log \eta_n$  en fonction respectivement de  $\log \frac{Q}{mR}$  et  $\log \frac{Q}{mR}$ . Fig. 5.

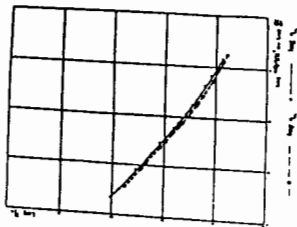


Fig. 5

Les calculs que nous venons de voir permettent d'étudier les fluides non newtoniens jusqu'à des déformations environ  $20\,000\text{ s}^{-1}$ . Au dessus, il faut tenir compte des effets d'extrémités et de la chaleur dégagée dans l'écoulement.

### EFFETS D'EXTREMITES DANS LES ECOULEMENTS EN CAPILLAIRES

Lors des écoulements de fluides dans les capillaires, il apparaît des "effets d'extrémités" dus à l'inertie du liquide et à la convergence du liquide à l'entrée.

Pour les vitesses de déformations moyennes (jusqu'à  $10\,000\text{ s}^{-1}$  environ, à la paroi), on peut négliger quasiment ces effets si le rapport  $L/D$  est suffisamment élevé. Pour le viscosimètre à graisse S.O.D., par exemple, il est de 40.

Quand le débit devient rapide dans le capillaire, ces effets ne peuvent être négligés. Une partie de l'énergie est alors utilisée pour donner de l'énergie cinétique au fluide et une partie à vaincre les forces de viscosité avant l'entrée dans le tube.

### 3.1 Energie cinétique du fluide

La correction doit prendre en considération la forme du profil de vitesses. Dans le cas du fluide newtonien, il est parabolique, dans le cas du fluide non newtonien, il prend plus ou moins la forme d'un écoulement en bouchon. La répartition des vitesses et l'énergie cinétique n'est évidemment pas la même dans les deux cas.

#### 3.1.1 Energie cinétique d'un fluide Newtonien

L'énergie cinétique fournie par seconde à un cylindre de liquide de rayon  $r$ , d'épaisseur  $dr$  s'avancant à la vitesse  $v$  est :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \rho \cdot 2\pi r v \cdot v^2 dr = \pi \rho \left[ \frac{P}{4\eta L} \right]^2 (R^2 - r^2)^3 r dr$$

Ce qui donne au total pour l'énergie cinétique du fluide dans le capillaire :

$$Ec = \int_0^R \frac{1}{2}mv^2 dr = \frac{\rho \rho}{8\pi \eta L} Q^2 = \rho QV_m^2$$

Pour un fluide non newtonien, l'énergie cinétique qui dépendra du profil des vitesses sera intermédiaire entre ces deux valeurs, on pourra l'écrire

$$\rho QV_m > Ec > \frac{\rho QV_m^2}{2}$$

On peut démontrer que, pour faire la correction d'énergie cinétique, la valeur de la pression à prendre dans l'équation de Poiseuille est :

$$P_{corr} = P - \frac{Ec}{Q}$$

#### 3.2 Correction des effets de viscosité aux extrémités

La correction des effets d'inertie aux extrémités ne suffit généralement pas. Des mesures réalisées avec des capillaires de même diamètre et de longueurs différentes le montrent. C'est à partir de ces mesures d'ailleurs que l'on peut corriger les effets d'extrémités dus à la viscosité et à l'énergie cinétique.

On admet pour ce faire que les effets d'extrémités sont les mêmes pour des capillaires de longueurs différentes, mais de même diamètre, pour un débit donné. Cet effet d'extrémité correspondra donc à une même perte de charge  $P_e$ .

En ce cas, si on néglige les effets d'échauffement dans les capillaires, on pourra écrire pour deux capillaires de longueur  $L_1$  et  $L_2$  :

$$P_1 = P_1 - P_e = \eta_N \frac{8Q}{\pi R^4} L_1$$

$$P_2 = P_2 - P_e = \eta_N \frac{8Q}{\pi R^4} L_2$$



De ces équations, on tire :

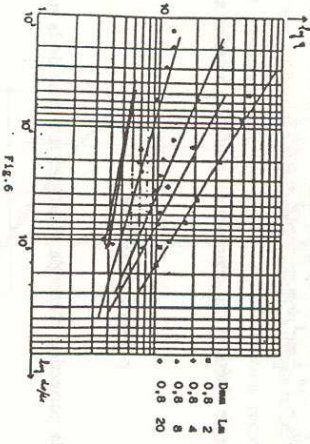
$$P_2 - P_1 = P_2 - P_1 = \eta_N \frac{8Q}{\pi R^4} (L_2 - L_1)$$

$$\eta_N = \frac{(P_2 - P_1) R}{\frac{8Q}{\pi R^4} (L_2 - L_1)}$$

Si on appelle  $\eta^*$  et  $\eta_N^*$  les "viscosités" déterminées sans correction pour ces deux capillaires, il rendra après correction :

$$\eta_N = \frac{\eta^* L_2 - \eta^* L_1}{L_2 - L_1}$$

La figure 6 montre qu'à partir de mesures réalisées avec des capillaires de diamètre 0,8 mm et de longueurs différentes (2-4-8-20 mm), on peut, après correction, déterminer la valeur de la viscosité apparente. Les calculs ont été faits en associant successivement le capillaire de 20 mm avec les trois autres : (droites inférieures).



#### 4. ELEVATION DE TEMPERATURE PROVOQUEE PAR L'ECOULEMENT DANS LES CAPILLAIRES

Aux très fortes vitesses de déformation, l'énergie dissipée dans un fluide sous forme de chaleur devient très important et modifie sa viscosité. Nous allons ici considérer la chaleur totale dégagée dans le cisaillement du fluide, la répartition théorique de l'énergie dégagée dans le cas d'un fluide newtonien équivisqueux et la répartition réelle telle qu'elle peut ressortir des calculs.

##### 4.1 Chaleur totale dégagée dans un capillaire en écoulement

Pour un débit moyen  $Q$  dans un capillaire, l'énergie dégagée par unité de temps est  $P, Q$ , qui correspond à une élévation de température moyenne [ 6 ] :

$$\Delta T = \frac{PQ}{\rho C_V J} = \frac{P}{\rho C_V}$$

où  $C_V$  est la chaleur massique du fluide et  $J$  l'équivalent mécanique de la calorie.

Ceci correspond par exemple, pour une huile de masse volumique  $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$  et de chaleur massique de  $0,45 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ , pour une pression de  $100 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  à  $\Delta T = 5,9^\circ\text{C}$ .

Cette même pression, dans un capillaire de 0,15 mm de rayon, de 6 mm de longueur, correspond pour une huile de viscosité  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à une vitesse de déformation à la paroi de

$$\frac{dv}{dr} = \frac{Pr}{2\eta L} = \frac{100 \cdot 10^5 \cdot 0,15}{2 \cdot 0,16} = 1,25 \cdot 10^6 \cdot \text{s}^{-1}$$

Finalement donc, l'élévation moyenne de température du fluide est assez réduite pour une vitesse de déformation élevée à la paroi. Cela tient au bref temps de séjour du fluide dans le capillaire.

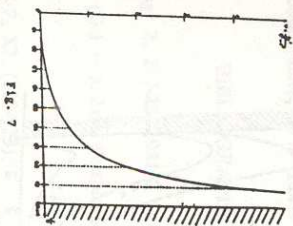
##### 4.2 Répartition de l'énergie dégagée

Malheureusement, l'énergie correspondante est dégagée de manière très inhomogène. Par unité de temps et unité de volume, l'énergie dégagée est  $\eta \left(\frac{dv}{dr}\right)^2$ , le temps de séjour d'une parcelle de fluide dans le capillaire est d'autr part égal à  $L/v$ . Si on suppose un fluide à viscosité constante s'écoulant suivant un profil newtonien, l'énergie dégagée dans l'unité de volume correspondant à une parcelle de matière sera en fonction de la distance  $r$  à l'axe :

$$w = \eta \left[ \frac{dv}{dr} \right]^2 \cdot \frac{L}{v} = \eta \left[ \frac{Pr}{2\eta L} \right]^2 \cdot \frac{L}{\frac{P}{R^2 - r^2}} = \frac{P^2 r^2}{4\eta L (R^2 - r^2)}$$

La courbe correspondant à cette équation est représentée sur la Figure 7.

Près de la paroi, l'énergie dégagée par unité de volume tend vers l'infini. En cette zone, le cisaillement est très élevé et le temps de séjour théoriquement infini.



La réalité est évidemment différente. Des échanges thermiques ont lieu entre couches de liquide avoisinantes et entre le fluide et la paroi. Ceci limite l'élévation de température et en modifie la répartition. Il en résulte une variation de viscosité de l'entrée du tube vers la sortie et du centre vers la paroi. Des calculs complexes permettent en ce cas de déterminer les différents paramètres caractérisant l'écoulement [ 6-7-8 ]. Nous ne donnerons ici que les principes des calculs et les résultats globaux qui s'en déduisent.

##### 4.3 Calculs des écoulements

Dans les calculs relatifs aux écoulements de fluides aux très forts débits dans les capillaires, on garde des hypothèses de la loi de Poiseuille, la symétrie axiale de l'écoulement, le fait que celui-ci est laminaire et permanent et que la vitesse est nulle à la paroi.

Le principe consiste à prendre un "modèle" de liquide donnant une variation de viscosité en fonction de la température et du temps de cisaillement, par exemple [ 8 ] :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + k \tau^n} \quad \text{et} \quad \eta_0 = A \exp \frac{E}{RT}$$

Le capillaire est divisé en éléments par un quadrillage dont le maillage est beaucoup plus serré à l'entrée et près des parois où les différents paramètres varient plus vite.

Un calcul par itérations successives partant au départ d'un écoulement Poiseuille permet de déterminer le profil des températures, des vitesses, des gradients de pression.

Les calculs ont été faits pour les fluides newtoniens et non newtoniens dans des conditions adiabatiques (6-7) et dans le cas d'échanges thermiques entre couches [ 8 ]. Les résultats obtenus sont les suivants :

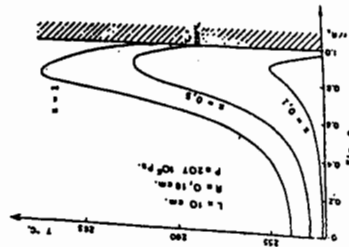
#### 4.3.1 Profil des températures

La température augmente le long du capillaire depuis l'entrée jusqu'à la sortie. Cet accroissement est beaucoup plus important près de la paroi qu'au centre. La Figure 8 donne, pour un écoulement adiabatique, l'allure des isothermes.



Fig. 8

Quand les échanges thermiques sont pris en compte, particulièrement à la paroi, les températures passent par un maximum. Les courbes de la figure 9 donnent l'allure des températures à l'intérieur d'un capillaire suivant R.E GEE et J.B. LYON [ 8 ] pour un écoulement de matière plastique à différents niveaux (longueur du capillaire :  $z = 1$ )



#### 4.3.2 Gradient de pression

La viscosité diminue avec l'élevation de température, le gradient de pression diminue à mesure que le fluide avance dans le capillaire. La figure 8 montre des isobares correspondant à des différences de pression constantes.

En fait, contrairement aux hypothèses faites, les isobares ne sont pas parfaitement des plans perpendiculaires à l'axe et l'écoulement ne se fait pas en filets cylindriques. Un léger écoulement radial se produit du centre du capillaire vers les parois où le fluide est moins visqueux.

Les changements de viscosité et ce léger écoulement radial modifie le profil des vitesses, plus exactement le profil des projections des vitesses sur l'axe. A l'entrée, le profil des vitesses est newtonien pour un fluide newtonien, mais à mesure qu'il s'avance dans le capillaire, le profil devient de plus en plus celui d'un fluide non newtonien (Fig. 10).

On remarquera à ce sujet que l'utilisation de capillaires long accentue ce phénomène.

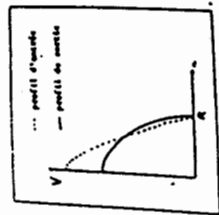


Fig. 10

### CONCLUSION

Le viscosimètre à capillaire peut, moyennant quelques calculs, être utilisé pour les fluides non newtoniens. Les effets d'extrémités qui peuvent devenir relativement importants peuvent être éliminés par des mesures comparatives avec des capillaires de même diamètre et de longueurs différentes.

Il est particulièrement adapté aux mesures aux fortes vitesses de déformations grâce au faible temps de séjour des fluides qui limite l'élevation de températures et le cisaillement permanent des fluides.

Dans ce dernier cas, il est cependant nécessaire de passer par un modèle mathématique caractérisant la viscosité du fluide en fonction de la température, de la vitesse de déformation, de la pression.

### BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] MOONEY (J.) - Rheology 2, 210-22, 1931
- [ 2 ] SAAL (R.N.J.), KOENS (G.) - J. Inst. Petroleum Tech. 19, 176, 1933
- [ 3 ] BRIANT (J.) - Revue IFP, XI, (113-133), p. 247-287, 1956
- [ 4 ] ARVESON (M.H.) - Ind. Eng. Chem., 24, 71, 1932
- [ 5 ] ARVESON (M.H.) - Ind. Eng. Chem., 26, 268, 1934
- [ 6 ] GERRARD (J.E.), STEIDLER (F.E.), APPELDOORN (J.K.) - Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4, 332-339, 1965
- [ 7 ] ROBIN (M.), BRIANT (J.) - Pétroles et Techniques, 242, p. 1-8, 1977
- [ 8 ] GEE R.E., LYON J.B., Ind. Eng. Chem., 49, 956-960, 1957.

VISCOSIMETRE TOURNANT A LARGE ENTREFERE  
PROFIL DES VITESSES ET VISCOSITE

Reitzer H., Idrissi A., Rhouziane S., Sad Chemloul N.E.

Institut de Mécanique des Fluides UA 854  
2, rue Boussingault 67083 Strasbourg cédex

**SOMMAIRE :** Dans le but d'étudier le comportement rhéologique des suspensions contenant des particules de dimension millimétrique, un viscosimètre de type Couette a été conçu et réalisé. La mesure du gradient de vitesse et donc de la déformation était effectuée à l'aide de l'Anémométrie Laser.

**SUMMARY:** In order to study the rheological behaviour of suspensions contain a large solid particles (mm). The Couette rotating viscometer is designed by authors. The measurement of velocity gradient space is carried by L.D.A. and then we can obtain the value of deformation.

**L'INTRODUCTION**

Il s'agit d'étudier expérimentalement l'effet de la nature des particules, de leurs dimensions et leurs concentrations sur le comportement rhéologique des mixtures liquide-solides. Les travaux existant sur ce sujet (Mooney - 1\*), (Simha - 2\*), (Ford - 3\*), (Quemada - 4) ne concernent que les particules de dimension ne dépassant jamais quelques centaines de microns.

On s'intéressera plus spécialement aux suspensions contenant des particules solides de dimension millimétrique. Il s'est avéré alors nécessaire de travailler avec un viscosimètre à fente large pour avoir un écoulement aux fortes concentrations et minimiser les interférences avec la paroi.

Pour ce type de viscosimètre l'approximation de la constance du gradient de vitesse ne peut être maintenue. Nous avons alors mis au point une méthode de mesure des vitesses dans l'entrefer afin d'accéder aux gradients des vitesses et de voir comment évoluent ces gradients de à l'intérieur de l'entrefer. La mesure des vitesses a été faite à l'aide de l'Anémométrie Laser. Cette méthode était choisie pour son grand avantage qui est celui de ne pas perturber l'écoulement.

## 2. APPAREILLAGE:

L'installation utilisée pour cette étude comprend 3 parties (fig. 1).

- Une partie mécanique
- Une partie optique
- Une partie acquisition et traitement du signal

### 2.1. La partie mécanique

Elle est constituée d'un viscosimètre de type Couette à cylindres coaxiaux (fig. 2). Le godet extérieur (5), en verre, est à double paroi entre lesquelles circule un courant d'eau provenant d'un bac thermostatique (8) qui régule la température de la mixture avec une précision de 1 à 2 dixième de degré.

Plusieurs rotors de différents diamètres ont été réalisés afin d'effectuer des mesures pour différents entrefers. Ces rotors sont reliés à une tête de mesure d'un viscosimètre "HAAKE RV2" qui permet de choisir la vitesse de rotation et de mesurer le couple. La plage des vitesses disponibles varie de 0.1 à 724 tours par minute.

Le support de ces différents éléments est une table (12) comportant un système de déplacement à vis micrométrique. La partie optique de mesure des vitesses détaillée ci-dessous reste fixe.

### 2.2. La partie optique

La mesure des profils des vitesses dans l'entrefer est faite par l'anémométrie laser à effet Doppler (L.D.A). Cette technique est composée de :

- Une source laser (1) de 5mW de puissance.

- Le faisceau laser est réfléchi par un miroir placé à 45° par rapport à la verticale puis divisé par un prisme (2) en deux faisceaux de même intensité écartés de 50 mm. Une lentille (3) de distance focale 130mm fait converger les deux faisceaux au point de mesure.

Un deuxième miroir placé à 45° au dessus des deux faisceaux réfléchit les faisceaux, permettant ainsi à l'optique associée au photomultiplicateur (11) de focaliser l'image du volume de mesure sur sa cible. Cette deuxième réflexion permet d'avoir une intensité maximale de la lumière diffusée par les particules, le plan d'observation étant celui des deux faisceaux.

Notons aussi que nous avons travaillé à de faibles vitesses de rotation ceci afin de garder la surface libre plane.

### 2.3. La partie acquisition et traitement du signal:

Le signal donné par le photomultiplicateur est composé de deux fréquences:

- La fréquence Doppler qui permet d'évaluer la vitesse des particules.
- d'un signal basse fréquence ou "piédestal" dont l'amplitude est fonction des diamètres des particules. Ce signal est traité par un suiveur de fréquence (10) "DISA 55 N 20" qui permet de mesurer en continu les variations de fréquences. Un filtre placé à l'entrée du suiveur de fréquence permet de diminuer le bruit de fond et d'éliminer la composante basse fréquence constituant le piédestal. On dispose aussi d'un oscilloscope(9), afin de visualiser le signal Doppler.

## 3. RESULTATS

### 3.1. Qualification de la méthode:

Une première série d'essais a été faite afin de contrôler les caractéristiques de l'installation.

Le fluide utilisé est de l'eau ensemencée d'une faible quantité de particules submicroniques d'Aérosil (SiO<sub>2</sub>). La quantité du traceur est trop faible pour modifier le comportement rhéologique du fluide.

La figure n°3: montre les résultats obtenus dans un entrefer étroit (2.5mm). Le trait continu représente le profil des vitesses théorique, les symboles (\*) représentent les valeurs expérimentales brutes obtenues. Les symboles (o) représentent les valeurs des vitesses corrigées tenant compte de l'influence du gradient de vitesse au sein du volume de mesure (George. al - 5\*) du temps de transit (Newhouse - 6\*) et de la bande passante du filtre utilisé.

Nous avons ensuite mesuré le profil des vitesses toujours de l'eau avec les particules d'Aérosil mais cette fois-ci dans un entrefer large (10mm). La figure n°4 montre les résultats obtenus où le trait continu représente le profil des vitesses théorique, les symboles (\*) et (o) représentent respectivement les valeurs expérimentales brutes et corrigées obtenues.

Dans ce cas on constate un désaccord entre le profil théorique et le profil expérimental corrigé. Le profil expérimental est représenté par une isoïde caractérisée par un gradient de vitesse élevé près de la paroi et présentant un point d'inflexion se situant au tiers de l'entrefer à partir du cylindre intérieur.

### 3.2. Application aux suspensions.

Nous avons ensuite appliqué cette méthode de mesure à une suspension de particules solides (PMMA, ou le polyméthylméthacrylate), de densité 1.26 et d'indice de réfraction 1.491.

La suspension constitue un milieu très diffusant et apparaît plus ou moins opaque ce qui empêche la propagation des faisceaux laser surtout pour des fortes concentrations.

Afin d'éviter ce problème, nous avons ajusté l'indice de réfraction du liquide porteur à celui des particules solides. La mixture se comporte alors comme un milieu optiquement homogène. Comme liquide porteur nous avons choisi un mélange de deux produits : le phthalate de dibutyle et le bromonaphthalène de même densité et de même indice de réfraction que les particules solides; ceci afin d'éviter le problème de la sédimentation au cours des manipulations et d'avoir une suspension optiquement homogène.

La figure n°5 représente les résultats corrigés obtenus pour des billes de diamètre 0.1mm à différentes concentrations. On observe de forts gradients de vitesses près de la paroi du cylindre intérieur. Aux concentrations élevées le point d'inflexion semble disparaître ou tout au moins est déplacé vers la paroi du cylindre extérieur.

### 4. CONCLUSION:

Ces résultats montrent qu'il est possible d'accéder aux gradients des vitesses dans l'entrefer. Des mesures simultanées des vitesses et des contraintes permettront d'accéder aux viscosités des mélanges.

### BIBLIOGRAPHIE:

- 1\*-MOONEY .M.  
Rheology, 2, 210, 1931
- 2\*-SIMHA R.  
A treatment of the viscosity of concentrated suspensions  
Journal of Applied physics volume 23, number 9, september 1952
- 3\*-FORD, T. F.  
J. phys. chem. 64, 1168 (1960)
- 4\*-QUEMADA D.  
Rhéologie des suspensions concentrées du sang. Discussion d'une loi de viscosité  
concentration déduite d'un principe d'énergie dissipée extrême.  
C.R. Acad. Sc. Paris, 1975, 281, série B, 69-72
- 5\*-GEORGE W. K. and LUMLEY J. L.  
The laser Doppler velocimeter and its application to the measurement of turbulence.  
J. of Fluid Mechanics. Vol. 60, part 1-2, pp 321-362, (1973)
- 6-NEWHOUSE, V. L.; BENDICK, P. J. and VARNER, L. W.  
Analysis of transit time effect in Doppler flow measurement  
IEEE, Trans. Biomed. Eng. Vol. BME23, pp 381-387 Sept. 1976

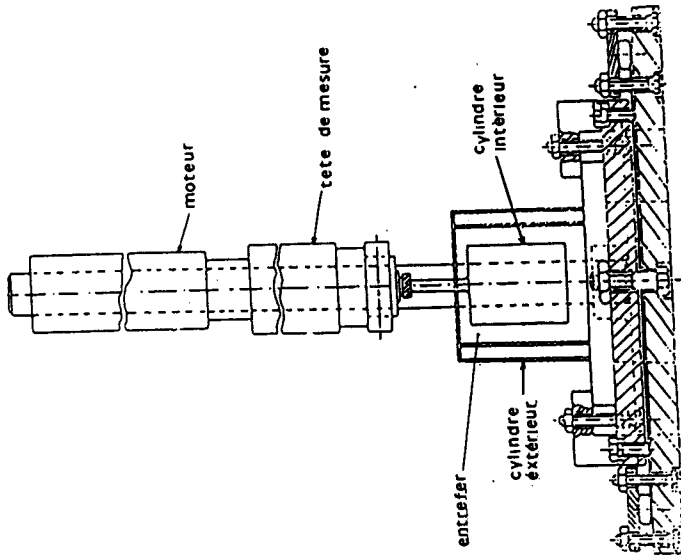


figure n°2

R1=27, 5mm, R2=30mm, Vmax=15.1cm/s  
 — Courbe théorique  
 \* Résultats expérimentaux corrigés

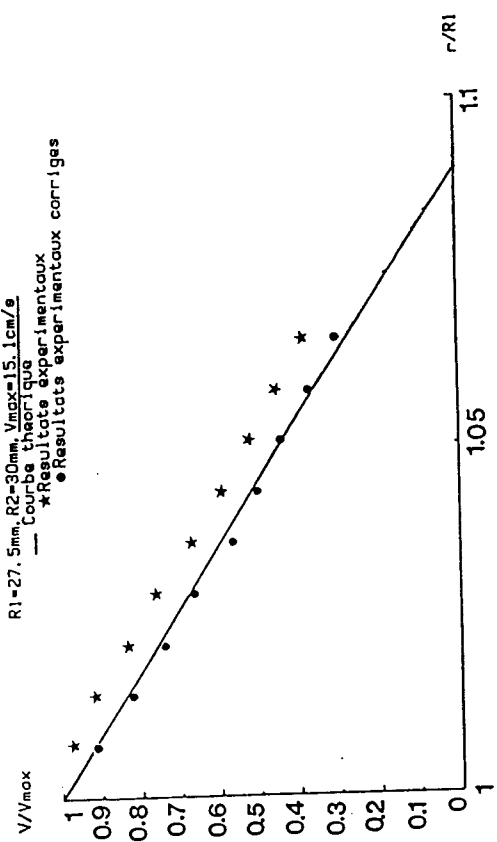
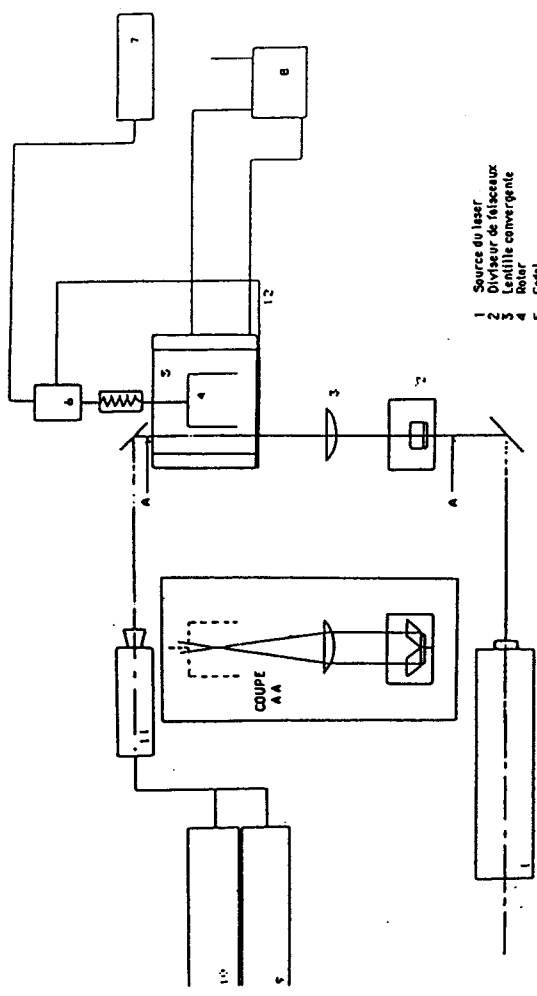


figure n°3: Profil de vitesse dans la fente : EAU/AEROSTIL



- 1 Source du laser
- 2 Diviseur de faisceau
- 3 Lentille convergente
- 4 Miroir
- 5 Lentille
- 6 Appareil de vitesse
- 7 Sélecteur du nombre de tours
- 8 Thermisteur
- 9 Oscilloscope
- 10 Surveur de fréquence
- 11 P.M.
- 12 Système de déplacement

FIGURE n°1 : Schéma synoptique de la méthode de mesure

## 6. RHEOLOGIE DES EMULSIONS ET MICROEMULSIONS

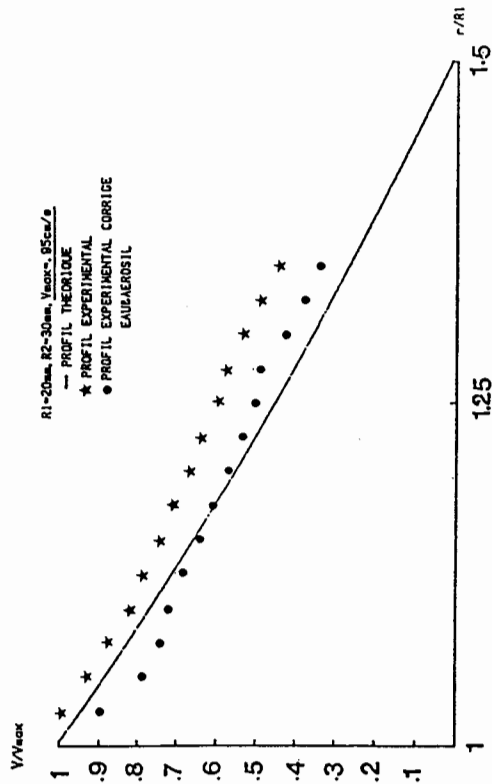


figure n°4 Profil de vitesse dans la fente : EAU/AEROSIL

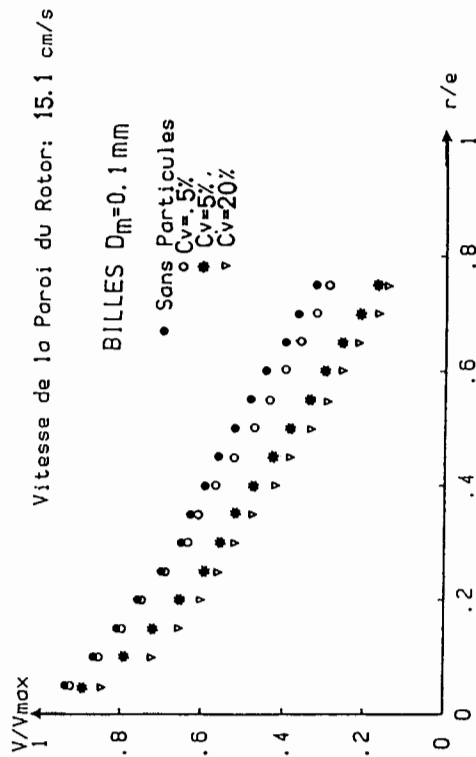


figure n°5 : Profil de vitesse dans la fente

THE INFLUENCE OF PROTEIN-GLYCERIDE INTERACTION ON THE  
VISCOELASTIC PROPERTIES OF CORN OIL-IN-WATER EMULSIONS

M. Reeve, A. Mendoza and P. Sherman,  
Department of Food and Nutritional Sciences  
King's College (University of London)  
Kensington Campus  
London, W8 7AH, England.

**1. INTRODUCTION :** The stability of an O/W emulsion can be improved by using a W/O emulsifier in conjunction with an O/W emulsifier (1, 2), the precise effect depending on the ratio of the two emulsifiers which is used. Concentrated emulsions stabilised in this way exhibit viscoelasticity and the values of their viscoelasticity parameters, as derived from creep compliance-time response when a constant small stress is applied, are also influenced by the ratio of O/W to W/O emulsifiers (3). Many food emulsions e.g. ice cream, simulated dairy products and coffee whiteners, are stabilised by mixtures of O/W (milk or vegetables proteins) and W/O (monoglycerides and diglycerides) emulsifiers. It has been shown that the viscoelasticity parameters of concentrated vegetable oil-in-water emulsions are influenced by the ratio of sodium caseinate/glycerol monostearate/glycerol distearate used to stabilise them. In addition, there is a critical ratio, at a given pH, at which the parameters exhibit their highest values both in freshly prepared and in aged emulsions.

There is much interest, at present, in the use of vegetable proteins as food emulsion stabilisers, especially in simulated dairy products, so a study has been made of the influence of a soy protein fraction (7S) and mono- and di-glycerides on the viscoelasticity of concentrated vegetable oil-in-water emulsions. Normally, pure mono- and di-glycerides are not used in the preparation of food O/W emulsions. Instead, a commercial grade monoglyceride is employed, but this contains a relatively large proportion of diglyceride. Therefore, it is necessary to determine what effect is exerted by the diglyceride.

**2. Experimental**

**2.1. Materials**

Pure corn oil (CPC, UK Ltd.) was used as the oil phase. The water used was double distilled from an all-Pyrex apparatus.

The glyceryl monostearate and glyceryl distearate were supplied by the Snow Brand Milk Products Co. Ltd., Technical Research Institute, Kawagoe, Saitama, Japan. The glyceryl monostearate contained 97.3 % monoglyceride and 1.5 % diglyceride, while the glyceryl distearate contained 82.1 % diglyceride, 6.2 % monoglyceride and 11.7 % triglyceride.

7S protein was extracted (5) from Canadian White (HILJUM) soybeans of the 1983 harvest, and partially hydrolysed by a procedure similar to that of Aoki et al (6) which involved treatment with 0.05 N HCl for 8 hours at 95°C. Water soluble meat proteins were extracted as described elsewhere (7).

**2.2. Preparation of emulsions:**

An aqueous solution containing the appropriate weight of modified 7S soy protein was heated to 45°C and to it was added, drop-wise, the oil phase, which was also at 45°C and which contained the appropriate weights of mono- and di-glycerides. Agitation, using a magnetic stirrer, was maintained throughout the mixing stage, and it was then continued for another 15 minutes. The crude emulsion was then allowed to cool to 20°C and it was passed twice through a Rannie dairy homogeniser at a pressure of 500 psi.



The aqueous protein solution had a pH of 4.5 and this was adjusted to pH 7.0 with 0.5 M NaOH before adding the oil phase. After homogenisation each emulsion was divided into four equal portions and the pH was adjusted with either 3M HCl or 3M NaOH to provide samples of pH 2.5, 3.5, 5.5 and 7.5. Emulsions were stored at refrigerator temperature (4.5° C).

Some preliminary studies were also made on O/W emulsions prepared with water soluble meat proteins replacing the modified 7S soy protein.

### 2.3. Drop size distribution.

The size distribution of the oil drops in each emulsion was determined with a Joyce-Loebl disc centrifuge photosedimentameter Mark III (8). Mean volume diameters ( $d_v$ ) were calculated from the size distribution data.

### 2.4. Creep compliance-time studies:

The creep compliance-time response of each sample was examined with a Deer rheometer Mark II using the cone and plate attachments (4). The stresses used were well within the linear region of the stress-strain relationship for each emulsion. Emulsions were examined soon after they had been prepared and then at regular intervals during storage.

All the emulsions contained a total of 2.0 % emulsifiers.

The four series of emulsions had the following emulsifier compositions.

1. 2.0 % protein.
2. 1.5 % protein plus 0.5 % glycerides (mono-/di-glyceride ratios of 3/1, 1/1 and 1/3) at pH's 2.5, 3.5, 5.5 and 7.5.
3. 1.0 % protein plus 1.0 % glycerides (mono-/di-glyceride ratios of 3/1, 1/1 and 1/3) at pH's 2.5, 3.5, 5.5 and 7.5.
4. 0.5 % protein plus 1.5 % glycerides (mono-/di-glyceride ratios of 3/1, 1/1, and 1/3) at pH's 2.5, 3.5, 5.5 and 7.5.

In addition, emulsions containing only 1.0 % or 2.0 % modified 7S protein were prepared. Also, some emulsions containing water soluble meat proteins plus mono- and di-glycerides at pH's 2.5, 3.5, 5.5 and 7.5.

### 3. Results

The creep compliance with time,  $J(t)$ , of each emulsion can be represented by

$$J(t) = J_0 + \sum_{i=2}^n J_i [1 - \exp(-t/\tau_i)] + \frac{t}{\eta_N} \quad (1)$$

Where  $J_0$  and  $J_i$  refer to the instantaneous and retarded elastic compliances, respectively,  $\tau_i$  is the retardation time and  $\eta_N$  is the Newtonian viscosity.

In order to reduce the amount of experimental data presented only the  $E_0$  ( $= 1/J_0$ ), the instantaneous elastic modulus, values are quoted. All the other parameters showed similar trends. Interpretation of the significance of the experimental data can be focussed on the parameter  $E_0$  because it reflects the "strength" of each emulsion's internal structure before any rupture occurs.

Table 1 shows the effect of protein concentrations of 1.0 % and 2.0 % when mono- and di-glycerides are not used. It is evident that protein concentration, pH and aging time influence  $E_0$ , with pH exerting a greater effect at the higher protein concentration after a given aging time. All emulsions exhibit an increase in  $E_0$  during storage, with a maximum value being achieved after 3 days storage. Subsequently,  $E_0$  decreases in all cases. The initial, optimum and final  $E_0$  values are influenced by both protein concentration and pH, and are at their highest levels at pH's 3.5 and 5.5, when the values are very similar.

When 1.5 % protein is used in conjunction with 0.5 % mono-plus di-glyceride (Table 2) the mono-/di-glyceride ratio affects  $E_0$  in addition to the effects due to pH and storage time. The general trend in  $E_0$  with storage time remains as before, with the optimum value developing after ~ 3 days and then

decreasing at longer storage times. Optimum, initial and final  $E_0$  values are highest at pH's 3.5 and 5.5 using a mono-/di-glyceride ratio of 1/1, but the rate of increase in  $E_0$  to the optimum value is slightly higher at pH 5.5. There do not appear to be substantial differences in the rate at which  $E_0$  decreases from the optimum values on prolonged storage for the three different mono-/di-glyceride ratios at pH's 3.5 and 5.5.

A comparison of the data in Table 1 and 2 indicates that replacing 0.5 % protein by 0.5 % mono-plus di-glycerides, while maintaining the total emulsifier content a 2 % reduces  $E_0$  at any comparable pH and storage time. Under these conditions pH exerts greater effect on  $E_0$  than the mono-/di-glyceride ratio. As in Table 1 the  $E_0$  values are higher at pH 2.5 than at pH 7.5.

Replacing 1.0 % protein by 1.0 % mono-plus di-glyceride (Table 3) results in similar trends with pH, storage time and mono-/di-glyceride ratio as those quoted in Table 2, but with one important difference. Now higher  $E_0$  values are achieved, as compared with those for emulsions containing 2.0 % protein (Table 1), at pH's 3.5 and 5.5 when using a 1/1 mono-/di-glyceride ratio. At a 1/3 ratio the values are similar.

When 1.5 % of the protein concentration is replaced by an equivalent weight of mono-plus di-glycerides the  $E_0$  values decrease substantially (Table 4), and they are very much lower than the values quoted in Tables 1, 2 and 3. Storage time, pH and mono- and di-glyceride ratio still exert some effect but to a much lesser degree than for the other series of emulsions.

Similar trends are observed in concentrated O/W emulsions stabilised by water soluble meat proteins plus mono- and di-glycerides. Representative data for emulsions containing 1.0 % protein plus 1.0 % mono-plus di-glycerides in a 1/3 ratio are shown in Table 5. This is the ratio at which the highest  $E_0$  values are achieved and they are higher than  $E_0$  values quoted in Table 3 at similar pH's. However, 5 days are required for the optimum values to be reached, and there are larger differences between the values at pH's 3.5 and 5.5 than in Tables 1-4.

### 4. Discussion

Destabilisation of emulsions proceeds in two stages. The first stage is flocculation of the drops to form three-dimensional aggregates. If proteins are involved in stabilising the emulsions then, as with polymer stabilisation in general (9), it is the longest loops of protein projecting from adjacent drop surfaces which link up to give rise to the viscoelasticity. These loops project from the drop surfaces to a much greater distance than the hydrophilic groups of the glyceride molecules, so that the latter are not involved in this process. This is followed by the second stage, which is drop coalescence within the aggregates following rupture of the emulsifier film adsorbed around the drops. The precise effect of destabilisation on the viscoelasticity of the emulsions depends on the relative rates of flocculation and coalescence. In concentrated emulsions stabilised by relatively low molecular weight emulsifiers e.g. Spans and Tweens, flocculation proceeds very quickly so that coalescence has the dominant role and the viscoelasticity parameters decrease continuously during storage as the mean drop size increases (10, 11). The present emulsions do not show this trend even though the mean drop size increases continuously, although at a slow rate, from the outset.

The increase in  $E_0$  over several days for all emulsions indicates that during this time flocculation is the dominant process. There are three possible ways in which it exerts an effect -

- a) further interlinking of loops of protein as the number of drops in close proximity increases,
- b) flattening of the loops of protein projecting from adjacent drops as they move closer together (9),
- c) interpenetration of the loops of protein projecting from adjacent drops as they move closer together (9).

Globulins are the main constituents of the 7S protein fractions of soybean and they have a molecular weight range of 150,000 - 180,000. Partially purified 7S globulin has a complex structure consisting of 5 % helical structure, 35 % (12) or 60 % (13) random coil structure and 60 % (12) or 35 % (13)  $\beta$ -structure depending on the method of isolation employed. Therefore, it is a compactly folded protein constituted mainly of random coil and  $\beta$ -structure. The acid treatment used to modify the protein structure would be expected to open up this structure to a greater degree and produce units of much lower molecular weight. Acid treatment has been reported as resulting in fractions with a molecular weight of the order of 20,000 (14). Water soluble meat proteins, which are primarily myogen and myoglobin have molecular weight ranges of 30,000 - 100,000 and 16,890 - 18,000 respectively (15). Consequently, it would appear that the water soluble meat proteins produce loops which project further from the drop surfaces than the modified 7S protein, and consequently, exert a greater retarding effect on flocculation and on the initial increase in the viscoelasticity parameters. In the case of isolated adsorbed

macro molecules, however, theory predicts that loop size is independent of molecular weight and long loops are formed when the adsorption energy is low and the molecular lack flexibility (16). Emulsions stabilised with sodium caseinate, with or without the addition of mono- and di-glycerides, exhibited an increase in  $E_0$  over at least five days (4). Sodium caseinate is reported to consist of sub-micelles, molecular weight ~ 250,000 in equilibrium with free casein molecules of molecular weight 200,000 (17).

The pH would be expected to influence the compactness of the protein molecules in solution and the proximity of adjacent loops following their adsorption on the oil drops. Close to the isoelectric point of the proteins their molecules will have a very compact structure and they will be adsorbed in higher concentrations than at other pH's. In addition, the loops will also have a more compact structure and there should be more of them per unit area of drop surface because of the higher protein adsorption. This is reflected in the higher  $E_0$  values.

Protein adsorption will be preceded by adsorption of mono- and di-glyceride (4), which will depend on their respective concentration in the oil phase. Glyceride molecules will, therefore, be interdispersed between protein molecules at the interface. The observation that the highest  $E_0$  values are obtained for modified 7S protein stabilised emulsions at pH 3.5 and 5.5 when using 1.0 % protein in conjunction with 1.0 % glycerides, in a 1/1 ratio of mono-/di-glyceride, suggests that these are the conditions required for optimum association between the three emulsifiers and development of the maximum number of loops on adjacent drops which are able to interlink. Drop coalescence studies and surface rheological studies, to be reported elsewhere, support the view that optimum association between the three emulsifiers occurs under these conditions.

The rheological data for the soluble meat protein-glyceride stabilised emulsions can be interpreted in the same way, but optimum association now requires a 1/3 ration of mono-/di-glyceride in the 1.0 % total glycerides used in conjunction with 1.0 % protein.

Elastic modulus data for soya oil-in-water emulsions stabilised by egg yolk and xanthan gum, derived from creep compliance-time response, has been interpreted (18) in terms of a quasi-crystalline model proposed for concentrated dispersions of rigid spheres (19). This led to the relationship

$$\log E_0 = (\frac{D}{\Delta} + 1) \log \Delta + C \quad (2)$$

where  $n$  is a constant = 5/3,  $\Delta$  is the volume concentration of oil and  $C$  is a constant.  $E_0$  was considered to derive primarily from repulsion forces arising from steric factors. The drop size distribution of each emulsion examined was similar, with an average size ~ 3  $\mu$ m. No aging studies were carried out. Furthermore, around this mean drop size variations in size have relatively little influence on  $E_0$  compared with variations in the sub-micron region (11). A more useful equation for application to the present data assigns the contribution of steric stabilisation by polymer molecules to  $E_0$  to the interlinking of loops projected from the drop surfaces (20). By analogy with rubber elasticity theory

$$E_{pol} = \frac{b \Gamma N_{av}}{HM} - \frac{3 \Delta}{2} \frac{KT}{\Delta} \quad (3)$$

where  $E_{pol}$  is due to interlinking of loops and is the major contributor to  $E_0$ . Its effect far outweighs the contribution from Van der Waals' attraction forces.  $b$  is the effective number of loops provided by each polymer molecule adsorbed on the oil drop surfaces,  $\Gamma$  is the concentration of polymer adsorbed per unit area of drop surface,  $v$  is the number average of effective network loops (=  $b \Gamma N_{av}/HM$ ),  $H$  is the distance between adjacent drops and  $M$  is the molecular weight of the polymer. In the present study  $\Gamma$  depends only on protein adsorption because only protein loops are involved in the interlinking process. This in turn depends on pH, the concentration of glycerides previously adsorbed, the total interfacial area and, therefore, mean drop size.  $H$  depends on  $\Delta$  and drop size, while  $b$  and  $N_{av}$  are influenced by pH and  $\Gamma$ . When the emulsions are stored, and the mean drop size increases,  $N_{av}$  will decrease and  $H$  will increase, so that the value of  $E_{pol}$  decreases.

At present only a qualitative theoretical explanation can be derived from Equation (3). A more quantitative analysis will be possible only when more data is available for the various contributory factors.

## REFERENCES

1. Boyd, J.V., Parkinson, C. and Sherman, P., *J. Colloid Interface Sci.* **41** 359 (1972).
2. Boyd, J.V., Krog, N. and Sherman, P., in "Theory and Practice of Emulsion Technology" (A.L. Smith, ed.) p. 123, Academic Press, London/New York, 1976.
3. Kirikou, M. and Sherman, P., *J. Colloid Interface Sci.* **71**, 51, (1979).
4. Doxastakis, G. and Sherman, P., in "Instrumental Analysis of Foods. Recent Progress" Vol. 2 (G. Charalambous and G. Inglett, eds.) p. 219, Academic Press, London/New York, 1983.
5. Aoki, H., Taneyama, O., and Inami, M., *J. Food Sci.* **45**, 534 (1980).
6. Aoki, H., Okanwa, H., and Inami, M., Bulletin Faculty of Domestic Scienced, Oisuma Women's University, Japan, **14**, 1 (1978).
7. Saffle, R.L., and Galbreath, J.W., *Food Technol.* **18**, 1943 (1964).
8. Sherman, P. and Benton, M., *J. Texture Studies* **11**, 1 (1980).
9. Napper, H.P., in "Colloid and Interface Sciences" Vol. 1 (M. Kerker, R.L. Rowell and A.C. Zettlemoyer eds.) p. 470, Academic Press, London/New York, 1977.
10. Sherman, P., *J. Colloid Interface Sci.* **27**, 282 (1968).
11. Sherman, P., *Proc. 5th Intern. Congr. Rheology* **2**, 327 (1970).
12. Lewis, B.A. and Chen, J.H., in "Functionality and Protein Structure" ACS Symposium Series No. 92 (A. Pour-Ei, ed.) p. 27 ACS, Washington D.C., U.S.A., 1979.
13. Fukushima, D., *Cereal Chem.* **45**, 203 (1968).
14. Wolf, W.J. in "Soybean Chemistry and Technology Vol. 1. Proteins" (A.K. Smith and S.J. Circle, eds.) p. 132, Avi, Westport, Connecticut, U.S.A., 1978.
15. Ockerman, H.W. in "Food Colloids" (H.D. Graham, ed.) p. 240, Avi, Westport, Connecticut, U.S.A., 1977.
16. Dickinson, E. and Stainsby, G., "Colloids in Foods" p. 70, Applied Science, London, 1982.
17. Creamer, L.K. and Berry, G.D., *J. Dairy Res.* **42**, 169 (1975).
18. Gladwell, N., Grimson, M.J., Rahalkar, R.R. and Richmond, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **81**, 643 (1984).
19. Buscall, R., Goodwin, J.H., Hawkins, M.W. and Ottewill, R.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **78**, 2889 (1982).
20. Van Vliet, T., Lyklema, J. and Van den Tempel, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 505 (1978).

TABLE 1

O/W Emulsions containing 1.0% or 2.0% modified 7S protein

X modified 7S protein (wt/wt)	Aging time (days)	pH 2.5		pH 3.5		pH 5.5		pH 7.5	
		E <sub>0</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>0</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>0</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>0</sub>	d <sub>v</sub>
2.0	0	8,836	0.224	23,580	0.220	24,783	0.219	2,729	0.225
	1	11,839	0.245	27,316	0.238	28,928	0.236	6,851	0.240
	3	16,100	0.281	30,984	0.275	32,013	0.267	8,602	0.287
	5	15,225	0.302	29,432	0.286	27,841	0.295	7,431	0.301
	10	13,177	0.313	24,316	0.302	20,005	0.302	6,382	0.310
1.0	15	9,280	0.325	17,010	0.309	17,312	0.309	5,013	0.321
	20	7,836	0.333	9,583	0.312	10,826	0.313	3,729	0.335
	0	2,793	0.225	5,526	0.222	5,971	0.220	2,582	0.226
	1	5,106	0.237	10,345	0.235	9,263	0.234	3,217	0.235
1.0	3	7,244	0.269	18,180	0.263	18,091	0.265	5,233	0.253
	5	6,391	0.286	16,324	0.287	16,522	0.285	3,109	0.287
	10	5,076	0.304	9,744	0.302	10,392	0.303	1,922	0.307
	15	3,108	0.328	5,322	0.310	6,130	0.310	1,847	0.329
	20	2,410	0.330	3,729	0.315	4,149	0.315	1,569	0.333

E<sub>0</sub> Values are quoted in dyne cm<sup>-2</sup>d<sub>v</sub> Values are quoted in microns

TABLE 2

O/W Emulsions containing 1.5% modified 7S protein plus 0.5% glycerides

Mono-/di-glyceride ratio (wt/wt)	Aging time (days)	pH 2.5		pH 3.5		pH 5.5		pH 7.5	
		E <sub>0</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>0</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>0</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>0</sub>	d <sub>v</sub>
3/1	0	5,277	0.228	16,253	0.228	16,355	0.227	2,315	0.229
	1	8,310	0.239	18,994	0.252	19,438	0.239	4,730	0.239
	3	11,243	0.300	22,430	0.295	22,532	0.273	7,318	0.297
	5	9,822	0.305	17,319	0.309	17,440	0.306	5,661	0.302
	10	7,821	0.335	12,836	0.331	13,583	0.340	5,082	0.334
	15	4,842	0.363	8,973	0.350	9,284	0.349	3,513	0.361
1/1	20	2,963	0.374	6,210	0.373	6,312	0.364	2,429	0.378
	0	7,398	0.227	20,963	0.226	21,372	0.225	2,693	0.229
	1	10,136	0.239	25,492	0.242	25,451	0.231	5,091	0.236
	3	14,025	0.287	28,531	0.263	29,330	0.242	7,723	0.299
	5	13,306	0.311	26,432	0.287	26,813	0.289	6,216	0.314
	10	10,413	0.335	18,025	0.305	19,832	0.307	5,921	0.345
1/3	15	6,284	0.358	14,371	0.329	15,571	0.316	4,046	0.372
	20	4,453	0.369	7,822	0.331	8,392	0.323	2,938	0.384
	0	6,482	0.227	19,084	0.229	19,342	0.229	2,493	0.231
	1	9,430	0.238	15,215	0.241	20,818	0.237	4,863	0.247
	3	13,522	0.300	24,115	0.284	24,231	0.269	7,522	0.299
	5	12,183	0.313	16,328	0.302	17,362	0.305	5,831	0.302
1/3	10	9,425	0.337	14,316	0.337	14,935	0.321	5,428	0.334
	15	5,866	0.366	9,524	0.348	10,521	0.332	3,933	0.361
	20	3,910	0.378	6,955	0.360	7,836	0.342	2,621	0.376

TABLE 3

O/W Emulsions containing 1.0% modified 7S protein  
plus 1.0% glycerides

Mono-/di- glyceride ratio (wt/wt)	Aging time (days)	PH 2.5		PH 3.5		PH 5.5		PH 7.5	
		E <sub>o</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>o</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>o</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>o</sub>	d <sub>v</sub>
3/1	0	8,771	0.225	21,548	0.224	21,599	0.223	2,695	0.226
	1	11,577	0.240	25,602	0.239	26,981	0.235	5,106	0.237
	3	15,801	0.261	29,771	0.255	30,701	0.253	7,987	0.263
	5	13,925	0.292	27,350	0.302	27,018	0.304	6,340	0.285
	10	11,824	0.313	19,103	0.311	20,193	0.316	5,970	0.321
	15	7,387	0.334	15,735	0.322	16,035	0.326	4,317	0.322
20	4,815	0.338	8,187	0.336	8,649	0.335	2,977	0.345	
1/1	0	10,712	0.221	26,360	0.219	26,559	0.218	3,011	0.226
	1	13,200	0.234	28,359	0.237	29,210	0.237	9,839	0.237
	3	18,411	0.271	32,770	0.278	34,338	0.275	12,238	0.258
	5	16,512	0.293	29,489	0.294	31,256	0.286	8,609	0.299
	10	13,997	0.306	25,501	0.303	26,217	0.290	8,032	0.311
	15	10,381	0.314	20,614	0.309	19,416	0.297	5,136	0.321
20	8,892	0.319	14,342	0.314	15,730	0.300	4,783	0.330	
1/3	0	9,217	0.224	27,033	0.223	27,311	0.223	2,751	0.225
	1	11,746	0.239	28,173	0.231	28,255	0.239	5,458	0.231
	3	16,533	0.253	31,329	0.247	32,517	0.270	9,824	0.244
	5	14,390	0.294	28,974	0.299	29,397	0.306	7,277	0.296
	10	12,593	0.310	20,957	0.316	21,831	0.318	6,729	0.310
	15	8,299	0.322	16,951	0.326	17,038	0.327	4,912	0.337
20	5,032	0.332	10,429	0.332	10,431	0.336	3,274	0.341	

TABLE 4

O/W Emulsions containing 0.5% modified 7S protein  
plus 1.5% glycerides

Mono-/di- glyceride ratio (wt/wt)	Aging time (days)	PH 2.5		PH 3.5		PH 5.5		PH 7.5	
		E <sub>o</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>o</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>o</sub>	d <sub>v</sub>	E <sub>o</sub>	d <sub>v</sub>
3/1	0	2,442	0.224	2,732	0.225	2,759	0.224	2,346	0.225
	1	3,557	0.255	4,528	0.236	4,677	0.231	2,923	0.258
	3	4,737	0.294	6,329	0.292	6,431	0.290	3,849	0.295
	5	3,864	0.304	4,210	0.312	4,520	0.311	3,362	0.301
	10	2,349	0.334	3,732	0.337	3,975	0.345	1,921	0.333
	15	1,662	0.362	2,555	0.362	2,549	0.354	1,344	0.360
20	1,083	0.373	1,703	0.372	1,973	0.369	731	0.377	
1/1	0	2,783	0.229	2,877	0.226	2,934	0.225	2,429	0.230
	1	3,551	0.243	5,610	0.232	5,829	0.241	3,113	0.238
	3	5,619	0.287	8,097	0.245	8,281	0.269	4,106	0.284
	5	4,198	0.306	6,123	0.285	6,363	0.299	3,772	0.306
	10	3,226	0.330	4,384	0.307	5,114	0.317	2,199	0.337
	15	1,828	0.359	3,216	0.326	3,582	0.336	1,441	0.369
20	1,303	0.371	2,742	0.333	2,993	0.333	934	0.376	
1/3	0	2,232	0.228	2,442	0.222	2,542	0.222	2,013	0.229
	1	3,421	0.245	4,153	0.253	4,183	0.251	2,682	0.255
	3	4,683	0.298	5,762	0.293	5,886	0.294	3,542	0.299
	5	3,013	0.303	3,422	0.311	3,641	0.310	2,931	0.331
	10	1,922	0.335	2,830	0.335	2,855	0.332	1,783	0.396
	15	1,456	0.362	1,631	0.364	1,787	0.351	1,242	0.409
20	739	0.379	885	0.376	1,013	0.374	523	0.424	

TABLE 6

O/W Emulsions containing 1.0% water soluble meat proteins plus 1.0% glycerides (1/3 ratio monoglycerides/diglyceride)

pH	Aging time (days)	$E_0$	$\frac{d_y}{d_0}$
2.5	0	22,460	0.222
	1	23,650	0.225
	3	30,710	0.240
	5	32,750	0.255
	10	31,060	0.264
	15	14,620	0.276
3.5	0	31,000	0.223
	1	31,270	0.228
	3	39,610	0.236
	5	38,980	0.254
	10	16,730	0.259
	15		0.266
5.5	0	38,340	0.239
	1	43,980	0.282
	3	44,420	0.291
	5	45,070	0.318
	10	31,440	0.345
	15	15,470	0.353
7.5	0		0.224
	1	17,290	0.244
	3	18,340	0.247
	5	19,070	0.257
	10	12,840	0.280
	15		0.326

APPROCHE THERMODYNAMIQUE DES SUSPENSIONS DE PARTICULES DEFORMABLES

Lhuillier D.  
 Université P. et M. Curie, Laboratoire de Mécanique Théorique  
 F-75230 Paris Cedex 05

**SUMMARY:** A l'aide d'une approche thermodynamique basée sur l'énergie de déformation et sur l'hypothèse de déformations homogènes, on établit les équations du mouvement d'une suspension de particules déformables mais incompressibles. Les résultats devraient être utiles pour les suspensions de particules élastiques et les émulsions stabilisées.

**SUMMARY:** With a thermodynamic approach based on the deformation energy and the assumption of homogeneous deformations, we find the equations of motion of a suspension of deformable but incompressible particles. The results should be useful for suspensions of elastic particles and for stabilized emulsions.

1. INTRODUCTION

De nombreux phénomènes viennent compliquer la description d'une émulsion: la diffusion des gouttes dans le fluide porteur, la flocculation (éventuellement suivie de coalescence) due aux chocs ou aux interactions directes entre gouttes, ou encore l'éclatement des gouttes dans certaines conditions d'écoulement. Décrire tous ces phénomènes avec un seul modèle semble une gageure. Mais si on considère une émulsion stabilisée par un surfactant et pour laquelle les deux fluides ont une densité très voisine, on peut en première approximation négliger toute sédimentation (ou écrémage) et toute coalescence. L'émulsion ne se présente alors plus que sous deux états: état flocculé dans lequel les gouttes se regroupent en amas, ou état déflocculé dans lequel les gouttes sont constamment dispersées. L'action d'un cisaillement sur une telle émulsion va d'abord être la déformation des amas puis leur rupture en gouttes, enfin la déformation des gouttes puis leur rupture en gouttelettes. Autrement dit, on peut considérer une émulsion stabilisée comme une suspension de particules déformables, les particules étant successivement des amas tirant leur cohésion de l'interaction de Van der Waals entre gouttes, puis des gouttes individuelles tirant leur cohésion de la tension superficielle.

On voit ainsi qu'il serait souhaitable de posséder un modèle décrivant le comportement d'une suspension de particules déformables, sachant qu'on pourrait en principe l'appliquer aussi bien à une émulsion qu'à toute autre suspension où les particules possèdent une énergie de déformation comme les suspensions de particules élastiques ou encore les solutions de polymères.

En fait, il existe déjà des calculs exacts du comportement de solutions diluées comme ceux de Goddard et Miller (1967) pour les suspensions de particules élastiques, ou ceux de Schowalter et al. (1968) ou encore Frankel et Acrivos (1970) pour les émulsions. Étendre ces calculs à des suspensions non-diluées semble peu réaliste dans l'état actuel des connaissances. C'est la raison pour laquelle nous adopterons ici une approche thermodynamique, valable en principe quelle que soit la

concentration. Bien entendu, il est clair qu'à elle seule la thermodynamique ne peut résoudre entièrement le problème: ses résultats phénoménologiques devront être complétés ultérieurement par des résultats numériques obtenus à partir d'approches plus sophistiquées.

Nous allons donc considérer le cas d'une suspension pour laquelle les changements de microstructure ne sont dus qu'à des déformations de particules. Nous supposons pour simplifier que l'inertie des particules est négligeable, que leur déformation reste toujours faible et surtout que cette déformation est homogène, c'est à dire que le gradient de déformation (ou de vitesse) à l'intérieur des particules ne dépend que du temps. De telles hypothèses sont le prix à payer pour que les résultats finaux soient suffisamment simples pour être exploitables.

## 2. FORME ET CHANGEMENT DE FORME

La particule est supposée sphérique (rayon  $r_0$ ) dans son état d'équilibre. Si sa déformation interne est homogène, elle devient un ellipsoïde. On impose à son volume de rester constant et à la déformation de rester petite. Dans ces conditions, chaque ellipsoïde pourra être caractérisé par un tenseur  $C$  (symétrique à trace nulle et dont toutes les composantes sont petites) tel que le rayon vecteur  $\vec{r}_s = r_0 \vec{n}$  du point de la surface déformée dans la direction  $\vec{n}$  soit donné par

$$\left(\frac{r_0}{r_s}\right)^2 = 1 - 2n_i C_{ij} n_j + \frac{2}{3} C_{ij} C_{ji} + O(C^3) \quad (1)$$

Nous désignerons désormais  $C$  sous le nom de tenseur de forme. Si les particules se déforment de manière homogène, la vitesse d'un point matériel situé en  $\vec{r}$  par rapport au centre de masse s'écrit

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{r} + \vec{\nabla} \cdot \vec{r} \quad (2)$$

où  $\vec{\omega}$  est la vitesse de rotation et  $\vec{\nabla}$ , un autre tenseur symétrique et à trace nulle, la vitesse de déformation de la particule. Pour trouver l'évolution temporelle de  $C$ , il suffit de dériver (1) par rapport au temps et de remplacer  $d\vec{r}_s/dt$  par sa valeur tirée de (2). Le résultat est

$$\frac{dC_{ij}}{dt} + \omega_{ik} C_{kj} + \omega_{kj} C_{ki} = v_{ij} - 2 S_d (v_{ik} C_{kj}) + O(C^3) \quad (3)$$

où l'opérateur  $S_d$  sélectionne la partie symétrique et à trace nulle d'un tenseur. c'est à dire

$$S_d (A_{ij}) = \frac{1}{2} (A_{ij} + A_{ji} - \frac{2}{3} A_{kk} \delta_{ij})$$

## 3. PRODUCTION D'ENTROPIE

Que l'on considère l'énergie élastique ou l'énergie liée à la tension superficielle, il y a toujours une partie de l'énergie interne  $U$  qui dépend de la déformation des particules. Le tenseur de forme  $C$  devient alors une variable thermodynamique à part entière et la relation de Gibbs s'écrit

$$dU = \sigma_{ij} dC_{ij} + \text{termes usuels} \quad (4)$$

les "termes usuels" étant ceux d'une suspension de particules rigides. De cette relation de Gibbs découle une production d'entropie  $\Sigma$  de la forme

$$T \Sigma = \zeta_{ij} e_{ij} - \sigma_{ij} v_{ij} + \dots$$

Cette production d'entropie fait intervenir la contribution habituelle associée au tenseur des contraintes  $\zeta$  et au gradient de vitesse  $e$  de la suspension, mais aussi une contribution spécifique liée au taux de déformation des particules et au tenseur  $\sigma$  défini par

$$\sigma_{ij}(C) = \frac{\gamma U}{\partial C_{ij}} + O(C^1) \quad (5)$$

Ce tenseur a les dimensions d'une contrainte et dépend essentiellement de  $C$ . Nous l'appellerons désormais tenseur des contraintes des particules.

La caractéristique essentielle d'une suspension de particules déformables est précisément cette production d'entropie  $\sigma v$ , et la possibilité d'un couplage  $\zeta - \sigma$  du au même caractère tensoriel de  $e$  et  $v$ .

## 4. COUPLAGE ENTRE $\zeta$ ET $\sigma$

A partir de la production d'entropie, les méthodes classiques de la thermodynamique des phénomènes irréversibles conduisent à écrire

$$\zeta_{ij} = 2 \gamma e_{ij} - 2 \gamma_2 v_{ij} + \gamma_3 S_d(e_{ik} C_{kj}) - \gamma_4 S_d(v_{ik} C_{kj}) + \dots \quad (6)$$

$$\sigma_{ij} = 2 \gamma_2 e_{ij} - 2 \gamma_2 v_{ij} + \gamma_3 S_d(e_{ik} C_{kj}) + \gamma_4 S_d(v_{ik} C_{kj}) + \dots \quad (7)$$

La présence simultanée de  $\gamma_2$  et  $\gamma_4$  exprime la symétrie d'Onsager. Les deux contraintes (dont les expressions ont été limitées aux termes du premier ordre en  $C$ ) ne comportent pas moins de six coefficients de transport indépendants et la situation semble désespérément compliquée. Heureusement, l'hypothèse d'une déformation homogène des particules permet de fournir une relation supplémentaire entre  $\zeta$  et  $\sigma$  (Lhuillier 1986) qui s'écrit

$$\zeta_{ij} = 2 \mu_f e_{ij} + 2(\lambda-1) \mu_f v_{ij} + \sigma_{ij} \quad (8)$$

où  $\phi$  est la fraction volumique des particules,  $\mu_f$  la viscosité du fluide porteur et

$$\lambda = \mu_f / \mu_f$$

le rapport des viscosités de la particule et du fluide. Quand la relation (8) est imposée aux résultats (6) et (7) on obtient quatre relations entre les six coefficients. Il ne reste donc plus que deux coefficients de transport indépendants, par exemple  $\gamma$  et  $\gamma_4$ . Pour des écoulements relatifs fluide-particules à petits nombres de Reynolds on écrira

$$\gamma = \mu_f (1 + F(\phi))$$

$$\gamma_4 = 2 \mu_f G(\phi)$$

où  $F$  et  $G$  sont deux fonctions de  $\phi$  qui expriment le rôle des interactions hydrodynamiques entre particules. La forme définitive de  $\zeta$  et  $\sigma$  est alors

$$\zeta_{ij} / 2 \mu_f = (1+F) e_{ij} - F v_{ij} + G S_d(e_{ik} v_{ik}) C_{kj} \quad (9)$$

$$\sigma_{ij} / 2 \mu_f = F e_{ij} - [F + (\lambda-1)\phi] v_{ij} + G S_d(e_{ik} v_{ik}) C_{kj} \quad (10)$$

## 5. FORME FINALE DES EQUATIONS DU MOUVEMENT

Pour rendre plus facile la comparaison avec des travaux antérieurs, nous définissons un temps de relaxation  $\theta$  en écrivant  $\sigma(C)$  sous la forme

$$\sigma_{ij} / 2 \mu_f [F + (\lambda-1)\phi] = \frac{1}{\theta} C_{ij} + O(C^1) \quad (11)$$

Puis on introduit deux quantités reliées à la déformabilité des particules

$$\alpha(\lambda, \phi) = (\lambda-1)\phi / [F + (\lambda-1)\phi] \quad (12)$$

$$\beta(\lambda, \phi) = G / [F + (\lambda-1)\phi] \quad (13)$$

et

Ces définitions permettent de condenser les résultats (3), (9) et (10) sous forme d'un couple d'équations

$$\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} + \frac{C_{ij}}{\theta} = (1-\alpha)e_{ij} + (\alpha\beta + 2\alpha - 2)Sd(e_{ij}) \quad (14)$$

$$\tau_{ij}/2\mu_f = (1+\alpha F)e_{ij} + \frac{F}{\theta} C_{ij} + \alpha^2 G Sd(e_{ij}) \quad (15)$$

La notation  $\partial \tau / \partial t$  désigne la dérivée de Jaumann ou dérivée co-rotationnelle. Elle fait intervenir la vitesse de rotation  $\dot{\omega}$  de la particule, qui est en général différente de la vitesse de rotation  $\dot{\Omega}$  de la suspension. Néanmoins on peut montrer (Goddard et Miller 1967) que  $\dot{\omega}$  ne diffère de  $\dot{\Omega}$  que par des termes d'ordre  $C$  et comme nous n'avons pas retenu de termes d'ordre  $C^2$  dans nos équations, on peut remplacer  $\dot{\omega}$  par  $\dot{\Omega}$  à l'ordre de précision retenu.

En résumé, une suspension de particules déformables est décrite par les équations (14) et (15) qui contiennent trois quantités à déterminer:  $F(\phi)$ ,  $G(\phi)$  et  $\theta$ . Les fonctions  $F$  et  $G$  représentent les interactions hydrodynamiques entre particules; on peut penser qu'elles sont indépendantes de la nature exacte des particules suspendues, mais il faut s'adresser à d'autres approches pour en connaître la forme explicite (cf. paragraphe 6). Quant au temps de relaxation  $\theta$  il est caractéristique d'une suspension donnée et nous le déterminerons dans le paragraphe 7 pour une émulsion et pour une suspension de particules élastiques.

Auparavant nous allons donner des résultats généraux déduits de (14) et (15), concernant la viscosité effective et les différences de contraintes normales qui apparaissent dans un cisaillement simple  $v_x = \dot{\gamma} y$ . En fait, il n'est pas nécessaire de refaire les calculs car le couple d'équations (14) et (15) se trouve être un cas particulier des équations proposées par Hand (1962) pour décrire une suspension de particules anisotropes. Si pour reprendre les notations de Hand on pose

$$\gamma_6 = \frac{\alpha\beta}{2} + \alpha - 1 = - \frac{GF + (2F - G)[F + (\lambda - 1)\phi]}{2[F + (\lambda - 1)\phi]^2} \quad (16)$$

on montre tout d'abord qu'il existe une solution stationnaire de (14) pour tout  $\dot{\gamma}$  à condition que

$$|\gamma_6| < 1$$

Si ce n'est pas le cas, la solution stationnaire n'existe que pour  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$  avec

$$\theta \dot{\gamma}_c = 2/\sqrt{\gamma_6^2 - 1} \quad \text{si} \quad 1 < |\gamma_6| < 3 \quad (17)$$

$$\text{ou} \quad \theta \dot{\gamma}_c = 1/\sqrt{\gamma_6^2/3 - 1} \quad \text{si} \quad |\gamma_6| > 3 \quad (18)$$

Or si on se réfère à l'expression (16) de  $\gamma_6$  on voit que sous les conditions peu contraignantes

$$F > \phi \quad \text{et} \quad 0 < G < 2F \quad (19)$$

on a

$$\gamma_6 < 0$$

avec

$$|\gamma_6| < 1 \quad \text{si} \quad 1 < \lambda < \infty \quad (20)$$

et

$$|\gamma_6| > 1 \quad \text{si} \quad 0 < \lambda < 1$$

Si la viscosité de la particule est plus faible que celle du fluide, on s'attend donc à une instabilité (éclatement ?) pour les conditions critiques (17) ou (18). Si on ne dépasse pas cette valeur critique, on obtient

$$\frac{\tau_{xy}}{2\mu_f \dot{\gamma}} = 1 + F - F(\theta \dot{\gamma})^2 \frac{\gamma_6^2}{1 + (\theta \dot{\gamma})^2 (1 - \frac{\alpha\gamma_6}{2})} - \frac{\gamma_6^2}{1 + (\theta \dot{\gamma})^2 (1 - \frac{\alpha\gamma_6}{2})} \quad (21)$$

1) pour la viscosité effective de la suspension

II) pour la première différence des contraintes normales

$$\frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{2\mu_f} = \dot{\gamma}^2 \frac{(1-\alpha)F\theta}{1 + (\theta \dot{\gamma})^2 (1 - \frac{\alpha\gamma_6}{2})}$$

III) et pour le rapport des deux différences des contraintes normales

$$\frac{\tau_{yy} - \tau_{zz}}{\tau_{xx} - \tau_{yy}} = \frac{\gamma_6}{2(1-\alpha)} - \frac{1-\alpha}{2}$$

Dans la mesure où d'après (12) et (16) on a  $1 - \alpha > 0$  et  $\gamma_6 < 0$ , on voit que la première différence est toujours positive tandis que la seconde est toujours négative. Quant à la viscosité effective, il est vraisemblable qu'elle diminue avec le cisaillement mais d'après (21), il n'est pas évident que ce soit toujours le cas.

## 6. LES FONCTIONS F ET G

Les seuls résultats sur lesquels nous nous appuyons pour F et G ont été établis dans la limite diluée par Einstein pour F et par Jeffery (1922) pour G

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} F = \frac{5}{2}\phi \quad \text{et} \quad \lim_{\phi \rightarrow 0} G = \frac{15}{7}\phi \quad (22)$$

On notera que les conditions (19) sont satisfaites en régime dilué. Dans la limite opposée des concentrations proches du packing, on connaît des résultats concernant F mais aucun concernant G. Pour F on hésite encore à l'heure actuelle entre trois possibilités :

I) la première obtenue par Frankel et Acrivos (1967) avec un argument de type lubrification entre parois solides et qui se traduit par

$$\lim_{\phi \rightarrow \phi_m} F = \text{cste} [1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}]^{-1} \quad (23)$$

II) la seconde déduite d'un principe de dissipation minimum par Quémada (1977)

$$\lim_{\phi \rightarrow \phi_m} F = \text{cste} [1 - \phi/\phi_m]^{-2}$$

III) la troisième obtenue par moyenne sur différentes configurations d'un réseau périodique (Adler et al. 1985) ne donne lieu à aucune singularité de F à  $\phi_m$ .

Il va de soi que les résultats (14) et (15) sont valables quelle que soit la forme qui sera retenue ultérieurement pour F et G. Le mérite de l'approche thermodynamique est donc de montrer qu'il suffit de déterminer deux fonctions seulement de la fraction volumique pour décrire toutes les interactions hydrodynamiques (au premier ordre en déformation).

## 7. LE TEMPS DE RELAXATION

### 7.1 Suspensions de particules élastiques

Comme le tenseur de forme C est une mesure du gradient de déformation dans la particule, on peut écrire l'énergie élastique sous la forme

$$U_{el} = \phi k C_{ij} C_{ji} + O(C^3)$$

où k est le module élastique en cisaillement. Avec (5) et (11) on obtient

$$\theta = \left( \frac{F}{\phi} + \lambda - 1 \right) \frac{\mu_f}{k}$$

montrant ainsi que le temps de relaxation est une fonction du rapport des viscosités, de la fraction volumique des particules et enfin du rapport  $\mu_f/k$ . Dans la limite diluée, Goddard et Miller (1967) ont obtenus des résultats que l'on peut retrouver exactement avec (14) et (15) si l'on tient compte de (12), (13) et (22) et si on annule  $\lambda$  (Goddard et Miller n'ont pas tenu compte de la viscosité interne des particules).

Dans la limite concentrée, on retrouve également avec (14) et (15) les résultats de Goddard (1977) si on suppose que (23) est la limite correcte pour  $F$ .

7.2 Emulsions

a) Emulsions déflocculées

L'énergie interfaciale est fonction de la tension superficielle et de la surface d'une particule. Celle-ci se déduit de (1) et on obtient (Barthès-Biesel 1986)

$$U_r = \phi \frac{3\Gamma}{r_c} \left( 1 + \frac{1}{15} C_j C_i + O(c^3) \right)$$

d'où l'on déduit avec (5) et (11)

$$\theta = \left( \frac{F}{\phi} + \lambda - 1 \right) \frac{5 r_c \mu_f}{4 \Gamma}$$

Dans la limite diluée on obtient avec (14) et (15) des résultats très proches de ceux obtenus par Schowalter et al. (1968) ou Frankel et Acrivos (1970). Les légères différences qui subsistent (sur la dépendance en  $\lambda$  des coefficients) sont manifestement dues à l'hypothèse de déformation homogène des gouttes, et dans une moindre mesure à la description en harmoniques sphériques de la déformation.

b) Etat flocculé

Les amas peuvent se voir comme des particules élastiques avec un module de cisaillement

$$k = cste \ A / Dh^2$$

où  $A$  est la constante de Hamaker,  $h$  la séparation minimum des gouttes dans l'amas (une centaine d' $A$  environ) et  $D$  le diamètre d'une goutte (dans l'état flocculé  $r_c$  désigne le rayon moyen d'un amas). On en déduit que

$$\theta = cste \left( \frac{F}{\phi} + \lambda - 1 \right) \frac{\mu_f D h^2}{A}$$

Le premier problème est de savoir quelle viscosité interne effective régit le comportement de l'amas. Dans la mesure où la destruction de l'amas apparaît pour un cisaillement (Sherman 1968)

$$\dot{\gamma}_c \sim A / \mu_f D h^2$$

Il semblerait que  $\lambda_{amas} < 1$  si on se réfère à (17) ou (18) et à (19). Le second problème est de trouver le rayon moyen  $r_c$  ( $\phi$ ) des amas. Les théories de type percolation semblent les plus qualifiées pour le résoudre. Enfin il importe de distinguer la fraction volumique  $\phi$  des gouttes et la fraction volumique effective des amas qui tient compte du fluide piégé à l'intérieur (Quémada 1986).

8. CONCLUSIONS

Une approche thermodynamique des solutions de particules déformables donne des résultats simples si les déformations sont petites et surtout si elles sont homogènes. C'est en effet la relation (8), démontrée en Appendice, qui a permis de simplifier considérablement les résultats purement thermodynamiques (6) et (7). D'autre part, on a pu montrer que les interactions hydrodynamiques entre particules s'introduisaient dans les équations du mouvement par l'intermédiaire de deux fonctions seulement de la fraction volumique. Il ne reste plus qu'à se mettre

d'accord sur la valeur numérique de ces deux fonctions pour des suspensions non-diluées.

REFERENCES

Miller P.M., Zuzovsky M. et Brenner H. 1985. Spatially periodic suspensions of convex particles in linear shear flows II Rheology. Int.J. Multiphase Flow 11: 387-417.  
Barthès-Biesel D. 1986. Communication privée.

Frankel N.A. et Acrivos A. 1967. On the viscosity of concentrated suspensions of solid spheres. Chem.Eng.Sci. 22: 847-853.

Frankel N.A. et Acrivos A. 1970. The constitutive equation for a dilute emulsion. J.Fluid Mech. 44: 65-78.

Goddard J.D. 1977. An elastohydrodynamic theory for the rheology of concentrated suspensions of deformable particles. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2: 169-189.

Goddard J.D. et Miller C. 1967. Non-linear effects in the rheology of dilute suspensions. J. Fluid Mech. 28: 657-673.

Rand G.L. 1962. A theory of anisotropic fluids. J. Fluid Mech. 13: 33-46.

Jeffery J.B. 1922. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. Proc.Roy.Soc.London A 102: 161.

Lhuillier D. 1986. A thermodynamic approach of dispersions of deformable particles, soumis à Europhys.Lett.

Quémada D. 1977. Rheology of concentrated disperse systems. Rheol.Acta 16: 82-94.

Quémada D. 1985. Phenomenological rheology of concentrated dispersions I. Clustering effects and the structure-dependent packing fraction. J.de Mécanique. N°spécial. p.267-288.

Sherman P. 1968. dans Emulsion Science (P. Sherman ed.). New-York. Academic Press.

Schowalter W.R., Chaffey C.E. et Brenner H. 1968. Rheological behavior of a dilute emulsion. J. Coll.Int.Sci. 26: 152-160.

APPENDICE: Démonstration de la relation (8)

Toute suspension est un mélange diphasique dont le tenseur des contraintes peut s'écrire

$$\underline{\sigma} = \phi \underline{\sigma}^p + (1 - \phi) \underline{\sigma}^f$$

où  $\underline{\sigma}^p$  et  $\underline{\sigma}^f$  sont les contraintes moyennes dans les particules et dans le fluide porteur respectivement. La contrainte dans une particule est la somme de la contrainte de déformation et de la contrainte visqueuse

$$\underline{\sigma}^p = \frac{\underline{\sigma}}{\phi} + 2\mu_f \underline{\nu} \tag{24}$$

où  $\mu_f$  est la viscosité interne des particules. Quant à la contrainte dans le fluide on peut l'écrire sous la forme

$$\underline{\sigma}^f = 2\mu_f \underline{e}$$



où  $e^j$  est le gradient de vitesse moyen dans le fluide porteur. D'autre part, la vitesse étant continue aux interfaces on a

$$e = \phi v + (1-\phi) e^j \quad (25)$$

On remarquera l'importance de l'hypothèse des déformations homogènes dans l'établissement de (24) et (25). La relation (8) découle des résultats ci-dessus.

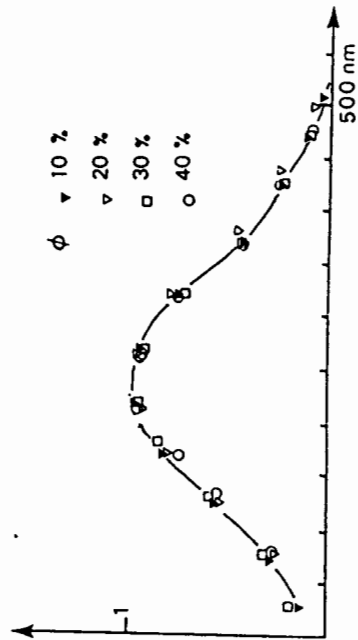
SOMMAIRE : On étudie le comportement rhéologique de dispersions concentrées dans un domaine de température où la phase dispersée présente une transition solide-liquide. Grâce à l'utilisation d'un modèle rhéologique structural, on montre que la dépendance en température peut se réduire, en première approche, à la dépendance en température de la viscosité du milieu suspendant et d'un temps caractéristique associé à la cinétique des unités structurales.

SUMMARY : Rheological behavior of dispersed concentrated media is studied in a temperature range in which the suspended particles exhibit solid-liquid phase transition. Using a structural rheological model the temperature dependence is shown, in a first step, to be reducible to the temperature dependence of both the suspending medium and a characteristic time related to the kinetics of structural units.

### 1. INTRODUCTION

Les conditions d'utilisation ou de stockage de dispersions concentrées peuvent impliquer des variations de température telles que le milieu dispersé est susceptible de présenter une transition de phase solide-liquide. On se propose de décrire et de modéliser ce type de comportement en utilisant les données expérimentales relatives à deux types de dispersions: une émulsion inverse E/H à forte teneur en eau, et une émulsion directe de paraffine dans l'eau.

L'émulsion inverse ("white spirit"-eau) est réalisée à différentes fractions massiques  $\phi_w$  (0,27 <  $\phi_w$  < 0,60) selon le même protocole (même surfactant, même température, même composition chimique de la phase aqueuse, dans laquelle on a adjoint un polymère et un copolymère). Dans ces conditions, et en utilisant comme surfactant du Span 80 (HLB = 4,3), la dispersion est stable. La taille moyenne des particules est de 3  $\mu$ m. La suspension de paraffine, dont la température de fusion est centrée à  $T_f = 62,4^\circ\text{C}$ , est réalisée à  $70^\circ\text{C}$ , sous sonication et selon le même mode opératoire, les fractions massiques des dispersions réalisées varient de 0,10 à 0,60, et la distribution en taille des particules est d'allure gaussienne avec un diamètre moyen de 210 nm (déviatoin standard < 100 nm) (Fig. 1).



Distribution des tailles de particules

Fig. 1

## 2. MODELE

Dans le modèle proposé (1) la viscosité  $\eta_r$  s'écrit comme une fonction de la fraction volumique  $\phi$  sous la forme :

$$\eta_r = (1 - \frac{1}{2} k\phi)^{-2} \quad (1)$$

où  $k$  apparaît comme une viscosité intrinsèque effective dépendant à la fois de la fraction volumique  $\phi$  et de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  :

$$k = k(\phi, \dot{\gamma}_r) = k_\infty + (k_0 - k_\infty) / (1 + \dot{\gamma}_r^{1/2})$$

$k_0 = k_0(\dot{\gamma})$  et  $k_\infty = k_\infty(\dot{\gamma})$  sont les limites à vitesse de cisaillement nulle et infinie respectivement :  $\dot{\gamma}_r$  est la vitesse de cisaillement réduite,  $\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma} t_c(\phi, T)$ , associée au temps caractéristique d'évolution de la structure. Ces trois paramètres,  $k_0$ ,  $k_\infty$  et  $\dot{\gamma}_r = 1/t_c$  peuvent être déterminés par traitement de données viscosimétriques; ils sont a priori dépendants de la fraction volumique  $\phi$  et de la température  $T$ ,  $\phi$  étant elle-même dépendante de la température et ceci d'autant plus fortement que le matériau dispersé présente une transition de phase dans la gamme de température étudiée. Les expériences étant effectuées à la fraction massique  $\phi_w$  constante, si cette fraction massique est utilisée pour déterminer les valeurs des paramètres  $k$ , on calculera en fait une quantité  $k_w$  telle que :

$$k_w \phi_w = k\phi = f(T, \phi_w) \quad (2)$$

$$\text{où } \phi_w = \frac{m_D}{m_D + m_F} a(T, \phi_w) \phi \text{ avec } a = \phi_w + \frac{\rho_D}{\rho_F} (1 - \phi_w)$$

$$\text{et de ce fait } k_{ow} = k_0/a(T, \phi_w), \quad k_{\infty w} = k_\infty / a(T, \phi_w)$$

La variation de  $\dot{\gamma}_c$  en fonction de la température peut être étudiée en assimilant  $t_c = 1/\dot{\gamma}_c$  au temps de diffusion brownienne de particules sphériques, de telle sorte que :

$$\dot{\gamma}_c = \frac{KT}{6\eta_r R^2}$$

Dépendant pour des dispersions concentrées, et afin de prendre en compte les fortes interactions entre les particules,  $\eta_r$  doit être remplacé dans (2) par une viscosité effective  $\eta_{eff}$  dépendant de la concentration, qu'on peut écrire :

$$\eta_{eff} = \eta_r :: (\phi) \eta_r(T)$$

Compte tenu du type de dépendance en température habituellement retenu pour  $\eta_r \sim e^{\Delta/T}$  il vient :

$$\dot{\gamma}_c \sim T \exp(-\frac{\Delta}{T}) R^{-2} / \eta_r :: (\phi) \quad (3)$$

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les mesures viscosimétriques sont effectuées en utilisant un viscosimètre à cylindres coaxiaux (Contraves LS 30) dont la température contrôlée peut être fixée entre -10 et 60°C.

Le traitement des données viscosimétriques obtenus pour les deux types de dispersions permet de représenter en fonction de la température  $k_{ow}$ ,  $k_v$  et  $\dot{\gamma}_c$ , c'est-à-dire les trois paramètres qui décrivent complètement le comportement non-newtonien de ces dispersions.

Les résultats relatifs à  $k_{ow}$ , mettant en évidence (Fig.2) la quasi indépendance de ce paramètre en fonction de la température.

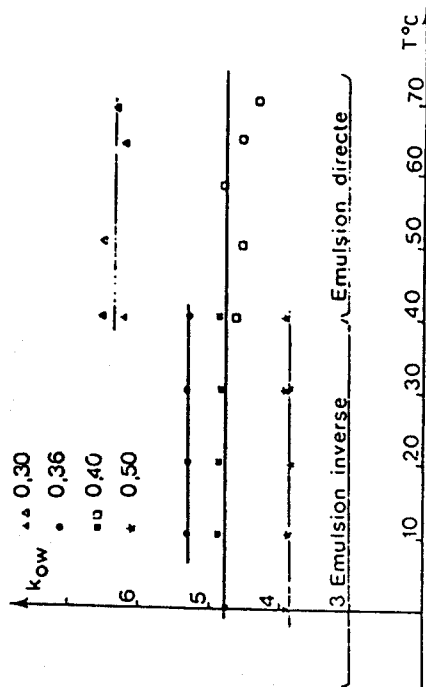


Fig.2

(2) se réduit donc à  $k_w \phi_w = f(\phi_w)$ .

Or, on trouve expérimentalement que  $f(\phi_w)$  est une constante (Fig.3). Ce résultat implique l'indépendance de  $\eta_{ro} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta_r$  avec la température.

On notera la remarquable cohérence de ce résultat qui inclut des dispersions de types différents (nature de la dispersion, type de tensio actif, taille des particules) et qui a été obtenu sur une gamme importante de températures (-7 à 70°C).

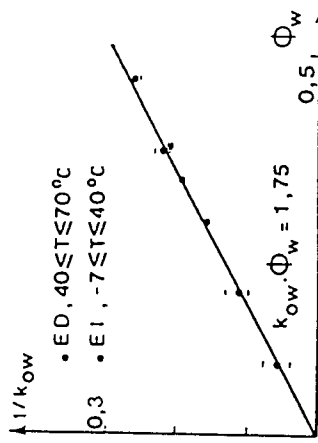


Fig.3

Les résultats expérimentaux concernant  $k_{ow}$  font apparaître une dépendance relativement plus marquée en fonction de la température qu'en fonction de la concentration (Fig.4). Dans ce cas  $k_{ow}(T, \phi)$  ne peut être explicité simplement.

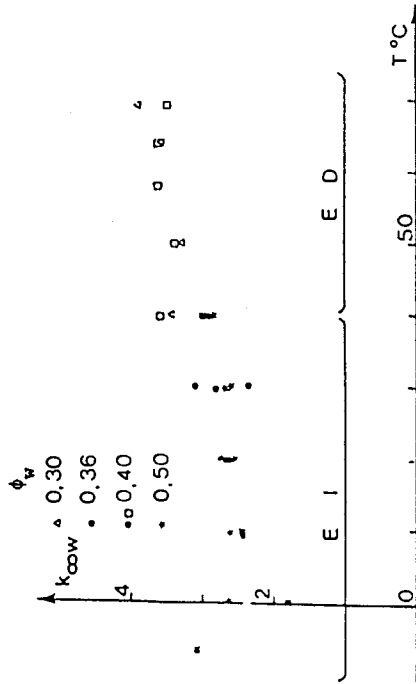


Fig.4

Enfin, on a représenté (Fig.5) la dépendance en température de  $\dot{\gamma}_c$  pour les deux types de dispersion. Dans les deux cas, la température de transition est associée à un maximum de la vitesse de cisaillement critique. La variation de  $\dot{\gamma}_c$  en fonction de la fraction volumique est cohérente avec la dépendance en  $\phi$  introduite dans l'expression de  $\dot{\gamma}_c$  par l'intermédiaire de  $\eta_r(\phi)$ , la croissance de  $\dot{\gamma}_c$  à  $T < T_F$  pour la dispersion de Paraffine est également cohérente avec les variations de  $T \eta_r^{-1}$ . Cependant, la décroissance de  $\dot{\gamma}_c$  à  $T > T_F$  ne peut être expliquée en se limitant à la dépendance de  $\phi$  en fonction

tion de  $T$ . Dans ce cas, on peut invoquer l'influence de la température sur la formation d'amas qui, changeant le rayon des particules en un rayon effectif moyen plus important peut jouer un rôle considérable sur  $\dot{\gamma}_c \sim T^{-3}$ .

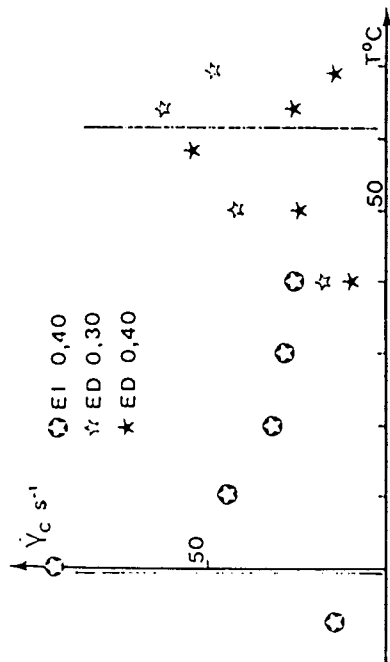


Fig. 5

#### 4. CONCLUSION

Il est remarquable que pour deux types de dispersions différents (taille des particules, nature de la dispersion, température de transition ...) une relative cohérence puisse être apportée dans l'interprétation des résultats expérimentaux en viscosimétrie, grâce à l'utilisation d'un modèle simple. La dépendance en température des paramètres intervenant dans ce modèle apparaît de manière relativement cohérente dès lors que l'on introduit la fraction massique et sa relation à la fraction volumique  $\phi(t)$ . La notion de fraction massique apparaît donc comme fondamentale en thermorhéologie des dispersions concentrées où de faibles variations de  $\phi$  peuvent se traduire par une modification notable du comportement rhéologique.

#### 5. REFERENCES

/1/ QUEMADA, D. 1982. Lect. Notes in Physics, 164, 210-147.

## RHEOLOGIE ET STRUCTURE DES EMULSIONS DE PETROLES BRUTS LOURDS ET DES HUILES DE SILICONE

Jacques L. ZAKIN

Ohio State University, Department of Chemical Engineering  
Columbus, 43210 Ohio, U.S.A

Daniel H. FRUMAN

Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées,  
Groupe Phénomènes d'Interface, 91120, Palaiseau, FRANCE

**SOMMAIRE:** On présente des résultats concernant le comportement rhéologique (viscosité non newtonienne) et la structure (granulométrie, propriétés interfaciales) d'un grand nombre d'émulsions de différents types de pétroles bruts lourds dans l'eau. Ces résultats sont complétés par ceux obtenus récemment à partir d'émulsions modèles fabriquées avec des huiles de silicone de différentes viscosités.

**SUMMARY:** Results concerning the rheology (non newtonian viscosity) and structure (granulometry, interfacial properties) of a variety of emulsions of different types of crude oils in water are presented. These results are complemented with those recently obtained for model emulsions made with silicone oils of different viscosities.

### 1. INTRODUCTION

Il est connu que la caractérisation rhéologique des émulsions en général, et de celles obtenues avec des pétroles bruts lourds en particulier, n'est pas une tâche simple. En effet, la connaissance des propriétés physico-chimiques des phases en présence ne suffit déjà pas pour prévoir si, mises en contact et agitées convenablement, elles peuvent constituer une émulsion. Qui plus est, même si l'on aboutit sans trop de mal à la fabriquer rien n'autorise à prévoir son comportement rhéologique; celui-ci étant intimement associé à la granulométrie résultant de la combinaison du processus d'agitation et des propriétés interfaciales. Dans une communication présentée en 1981 au 16ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie (1), des résultats partiels concernant quelques émulsions d'un pétrole lourd vénézuélien (Boscan) montraient à quel point il était difficile de prévoir leur viscosité non-newtonienne. Celle-ci peut, d'une manière générale, être décrite à l'aide de quatre paramètres rhéologiques: une viscosité apparente newtonienne aux faibles taux de cisaillement,  $\eta_0$ ; une viscosité

apparente newtonienne aux forts taux de cisaillement,  $\eta_{\infty}$ , un taux de cisaillement critique,  $\dot{\gamma}^*$ , et un indice de puissance,  $p$ . A partir des mesures de la viscosité en fonction du taux de cisaillement il est possible de déterminer les valeurs de ces paramètres par ajustement des points expérimentaux avec des lois de comportement appropriées, et d'envisager de les corrélérer avec les paramètres structuraux déterminés à partir des mesures granulométriques (2). Une telle démarche, suivie par Makria (3) pour un nombre assez important d'émulsions fabriquées à partir de différentes phases continues et dispersées et de tensioactifs, mit en évidence l'effet déterminant des phénomènes interfaciaux dans le comportement rhéologique des émulsions. D'intenses recherches conduites par Zakin et ses collègues à l'Ohio State University donnèrent, grâce à des mesures simultanées des paramètres granulométriques et physico-chimiques (pH et potentiel de double couche), une base solide à des interprétations qui tiennent compte de ces effets. Cependant, ces études ne considèrent que les valeurs de la viscosité apparente pour des taux de cisaillement élevés, proches du  $\eta_{\infty}$ .

Puisque la nature des effets interfaciaux est déterminée par le tensioactif, formé par les acides gras naturels ou ajoutés à la phase à disperser et le contenu en NaOH de la phase continue, il a paru intéressant de conduire une recherche avec des émulsions modélisées à partir d'huiles neutres, telles que les huiles de silicone ayant la particularité d'offrir une très large gamme de viscosités pouvant atteindre celles rencontrées dans les pétroles bruts lourds. Dans cet article on présente d'abord une synthèse rapide des principales conclusions des travaux effectués avec des pétroles bruts lourds en France, à l'École Nationale Supérieure de Techniques Avancées, et aux U.S.A., au Department of Chemical Engineering de l'Ohio State University. On poursuit en donnant quelques résultats de recherches plus récentes sur les effets de la viscosité de la phase dispersée et de l'agitation mise en jeu au cours de l'émulsification sur les caractéristiques rhéologiques et granulométriques des émulsions huile de silicone/eau.

## 2. SYNTHÈSE DES RESULTATS POUR DES EMULSIONS PETROLES LOURDS/EAU

La Figure 1, extraite de (3), montre pour 15 émulsions d'égale phase volumique, 60%, et dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau I, l'évolution de  $\eta_0/\eta_{\infty}$  en fonction de la surface spécifique  $\Sigma$  obtenue à partir des analyses granulométriques.

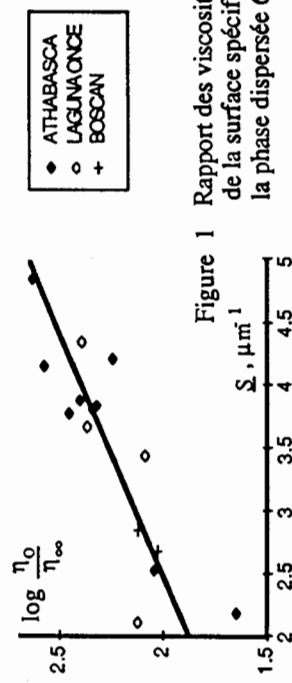


Figure 1 Rapport des viscosités limites en fonction de la surface spécifique. Concentration de la phase dispersée 60%. D'après (3)

Les viscosités limites ont été obtenues par ajustement des données viscosimétriques avec le modèle de Quemada (4). On voit que plus la surface spécifique est grande plus les effets non-newtoniens, caractérisés par des fortes variations de viscosité, sont importants. La dispersion des résultats s'explique toutefois par: i) la viscosité différente des trois pétroles utilisés (comprise entre 80 et 180 Pa.s); ii) leur teneur différente en acides gras; iii) les caractéristiques différentes de la phase continue (eau plus cations ou sel) et iii) les différents types de tensioactifs utilisés. La corrélation mise en évidence dans la Figure 1 aurait pu être considérée comme assez encourageante, en dépit du nombre limité de résultats, s'il était possible d'en établir simultanément une autre reliant l'une des deux viscosités limites et le taux de cisaillement critique à l'un des paramètres granulométriques. Une telle tentative est présentée Figure 2, où l'on a porté  $\dot{\gamma}^*$  et  $\eta_{\infty}$  en fonction du diamètre moyen surfacique,  $d_N$ .

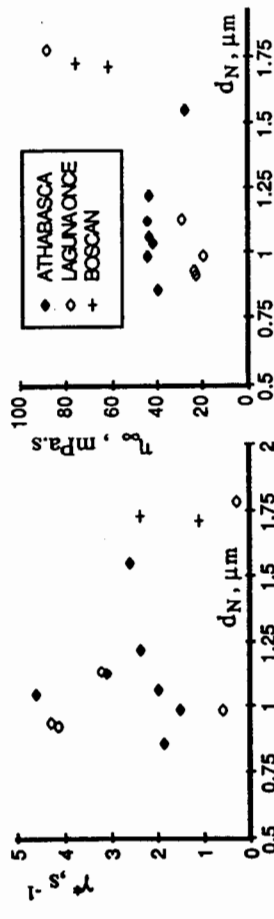


Figure 2: Taux de cisaillement  $\dot{\gamma}^*$  et viscosité limite  $\eta_{\infty}$  en fonction du diamètre moyen en nombre  $d_N$ . D'après (3).

TABLEAU I  
Caractéristiques des émulsions de la FIGURE 1

Pétrole	$\mu_d$	Phase	Tensioactif	T.O.% NaOH	$\eta_0$ mPa.s	$\eta_{\infty}$ mPa.s	$\dot{\gamma}^*$ s <sup>-1</sup>	P	$\Sigma$ $\mu\text{m}^{-1}$
BOSCAN	184	E.D.+Ca <sup>+</sup>	0,5	0,125	10260,5	75,7	2,36	0,64	2,84
"	"	E.D.	1	0,125	6687,6	62,2	1,14	0,64	2,68
LAGUNA-ONCE	145	E.D.+Ca <sup>+</sup>	0,5	0,125	6064,6	24,0	4,3	0,56	4,34
"	"	"	0,5	0,166	6957,2	29,6	3,25	0,55	3,66
"	"	E.D.	"	(*)	4547,3	20,6	0,61	0,54	3,79
"	"	"	"	(*)	2888,8	23,6	4,18	0,55	3,42
"	"	"	"	(*)	11824,5	88,4	0,34	0,62	2,1
ATHA-BASCA	83	E.D.+Ca <sup>+</sup>	0,5	0,125	17937,0	40,0	1,9	0,55	4,84
"	"	"	0,5	0,166	9297,6	44,0	2,0	0,44	3,83
"	"	E.P.	0,5	0,125	11301,5	43,9	2,35	0,61	3,88
"	"	E.D.+Ca <sup>+</sup>	0,5	0,125	2297,6	27,1	2,61	0,60	2,52
"	"	E.D.	0,5	0,125	17105,4	44,5	3,14	0,60	4,15
"	"	E.D.+Ca <sup>+</sup>	0,5	0,125	7916,4	44,7	1,54	0,56	4,21
"	"	E.D.+NaCl	0,5	0,125	647,5	14,4	504	0,31	2,18
"	"	E.P.	0,5	0,125	12028,5	42,33	4,6	0,53	3,76

E.D., eau distillée; E.P., eau perméée; (\*) tensioactifs anioniques non spécifiques, émulsions préparés par la Société COLAS. T.O. Tail Oil, tensioactif anionique.

Etant donné la grande variété des conditions de préparation des émulsions du Tableau I il n'est pas étonnant qu'une simple corrélation entre granulométrie et viscosité ne puisse pas être établie. En effet, à la suite d'une recherche très systématique, Pleigue *et al* (5) ont pu porter les valeurs de la viscosité aux forts taux de cisaillement, 685 s<sup>-1</sup>, proches de ceux correspondant aux valeurs de  $\eta_{\infty}$ , et du diamètre moyen en nombre,  $d_N$ , en fonction du contenu en NaOH des émulsions de Boscan fabriquées avec ou sans T.O.. Les Figures 3 et 4 montrent que les variations des valeurs de  $d_N$  sont cohérentes pour chaque type d'émulsion (une diminution de  $d_N$  correspond bien à une augmentation de  $\eta_{\infty}$ ), mais ne permettent pas la comparaison de deux émulsions ayant différents contenus d'acide gras. Par ailleurs, le potentiel de double couche diminue et le pH augmente avec la concentration en NaOH.

■ sans T.O.  
 □ avec T.O. 0.875% (g/g huile) mesures OSU  
 ● avec T.O. 0.875% (g/g huile) mesures ENSTA

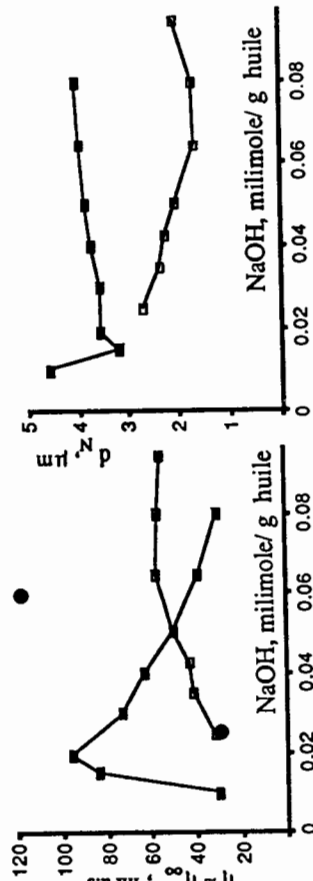


Figure 3 : Viscosités ( $\eta \approx \eta_{\infty}$ ) d'émulsions de Boscan en fonction de la teneur en NaOH. Concentration de la phase dispersée 60%. D'après (5).

Puisqu'il apparaît bien qu'il existe, pour une valeur de la concentration de NaOH correspondant *grosso modo* au point d'équivalence en TAN (Total Acid Number), un maximum de viscosité et un minimum du diamètre moyen, Giordano *et al* (6) ont procédé à une présentation des résultats sous forme non dimensionnelle en rapportant les valeurs de la viscosité au maximum de celle-ci et les valeurs du diamètre moyen au minimum de celui-ci, tandis que la concentration de NaOH était rapportée aux valeurs correspondant au maximum et au minimum respectivement, Figure 5 et 6. On constate que pour trois pétroles qui se différencient par leur viscosité et leur contenu en acides gras l'allure des courbes est très similaire.

Ces résultats sont assez satisfaisants et donnent des renseignements utiles sur les formulations à adopter dans la fabrication d'émulsions de pétroles lourds. Cependant, un problème reste posé: celui de la reproductibilité des résultats suivant les méthodes de fabrication employées. En effet, comme on l'a montré sur la Figure 3, des émulsions ayant la même formulation (0,06 millimole NaOH/g huile) mais préparées suivant la méthode employée par Pleigue (7) et par Makria (3) ne donnent pas les mêmes viscosités apparentes. Ceci, lié aux difficultés d'interprétation dues à la différence de nature physico-chimique des pétroles bruts lourds, nous a conduit à nous intéresser à des émulsions dont la phase dispersée est constituée par des huiles de silicone neutres et, tout d'abord, aux effets de l'agitation.

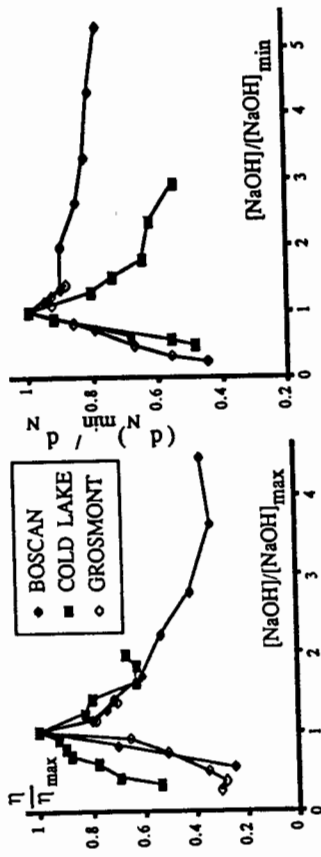


Figure 5 : Rapport des viscosités  $\eta/\eta_{\max}$  en fonction de  $[\text{NaOH}]/[\text{NaOH}]_{\max}$  D'après (6).

Figure 6 : Rapport des diamètres moyens en nombre  $(d_N)_{\min}/d_N$  en fonction de  $[\text{NaOH}]/[\text{NaOH}]_{\min}$  D'après (6).

### 3. EMULSIONS HUILE DE SILICONE/EAU

Les émulsions de 70% de fraction volumique furent fabriquées en utilisant quatre huiles de silicone (Rhodorsil huiles 47) de viscosité nominale 10, 100, 1000 et 12500 mPa.s et de l'eau distillée additionnée de 5% d'un tensioactif non ionique, Tergitol 15-S-12, qui est un éther de polyéthylène glycol et d'un alcool en C<sub>15</sub>. Des échantillons de 100 cm<sup>3</sup> étaient émulsifiés en les soumettant pendant des durées de temps prédéterminées à l'action d'un agitateur Ultraturax dont la vitesse de rotation est fonction de la tension d'alimentation. Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'ENSTA à l'aide d'un Rheomat 30 et les mesures granulométriques à OSU avec un Elzone Particle Analyzer. La viscosité apparente des émulsions à 24-25 °C à deux taux de cisaillement (1,58 et 158 s<sup>-1</sup>) et trois diamètres caractéristiques (moyen en nombre,  $d_N$ ; médian,  $d_{50}$ ; maximum de population,  $d_m$ ) sont présentés dans le Tableau II pour les quatre viscosités de la phase dispersée et deux conditions d'agitation.

On remarque tout d'abord que la viscosité de la phase dispersée joue un rôle déterminant dans la viscosité de l'émulsion, surtout aux faibles taux de cisaillement. Pour une même énergie mise en jeu, et à une exception près pour

10 mPa.s et 70 V, la viscosité apparente de l'émulsion au taux de cisaillement le plus faible est d'autant plus grande que la viscosité de l'huile est faible. La même tendance est observée pour le fort taux de cisaillement à 150 V. Plus la puissance de l'agitateur est élevée plus les viscosités apparentes, au faible et au fort taux de cisaillement, sont grandes. Comme on le conçoit facilement, vu les rapports de viscosité phase dispersée/phase continue, il ne s'agit pas d'un effet associé à l'éventuelle déformation de globules d'huile au cours du cisaillement dans le viscosimètre, mais plutôt à des phénomènes associés à l'agitation. On a constaté en effet que les échantillons s'échauffent aux fortes puissances et atteignent des températures de l'ordre de 45°C en 60 secondes, tandis que l'échauffement n'est que de deux degrés pour la faible puissance en 300 secondes. La diminution de la viscosité de la phase à disperser, due d'une part à l'augmentation de la température et d'autre part au caractère rhéofluidisant des huiles de silicone (8) aux taux de cisaillement produits dans l'entrefer du mélangeur, pourrait expliquer ces résultats.

TABLEAU II  
Effet de la viscosité des huiles de silicone

$\mu_d$ mPa.s	$\eta$ , mPa.s		$d_N$ $\mu\text{m}$	$d_{50}$ $\mu\text{m}$	$d_m$ $\mu\text{m}$
	$\gamma = 1,58 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 158 \text{ s}^{-1}$			
10	1478	105	4,64	4,81	5,71
100	1610	127,6	5,96	5,90	5,77
1000	501	127,5	4,78	4,45	3,41
12500	154	86	3,89	3,61	3,30

Voltage U = 70 V, Temps d'agitation = 300 s

Voltage U = 150 V, Temps d'agitation = 60 s

10	10665	399	2,73	2,61	2,22
100	2390	202	---	---	---
1000	835	174	3,52	3,35	3,14
12500	321	84	3,53	3,30	3,03

TABLEAU III  
Effet de l'agitation  
Pour huile  $\mu_d = 12500$  mPa.s

U, V	$\eta$ , mPa.s		$d_N$ , $\mu\text{m}$	T, s	$\eta$ , mPa.s	$d_N$ , $\mu\text{m}$
	$\gamma = 1,58 \text{ s}^{-1}$	$\gamma = 158 \text{ s}^{-1}$				
70	308	71	3,52	60	308	71
90	308	84	3,52	180	270	68
130	372	81	3,70	300	154	86
150	321	84	3,53			

T = 60 s

U = 70 V

En ce qui concerne la relation viscosité-structure, on constate que, pour U = 70 V, quelque soit le diamètre caractéristique pris en compte, les viscosités diminuent quand les diamètres caractéristiques diminuent. Pour U = 150 V, seule l'émulsion préparée avec l'huile la moins visqueuse paraît indiquer une tendance satisfaisante. Par contre, si l'on compare les émulsions préparées avec la même huile et différentes énergies d'agitation, on retrouve bien les tendances habituelles: les viscosités augmentent quand les diamètres caractéristiques diminuent. On peut aller plus loin dans cette analyse en considérant les données présentées dans le Tableau III, obtenues avec l'huile de 12,5 Pa.s.

Pour une durée d'agitation fixée, 60 s, la modification de la puissance de l'agitateur, telle qu'elle est mise en évidence par le voltage d'alimentation, ne contribue pas d'une manière significative à celle de la viscosité apparente et du diamètre  $d_N$ . Pour cette huile et cette durée d'agitation on a atteint les conditions asymptotiques du point de vue structurel. Ce n'est pas le cas pour la plus faible puissance puisque l'augmentation de la durée d'agitation donne lieu à une diminution de la viscosité apparente et à une petite augmentation de  $d_N$ . Une agitation moins intense pendant des durées plus longues tend à diminuer le caractère non newtonien des émulsions comme on le constate sur le Tableau III.

#### 4. CONCLUSIONS

Les recherches effectuées avec des pétroles bruts lourds ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

- le caractère non newtonien plus ou moins marqué des émulsions, mis en évidence par le rapport  $\eta/\eta_{\infty}$ , dépend de la surface spécifique de la distribution granulométrique quelque soit la formulation de l'émulsion.
- pour une formulation où seul l'un des paramètres varie, pourcentage de NaOH par exemple, et pour un même pétrole, les valeurs de  $\eta_{\infty}$  sont assez bien corrélées avec  $d_N$ .
- pour différents pétroles l'allure des courbes donnant la variation de  $\eta_{\infty}/(\eta_{\infty})_{\text{max}}$  et  $(d_N)_{\text{max}}/d_N$  en fonction de NaOH/(NaOH) $_{\text{max/min}}$  est très similaire et montre l'existence d'un maximum pour des concentrations de NaOH proches du point d'équivalence en TAN.
- des émulsions préparées avec la même formulation mais des agitations différentes peuvent donner des valeurs de viscosité très différentes.

Pour des émulsions fabriquées avec des huiles de silicone neutres dans de l'eau distillée contenant 5% d'un tensioactif anionique, la modification des conditions d'agitation a permis de montrer que:

- Pour une même énergie d'agitation, la viscosité des émulsions et les diamètres caractéristiques sont d'autant plus grands que la viscosité de la phase à disperser est faible (sauf pour l'huile de viscosité 10 mPa.s).

EFFETS DE LA CONCENTRATION DE DEUX PHASES  
SUR LA VISCOSITE D'EMULSIONS DE PRODUITS PETROLIERS

BENALI L.

Université des Sciences et de la Technologie

B.P. 1505

ORAN M'Naouar, ALGERIE

ii) Pour une même viscosité de la phase à disperser, la viscosité des émulsions augmente quand la puissance mise en jeu augmente, même si la durée d'agitation diminue. L'augmentation de la viscosité s'accompagne bien, dans ce cas, d'une diminution des diamètres caractéristiques.

iii) Pour des puissances faibles, n'entraînant pas pendant la durée de l'agitation une augmentation de la température du mélange, les viscosités aux faibles taux de cisaillement diminuent et les diamètres moyens en nombre augmentent avec la durée de l'agitation.

## 5. REFERENCES

- 1- Briant, J., Fruman, D.H., Quemada, D. et Makria, A., "Transport de pétroles bruts lourds sous forme d'émulsion huile dans eau", Revue de l'I.F.P., 6, pp. 809-821, 1982.
- 2- Fruman, D.H. et Briant, J., "Investigation of the rheological characteristics of heavy crude oil-in-water emulsions", International Conference on the Physical Modelling of Two-Phase Flow, Coventry, England, BHRA Fluids Engineering, pp.401-416, 1983 et Developments in Oil Recovery, BHRA Fluids Engineering, pp. 103-118, 1985.
- 3- Makria, A., "Comportement rhéologique des émulsions concentrées de pétrole brut lourd dans l'eau", Thèse 3ème Cycle, U.P.M.C., 1984 et Rapport de Recherche ENSTA N° 194, 1984.
- 4- Quemada, D., "Rheology of concentrated disperse systems. Part III", Rheol. Acta, 17, pp. 643-653, 1978.
- 5- Plegue, T.H., Frank, S.G., Fruman, D.H. et Zakin, J.L., "Viscosity and colloidal properties of concentrated crude oil-in-water emulsions", Journal of Colloid and Interface Science, 114, pp. 88-105, 1986
- 6- Giordano, J.P., Plegue, T.H., Frank, S.G., Fruman, D.H. et Zakin, J.L., "A study of concentrated viscous crude oil-in-water emulsions", 2nd Conference of European Rheologists, Prague, 1986, à paraître Rheol. Acta.
- 7- Plegue, T.H., "Electroviscous effects and colloidal properties of crude oil-in-water emulsions", M.Sc. Thèse, Ohio State University, 1985.
- 8- Rhodorsil huiles, document Rhône-Poulenc.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude aux différents organismes qui ont rendu possible cette recherche. En particulier, au Centre National de la Recherche Scientifique et à la Natinal Science Foundation dans le cadre de l'ATP Etats Unis, et à la OTAN dans le cadre du Programme Double Saut N° 426/83. Hamza Ahmed Abdulla a fabriqué les émulsions d'huile de silicone et a procédé aux mesures viscosimétriques. Les mesures granulométriques ont été effectuées par D. Littlefield et Y-M. L. Lec.

**SOMMAIRE :** L'Influence de la concentration de l'huile sur la viscosité des émulsions d'une huile de coupe et d'un pétrole brut était étudiée au moyen d'un viscosimètre cylindrique tournant. Pour les faibles concentrations le comportement rhéologique des émulsions de l'huile de coupe tend faiblement à être Binghamien. Pour les concentrations élevées la loi de puissance décrit très bien les points de mesure. Pour les deux types d'émulsion, un pic remarquable de viscosité a été observé pour une concentration d'huile située entre 70% et 80%.

**SUMMARY:** The evolution of viscosity with the oil concentration of a lubricant emulsion and a crude oil emulsion was measured in rotating cylinder viscosimeter. At low concentrations the power law fits very well the data. For both emulsions a remarkable peak of viscosity was observed for an oil concentration ranging between 70% and 80%.



## 1. INTRODUCTION

La connaissance du comportement rhéologique des émulsions est d'une importance majeure pour les applications industrielles. Après son développement dans les domaines traditionnels telle que l'industrie chimique ou l'industrie cosmétique, la technologie des émulsions a trouvé de nouvelles applications dans différents domaines telle que, l'industrie agro-alimentaire ou l'industrie pétrolière. La crise du pétrole a amené les compagnies à utiliser du pétrole lourd, de très haute viscosité et ensuite de l'émulsifier afin de réduire sa viscosité pour le transport en conduite. L'intérêt des émulsions a fortement diminué ces dernières années, mais il a trouvé un nouveau avec le développement des techniques de forage, utilisant les émulsions inverses de boue et avec l'apparition des techniques secondaires de récupération assistée de pétrole, utilisant les micro-émulsions.

## 2. CARACTERISTIQUES D'UNE EMULSION

Généralement, les émulsions sont définies comme des systèmes colloïdaux, dans lesquels la tension interfaciale est assez grande pour que les particules dispersées aient une forme sphérique au repos. Ceci, donne une intimité analogie entre le comportement des suspensions de particules déformables et le comportement rhéologique des émulsions, une différence entre elles, c'est l'existence pour ces dernières de deux types d'émulsion constituant les mêmes phases : émulsion huile dans l'eau ou émulsion eau dans l'huile.

Comme pour les suspensions de particules, le comportement rhéologique d'une émulsion dépend des propriétés des deux phases: concentration de la phase dispersée granulométrie et taille des particules, comportement Newtonien ou non Newtonien de la phase continue. De plus l'émulsion directe et l'émulsion inverse, dépendent de la concentration respective des deux phases et des propriétés de l'émulsifiant. Une concentration limite de la phase dispersée doit exister et correspond à un regroupement maximum "PACKING" des gouttelettes. Pour une distribution monodisperse de la taille des particules sphériques, cette limite est environ 65% et doit augmenter légèrement pour les particules déformables. Une concentration plus élevée engendrera, soit l'inversion, soit la séparation des deux phases. Des résultats expérimentaux trouvés par BECHER (1), ont montré que la concentration en huile correspondante à l'inversion, dépend de la concentration de l'agent tensio-actif. Trois types d'émulsion étaient trouvés par MAO et MARSDEN (3), dont l'une est de type :huile dans l'eau dans l'huile.

## 3. MODELES RHEOLOGIQUES

Parmi les modèles proposés, pour expliquer l'influence de la concentration sur la viscosité, on se réfère au travail d'Einstein, qui a trouvé une relation théorique valable pour les suspensions sphériques, rigides et très diluées. Trente années plus tard, G.I. TAYLOR (7) a proposé un modèle dans lequel il a considéré les particules sphériques déformables et que l'écoulement de la mixture se fait avec moins de dissipation d'énergie. Pendant les cinquante dernières années, un progrès significatif a été réalisé par OLDROYD (4) qui a modifié le modèle de Taylor, en considérant l'effet d'absorption de la couche interfaciale des particules. D'autres auteurs ont essayé d'introduire d'autres paramètres, tels que les dimensions des particules ou l'effet électro-visqueux. Pour les suspensions solides, MOONEY (4) a proposé un modèle exponentiel semblable à celui qui a été développé par RICHARDSON. Ces modèles qui sont basés sur des observations expérimentales, vérifient bien, en général, les points de mesures pour les concentrations inférieures à 60%. SIMONE et POYNTER ou CAMY (2) ont confirmé que la viscosité d'une émulsion de pétrole brut est liée à la concentration en huile par une relation de forme exponentielle.

$$\eta/\eta_0 = \text{EXP} (KC)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité de la phase continue et K est un coefficient qui diffère suivant que la concentration en huile est inférieure ou supérieure à 75%. Une des lacunes de ces modèles est qu'ils ne prédisent pas l'influence de la vitesse de cisaillement sur la viscosité.

Comme pour les suspensions solides, un comportement pseudo-plastique est observé pour les concentrations assez élevées. Des modèles simples telle que la loi de puissance d'OSTWALD, sont généralement, utilisés pour décrire ce comportement avec plus ou moins de précision.

Récemment, un modèle promoteur a été proposé par QUEMADA (7) et a été utilisé avec succès pour les émulsions de pétrole brut. La particularité de ce modèle est qu'il combine les effets de la concentration et de la vitesse de cisaillement sur la viscosité de l'émulsion.

$$\eta/\eta_0 = (1 - K (C/C_0)^2)^{-2}$$

## 4. METHODE EXPERIMENTALE

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la concentration en huile sur la viscosité d'une mixture, en tenant constant celle de l'agent tensio-actif. La plus grande partie de mesures a été effectuée sur les émulsions d'une huile de coupe utilisée pour la lubrification des outils de coupe; cette huile contient préalablement l'agent tensio-actif. Pour les faibles concentrations, il faut ajouter juste la quantité d'eau nécessaire pour avoir une émulsion instantanée et homogène. Le Comportement rhéologique de l'huile pure et Newtonien. Des mesures ont été effectuées aussi,

sur des émulsions de pétrole brut-eau. Le comportement rhéologique du pétrole brut est de type pseudo-plastique. Des observations microscopiques à des concentrations élevées (Figure 1.), ont montré une large dispersion des tailles des gouttelettes. La troisième photo (Figure 1 C.) correspond à une concentration de 75%, qui est la limite où l'émulsion s'inverse spontanément. On peut remarquer que les grosses gouttelettes restent séparées et que la surface interfaciale entre deux particules devient plus grande par déformation des gouttelettes. Les espaces libres entre les gouttelettes est remplis par d'autres de plus petites échelles.

Un agitateur conventionnel a été utilisé pour le mélange du pétrole brut et de l'eau distillée qui contient au préalable 2% de Cémulso.

Les rhéogrammes des différentes émulsions ont été déterminés au moyen d'un viscosimètre à cylindre tournant (HAAKE RV2) avec un cylindre à double entrefer, ce qui permet d'augmenter la sensibilité du système. La largeur de la fente est de 0,4mm, elle est assez petite pour réduire le problème de la correction des points de mesure des fluides non Newtoniens et assez grande comparée aux dimensions des plus grandes gouttelettes (40 Micromètres).

## 5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 5.1. ANALYSE DES RHEOGRAMMES

L'évolution de la contrainte de cisaillement avec la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de l'huile de coupe, est représentée dans la figure 5, qui révèle un comportement Newtonien pour l'huile pure et un comportement presque Newtonien avec une faible contrainte seuil pour les concentrations inférieures à 20%. Plus la concentration augmente, le comportement pseudo-plastique devient plus marqué. Un important saut est observé entre 70% et 75% et suivi d'une diminution de la viscosité à 80% et 85%. La représentation logarithmique des points de mesures, (Figure 3) montre que pour les concentrations inférieures à 70%, les courbes obtenues sont linéaires de pentes inférieures à l'unité et que le modèle de puissance représente avec une bonne approximation le comportement rhéologique dans la plage des vitesses explorées. Ces résultats sont confirmés par la figure 4, qui montre l'évolution de l'indice du fluide et du coefficient de consistance avec la concentration. Les courbes correspondantes aux concentrations entre 70% et 80% ne sont plus linéaires. L'effet de la vitesse de cisaillement sur la mixture semble devenir important dans cette plage de concentrations; Probablement à cause de l'agglomération, de la coalescence et de l'inversion de l'émulsion. La loi de puissance se retrouve pour les concentrations supérieures à 80%.

### 5.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LA VISCOSITE

L'évolution de la viscosité apparente avec la concentration de l'huile est représentée en échelle semi-logarithmique, pour différentes vitesses de cisaillement (Figure 5). Un important pic de viscosité est observé pour une concentration située entre 70% et 80%. A la vitesse la plus grande ( $3000 \text{ s}^{-1}$ ) la viscosité est 15 fois supérieure à celle de l'huile pure. Ce pic a été observé antérieurement par WOEFLIN (8) pour l'émulsion de pétrole brut-eau et plus tard par MAO et MARSDEN (3). La figure 5 montre aussi, que les modèles exponentiels basés sur le travail de RICHARDSON sont valables dans des plages de concentrations qui diffèrent suivant la vitesse de cisaillement. Cette divergence a été antérieurement signalée par CAMY et AL. (2) ou MAO et MARSDEN (3) pour les faibles concentrations. Elle augmente fortement pour les faibles vitesses de cisaillement et reste valable dans une plage étroite, près de la concentration critique pour des vitesses très basses ( $10 \text{ s}^{-1}$ ). Pour les concentrations supérieures à 80% la viscosité décroît avec l'augmentation de la concentration; mais à cause du nombre réduit des points de mesure, on ne peut donner de conclusion sur l'utilisation du modèle exponentiel. Des résultats similaires ont été obtenus avec les émulsions de pétrole brut-eau et particulièrement, l'existence du pic de viscosité pour une concentration près de 75%. La différence majeure est l'existence d'un second pic correspondant à une faible concentration de pétrole brut (Figure 5).

## 6. CONCLUSION

Les résultats obtenus avec les deux types d'émulsions, ont montré l'augmentation de la viscosité avec la concentration de l'huile jusqu'à la concentration critique. Des observations visuelles des émulsions ont montré que le point critique correspond à l'inversion de l'émulsion. L'évolution de la viscosité avec la concentration, pour une vitesse de cisaillement donnée, ne peut pas être représentée par une relation de forme exponentielle, tel que ça été proposé par différents auteurs; à l'exception des émulsions de concentrations voisines à celle du pic de viscosité. Ce comportement peut être expliqué probablement par le changement de la structure de l'émulsion (coalescence ou agglomération des particules) aux vitesses de cisaillement faibles. Il est difficile de confirmer ces hypothèses, sans le contrôle de la granulométrie pendant l'essai. Ceci n'était pas possible dans ce présent travail.

La forte augmentation de la viscosité près de la concentration critique peut avoir des conséquences importantes pour les applications industrielles de lubrification où les émulsions sont recyclées pendant plusieurs heures et peuvent changer de propriétés avec l'évaporation de l'eau.

REFERENCES

- (1) Becher P. (1966), Reinhold Publishing Corporation, New York
- (2) Camy JP et al. (1975), Proc. 2nd Int. Symp. on Oilfield Chem. Dallas: SPE 5299
- (3) Mao ML, Mardsen SS. (1977), The J. of Canadian Petroleum Techn. 04-06:54
- (4) Mooney M (1951), J. of Colloid. Sci. 6:162
- (5) Oldroyd JG. (1953), Proc. Royal Soc. A218, 122 and (1955) A232, 567
- (6) Quemada D. (1977), Rheol. Acta, Part I 16:82 and (1978) Part II 17:632 and Part III 17: 643
- (7) Taylor GI. (1932), Proc. Royal Soc. A138: 41
- (8) Moelflin W. (1942), API Drill. and Prod. Prac.: 148.

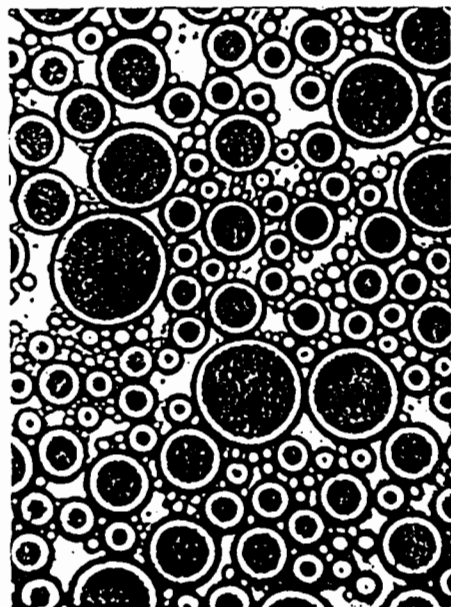


FIGURE 1a

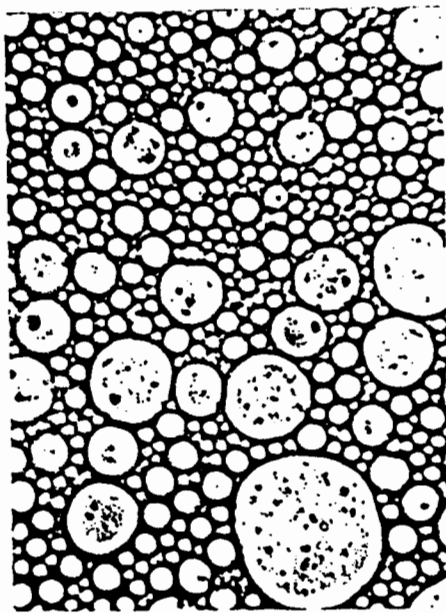


FIGURE 1b

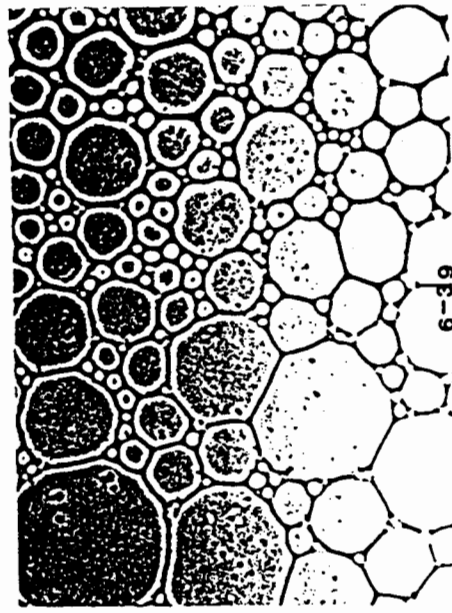


FIGURE 1c

ETUDE RHEOLOGIQUE DE SYSTEMES MICELLAIRES ISOTROPES A FORTE VISCOSITE

Hirsch E., Candau S.J.  
 Laboratoire de Spectrométrie et d'Imagerie Ultrasonores  
 Université Louis Pasteur, F-67000 STRASBOURG

Zana R.  
 Institut Charles Sadron (Ex C.R.M.)  
 F-67000 STRASBOURG

Adam M.  
 S.P.S.R.M., Orme des Merisiers, C.E.N. Saclay  
 F-91191 GIF-SUR-YVETTE

**SOMMAIRE.** La viscosité à gradient nul et le temps de relaxation viscoélastique de solutions micellaires de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) en présence de 0.1 M KBr ont été mesurés à l'aide d'un rhéomètre à bille, en fonction de la température (30°C à 60°C) et de la concentration en détergent (0.3 M à 0.84 M). Les résultats obtenus sont en accord avec un modèle de micelles très allongées et flexibles, se comportant comme des polymères.

**SUMMARY.** The zero shear viscosity and the longest relaxation time of micellar solutions of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) in H<sub>2</sub>O - 0.1 M KBr were measured by using a magnetorheometer, as a function of temperature (30°C to 60°C) and surfactant concentration (0.3 M to 0.84 M). The results are consistent with a model of long flexible micelles, behaving like polymers.

1. INTRODUCTION

Certaines solutions diluées de détergent ont des propriétés rhéologiques tout à fait inhabituelles. Ainsi des solutions de salicylate d'hexadécyltriméthylammonium présentent, à des concentrations aussi faibles que quelques mg/cm<sup>3</sup>, un comportement viscoélastique très prononcé comparable à celui des solutions semi-diluées de polymères (Hoffmann et al. 1983, 1985). A plus forte concentration en détergent, les

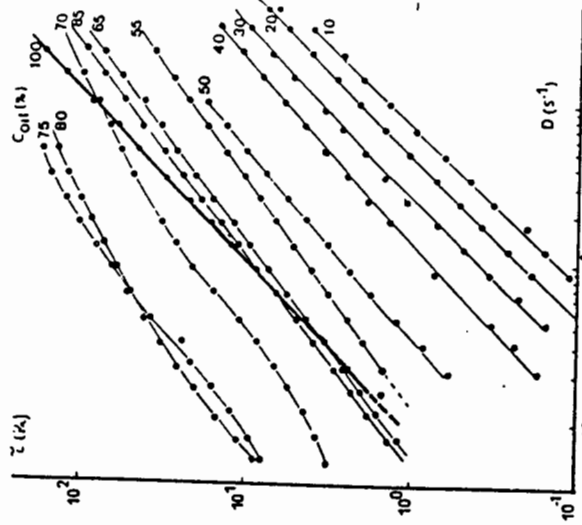


Figure 3

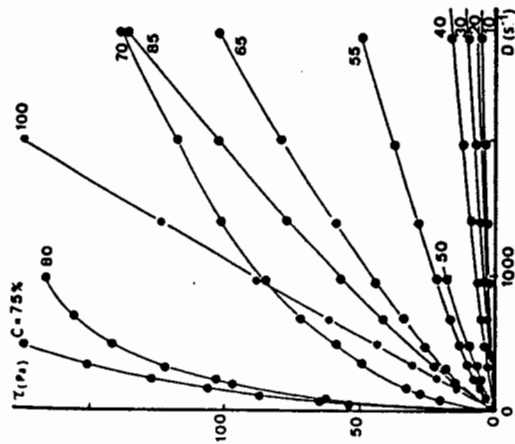


Figure 2

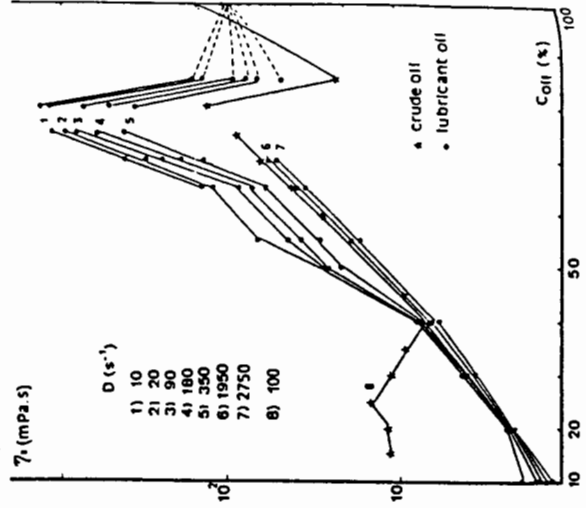


Figure 5

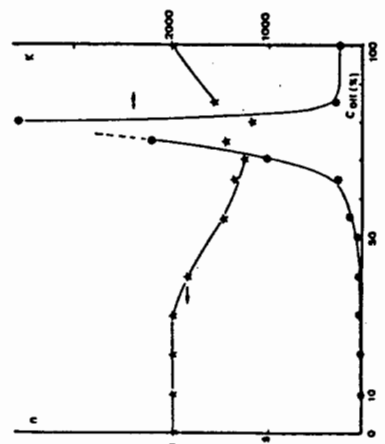


Figure 4

systèmes présentent l'apparence de gels. Dans cette communication nous présentons des résultats expérimentaux qui confirment l'analogie entre le comportement des solutions de micelles très allongées et celui de solutions semi-diluées de polymères où les chaînes sont enchevêtrées. La première partie consiste en des rappels sur la structure des micelles et la croissance micellaire. Dans la deuxième partie nous présentons et analysons les résultats expérimentaux.

## 2. RAPPEL SUR LES SYSTEMES MICELLAIRES

### 2.1 Structure des systèmes micellaires

Un système micellaire est obtenu par l'addition d'un composé tensio-actif, par exemple un détergent, à un solvant. Un tensio-actif est une molécule composée d'une tête polaire soluble dans le solvant, dans notre cas l'eau, et d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe. Ce tensio-actif doit être à caractère fortement amphipatique.

Pour les solutions binaires de détergent dans l'eau, il existe une concentration au-dessus de laquelle le tensio-actif s'organise en agrégats appelés micelles dans

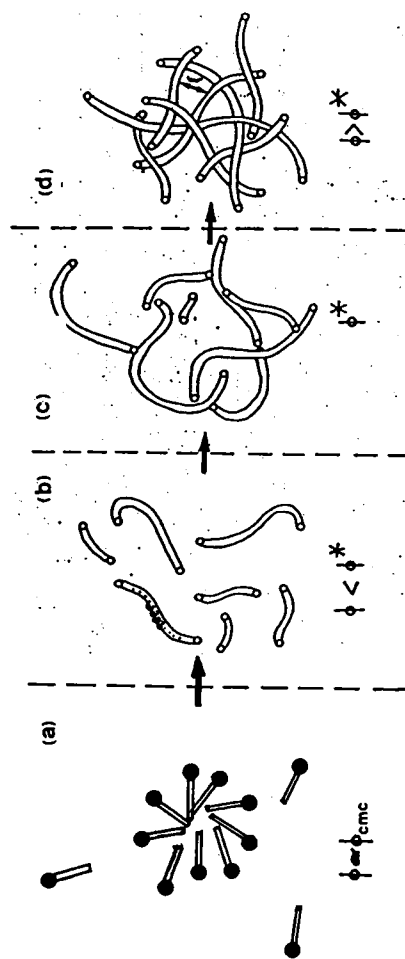


Figure 1: Structure des solutions micellaires. (a) autour de la CMC. (b)  $C < C_{cmc}$ . (c)  $C = C_{cmc}$ . (d)  $C > C_{cmc}$ .  $C_{cmc}$  est la fraction volumique de recouvrement des micelles ( $C = \varphi$ ).  $\bullet$ : tête polaire.  $\text{---}$ : chaîne hydrocarbonée.

lesquels les séquences à caractères non polaires sont dirigées vers l'intérieur et les parties hydrophiles organisées en une couche externe monomoléculaire, appelée film interfacial, en contact avec le solvant. Cette concentration limite appelée concentration micellaire critique ou CMC délimite le domaine des solutions moléculaires dispersées du domaine des solutions micellaires. Le nombre moyen de molécules de détergent qui se sont regroupées au sein d'une micelle est appelé nombre d'agrégation de la micelle.

### 2.2. Croissance des systèmes micellaires

Il est actuellement bien établi qu'au voisinage de la CMC, les micelles de détergent en solutions aqueuses sont sphériques ou quasi sphériques avec un rayon de l'ordre de 40 Å.

Cependant, une augmentation de la concentration en détergent et/ou l'addition d'un sel, et d'un alcool ou d'une huile sont susceptibles de produire une croissance micellaire. Dans la plupart des cas, les micelles tendent alors à adopter une forme cylindrique allongée. Les modèles théoriques qui ont été proposés pour décrire cette transition sphère-particule allongée prévoient généralement une augmentation du nombre d'agrégation micellaire, proportionnelle à la racine carrée de la fraction volumique  $\varphi$  de la phase dispersée. Ces modèles cependant ne prennent pas en compte la flexibilité des micelles cylindriques dont la structure, mise en évidence par différentes expériences (Appel et Porte, 1980, 1982, 1983; Candau et al., 1984, 1985), présente de grandes analogies avec celle d'une chaîne de polymères.

Sur le plan théorique, l'existence de phases micellaires analogues aux systèmes de polymères a été établie par Safran et al., 1984, à partir d'un modèle fondé sur l'élasticité du film interfacial des microémulsions. La structure et la forme des particules dispersées ont été déterminées par minimisation de l'énergie libre de courbure de l'interface.

Ce modèle permet de prévoir l'existence de micelles cylindriques flexibles, avec une longueur de persistance  $\xi$  variant comme l'inverse de la température. La longueur de persistance  $\xi$  est la longueur d'un élément de la micelle pour lequel on peut

considérer la courbure comme nulle. Pour des échelles de longueurs supérieures à  $\xi$ , des micelles cylindriques se comportent comme des chaînes de polymères dont le degré de polymérisation  $N$  est égal au nombre de longueurs de persistance contenues dans une chaîne. Le nombre d'aggrégation  $n$  est proportionnel à  $N$  et est donné par la relation suivante qui tient compte de la polydispersité de taille des micelles :

$$n = N = 2\bar{P}^{1/2} \exp\left\{\frac{1}{2} \left(\frac{K'}{T} + 1\right)\right\} \quad (1)$$

où  $K'$  est un paramètre élastique et  $T$  la température absolue du système. Ce nombre d'aggrégation, contrairement aux systèmes purement polymériques, dépend et de la température  $T$  et de la fraction volumique  $\varphi$  de la phase dispersée.

On peut conclure cette brève présentation en indiquant que la variation du nombre d'aggrégation  $n$ , c'est-à-dire de la taille des particules dispersées, avec  $\varphi$  est loin d'être complètement élucidée, car aucun modèle ne prend en considération l'ensemble des paramètres gouvernant le comportement des systèmes micellaires.

### 2.3. Approche expérimentale

En principe, il ne devrait pas être trop difficile de caractériser la forme des micelles lorsqu'elles sont très grandes par des méthodes physico-chimiques classiques et de tester ainsi la validité du modèle de Safran. Une des difficultés, cependant, est due aux interactions dont on ne peut supprimer l'influence par une extrapolation à fraction volumique nulle puisque la taille des micelles change avec la concentration. Une seconde difficulté est liée à la polydispersité des particules.

On peut cependant noter que, malgré ces difficultés, les expériences réalisées sur des solutions micellaires diluées permettent de confirmer qualitativement la validité du modèle proposé (Candau et al., 1984).

Les expériences que nous présentons ici, ont été réalisées en régime semi-dilué, c'est-à-dire à des fractions volumiques suffisamment grandes pour que les micelles allongées se recouvrent, formant un réseau temporaire (voir figure 1).

## 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

### 3.1. Méthode expérimentale et théorie

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés principalement aux propriétés des systèmes micellaires semi-dilués ou concentrés. Les prédictions théoriques découlant d'une analogie entre micelles et chaînes de polymères concernent deux aspects différents des propriétés de ces systèmes.

Le premier aspect fait appel à la notion de réseau temporaire. Ce réseau, formé de l'ensemble des micelles cylindriques flexibles enchevêtrées est caractérisé par une longueur de corrélation  $\xi$  qui est une mesure de la maille moyenne du réseau. Selon les travaux de De Gennes (1979, 1980) et Des Cloizeaux (1975), relatifs aux polymères, cette longueur  $\xi$  est indépendante des propriétés thermodynamiques du système et ne dépend que de  $\varphi$  selon :

$$\xi \approx \varphi^{-0.77} \quad (2)$$

L'analyse des variations de  $\xi$  avec  $\varphi$  a été réalisée précédemment pour des solutions de bromure d'hexadécyltriméthylammonium en présence de 0.1 M et 0.25 M KBr. Cette étude, effectuée à partir d'expériences de diffusion élastique et quasi-élastique de la lumière a permis de retrouver des lois d'échelles caractéristiques de systèmes semi-dilués de polymères au-delà d'une fraction volumique de recouvrement  $\varphi^*$ , qui correspond au seuil au-dessus duquel les micelles commencent à s'interpénétrer (voir figure 1). Ces résultats nous ont permis d'établir que ces systèmes se comportaient comme des ensembles de "chaînes flexibles".

Cependant cette approche ne peut pas fournir d'indications sur l'évolution de la taille des micelles dans le domaine des fortes concentrations en tensio-actif.

La taille des micelles est par contre un facteur déterminant pour un autre type de propriétés de ces systèmes, à savoir leur comportement rhéologique. La variation de la viscosité avec  $\varphi$  peut être décrite, en régime semi-dilué, par un modèle de reptation où chaque micelle effectue un mouvement de reptation à travers les trous laissés libres par les autres chaînes. Ce processus viscoélastique prévoit une très forte variation de la viscosité à gradient de cisaillement nul  $\dot{\gamma}_0$  et du temps de relaxation viscoélastique le plus long  $\tau_R$ , en fonction de la fraction volumique  $\varphi$  et

du degré de polymérisation N. (de Gennes, 1979, 1980).

En particulier la théorie de de Gennes prévoit que la viscosité relative  $\eta_r$  et  $T_k$  varient avec  $\Phi$  selon :

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 \propto N^2 \Phi^{0.92} \quad (3)$$

$$T_k \propto N^2 \Phi^{1.5} \quad (3')$$

où  $\eta_0$  est la viscosité du solvant. A nouveau ce qui distingue les systèmes micellaires des polymères c'est la dépendance de N avec  $\Phi$  et T (voir (1)).

Les variations de  $\eta_r$  et  $T_k$  avec  $\Phi$ , à température constante, peuvent être utilisées pour obtenir des indications sur l'évolution de la taille des micelles avec la fraction volumique. En effet, à partir des équations (1) et (3), on obtient les relations suivantes :

$$\eta_r \propto \Phi^{0.42} \quad (4)$$

$$T_k \propto \Phi^{0.1} \quad (5)$$

Les solutions (4) et (5) ne sont valables que dans la limite où le temps de reptation caractéristique est beaucoup plus court que le temps de vie d'une micelle. Dans le cas contraire, la viscoélasticité du matériau est contrôlée par la cinétique de rupture et de formation des micelles. On peut prévoir dans ce cas des variations beaucoup plus faibles de  $\eta_r$  et  $T_k$  avec  $\Phi$  (Cates, to be published).

$$\eta_r \propto \Phi^{0.6} \quad (6)$$

$$T_k \propto \Phi^{1.27} \quad (7)$$

De plus, dans ce cas, la relaxation viscoélastique est décrite par une exponentielle simple.

### 3.2. Matériaux et conditions expérimentales

Le tensio-actif utilisé est le bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou CTAB. Ce dernier forme des particules anisodiamétriques allongées lorsqu'on augmente les concentrations en détergent et(ou) la concentration de sel de fond (Hirsch et al., 1984).

Des mesures de viscosité et de temps de relaxation ont été réalisées sur des solutions aqueuses de CTAB en présence de 0.1 M KBr (Bromure de potassium) pour une gamme de températures allant de 30°C à 60°C environ, la concentration en détergent

variant de  $3 \cdot 10^{-1}$  M à 0.84 M.

### 3.3. Dispositif expérimental

Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à bille (Adam et al., 1975). Dans ce dispositif, une sphère magnétique immergée dans l'échantillon à analyser subit l'influence d'une force magnétique créée par un courant électrique parcourant un conducteur entourant la cellule contenant l'échantillon. L'intensité de ce courant est ajustée par un amplificateur à contre-réaction de manière à maintenir la sphère dans une position fixe. En déplaçant la cellule de mesure avec un moteur pas à pas à une vitesse  $v$ , la force visqueuse subie par la sphère est équilibrée par la force magnétique. D'où la relation :

$$i \cdot i_0 \propto \eta_s \cdot r \cdot v$$

où  $r$  est le rayon de la sphère et  $i_0$  le courant nécessaire pour annuler l'effet des forces de gravitation sur la sphère. La valeur absolue de la viscosité  $\eta_s$  de l'échantillon est obtenue à partir d'une courbe d'étalonnage établie en utilisant des mesures portant sur une huile de silicone standard.

Les mesures de temps de relaxation  $T_k$  sont effectuées en enregistrant les variations en fonction du temps  $t$  du courant  $i$  après avoir arrêté le moteur déplaçant la cellule de mesure.  $T_k$  se déduit ensuite de l'ajustement des points expérimentaux à une exponentielle simple :

$$i = A \exp(-t/T_k) + B$$

où A et B sont des paramètres ajustables de la procédure de calcul.

### 3.4. Résultats expérimentaux et discussion

Les variations de la viscosité avec la fraction volumique  $\Phi$ , à différentes températures, sont reportées sur la figure 2 en représentation doublement logarithmique. Un comportement linéaire est atteint aux fortes fractions volumiques. La valeur expérimentale des pentes varie quelque peu avec la température mais, aux faibles températures, approche étroitement la valeur 5.42 en bon accord avec le modèle de reptation (voir (4)) et le modèle de Safran (voir (1)). On voit par

ailleurs que la viscosité décroît rapidement quand T augmente. Qualitativement ce comportement peut être associé à une diminution de la taille micellaire en accord avec les prédictions théoriques (voir (1) et (3)). Ce comportement a par ailleurs été confirmé par des expériences de diffusion de lumière sur des solutions diluées du même détergent.

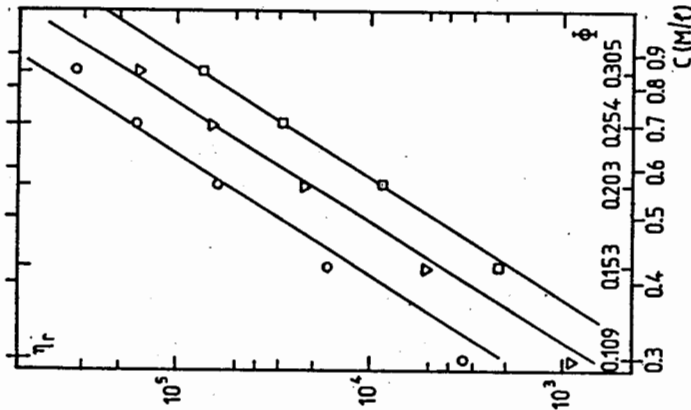


Figure 2 : Variation de la viscosité relative  $\eta_r$  de solutions aqueuses de CTAB à 0.1M KBr en fonction de la fraction volumique  $\phi$  (C est la concentration molaire de la solution) pour différentes températures.

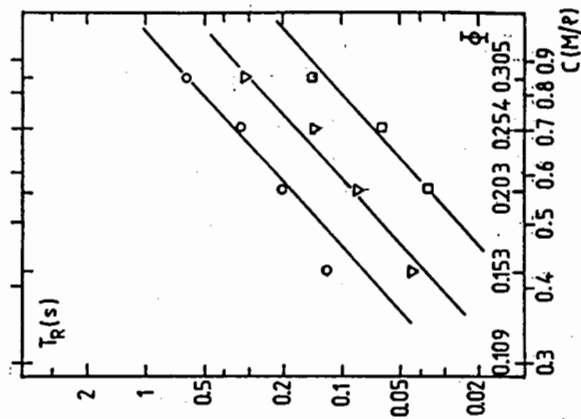


Figure 3 : Variation du temps de relaxation  $T_R$  de solutions aqueuses de CTAB à 0.1M KBr en fonction de la fraction volumique  $\phi$  pour différentes températures.

La fig. 3 indique la variation correspondante du temps de relaxation. Les résultats sont compatibles avec la loi de puissance en  $\phi^{-1}$  prédite par l'équation (5).

Le comportement viscoélastique global semble donc être en accord avec le modèle de reptation associé à une croissance micellaire et tend à confirmer l'analogie entre systèmes micellaires en régime semi-dilué et polymères, en particulier la formation d'un réseau temporaire de micelles enchevêtrées au-dessus de la fraction volumique de recouvrement. Le seul point de désaccord avec les prédictions théoriques concerne la réponse viscoélastique qui est bien décrite, dans notre cas, par une simple exponentielle alors que l'on s'attend à une large distribution par suite de la polydispersité de taille de micelles. Ce comportement résulte peut-être de l'effet des interactions intermicellaires qui n'est pas pris en compte par la théorie.

L'existence d'un réseau micellaire est confirmée par l'analyse du module élastique de cisaillement G donné par :

$$G = \eta_s / T_R \quad (8)$$

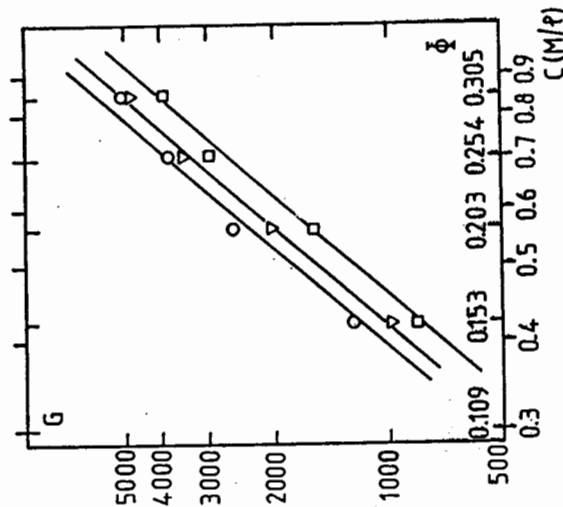


Figure 4 : Variation du module élastique de cisaillement G de solutions aqueuses de CTAB à 0.1M KBr en fonction de la fraction volumique  $\phi$  pour différentes températures.



En combinant les équations (4) et (5), on obtient :

$$G \propto \eta^{2.5}$$

(9)

Les variations expérimentales reportées sur la figure 4 sont en accord avec les prédictions théoriques.

#### 4. CONCLUSION

L'ensemble des résultats montre qu'il se produit une forte diminution de la taille des micelles lorsque la température est augmentée, en bon accord avec des résultats de diffusion de lumière en régime dilué obtenus par ailleurs. A température donnée, les données viscosimétriques montrent une croissance micellaire même au-dessus de la fraction volumique de recouvrement. Le comportement observé est en bon accord avec un modèle de réseau temporaire de micelles flexibles cylindriques enchevêtrées.

#### 5. REFERENCES

- 1) M. Adam, M. Delsanti, P. Pieranski and R. Meyer. 1975. *J. Physique*. 36: 281.
- 2) J. Appell and G. Porte. 1983. *J. Phys. Lett.* 44: L-689.
- 3) S.J. Candau, E. Hirsch and R. Zana. 1984. *J. Phys.* 45: 1263.
- 4) S.J. Candau, E. Hirsch and R. Zana. 1985. *J. Colloid Interface Sci.* 105: 521.
- 5) M.E. Cates. Submitted for publication to *Macromolecules*.
- 6) J. des Cloizeaux. 1975. *J. Phys. (Paris)*. 36: 281.
- 7) P.G. de Gennes. 1979. "Scaling concepts in Polymer Physics", New York : Cornell University Press.
- 8) P.G. de Gennes. 1980. *J. Chem. Phys.* 72: 4756.
- 9) E. Hirsch, S.J. Candau and R. Zana. 1984. *J. Colloid Interface Sci.* 97: 318.
- 10) E. Hirsch, S.J. Candau and R. Zana. To appear in "Physics of Complex and Supermolecular Fluids", Safran, S.A. Clark Eds., New York : John Wiley and Sons.
- 11) E. Hirsch, S.J. Candau and R. Zana. To appear in "Surfactants in Solution", K.L. Mittal and P. Bothorel Eds., New York : Plenum Press.
- 12) H. Hoffmann, M. Löbl and H. Rehage. 1985. In "Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions", V. Degiorgio and M. Corti Eds., North Holland Physics Publishing (Elsevier).
- 13) G. Porte, J. Appell and Y. Poggi. 1980. *J. Phys. Chem.* 84: 3105.
- 14) G. Porte, J. Appell and Y. Poggi. 1982. *J. Colloid Interface Sci.* 37: 492.
- 15) H. Rehage, H. Hoffmann. 1983. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 76, 20 : 001-011.
- 16) S. Safran, L. Turkvitch and P. Pincus. 1984. *J. Phys. Lett.* 45: L-69.

## 7. RHEOLOGIE DES FLUIDES ET TISSUS BIOLOGIQUES

HEMORRHOLOGIE : DE LA THEORIE A LA PRACTIQUE CLINIQUE.

J.F. STOLTZ

U 284 INSERM et Centre Régional de Transfusion Sanguine

Plateau de Brabois

54500 VANDOEUVRE LES NANCY

Jusqu'à ces dernières années, la plupart des ouvrages de physiologie ou de physiopathologie ne traitaient que rarement de la rhéologie du sang. Or, récemment, il est apparu que de nombreux processus pathologiques cardio-vasculaires ne résultent pas, ou du moins pas exclusivement, de maladies du coeur ou des vaisseaux mais peuvent être attribués à une "distribution" défectueuse du sang dans les vaisseaux et particulièrement dans la microcirculation. L'origine de ces troubles est le plus souvent liée à des modifications des propriétés rhéologiques du sang ou de ses différents constituants ce qui rend donc leurs études particulièrement importantes. De prime abord cependant, l'étude des phénomènes liés aux milieux vivants rebute le physicien. En effet comment progresser dans une science ou rien n'est rigide car tout est déformable ou rien n'est fixe car tout est évolutif ? Comment dans ce cas appréhender la réalité et quelle fiabilité peut-on donner à une science où les mesures sont souvent incertaines. Pourtant, au cours de son évolution, la médecine a su se forger des théories permettant de déceler et de mesurer les manifestations anormales de processus fondamentaux.

C'est dans la recherche de ces processus fondamentaux qu'a pu se développer au cours des 20 dernières années l'hémorhéologie. Si les connaissances acquises ont permis de faire progresser la compréhension de certains phénomènes pathologiques, il est certain qu'en retour le rhéologue peut trouver dans les problèmes posés par la physiologie de la circulation et des échanges de nombreuses occasions d'exercer son esprit. Il s'agit cependant d'un exercice difficile car la mécanique des solides qu'il faut envisager est celle de milieux plus ou moins mous à structures complexes et la mécanique des fluides est celle de mélanges hétérogènes. Malgré ces difficultés, l'hémorhéologie doit être considérée comme partie intégrante de la rhéologie et s'il y a apport de la rhéologie fondamentale à l'hémorhéologie, il peut également y avoir apport de l'hémorhéologie à la rhéologie fondamentale et l'hémorhéologie pourrait être un stimulant pour la rhéologie par l'originalité des problèmes posés. En effet, pour comprendre les écoulements physiologiques et les manifestations pathologiques qui les accompagnent, il faut établir les bases d'une rhéologie nouvelle pour des milieux et des conditions aux

limites d'une complexité bien supérieure à celle généralement rencontrée en rhéologie classique. Corrélativement, il est nécessaire que les expérimentateurs (physiologistes, biologistes, cliniciens,...) apportent un très grand soin dans la définition de ce qu'ils observent ou mesurent. Dans ce travail, nous tenterons à travers quelques exemples généraux, d'illustrer ces différents aspects.

### 1/ LES DONNÉES DE BASE DE LA PHYSIOLOGIE DE LA CIRCULATION

La principale fonction de la circulation sanguine est d'assurer le transport d'une part, de l'oxygène et des molécules nécessaires au métabolisme cellulaire vers les tissus et d'autre part, du gaz carbonique et des déchets vers les organes chargés de leur élimination.

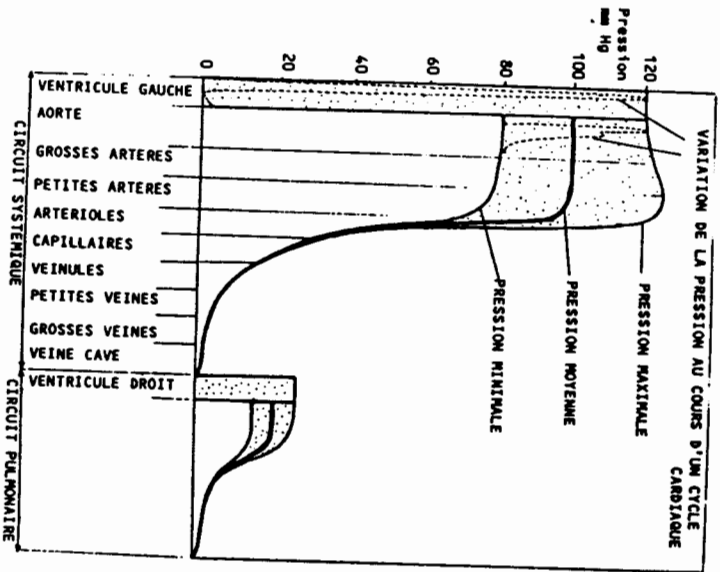


Figure 1 : Répartition des pressions dans le système circulatoire.

Du point de vue de la mécanique, on peut considérer que la mise en mouvement du sang est due à l'action de la pompe cardiaque qui joue en fait le rôle d'une double pompe à quatre cavités. Partant du ventricule gauche le sang est expulsé périodiquement sous

forte pression dans l'aorte pour être distribué ensuite par les artères. Ces vaisseaux ont des propriétés rhéologiques particulières qui exploitent le caractère pulsatoire (effet Windkessel). Elles se distendent lors de l'éjection (Systole) en stockant sous forme de pression une partie de l'énergie mécanique fournie par le cœur et en la libérant ensuite (diastole). La pression moyenne diminue régulièrement de l'aorte (120 mmHg) aux capillaires (25 mm Hg) la chute la plus importante étant observée dans les petits vaisseaux de la microcirculation (Figure 1).

La microcirculation peut être définie comme la circulation dans les vaisseaux situés entre les artères et les veines dont le diamètre est inférieur à 500  $\mu$ m environ. Elle comprend les artérioles, les capillaires (5 - 10  $\mu$ m) et les veinules.

Enfin le système veineux ramène le sang au cœur droit. Les veines sont des conduits souples et déformables qui contribuent peu à la chute de pression (Figure 1). Leur grande déformabilité donne à ces vaisseaux la possibilité de stocker le sang par augmentation de section sans variation de pression notable (comportement de type capacitif).

Chez l'homme au repos un débit de l'ordre de 5 à 6 l/mn est suffisant pour assurer les transports nécessaires à la vie. Les débits sont très variables d'un organe à l'autre comme le montre la table 1. Ils peuvent également être modifiés en cas d'effort sans que la pression artérielle moyenne ne change.

ORGANES	POIDS	DEBIT SANGUIN AU REPOS cm <sup>3</sup> /mn	POURCENTAGE DU DEBIT CARDIAQUE
Cerveau	1400	750 (1500)	14
Coeur	300	250 (1200)	5
Foie	1500	1300 (5000)	23
Tube digestif	2500	1000 (4000)	
Reins	300	1200 (1500)	22
Muscles	3500	1000 (20000)	18
Peau	2000	200 (4000)	4
Squelette, tissu conjonctif	27000	800 (4000)	14
TOTAL	70000	5500	100

Table 1 : Distribution du sang dans les différents organes du réseau systémique, pour un homme au repos de 70 kg. Dans la 3e colonne, les valeurs entre parenthèses donnent le débit sanguin en cas de vasodilatation maximale. (D'après Folkow et Neil.)

Les paramètres hydrodynamiques, moyens sont également très variables. Ainsi la vitesse moyenne est de 24 cm/s dans l'aorte, alors qu'elle est inférieure à 0,2 cm/s dans les capillaires.

Par ailleurs, dans les conditions physiologiques, on constate que les systèmes de régulations et contrôles de l'organisme permettent de garder certains paramètres constants (volume du sang circulant, sens de circulation, pression dans l'oreillette droite, pression transmurale des capillaires...) et que d'autres varient en fonction des besoins physiologiques (débit moyen qui peut varier dans un rapport de 1 à 5, résistances vasculaires, répartition des débits, fréquences cardiaques qui peut varier dans un rapport de 1 à 3, section des vaisseaux...).

Enfin, la compréhension des mécanismes physiologiques de la circulation nécessite la prise en compte de l'hétérogénéité du milieu, due principalement à la dimension relative des globules rouges par rapport au diamètre des vaisseaux. C'est ainsi que, d'un point de vue schématique, les écoulements sanguins peuvent être classés en trois groupes suivant les valeurs du rapport  $\alpha = R/a$  (rapport du diamètre  $2R$  du vaisseau à la "dimension"  $2a$  du GR). On distingue alors :

a) la circulation capillaire ( $\alpha \ll 1$ ), où le globule rouge se déforme, et qui est donc dominée par les propriétés rhéologiques du globule rouge, c'est-à-dire la viscoélasticité de sa membrane et la viscosité du fluide intérieur (Hémoglobine).

b) la circulation systémique ( $\alpha > 50$ ) dans les artères et les veines, où l'écoulement plus ou moins pulsé s'accompagne d'importantes déformations des parois vasculaires. A cette échelle, la circulation dépendra donc surtout des propriétés rhéologiques du sang et des parois.

c) la microcirculation ( $1 < \alpha < 50$ ) dans les artérioles et les vénules, où se font sentir principalement les propriétés dites "anormales" du sang (c'est-à-dire essentiellement ses propriétés non newtoniennes) associées à une caractéristique fondamentale des écoulements à cette échelle qui est la formation d'une couche plasmatique, vide de globules rouges, ces derniers étant concentrés dans la région axiale du vaisseau. L'existence d'un tel écoulement diphasique entraîne un aplatissement des profils de vitesse et des effets spéciaux comme le célèbre effet Farhaeus-Lindqvist et l'effet Farhaeus. L'interprétation de tels écoulements ne peut être effectuée qu'en tenant compte des propriétés rhéologiques du sang.

## 2/ NECESSITE DES MODELES RHEOLOGIQUES

Les problèmes que posent l'hémorhéologie aux rhéologues fondamentalistes apparaissent pratiquement inextricables. Il s'agit d'établir les bases d'une rhéologie qui soit valable à l'échelle microscopique pour un milieu hétérogène dont la composition et la structure sont susceptibles de varier au cours du temps et dont les constantes physiques des constituants dépendent de leur état de mouvement. On est donc en présence d'un système ouvert au sens thermodynamique du terme. Or, la rhéologie théorique s'est jusqu'à maintenant peu développée dans cette voie. Le comportement rhéologique d'un tel système pose des problèmes à peu près insolubles et si la circulation sanguine ne

Parmi les lois les plus classiques signalons :  $\eta_r = (1 - \alpha \phi)^{-K}$  où  $\alpha$  est un facteur dépendant soit de la concentration maximale  $\phi_m$  (implément le plus compact des hématies donnant  $\eta_r \rightarrow \infty$ ) soit de la déformabilité des hématies. D'autres relations peuvent être également envisagées :

$$\eta_r = \exp\left(\frac{K \phi}{1 - \lambda \phi}\right) \text{ et } \eta_r = (1 - \lambda \phi)^{-K/\lambda}$$

où  $\lambda$  est un facteur phénoménologique prenant en compte les effets d'encombrement des particules aux fortes concentrations cellulaires.

En ce qui concerne la relation  $\tau - \dot{\gamma}$  un des modèles les plus classiquement utilisés est la loi de Casson : elle s'exprime sous la forme classique :

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (K \dot{\gamma})^{1/2}$$

ou  $K$  est la viscosité de Casson et  $\tau_0$  la contrainte seuil au dessous de laquelle le sang se comporte comme un corps rigide. Les variations de  $K$  et  $\tau_0$  en fonction de l'hématocrite sont alors données par la théorie. En fait, l'étude des variations expérimentales de  $\sqrt{\tau}$  en fonction de  $\sqrt{\dot{\gamma}}$  montre que pour un sang normal, cette relation est satisfaisante si  $2 < \dot{\gamma} < 40 - 60s^{-1}$  mais elle n'est plus satisfaisante pour les hématocrites élevés et pour les faibles valeurs de  $\dot{\gamma}$ . De plus, la contrainte seuil  $\tau_0$  n'est pas directement mesurable par les techniques viscosimétriques classiques. Certains auteurs ont pu cependant évaluer des modifications pathologiques de ce paramètre (par exemple au cours du Diabète à l'aide de montages faisant appel à la circulation du sang dans des circuits de tubes capillaires).

Une approche intéressante peut être également envisagée à partir de l'extension du concept de viscosité intrinsèque et du principe de dissipation optimale d'énergie. C'est dans cet esprit que Quemada a proposé d'étendre au comportement non-newtonien du sang la relation proposée initialement pour les fluides newtoniens :

$$\tau_r = (1 - \frac{1}{2} K \phi)^{-2}$$

Dans ce cas, la viscosité intrinsèque  $K$  en tant que paramètre de structure dépend des conditions d'écoulement. La dépendance exacte de  $K$  ( $\dot{\gamma}$ ) est difficile à déterminer puisqu'elle résulte de phénomènes différents et dépendants du cisaillement considéré (désagrégation du réseau de rouleaux ou d'agrégats de globules rouges aux faibles valeurs de  $\dot{\gamma}$ , diminution de la taille des rouleaux puis dissociation complète, déformation et orientations des hématies). Pour une valeur de  $\dot{\gamma}$  donnée, on observe un équilibre dynamique entre ces différents processus.

Dans le cas du sang, Quemada a proposé de caractériser la structure à un hématocrite donné, par un temps caractéristique moyen  $\tau$  et par les valeurs extrêmes de la viscosité intrinsèque  $K_0 = K(0)$  et  $K_\infty = K(\infty)$  associées aux états maxima d'agrégation et de déformations des hématies. Une équation de type cinétique pour décrire l'équilibre dynamique "agrégation  $\rightleftharpoons$  désagrégation" conduit à la valeur d'équilibre (à  $\dot{\gamma}$  fixé) qui sera introduite dans l'équation de  $\tau_r$ .

$$K(\dot{\gamma}) = K_\infty + \frac{K_0 - K_\infty}{1 + (\tau \dot{\gamma})^{1/2}} = \frac{K_0 + K_\infty (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^{1/2}}{1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^{1/2}}$$

Dans ce cas, les 3 paramètres  $K_0$ ,  $K_\infty$  et  $\tau$  (ou  $1/\dot{\gamma}_c$  en introduisant une valeur critique du cisaillement  $\dot{\gamma}_c$ ) permettent une caractérisation partielle des propriétés rhéologiques du sang.

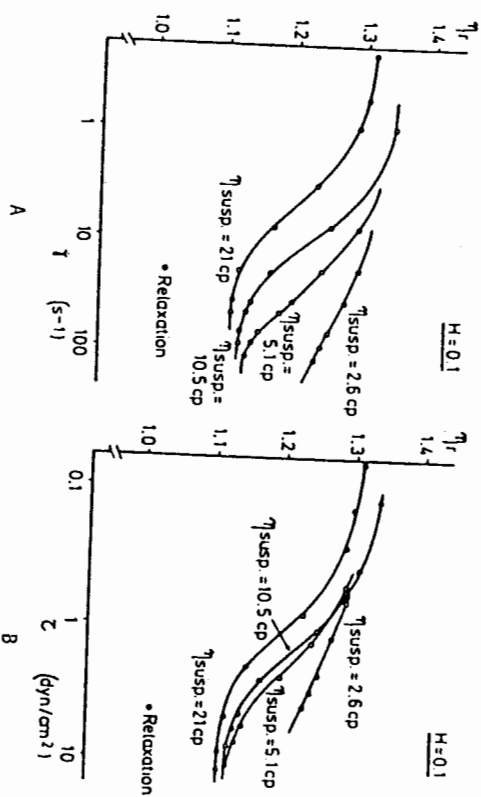
	Hématocrite $K_0$	$K$	$\dot{\gamma}_c$	$\dot{\gamma}_0 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_\infty$ (cp)				
Sang total	0.30	5.3	1.9	1.0	0.5	110	1.3	
"	"	0.40	4.4	1.7	2.0	0.5	110	1.3
"	"	0.50	3.6	1.7	4.0	0.5	100	1.2
"	"	0.60	3.0	1.5	7.3	0.5	100	1.3

	a) dans du fibrinogène							
	0g/1	0.50	1.9	1.9	25.0	10	110	0.74
	10g/1	0.50	3.4	1.7	11.1	0.5	110	0.91
	20g/1	0.50	3.6	1.6	8.7	0.5	110	1.08
		b) dans du dextran						
dextran 40	80 g/1	0.10	2.8	1.4	136	10	110	2.6
"	130 g/1	0.10	2.8	1.2	16.6	2	110	5.1
"	190 g/1	0.10	2.8	1.1	1.4	0.5	110	10.5
"	250 g/1	0.10	2.8	1.0	1.0	0.5	60	21.0
"	150 g/1	0.30	2.8	1.2	4.0	0.5	100	5.7
"	190 g/1	0.30	2.8	1.0	1.7	0.5	100	8.8
		c) Hématies rigidifiées						
contrôle	0.10	2.9	1.4	11.1	1	110	5.6	
diamide 0.5mM	0.10	3.1	2.3	25.0	1	110	5.6	
diamide 5 mM	0.10	3.1	2.6	69.4	1	110	5.6	

Table 2 : Calcul des coefficients  $K_0$ ,  $K$  et  $\dot{\gamma}_c$  pour différentes suspensions d'hématies.

Nous avons d'ailleurs, dans un travail expérimental récent, à l'aide d'un viscosimètre à contraintes imposées, évalué les limites de ce modèle en utilisant des suspensions d'hématies traitées afin d'obtenir des modifications d'aggrégation ou de rigidité de celles-ci. Malgré une concordance avec les courbes expérimentales obtenues sur un intervalle de vitesse de cisaillement  $0,5 - 100 \text{ s}^{-1}$  les valeurs calculées de  $K_0$  et  $K$  et  $\chi$  résumées sur la table 2 montrent les limites de validité et de sensibilité de la loi à des variations extrêmes des paramètres microrhéologiques.

On notera en particulier que le paramètre calculé est très éloigné des valeurs trouvées expérimentalement par l'observation directe. Il en est de même de la faible variation de  $K_0$  observée dans le cas d'une rigidification de la membrane par la diamide. On notera également, dans ce cas, que les suspensions d'hématies suspendues dans un milieu artificiel composé de dextrans ont toutes un rhéogramme semblable (figure 2) et que les suspensions d'hématies rigidifiées suspendues dans un milieu artificiel ont toutes une viscosité relative constante aux faibles vitesses de cisaillement alors qu'elles présentent un caractère non newtonien nettement plus faible que des hématies normales aux contraintes élevées (Figure 3). Par ailleurs, l'utilisation de la théorie de Taylor permet alors d'approcher la valeur de la viscosité interne de l'hématie (solutions d'hémoglobine) que nous avons trouvé voisin de  $3 \text{ cp}$  c'est-à-dire à une valeur proche mais inférieure aux estimations proposées par d'autres auteurs.



A :  $\eta_r = f(\dot{\gamma})$       B :  $\eta_r = f(\tau)$

Figure 2 : Influence de la viscosité du milieu de suspension pour des suspensions érythrocytaires à 10 % dans différentes solutions de dextrans 40.

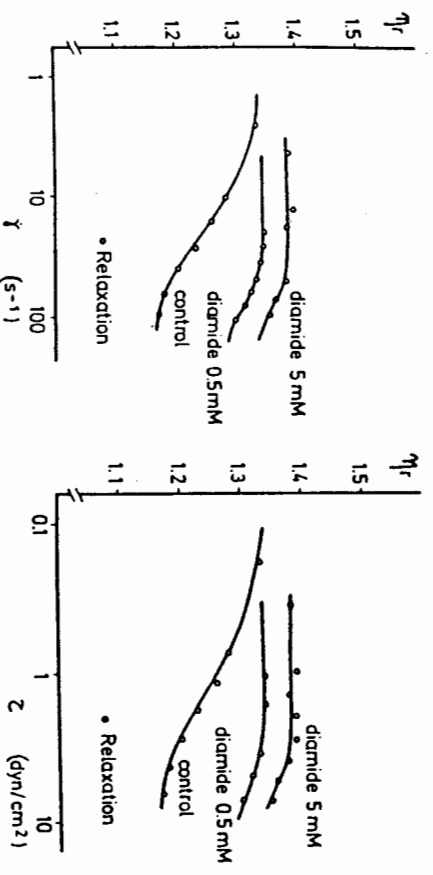


Figure 3 : Influence de la rigidification des hématies sur la viscosité relative de suspensions érythrocytaires à 10 % d'hématocrite suspendues dans une solution de Dextran 40 de viscosité 5,6 mPa.

Il est illusoire cependant de penser qu'une caractérisation aussi simple est suffisante et le choix d'un modèle précis ne pourra s'envisager qu'après de nombreux tâtonnements et la prise en compte de nombreux paramètres. Mais on se heurte alors très vite au caractère inextricable des calculs et l'on doit alors avoir recours aux simplifications. D'une façon schématique, il faut délimiter dans le problème général des problèmes partiels faisant intervenir un nombre moindre de paramètres. C'est ce qui se passe par exemple, si l'on envisage d'étudier le comportement rhéologique du sang en régime transitoire ou périodique où des comportements viscoélastiques et thixotropes ont été mis en évidence. L'origine de ces propriétés réside essentiellement dans la prise en compte des propriétés des hématies. En effet, outre les propriétés rhéologiques particulières de cette cellule, nous avons vu que les hématies forment un réseau tridimensionnel d'aggrégats physiologiques (rouleaux) ou pathologiques dont les propriétés auront un rôle déterminant lorsque l'on considérera des phénomènes transitoires ou périodiques. L'approche la plus simple et la plus utilisée actuellement est de soumettre le fluide à un écoulement unidimensionnel pulsé, de fréquence  $\omega$  et d'étudier la réponse en fréquences à travers les variations de la viscosité complexe.

A partir des courbes  $\eta_c(\omega)$  certains auteurs (Thurston) proposent de représenter les propriétés rhéologiques en introduisant une loi de comportement correspondant à la superposition de modèles de Maxwell en parallèle. Cependant, il s'agit d'une approche phénoménologique trop globale qui n'apporte pas de renseignements sur les modifications réelles de structure. C'est ainsi que certaines théories proposées pour les polymères en solution pourraient peut-être s'appliquer au comportement rhéologique du sang. La théorie de Carreau, par exemple, en généralisant la notion de "rupture provisoire des

liaisons" permettrait de passer du stade de la viscoélasticité pure à celui combinant des effets viscoélastiques et thixotropes généralement observés pour le sang en tenant compte des modifications de cette structure.

### 3/ LES RAISONS DE L'INSUFFISANCE DES APPORTS DE LA RHEOLOGIE A L'HEMORHEOLOGIE.

On peut s'interroger sur les raisons qui font que jusqu'à ce jour, l'hémorhéologie a peu profité des progrès de la rhéologie fondamentale. Outre les difficultés classiques liées aux différences de langage entre deux disciplines (et éventuellement les problèmes d'organisation des organismes qui pilotent les programmes de recherche), la cause principale tient à la différence de complexité des systèmes étudiés. En effet, la rhéologie fondamentale étudie principalement des milieux continus et homogènes ou tout au moins d'hétérogénéité simple où les éléments constitutifs sont petits par rapport aux dimensions de l'objet sur lequel les mesures sont effectuées. En outre, en rhéologie classique, on n'étudie généralement que des solides de formes géométriques simples ou des fluides dans des enceintes de configuration simple avec le plus souvent des symétries élevées. Or ces restrictions ne sont pas valables dans le cas du sang et de l'appareil circulatoire. En particulier, l'ensemble sang-vaisseaux (appelé "Vessel-Blood organ" par A.L. Copley pour bien souligner la liaison étroite entre ces deux entités) constitue un système ouvert dont les conditions aux limites sont variables. De plus, la compréhension des phénomènes mis en jeu nécessite, comme nous l'avons vu, la prise en compte des structures à l'échelle cellulaire (aggrégation des hématies) et même moléculaire (propriétés rhéologiques des hématies).

Enfin, il faut souligner que dans le cas du sang, différentes échelles d'hétérogénéité doivent être considérées suivant le territoire circulatoire considéré. Ainsi, les dimensions des cellules sont microscopiques par rapport à celles des protéines constituant le plasma, mais elles sont du même ordre que le diamètre des capillaires alors qu'elles sont microscopiques par rapport aux diamètres des gros vaisseaux.

Tous ces points sont susceptibles d'expliquer l'apport insuffisant des approches fondamentales en hémorhéologie et la nécessité d'élaborer des modèles théoriques spécifiques permettant de réaliser la liaison écoulement-structure.

### 4/ QUELQUES PROBLEMES D'HEMORHEOLOGIE POUVANT INTERESSER LES RHEOLOGUES.

De nombreux phénomènes rhéologiques au niveau cellulaire ont un rôle fondamental pour la compréhension de phénomènes pathologiques. Il est donc important que des travaux de rhéologie fondamentale confortent les nombreux travaux physiopathologiques réalisés ces 20 dernières années. Nous discuterons ci-dessous à titre d'exemple quelques uns de ces problèmes qui pourraient à terme déboucher sur des possibilités d'aide au diagnostic en routine hématologique.

#### 4.1 L'aggrégation érythrocytaire

L'aggrégation érythrocytaire est un phénomène d'intérêt considérable en biologie cellulaire, non seulement à cause de son influence sur les propriétés rhéologiques du sang et la répartition des hématies dans la microcirculation mais aussi parce qu'elle représente un modèle d'accès facile pour l'étude de la physique des interactions cellule-cellule dans les systèmes biologiques. Fahræus a été le premier à démontrer que les propriétés physicochimiques et la concentration des différentes protéines plasmatiques intervenaient dans l'aggrégation érythrocytaire. Chez l'homme sain, comme nous l'avons déjà vu, les cellules forment des agrégats en pile d'assiettes appelés rouleaux (figure 4a) mais les agrégats dans des sangs pathologiques constituent des structures beaucoup plus complexes tant par leur morphologie (figures 4b,c,d) que par leurs propriétés rhéologiques.

La taille, la géométrie et la cohésion de ces agrégats dépendent de différents paramètres en particulier de l'énergie de liaison des particules. Si l'aggrégation par les Dextrans offre un modèle expérimental relativement simple, il reste loin des réalités physiopathologiques et la généralisation des résultats aux protéines plasmatiques comme le fibrinogène doit tenir compte du caractère spécifique de chaque molécule. D'un point de vue physicochimique, l'énergie d'aggrégation des hématies provient de la formation de ponts macromoléculaires intercellulaires et l'énergie de désaggrégation résulte de la répulsion électrostatique entre les surfaces cellulaires adjacentes lorsqu'elles se trouvent très rapprochées. Cette énergie de répulsion provient essentiellement de la charge électrique négative due à la présence d'acide N-Acetylneuraminique (acide sialique) à la surface de l'hématie et de l'énergie due à la modification du rayon de courbure des hématies lors de l'aggrégation. De plus en présence d'une contrainte de cisaillement, le travail effectué par le cisaillement mécanique a tendance à désaggréger les cellules. Globalement l'énergie nette d'aggrégation entre les cellules adjacentes dépendra de la somme algébrique de ces 4 types d'énergie.

D'un point de vue rhéologique l'application des études théoriques sur des modèles simples d'agrégats sphériques ou ellipsoïdaux dissociables mais indéformables ou des modèles d'agrégats en batonnets n'ont pas donné à ce jour des approches satisfaisantes. Ils seraient très importants d'entreprendre des études théoriques en tenant compte en particulier de la déformabilité des agrégats et de la géométrie de la microcirculation où les dimensions des structures agrégées ne peuvent dépasser le diamètre du vaisseau. Par ailleurs, afin de rendre compte du rôle des agrégats érythrocytaires dans des phénomènes pathologiques, il sera nécessaire également que les aspects cinétiques soient envisagés.

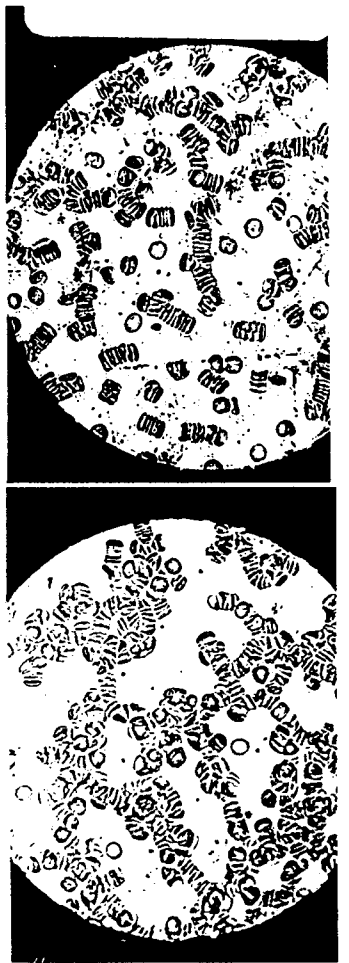


Figure 4 : Exemples de rouleaux physiologiques (a) et d'agrégats érythrocytaires : (b) patients diabétiques, (c) maladie de Kallher, (d) patients 4 jours après un infarctus.

4.2 Relations propriétés rhéologiques des hématies - structure moléculaire.

De nombreux travaux expérimentaux in vitro et in vivo ont mis en évidence la déformabilité des globules rouges et en particulier les déformations qu'ils subissent lors du passage dans des capillaires. Qualitativement le rôle des propriétés rhéologiques des hématies sur la viscosité sanguine a été bien précisé par Chien (figure 5) mais les études théoriques ou de modélisation restent encore trop peu nombreuses à ce jour. Or la connaissance des propriétés mécaniques des hématies est essentielle pour approcher les propriétés rhéologiques du sang et les échanges tissulaires. En particulier, il serait important que des études puissent envisager l'approche de ces propriétés à partir de la géométrie et de la structure moléculaire de la cellule.

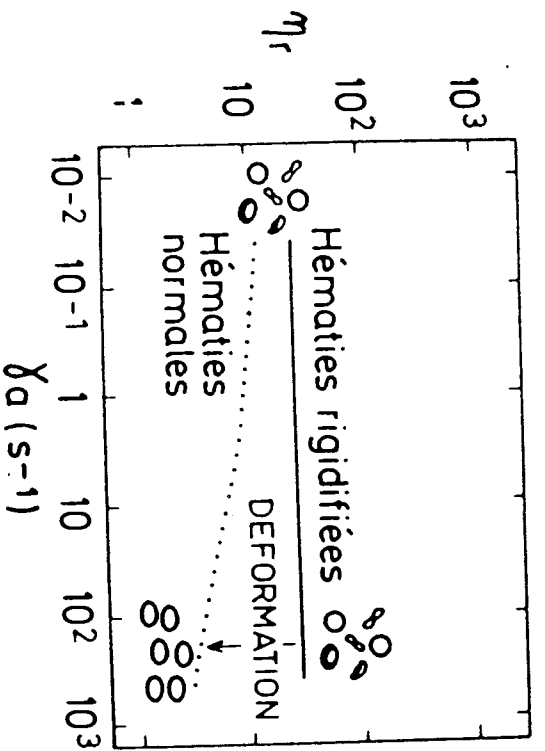


Figure 5 : Influence des propriétés rhéologiques des hématies sur la viscosité relative du sang.

La déformation des hématies sous l'influence d'une contrainte extérieure est sous la dépendance de sa structure (cytosquelette de protéines, composition de la bicouche lipidique de la membrane, viscosité de la solution d'hémoglobine intracytoplasmique) (figure 6). Parmi les différentes protéines étudiées, le rôle de la spectrine, véritable ossature du cytosquelette, mériterait une étude particulière. Il semble actuellement que le cytosquelette joue un rôle fondamental dans le maintien de la forme de la cellule et représente une composante importante de l'élasticité. Cependant l'étude de ce paramètre montre une grande dispersion des résultats attribuable aux propriétés non-linéaires de la membrane et aux différents types de déformations utilisés dans les expériences (à surface constante, avec augmentation de surface, avec changement du rayon de courbure de la membrane).



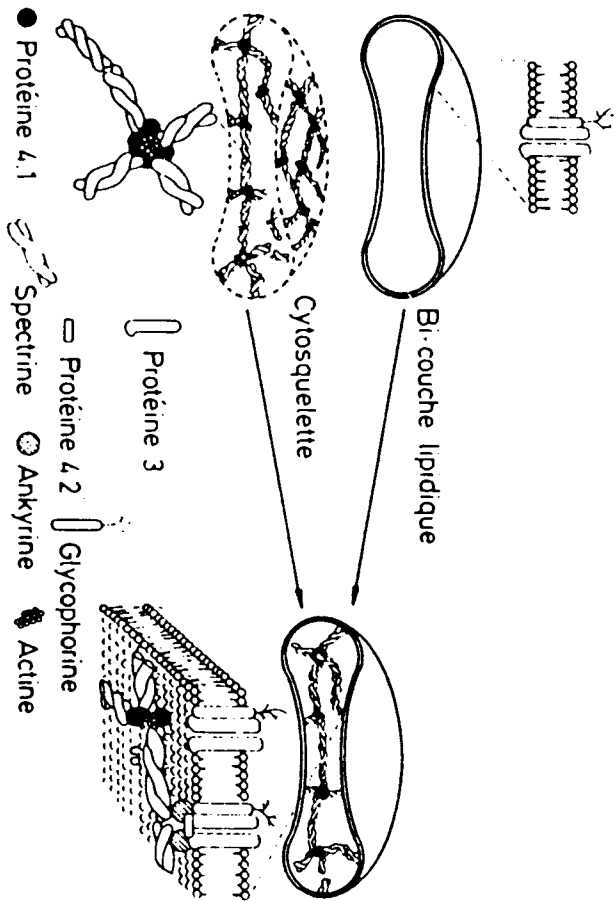


Figure 6 : Structure schématique d'une hématie (bicouche lipidique, cytosquelette protéique...).

Afin de préciser tous ces aspects, des recherches de rhéologie fondamentale sur les fluides organisés, structurellement anisotropes permettraient sans doute une meilleure compréhension des propriétés rhéologiques de cette cellule et des échanges auxquelles elle participe.

Une des conséquences des propriétés rhéologiques des hématies et de leurs structures particulières est l'existence dans un écoulement durant la déformation de la cellule d'un mouvement de rotation de la membrane sur elle-même (Tank tread-like rotation). Ce mouvement permet aux contraintes de se transmettre au fluide intérieur (hémoglobine) et ainsi de faciliter les transferts ( $O_2$ ,  $CO_2$ ...). Selon Fisher et col (1978) ce mouvement est caractérisé par une seule fréquence pour une contrainte de cisaillement donnée sans aucune influence de la viscosité du milieu suspendant. Un tel comportement est différent de celui des gouttes liquides où il est bien connu que la fréquence de rotation à l'interface est sous la dépendance du rapport viscosité goutte/viscosité milieu de suspension. Etant donné l'importance de ce mouvement dans la compréhension des transferts d'oxygène et de gaz carbonique dans la circulation capillaire une modélisation proche de la réalité physiologique devrait être envisagée.

#### 4.3 Propriétés des écoulements dans les petits vaisseaux.

L'écoulement du sang dans les petits vaisseaux se caractérise par :

- l'existence d'un régime diphasique avec, au voisinage de la paroi vasculaire, l'apparition d'une zone marginale (appelée couche plasmatique) appauvrie en cellules et par suite une région axiale enrichie.

- l'aplatissement des profils de vitesse au voisinage de l'axe.
- la diminution au cours d'expériences in vitro, de la concentration cellulaire circulant dans un tube capillaire comparée à celle du réservoir (effet Fahraeus),
- la diminution de la viscosité apparente ( $\eta_a$ ) au fur et à mesure que le rayon du vaisseau diminue (effet Fahraeus-Lindqvist).

Contrairement à d'autres problèmes posés par l'hémorhéologie, il faut remarquer que les travaux relatifs aux effets Fahraeus et Fahraeus-Lindqvist et à la couche plasmatique ont été relativement nombreux au cours des 20 dernières années et les faits expérimentaux bien établis. Si des approches théoriques ont été envisagées, il faut remarquer que les processus qui sont à l'origine de ces phénomènes ne sont pas aussi simples qu'il pourrait sembler. Il serait intéressant de reprendre la théorie de ces phénomènes sur des bases plus générales en précisant en particulier la signification des séparations de phases induites par l'écoulement et en tenant compte éventuellement de l'influence des gradients de vitesse sur les fonctions de distributions.

Actuellement les études ont été surtout menées à partir de modèles diphasiques qui conduisent tous à un aplatissement du profil de vitesse puisque la phase centrale est supposée plus visqueuse que la phase périphérique. Cependant, si qualitativement ces modèles semblent satisfaisants, ils ne donnent pas en général des résultats physiologiquement acceptables. Ainsi le modèle bi-newtonien donne un aplatissement d'autant plus fort que le rapport des deux viscosités est grand ; mais alors le raccourcissement des vitesses est plus anguleux. Le modèle newtonien-Casson est plus satisfaisant. Cependant les valeurs de la contrainte seuil  $\tau_0$  déduite des mesures viscosimétriques donnent des valeurs de la partie aplatie éloignée de la réalité. L'utilisation de modèles de viscosité structurelle tel que celui rappelé ci-dessus pourrait peut être conduire à des résultats plus conformes à la réalité physiologique.

#### 4.4. Rhéologie des parois vasculaires.

Les parois vasculaires peuvent être considérées comme des solides de structure complexe et anisotrope avec des propriétés rhéologiques de type viscoélastique. Leur déformation peut être passive sous l'action de contraintes extérieures ou active par stimulation physiologique. Il est certain que la loi rhéologique sera en relation avec la structure du vaisseau.

Si globalement les vaisseaux se comportent comme des élastomères la complexité et l'hétérogénéité de leur structure ne permet pas d'établir des modèles généraux de leurs déformations. L'existence de trois constituants principaux (élastine, collagène et fibres musculaires) en proportions et arrangements variés entraîne des propriétés rhéologiques anisotropes.

Actuellement beaucoup de travaux se sont intéressés aux déformations pariétales en fonction de la pression transmurale. Cependant quelle que soit la méthode expérimentale utilisée la courbe effort-déformation est fortement non linéaire. Enfin, l'état physiologique moyen des parois vasculaires est un état de contrainte non nul ce qui oblige les expérimentateurs à étudier le comportement du matériau autour de ce point (Figure 7).

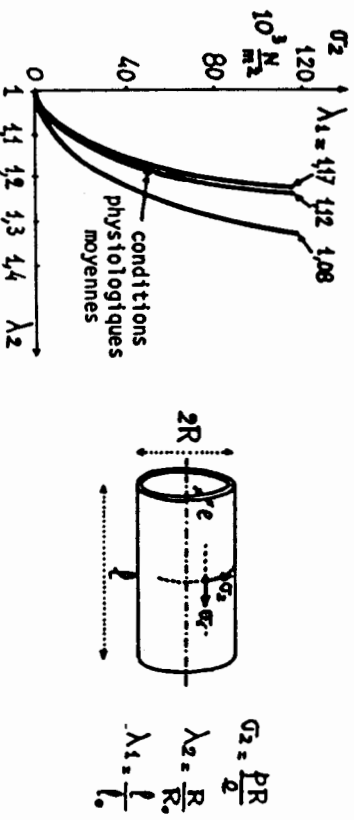


Figure 7 : Variation de la contrainte circonférentielle  $\sigma_2$  avec l'allongement circonférentiel  $\lambda_2$  à différents allongements longitudinaux  $\lambda_1$  pour une artère iliaque externe humaine (d'après Stoychev et al.).

Etant donné le rôle de la structure pariétale dans la compréhension des propriétés rhéologiques vasculaires, les propriétés rhéologiques des composants élémentaires ont été étudiées. Ainsi les fibres de collagène sont peu élastiques (module Young =  $3.10^8$  N/m<sup>2</sup>) alors que l'élastine est très élastique (module Young =  $3.10^5$  N/m<sup>2</sup>). Les fibres musculaires, quant à elles, ont un module de Young variable entre  $6.10^3$  et  $6.10^6$  N/m<sup>2</sup>. D'autre part, on peut considérer que les fibres musculaires et le collagène ont un comportement viscoélastique alors que l'élastine semble avoir un comportement purement élastique. C'est pourquoi, étant donné la complexité des systèmes pariétaux et leur rôle en pathologie vasculaire, il serait particulièrement important que la recherche de modèles de connaissance soit développée en liaison avec des études de structures.

4.5 Autres problèmes.

Bien d'autres problèmes sont susceptibles d'approches fondamentales. Signalons par exemple :

- Etude de la topographie de la surface endothéliale en fonction des contraintes de cisaillement locales (Ryan).
- Phénomènes aux interfaces sang-vaisseaux avec en particulier le concept de la couche endo-endothéliale de fibrine (EELF) introduit par Copley en 1953.
- Coagulation et formation des thrombi.
- Phénomène de thrombose et d'activation rhéologique des cellules dans les écoulements en fonction des contraintes de cisaillement locales (particulièrement des plaquettes).

On aura le plus souvent à considérer des situations très complexes dans lesquelles, aux problèmes rhéologiques, se superposent des données physico-chimiques et biochimiques. En particulier l'étude des conditions de passage des régions d'écoulement laminaire à des "régimes tourbillonnaires" mériterait une analyse détaillée car les effets mécaniques de la turbulence jouent un rôle important sur la stabilité physicochimique des divers constituants des cellules et du plasma ainsi que sur la perméabilité des vaisseaux.

5/ DONNÉES EXPERIMENTALES EN HEMORHEOLOGIE ET APPLICATIONS CLINIQUES.

Si l'on veut que l'hémorhéologie puisse être un stimulant efficace pour l'ensemble de la rhéologie, il est indispensable que les faits expérimentaux soient établis avec rigueur aussi bien in vitro qu'in vivo. Or, dans les travaux sur les milieux biologiques et les êtres vivants, il arrive fréquemment que de nombreuses données expérimentales soient difficilement utilisables pour servir de base à des représentations théoriques. Ceci tient souvent au fait que dans bien des cas, la méthode utilisée est beaucoup trop rudimentaire pour pouvoir rendre compte de tous les aspects de la réalité physique.

De plus, il n'est pas rare que ce soit la signification des données expérimentales qui soit à incriminer. En effet, la validité des mesures est parfois contestable de part la difficulté à dégager, dans les systèmes complexes, les paramètres à mesurer pour une expérimentation interprétable et reproductible.

Un des exemples que l'on peut donner concerne les modifications micro-rhéologiques pathologiques des hématies décrites ces dernières années et qui ont servi de support à l'élaboration de théories physiopathologiques hasardeuses. Si beaucoup de ces résultats expérimentaux correspondent vraisemblablement à des phénomènes objectifs, d'autres sont sûrement liés à des artefacts méthodologiques.

Un des problèmes qui se pose à l'expérimentateur sera précisément de détecter parmi le grand nombre des variables observables celles qui sont susceptibles d'être prises comme paramètres indépendants et représentatifs du phénomène. C'est pourquoi, étant donné la complexité des phénomènes en hémothéologie, il sera nécessaire de développer des systèmes expérimentaux spécifiques des paramètres que l'on veut mesurer car aucun phénomène pathologique ne peut être appréhendé sans la possession de techniques fiables.

On peut cependant se réjouir de voir que malgré les nombreux problèmes qui restent posés, les données actuelles peuvent d'ores et déjà faciliter la décision thérapeutique du clinicien. Ainsi l'origine rhéologique de ce qu'il est convenu d'appeler les "syndromes d'hyperviscosité" et leurs rôles dans l'apparition des thromboses sont maintenant assez bien précisés en fonction des modifications microhéologiques observées. C'est sur ces bases, par exemple, que le traitement par hémodilution a été proposé et a permis une nouvelle voie d'approche du traitement des troubles hémodynamiques chez des patients atteints d'artériopathie des membres inférieurs soulignant ainsi le rôle majeur des propriétés rhéologiques du contenu (le sang) par rapport au contenant (le vaisseau) dans la distribution anormale du sang et l'apparition de l'ischémie locale. Bien d'autres travaux cliniques récents pourraient également être cités. Signalement également parmi tous les exemples possibles, le cas de la pathologie diabétique où la régularisation stricte des paramètres glycémiqes du malade à l'aide d'un pancréas artificiel, entraîne une normalisation des anomalies rhéologiques observées avec en parallèle, une amélioration de l'hémodynamique périphérique. Dans le cas de l'infarctus du myocarde et du syndrome de menace, nous avons pu également montrer que l'évolution des paramètres rhéologiques était en liaison avec l'aggravation ou l'amélioration de la maladie à la phase aigüe.

#### CONCLUSION.

L'Hémorhéologie, science interdisciplinaire par excellence, est le carrefour entre la mécanique, la physique, les sciences de l'ingénieur, la biochimie, la biologie, la clinique et la pharmacologie. Si comme toute science médicale, il est important que des études cliniques ou pharmacologiques montrent l'importance des paramètres rhéologiques dans la compréhension de certaines manifestations pathologiques, il est certain que les problèmes originaux posés par les écoulements physiologiques et les comportements cellulaires peuvent être des stimulants pour la rhéologie fondamentale. Ce n'est qu'à cette condition que les applications des recherches en hémothéologie prendront place à part entière dans l'arsenal des laboratoires d'hématologie au même titre que les méthodes cytologiques, immunologiques ou biochimiques.

#### REFERENCES

Etant donné le nombre important de publications dans ce domaine il n'est donné ci-dessous que des références d'ouvrages récents auxquels le lecteur intéressé pourra se référer.

- COKLEY G.R. - MEISELMAN H.J. - BROOKS D.E.  
Erythrocyte mechanics and blood flow  
Alan R Liss inc (New York)  
Kroc Foundation Series 1980 - 13 - 285 pp
- COMOLET R.  
Biomecanique circulatoire  
Masson ed (Paris) - 1984 - 231 pp
- COPLEY A.L. - SEAMAN G.V.F.  
Surface phenomena in hemorheology - Their theoretical, experimental  
and clinical aspects  
Annals of the New York academy of Sciences 1983 - 416 - 761 pp
- DINTENFASS L. - JULIAN D.G. - SEAMAN G.V.F.  
Heart perfusion, Energetics and ischemia-Kato ASI Series  
Plenum Press (N.Y, London) - 1983 - 62 (Serie A) - 707 pp
- FUNG Y.C.  
Biomechanics - Mechanical properties of Living Tissues  
Springer Verlag (N.Y, Berlin) - 1981 - 433 pp
- GROSS (D.R.) - HWANG (N.H.C.)  
The rheology of blood, blood vessels and associated tissues  
Sijthoff - Noordhoff (Rockville-USA)  
Nato Advanced Study institutes series 1981 - 41 (Series E) - 372 pp
- OKA S.  
Cardiovascular Hemorheology  
Cambridge University Press 1981 - 208 pp

- **SIBBERBERG A.**  
Perspectives in Biorheology - Festschrift for A.L. COXLEY  
Published in Biorheology 1981 - 18 - 305-729
- **STOLTZ J.F. - DROUIN P.**  
Hemorheology and diseases  
Proceeding of the first European Conference on clinical Hemorheology  
Nancy - octobre 1979  
Doi ed (Paris) 1980 - 709 pp
- **STOLTZ J.F. - PUCHELLE E.**  
New Methods in Biorheology  
Proceedings of the International Symposium - Nancy - Aout 1983  
Biorheology 1984 - 21 (Sup 1) - 354 pp
- **STOLTZ J.F. - DONNER M. - PUCHELLE E.**  
Techniques en Biorhéologie  
Editions INSERM (Paris) 1986 - 143 - 371 pp
- **STOLTZ J.F.**  
Hemorhéologie et agrégation érythrocytaire  
C.R. 1er Symposium international - Genève 1986  
E M inter (Paris) 1986 - 176 pp
- **VIRIOT M.L. - ANDRE J.C. - LUCIUS M. - STOLTZ J.F.**  
Techniques avancées en Hémo-rhéologie  
2ème Congrès INPL - NANCY - Novembre 1983  
DPIC - INPL ed (Nancy, France) 1983 - 910 pp

UN MODELE POUR LE SANG CONSIDERE COMME UN MELANGE DE DEUX FLUIDES : COMPARAISON ENTRE EXPERIENCE ET RESULTATS NUMERIQUES

LENTA - D. BERNARDIN - O. SERO-GUILLAUME  
24-30 RUE LIONNOIS 54000 NANCY

**SOMMAIRE :** Nous étudierons la capacité du modèle de Carreau, développé à propos des réseaux de polymères, à rendre compte du comportement rhéologique du sang.

**SUMMARY :** We will study the ability of Carreau model, used for polymeric networks, to predict the rheological behaviour of blood.

## 1. INTRODUCTION

La capacité des hématies à s'empiler en rouleaux, ces rouleaux pouvant se grouper en réseaux, avait conduit Lucius et al 1979 à examiner la possibilité d'utiliser le modèle de Bird et Carreau (développé pour les réseaux de polymères Bird 1977) en hémo-rhéologie. Ils arrivaient à la conclusion que, qualitativement, ce modèle illustrait correctement les principales propriétés du sang, mais que des divergences avec l'expérience apparaissaient dès que le taux de cisaillement devenait trop important. Cependant, comme le modèle est fortement non linéaire, les calculs avaient été menés à partir d'un développement limité  $\gamma$  autour de 0 ; il était donc difficile de conclure sur l'applicabilité d'un tel modèle en hémo-rhéologie. Depuis, un ensemble de travaux ont été réalisés par notre équipe sur ce thème, ce que nous allons résumer ici.

## 2. MODELISATION ET PREMIERS RESULTATS. Cf Bernardin et al 1985.

### 2.1. Présentation du modèle.

On considère un ensemble de segments de longueurs variable joints par des liaisons temporaires, et on considère les hypothèses suivantes : le fluide est isotrope. L'énergie libre par unité de volume du milieu est celle des segments eux mêmes. Le temps de création ou de rupture des jonctions sont d'un ordre de grandeur supérieur à ceux associés au mouvement brownien des segments. La loi proposée qui donne le tenseur des contraintes  $T$  en fonction des tenseurs de déformation de Finger et Lagrange  $\Lambda$  et  $I$  est :

$$(1) \quad T(x;t) = -pI_d - \int_{-\infty}^t m(t, \tau; I(\tau)) \left[ \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) \Lambda(t, \tau; x) - \frac{\epsilon}{2} I(t, \tau; x) \right] d\tau$$

où  $p$  est la pression,  $\epsilon$  est une constante,  $m(t, \tau; I(\tau))$  est une fonctionnelle mémoire dépendant de  $I(\tau)$  le deuxième invariant du tenseur

taux de déformation, elle prend en compte les temps de relaxation  $\eta_p$  des mécanismes de destruction de jonction d'une part et des viscosités  $\eta_p$  générées par les densités de création de jonction d'autre part et s'écrit :

$$(2) \quad m(t, \tau; I(\tau)) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\eta_p}{\eta_p^2} f_p(I(\tau)) \exp\left(-\int_{\tau}^t \frac{du}{\eta_p g_p(u)}\right)$$

Les  $\eta_p$  et les  $\eta_p$  dépendent de trois paramètres caractéristiques  $\eta_0$  : viscosité du fluide au très faible taux de cisaillement,  $\eta$  temps de relaxation le plus long et  $\alpha$  paramètre adimensionnel caractérisant la structure du réseau ; on a besoin de trois paramètres supplémentaires :  $r, s, h'$  pour définir les fonctions  $f_p$  et  $g_p$  par :

$$(3) \quad \begin{cases} f_p(I(\tau)) = \frac{1 + [(2h')^2 I(\tau)/2]^s / (p+1)}{[1 + \alpha I(\tau)/2]^2 r} \\ g_p(I(\tau)) = [1 + h'^2 I(\tau)/2]^{-r} \end{cases}$$

et avec :

$$(4) \quad \eta_p = \eta_0 \frac{\eta_p}{\sum \eta_p} ; \quad \dot{\eta}_p = \frac{2}{p+1} \frac{\eta_p}{\eta_p}$$

2.2. Les résultats.

On suppose un fluide dont la loi de comportement est donnée par (1), qui s'écoule dans la direction  $OX_1$ . Seule la composante d'indices (1,2) du tenseur de déformation est alors non nulle, on l'appelle comme d'habitude  $\dot{\gamma}(t)$ . On s'intéressera à des sollicitations de trois types : 1) échelon de cisaillement avec  $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 Y(t)$  ; 11) Relaxation avec  $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 Y(-t)$  ; oscillations forcées  $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 Y(t) \sin(2\pi f t)$  ; où  $Y(t)$  est la fonction d'Heaviside. On considérera la quantité  $\eta(\dot{\gamma}_0, t) = \tau^{12}(t) / \dot{\gamma}_0$  qui s'identifie à la viscosité apparente en régime permanent. La méthode de calcul pour intégrer complètement le modèle est exposée dans Bernardin et al 1985 ; on démontre en particulier que pour toutes sollicitations périodiques il existe un régime établi de même période. Les valeurs retenues pour les paramètres sont :  $\eta_0 = 0,95$  mPa.s ;  $\alpha = 3$  ;  $h' = 5s$  ;  $v = 0,42$  ;  $h'' = 6s$ ,  $s = 1,1$  : quand  $\lim_{t \rightarrow \infty} \eta(\dot{\gamma}_0, t)$

existe on note cette limite  $\eta(\dot{\gamma}_0)$ .

Sur les figures (1) et (2) on a tracé  $\eta(\dot{\gamma}_0, t) / \eta(\dot{\gamma}_0)$  en fonction du temps dans le cas de l'échelon de cisaillement et de la relaxation et on compare avec les résultats expérimentaux de Bureaux et al 1980, on observe une bonne concordance, l'overshoot apparaissant si  $\dot{\gamma}_0$  dépasse la valeur  $0,28 s^{-1}$ .

Cependant si l'on trace  $\eta_0$  fonction de  $\dot{\gamma}_0$ , on remarque sur la figure (3) une divergence à partir de  $\dot{\gamma}_0$  supérieur à  $1s^{-1}$ . Les résultats de Thurston 1979 montrent que  $\eta_0$  tend vers une limite de l'ordre de quelques cp.

Dans le cas des sollicitations périodiques, comme la réponse est périodique, on a :

$$\dot{\gamma}_0 = A_1(f) \cos(2\pi f t) + B_1(f) \sin(2\pi f t)$$

Les termes suivants du développement de Fourier sont négligeables. Si  $\eta' = -1/\eta$  est la viscosité complexe on a l'identification  $\eta'' = -A_1(f)$ ,  $\eta' = B_1(f)$ . Sur les figures (4) et (5) on a comparé les valeurs calculées (notées BC) avec les résultats de Thurston 1979. L'expérience montre

$\eta'$  tend vers une valeur limite non nulle en fonction de la fréquence, ce que ne prévoit pas le modèle : les allures pour  $\eta''$  étant par ailleurs de même nature.

Il est donc clair que si le taux de cisaillement ou la fréquence deviennent trop importants le réseau est détruit, ce que prévoit le modèle, mais le fait que la viscosité prévue tende vers 0 dans ces deux cas montre que le modèle ne prend pas en compte l'effet du liquide porteur.

3. MODIFICATION DU MODELE, RESULTATS.

3.1. Considérons comme nous l'avons fait dans Bernardin 1986 que le sang est le mélange d'un réseau d'hématies et de plasma. Si on fait l'hypothèse que la vitesse de chacun des milieux est peu différente de la vitesse moyenne, la théorie des mélange cf Bowen 1976 nous conduit à écrire que la contrainte totale est somme des contraintes partielles, c'est-à-dire :

$$\tau = -p(\rho_1, \rho_2) Id + \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} H^0(\Lambda, \Gamma, \rho_1, \rho_2) + \frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2} H^1(\rho_1, \rho_2, \dot{\gamma})$$

Ici  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont tels que  $\rho_1 + \rho_2$  est la masse volumique du sang,  $H$  est une fonctionnelle qui prend en compte l'effet mémoire dû aux hématies, tandis que  $H^1$  est une fonction qui prend en compte l'effet du plasma. Le choix de  $H^1$  est libre pourvu que les principes de la mécanique des milieux continus soient respectés. On choisira pour  $H$  une fonctionnelle de type Carreau (cf relations (1) et (2)), et pour  $H^1$  une loi de type fluide newtonien, mais comme  $H^1$  tend vers 0 quand  $\dot{\gamma}$  tend vers l'infini

on peut identifier  $H^1$  en notant  $\eta_{\infty} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta(\dot{\gamma}_0)$  et que  $\frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2} h$  l'hémato-

crité, il vient :

$$(6) \quad \tau = -p Id + h^0(\Lambda, \Gamma, t-s) + 2\eta_{\infty}(h) \dot{\gamma}$$

$$S = -\infty$$

Signalons qu'une forme à priori, en accord avec la théorie cinétique des fluides est proposée dans Bernardin 1986, pour  $\eta_{\infty}(h)$ .

3.2. Résultats.

Il faut réajuster les paramètres, nous avons choisi  $\eta_0 = 89$  m Pa.s,  $\eta_{\infty} = 6$  m Pa.s les autres valeurs restant égales. Nous n'avons pas représenté la réponse du modèle à l'échelon de cisaillement et à la relaxation de contrainte, (on pourra consulter Bernardin 1986). Sur la figure (3) on a tracé  $\eta(\dot{\gamma}_0)$  fonction de  $\dot{\gamma}_0$  (courbe notée par BC modifiée), tandis que sur la figure (4) on a tracé les composantes visqueuses et élastiques de la viscosité complexe et on compare aux mêmes valeurs expérimentales que précédemment. Il est clair au vu de ces figures que les défauts du modèle de Carreau ont été corrigés.

3.3. Le modèle et l'hématocrite.

Nous venons d'étudier à hématocrite donné la capacité du modèle de Carreau à rendre compte du comportement du sang. On peut se demander s'il est possible d'obtenir une loi de comportement valable pour tout hématocrite. Pour ce faire, on pourrait introduire une viscosité limite fonction de l'hématocrite, obtenue à partir d'une étude expérimentale

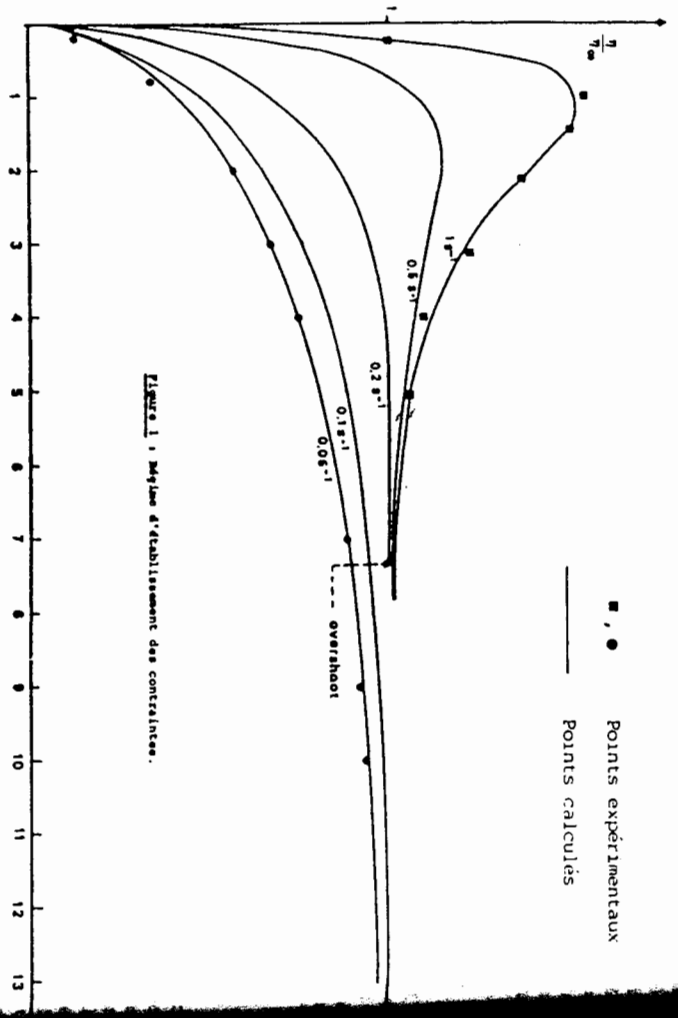


Figure 1 : Mécanisme d'établissement des contraintes.

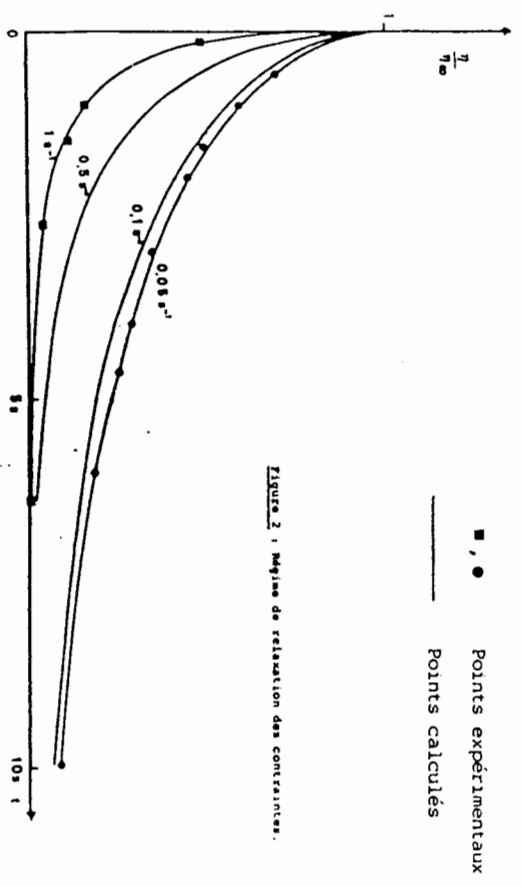


Figure 2 : Mécanisme de relaxation des contraintes.

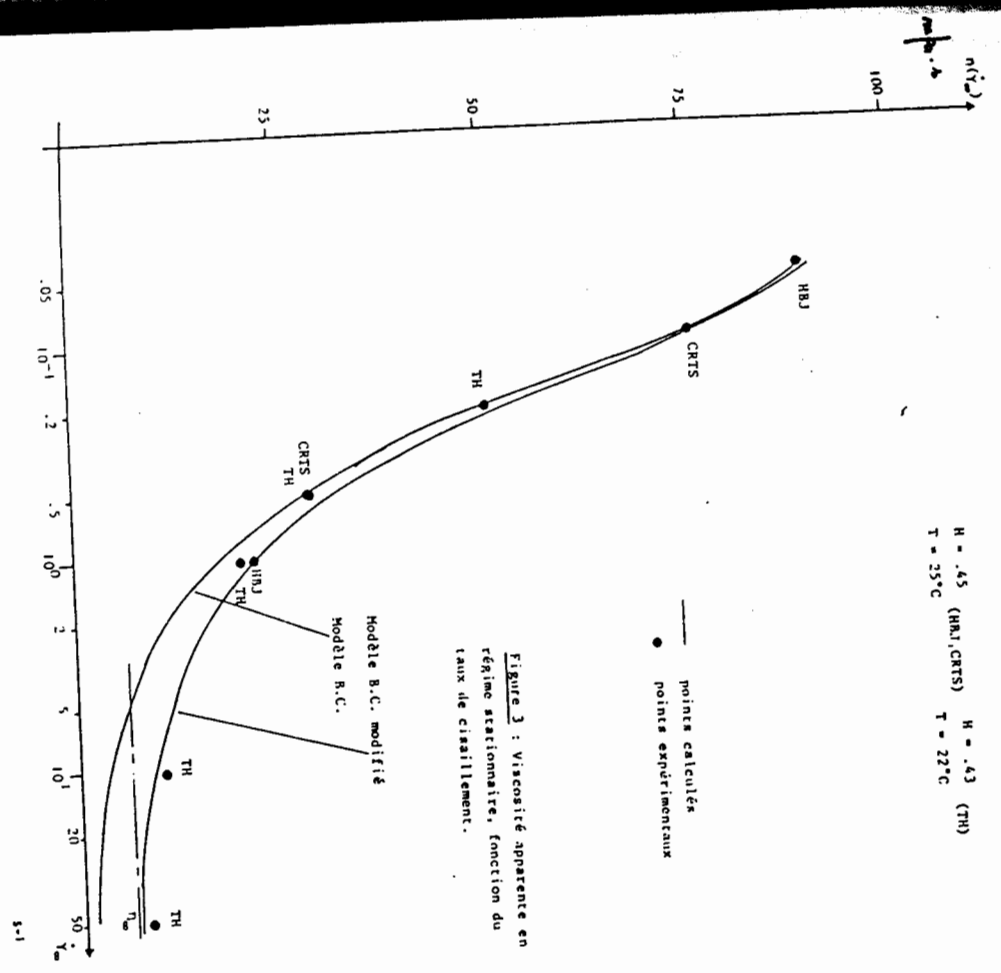


Figure 3 : Viscosité apparente en régime stationnaire, fonction du taux de cisaillement.

H = .45 (HMA, CRTS) H = .43 (TH)  
 T = 25°C T = 22°C

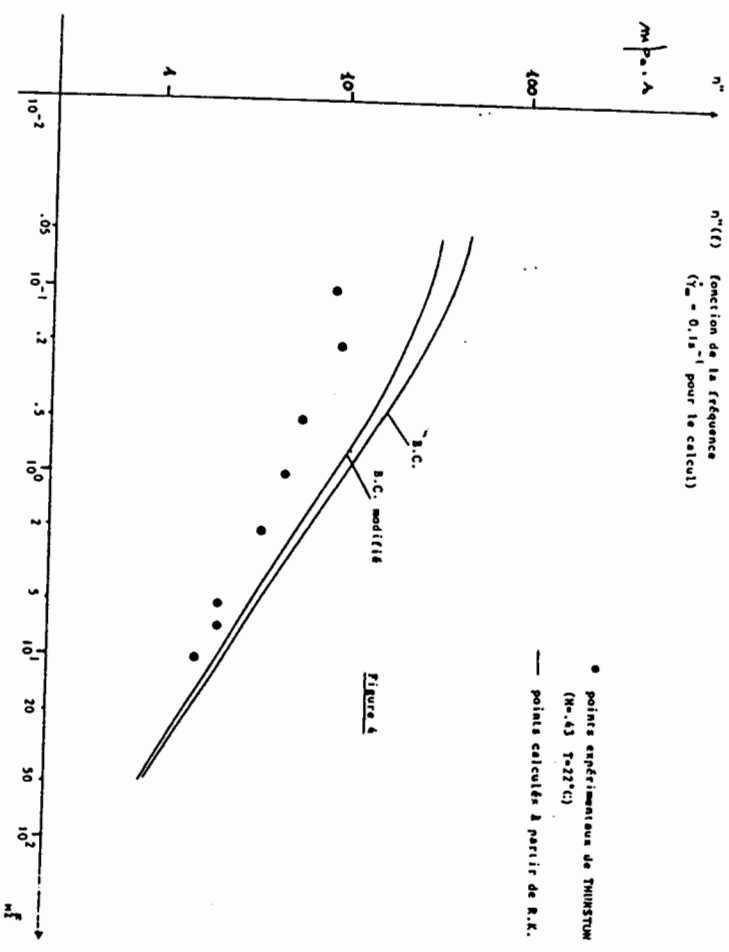


Figure 4  
 • points expérimentaux de THURSTON (No. 43 T-277C)  
 — points calculés à partir de B.C.

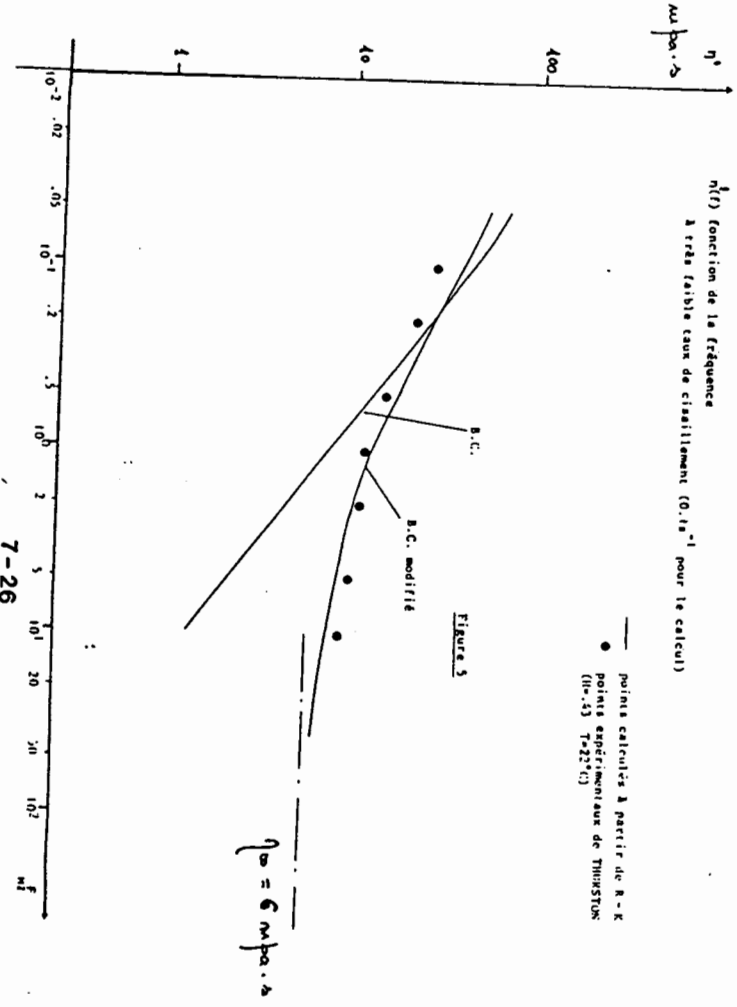


Figure 5  
 • points expérimentaux de THURSTON (No. 43 T-277C)  
 — points calculés à partir de B.C.

$\omega = 6 \text{ mPa.s}$

comme celle citée dans Fung 1981. Cependant cette approche serait incohérente avec les hypothèses du modèle de Carreau : Ce dernier considère un modèle de réseau, il faut donc que le réseau existe, ce qui implique que l'hématocrite ne doit pas être trop faible (hématies isolées) ni trop important (phénomène de packing). On ne peut considérer donc que de petites variations de l'hématocrite autour de la valeur usuelle de 0,45. Rappelons à ce propos la forme proposée par Thurston 1978 à partir de données expérimentales  $\eta_{sp}/c = 0,382 \cdot h^{1,58} (\text{unités en Poises})$ , alors que Bernardin 1986 propose  $(\eta_p - \eta_{sp})/h^2 - 2(\eta_p + \eta_{sp})/h + \eta_p$  où  $\eta_p$  est la viscosité du plasma et  $\eta_{sp}$  est une viscosité de couplage entre le plasma et les hématies.

4. CONCLUSION

Sans parler de l'utilité d'une étude du comportement du sang à fort hématocrite il serait intéressant d'en faire un modèle qui tienne compte non seulement de la concentration des hématies, en effet l'énergie géométrique de la disposition des hématies, en effet l'énergie d'interaction entre hématies diffère si la disposition relative des hématies est suivant un motif mono (réseau), bi (couche), ou tridimensionnel, une telle disposition peut être certainement caractérisée par sa dimension et intervenir comme paramètre dans un modèle. Cependant pour l'hématocrite 0,45, le "réseau" semble avoir un caractère monodimensionnel et le modèle proposé ici nous semble un bon compromis entre la qualité des résultats et la complexité du modèle.

5. REFERENCES.

BERNARDIN D. 1986. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine  
 BERNARDIN D., SERO-GUILLAUME O., LUCIUS M. 1985. Fluides viscoélastiques, intégration du modèle de Carreau. Application à la rhéologie du sang, JMRA Vol. 4 n° 4 p. 505-536.  
 BIRD R.B. 1977 Dynamics of Polymeric Liquids Vol II Wiley and Sons  
 BOWEN R.M. 1975 Theory of Mixtures in Continuum Physics, Vol. III, Erlangen Editor p. 2-122 Academic Press.  
 BUREAU M., HEALY J.C., BOURGOIN D., JOLY M. 1980 Third International Congress of Biorheology. Biorheology vol. 17 p. 191-203  
 FUNG Y.C. 1981 Biomechanics Springer Verlag.  
 THURSTON G.B. 1978 Effets of hematocrit on blood viscoelasticity and in establishing normal values. Biorheology vol. 15 p. 239-249  
 THURSTON G.B. 1979 International Congress of Biorheology vol. 16 p. 149-162.

APPROCHES DE L'AGREGATION ERYTHROCYTAIRE  
PAR DES METHODES DYNAMIQUES

DONNER M., PAULUS F., SIADAT M., MULLER S., STOLTZ J.F.  
INSERM U 284 CO 10 Plateau de Brabois  
F - 54511 VANDEUVRE LES NANCY CEDEX

**SOMMAIRE :** L'agrégation réversible des érythrocytes en rouleaux et des rouleaux en réseaux est un des principaux paramètres responsables de la viscosité sanguine aux faibles vitesses de cisaillement. Etant donné la complexité du phénomène d'aggrégation, il est nécessaire d'appréhender des paramètres de structure mais également de déterminer des paramètres cinétiques et rhéologiques. A l'heure actuelle, quelques méthodes dynamiques permettent la détermination d'index en relation directe avec l'état d'aggrégation. Ce rapport décrit une méthode utilisant l'observation directe et un traitement numérique de photos ainsi qu'une approche expérimentale basée sur l'analyse lors de la formation des rouleaux et des agrégats des variations du flux lumineux rétrodiffusé par une suspension sanguine.

**SUMMARY :** The reversible aggregation of red blood cells in "rouleaux" and "aggregates" constitutes one of the most important parameters of the blood viscosity at low shear rates. The complexity of aggregation phenomenon requires experimental approaches in terms of structure of the "rouleaux", kinetic or rheological parameters. Nowadays, some dynamic methods allow the determination of index which are directly related to aggregation state. This report describes a method using direct observations and numerical treatment of photomicrographs and an experimental approach involving the analysis of the back scattered light by a blood suspension when "rouleaux" are formed.

1. INTRODUCTION

L'aggrégation des hématies est vraisemblablement le paramètre le plus important permettant de comprendre le comportement non newtonien du sang (Schmid-Schönbein & Teitel, 1984 ; Stoltz et al. 1984). Depuis Fahraeus (1929), il est connu que les cellules empilées forment des rouleaux qui, dans le sang normal sont facilement détruits sous l'action d'une force extérieure et se reforment lorsque l'action de cette force cesse. Par contre, dans certains états pathologiques, il peut se former de



véritables agrégats peu dissociables. L'aggrégation réversible des hématies en rouleaux et des rouleaux en réseaux requière la présence dans le milieu de fibrinogène, de globulines ou de macromolécules. D'un point de vue biophysique, l'aggrégation peut être considérée comme un équilibre énergétique entre des forces d'aggrégation et des forces de répulsion. Schématiquement, l'énergie d'aggrégation (ou de pontage) entre deux cellules adjacentes ( $W_a$ ) est proportionnelle au nombre de molécules agrégantes présentes à la surface ( $N_a$ ) et à l'énergie de pontage élémentaire correspondante ( $W_1$ ).

$$W_a = N_a \cdot W_1$$

D'autre part, les énergies qui s'opposent à l'aggrégation sont :

\* L'énergie électrostatique due aux charges superficielles, principalement l'acide sialique pour des hématies ( $W_e$ ).

\* L'énergie mécanique ( $W_m$ ) due à l'augmentation de surface de la membrane au moment du pontage (énergie liée aux propriétés rhéologiques de la cellule).

\* L'énergie mécanique ( $W_c$ ) due au cisaillement dans l'écoulement.

$$A \text{ l'équilibre, on aura donc : } W_t = W_a - W_e - W_m - W_c$$

Etant donné la complexité du phénomène, les approches expérimentales de l'aggrégation érythrocytaire sont délicates. Il faudra non seulement dégager des paramètres de structures (forme des rouleaux par exemple), mais également mesurer des paramètres cinétiques (vitesse de formation et de dissociation des rouleaux) et rhéologique (contrainte de dissociation totale par exemple). Aussi, il n'a pu être établi à ce jour de corrélations satisfaisantes entre les valeurs de viscosité et des situations pathologiques, en raison vraisemblablement de la diversité des méthodes employées et d'un manque de quantification correcte du phénomène d'aggrégation.

Parmi les méthodes utilisées, on peut distinguer les méthodes statiques et les méthodes dynamiques qui, dans les deux cas, peuvent être basées sur des observations directes ou indirectes. En ce qui concerne les méthodes statiques, la détermination de la vitesse de sédimentation est une des plus anciennes méthodes utilisées pour approcher indirectement l'aggrégation. Cependant dès 1921, Fahrnaeus souligne qu'elle fait intervenir un trop grand nombre de facteurs pour être significative. En effet, la vitesse de sédimentation varie avec l'hématocrite, la viscosité et la densité du milieu suspendant. Enfin, la sédimentation des rouleaux (ou agrégats) d'hématies se produit dans des conditions de cisaillement non contrôlées faisant intervenir la formation et la dispersion des rouleaux à basses vitesses de cisaillement, la déformation et la rotation des particules ainsi que le flux inverse du plasma remontant dans le tube. La méthode de référence est celle dite de Westergreen (1926).

Des techniques basées sur la mesure de caractéristiques physiques du sang ont également été proposées : variation de la conductivité du sang en fonction de la résistivité du plasma et de la taille des agrégats (Fourcade et al. 1973), analyse de

la diffusion ultra sonore (Cathignol et al. 1980 ; Hans & Boynard, 1976 ; Boynard & Hans, 1982), mesures du temps moyen de rétention des molécules d'eau par résonance magnétique nucléaire (Herbst & Goldstein, 1984). Ces techniques sont encore au stade du laboratoire et un travail de standardisation important sera nécessaire avant toute application en routine.

Par ailleurs, des méthodes optiques ont été développées. En effet, le flux lumineux transmis ou rétrodiffusé par un échantillon de sang varie en cours d'aggrégation (Dognon et al. 1949 ; Dognon & Suquet, 1957). Enfin une méthode de quantification de l'aggrégation érythrocytaire à partir d'observations directes au microscope a été proposée (Usami & Chien, 1973 ; Schmid-Schönbein et al. 1973 ; Chien, 1975).

Des méthodes dynamiques d'approche du phénomène d'aggrégation ont également été développées. En effet, il est connu que l'aggrégation des hématies est responsable de l'augmentation importante de la viscosité apparente du sang aux faibles vitesses de cisaillement, alors que pour des valeurs de  $\dot{\gamma}$  élevées, les hématies sont dispersées, induisant un comportement rhéologique proche du comportement newtonien. Chien et al. (1978) ont alors proposé une approche indirecte des rouleaux en comparant à hématocrite donné la viscosité relative du sang total à celle d'une suspension d'hématies en milieu Albumine-Ringer. Cette approche reste très globale, et les valeurs de la viscosité apparente à faible gradient de vitesse sont insuffisantes pour quantifier l'aggrégation érythrocytaire. Afin d'obtenir un index, il est nécessaire de recourir à la modélisation des rhéogrammes. De nombreuses relations semi-empiriques ont été proposées notamment par Quemada (1976, 1977) pour évaluer l'aggrégation à partir de mesures de viscosité. Dans tous les cas cependant, on n'obtient qu'une approche semi-quantitative de l'aggrégation. Une approche plus quantitative semble devoir être obtenue avec deux autres méthodes dynamiques. En 1968, Schmid-Schönbein et al. ont décrit un dispositif permettant d'observer le comportement du sang soumis à une contrainte de cisaillement connue. Ce système appelé "rhéoscope" est constitué d'une chambre de mesure transparente, formée d'un cône et d'un plan entraînés en rotation de sens inverse par un moteur à vitesse variable, et montée sur un microscope inversé. Selon les conditions d'utilisation, cet appareil permet l'observation directe en écoulement à  $\dot{\gamma}$  fixés et l'étude de la cinétique d'aggrégation dans des conditions définies. La saisie des données peut se faire par microcinématographie. Par ailleurs, des méthodes dynamiques basées sur l'analyse du flux lumineux transmis ou rétrodiffusé ont été proposées (Klose et al. 1972 ; Schmid-Schönbein et al. 1972 ; Mills & Snabre, 1983).

Cet article comporte la description de deux systèmes permettant une analyse quantitative du phénomène d'aggrégation. Le premier dispositif utilise un rhéoscope et une approche de la cinétique d'aggrégation des hématies par analyse d'images. Le deuxième système est basé sur l'analyse du flux lumineux rétrodiffusé par une suspension sanguine et permet la détermination de plusieurs index d'aggrégation.

## 2. APPROCHE DE LA CINÉTIQUE D'AGREGATION PAR ANALYSE D'IMAGES

### 2.1 Description du dispositif

Un système viscométrique (rhéoscope) est monté sur un microscope inversé muni d'un appareil photographique. Les échantillons sanguins sont soumis à une vitesse de cisaillement constante et suffisante pour dissocier complètement les rouleaux (supérieure à  $300 \text{ s}^{-1}$ ). Au temps zéro, la rotation de l'appareil est stoppée et l'aggrégation des globules rouges est suivie par microphotographies prises toutes les cinq secondes. L'observation de différents échantillons sanguins normaux ou pathologiques, a permis de mettre en évidence que non seulement le temps de formation mais aussi la structure des rouleaux formés pouvaient être très différents (Figure 1).

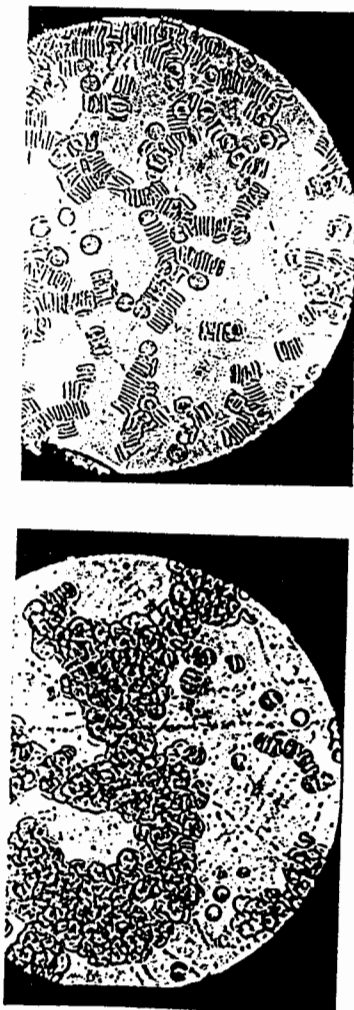


Figure 1. Agrégats érythrocytaires (1A) Sang normal

(1B) Infarctus du myocarde

### 2.2 Traitement numérique des images

Le traitement d'images est effectué à l'aide d'un système optique et électronique permettant de numériser chacune des zones élémentaires composant le cliché étudié. Le négatif tiré sur plan-film est placé sur une plaque de verre remplaçant le support plan d'une table traçante (WATANABE W4671). Elle est éclairée de façon diffuse et homogène. Le crayon est remplacé par un cylindre métallique support d'une fibre optique emboutie et reliée à une cellule photoélectrique située dans le boîtier électronique. Le traitement électronique permet de traduire l'information lumineuse en une tension que l'on peut digitaliser afin de transmettre à l'ordinateur un code permettant de

distinguer pour chaque point étudié 10 densités différentes, représentant une échelle linéaire. (Les codes choisis sont des chiffres de 0 à 9). Tous les clichés sont ainsi numérisés sur 30000 points et les informations stockées sur disque. A partir du cliché numérisé, on procède en premier lieu à un lissage pour supprimer les zones de faible absorption correspondant au fond et ainsi améliorer le contraste entre le plasma et les structures globulaires (Figure 2).



Figure 2. Photographies de rouleaux numérisés

a) avant lissage      b) après lissage

Etant donné qu'un point de forte absorption appartient à un globule rouge, pour chaque point sombre, on détermine sa contribution moyenne à la surface et au périmètre en considérant la nature, le nombre et la position de ses voisins. Ainsi, pour chaque cliché, on peut estimer le périmètre et la surface de tous les réseaux formés (hématies isolées, en rouleaux ou en amas). Pour suivre la cinétique d'aggrégation nous avons choisi un index adimensionnel K défini par :

$$K = 4 \pi S/P^2$$

Etant sans dimension, il permet une bonne comparaison des différentes cinétiques. Il prend la valeur théorique 1 pour une forme circulaire et, bien que les formes observées ne soient pas toutes circulaires, son inverse varie en première approximation comme le nombre de formes isolées présentes dans le cliché étudié. Ce nombre peut à tout moment, pour un hématoците donné, définir un "état d'aggrégation". Il permet ainsi à un temps donné de définir la "structure" moyenne des réseaux formés et de distinguer les rouleaux en "piles d'assiettes" des "amas globulaires sans orientation".

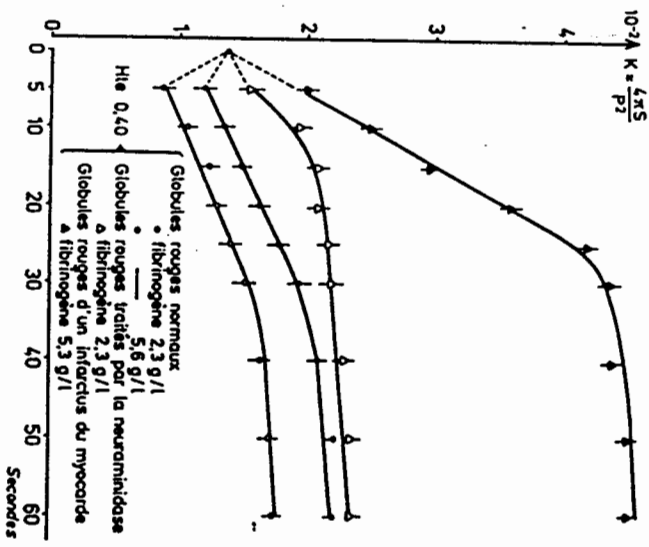


Figure 3. Variations de l'indice K pour différents échantillons sanguins.

L'étude des courbes de la variation de l'index K en fonction du temps (Figure 3) permet de définir une cinétique d'aggrégation en tenant compte à la fois du nombre et de la forme des structures formées. K augmente en fonction du temps et ce d'autant plus rapidement que l'aggrégation est importante. Une fois que les structures formées sont stabilisées, K varie peu. La valeur atteinte est d'autant plus grande que l'aggrégation est forte. Ces résultats sont en accord avec l'observation directe qui montre dans les cas pathologiques une diminution du nombre des structures isolées et une disparition des rouleaux en piles d'assiettes en faveur de la formation d'amas globulaires.

3. APPROCHE DES PARAMETRES DE L'AGREGATION ERYTHROCYTAIRE PAR ANALYSE DU FLUX LUMINEUX RETRODIFFUSE PAR UNE SUSPENSION SANGUINE.

3.1 Description du dispositif

Le montage consiste en un viscosimètre de type Couette transparent, éclairé par une diode laser émettant dans le proche infra-rouge (800nm). Pour des raisons d'encombrement, de simplicité du montage optique et de coût, une diode laser a été préférée à un laser Hélium-Néon. Le domaine de longueur d'onde a été choisi pour

réduire autant que possible les phénomènes d'absorption et l'influence de l'oxygénation de l'hémoglobine. Un détecteur photométrique (photodiode) reçoit le flux rétrodiffusé qui est capté à un angle de 30° par rapport au faisceau incident. La vitesse de rotation du cylindre extérieur de Couette est réglable et permet d'obtenir des taux de cisaillement allant de quelques s<sup>-1</sup> à quelques centaines de s<sup>-1</sup>. L'entrefer a été choisi pour que le flux transmis soit négligeable et également pour que le flux rétrodiffusé ne dépende pas des variations de l'hématocrite (entre 35 et 50 %). Un micro-ordinateur assure les différentes commandes (vitesse de cisaillement, tracés des courbes, calcul des paramètres).

2.2. Détermination des paramètres

Deux séries de mesures sont effectuées et enregistrées pour le même échantillon de sang.

Dans un premier temps, le sang est soumis à une vitesse de cisaillement de 500 s<sup>-1</sup> pendant 10 secondes de façon à assurer une désaggrégation totale puis la contrainte est stoppée brusquement. L'évolution du signal rétrodiffusé en fonction du temps (pendant environ deux minutes) permet d'étudier la cinétique et l'amplitude de l'aggrégation. La figure 4 montre les résultats obtenus pour différents échantillons de sang. Sur chaque courbe, les paramètres mesurés sont :

- T<sub>00</sub> : flux correspondant à l'état désagrégé et orienté des hématies.
- T<sub>10</sub> : flux correspondant à l'état désagrégé et désorienté des hématies (obtenu immédiatement après l'arrêt du cisaillement).
- T<sub>60</sub> : flux rétrodiffusé à 60 secondes après le début de l'aggrégation.

Un temps primaire d'aggrégation T<sub>a</sub> est déterminé par analyse temporelle du signal d'aggrégation pendant les 2 premières secondes. Par ailleurs, on détermine le temps T<sub>f</sub> pour lequel la formation des rouleaux est effective à 90%. Enfin, un index relatif est obtenu par un calcul de l'aire de la courbe au cours des 10 secondes qui suivent l'arrêt de cisaillement.

Dans un deuxième temps, l'échantillon de sang est soumis à des vitesses de cisaillement allant de 500 s<sup>-1</sup> à 5 sec<sup>-1</sup>, chaque vitesse étant appliquée environ pendant 10 secondes et stoppée pendant 5 secondes. Les résultats des différentes opérations sont représentés sur la Figure 5. Les variations du flux rétrodiffusé par les hématies dissociées et désorientées (T<sub>DD</sub>) en fonction de γ qui sont représentées

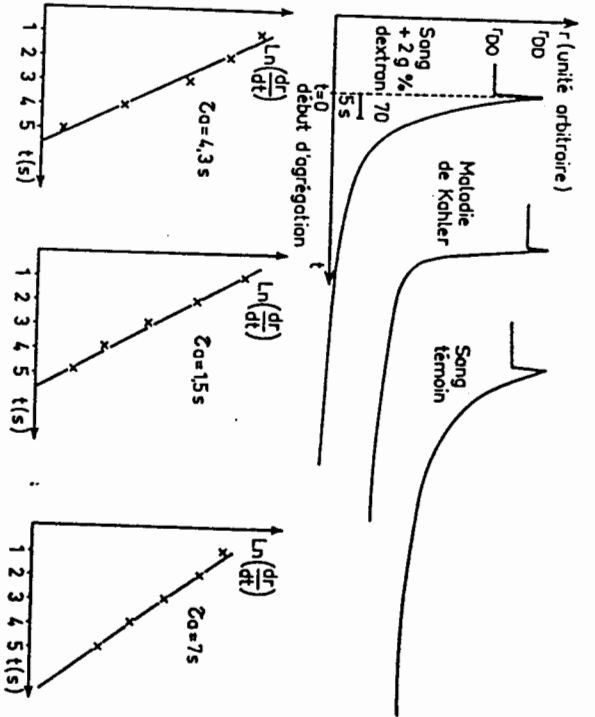


Figure 4 . Variation de la lumière rétrodiffusée par différents échantillons de sang (Courbes A, B et C). Les trois droites correspondent au calcul du temps primaire d'agrégation de chaque échantillon.

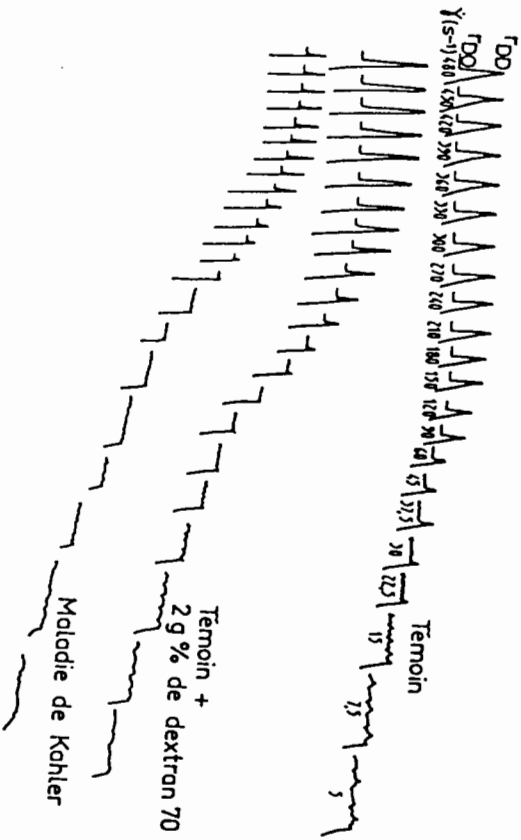


Figure 5 . Enregistrements des variations de  $r_{DD}$  en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents échantillons de sang (de 480 à  $5s^{-1}$ ).

sur la Figure 6 permettent de déterminer deux vitesses de cisaillement :  $\dot{\gamma}_S$  qui correspond au seuil de dissociation totale et  $\dot{\gamma}_D$  qui reflète la propriété des globules rouges à s'agréger.

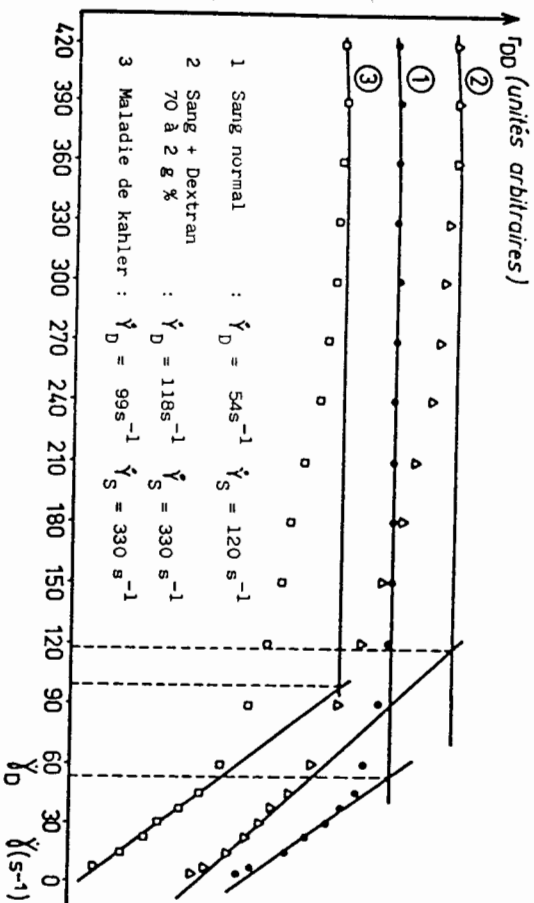


Figure 6 . Variation de  $r_{DD}$  (réflexion maximum) en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents échantillons de sang. Le paramètre  $\dot{\gamma}_D$  est donné par le point d'intersection de l'asymptote (correspondant à la limite de la dissociation et d'orientation) et de la droite obtenue pour les faibles vitesses de cisaillement.  $\dot{\gamma}_S$  correspond à la vitesse de cisaillement à partir de laquelle le flux  $r_{DD}$  commence à diminuer.

La figure 7 donne un exemple des variations des différents paramètres après traitement des hématies par la neuraminidase qui diminue la charge de surface.

#### 4. DISCUSSION

Les avantages du rhéoscope couplé à un traitement d'image sont nombreux car on peut l'utiliser quel que soit l'hématocrite de la suspension sanguine et en première approximation, seule la formation des rouleaux est prise en compte, la sédimentation étant pratiquement éliminée. Le rhéoscope n'utilise également qu'un faible volume d'échantillon. La méthode permet de bien objectiver à l'aide du calcul de l'index K des différences dans la structure des agrégats. Un des inconvénients est qu'elle ne prend en compte qu'une structure bidimensionnelle des agrégats. Par ailleurs, le traitement d'image actuel ne permet pas d'envisager une utilisation en routine de cet appareil.

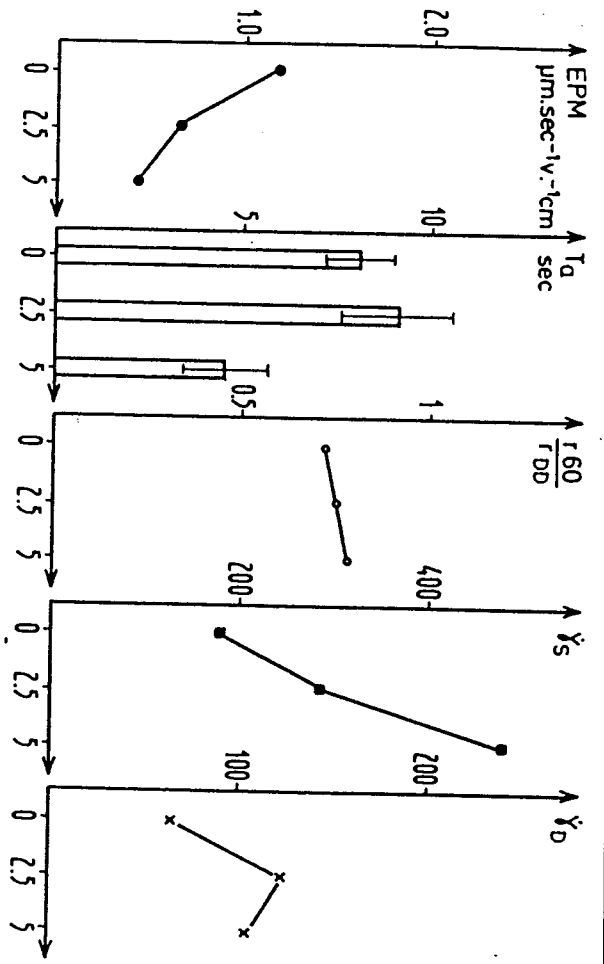


Figure 7. Variations des paramètres de l'agrégation érythrocytaire après action de la neuraminidase

En revanche, le rhéogrégramètre érythrocytaire, grâce au pilotage du déroulement des mesures, à la saisie automatique et au traitement informatique des données est simple d'emploi. Il est possible de déterminer rapidement plusieurs paramètres de l'agrégation érythrocytaire. La possibilité laissée à l'utilisateur de sélectionner un ou plusieurs de ces paramètres permet sans modifications d'adapter le système à des tests de routine pour des laboratoires d'hématologie clinique ou à des recherches de caractère plus fondamental sur les mécanismes de l'agrégation. En effet, l'analyse des courbes constitue une approche quantitative des différentes phases de l'agrégation qui peut être interprétée en termes de cinétique d'agrégation, de résistance à la désagrégation, de structure des agrégats et des réseaux.

##### 5. REFERENCES

- Boyard, M. & Hanss, M. 1982. Ultrasonic blood characterisation. Acoustical imaging 10: 315-324
- Cathignol, D., Fourcade, C., Papanicolaou, P., Gaillard, S. & Stoltz, J.F. 1980. Measurement of the aggregate size of erythrocytes during sedimentation by an ultrasonic method. Comparison with a bioelectric impedance method. Hemorheology and diseases. J.F. Stoltz and P. Drouin eds., Doin, pp : 177-188

- Chien, S. 1975. Biophysical behaviour of red cells in suspensions. Dans : The red blood cell, vol.II, Ac. Press. N.Y. 1031-1133
- Chien, S., King, R.G., Schuessler, G.B., Skalak, R., Tozeren, A., Usami, S. & Copley, A.L. 1978. Roles of red cell deformability and aggregation in blood viscoelasticity. Bioreology, AICHE Symposium series n° 182, 74: 56-60
- Dognon, A., Loeper, J. & Housset E. 1949. Etude optique de l'agrégation réversible des hématies. C.R. Soc. Biol., 143: 769-771
- Dognon, A., & Suquet, P. 1957. Facteur de diffusion diffuse des suspensions de particules colorées. J. Chim. Phys., 10: 815-826
- Fahreaus, R. 1929. The suspension stability of blood. Physiol. Rev. 9: 241-274
- Fourcade, C., Belleville, J., Lenormand, D., Descotes, J. & Jossinet, J. 1973. Description d'un V.S. mètre automatique. Ann. Phys. Biol. Med. 7: 29-38
- Hanss, M. & Boyard, M. 1976. Erythrocyte sedimentation studied by an echographic method. Biomedicine, 25: 81-82
- Herbst, M. & Goldstein, J.H. 1984. Measuring red cell aggregation kinetics with nuclear magnetic resonance. Dans : Kinetics of aggregation and gelation. F. Family, D.P. Landau editors. Elsevier Sciences Publishers BV, 53-55
- Klose, H.J., Volger, E., Brechtelsbauer, H., Heinrich, L. & Schmid-Schönbein, H. 1972. Microheology and light transmission of blood. I- The photometric effects of red cell aggregation and red cell orientation. Pflügers Arch., 333: 126-139
- Mills, P. & Snabre, P. 1983. Agrégométrie optique de la suspension sanguine. Dans : Techniques avancées en Hémothéologie M.L. Viriot J.C. André, M. Lucius, J.F. Stoltz, eds : DPIC. INPL. Publ. 580-598
- Quemada, D. 1976. Contraintes et vitesses de cisaillement associées à la destruction des agrégats de globules rouges sanguins : un abord viscosimétrique. C.R. Acad. Sc. Paris, 283: 119-122
- Quemada, D. 1977. Un index d'agrégabilité des érythrocytes déduit des données viscosimétriques. C.R. Acad. Sc. Paris, 285: 619-621

RHEOLOGIE DES MICROORGANISMES

Ducla J.M., Desplanches H., Chevalier J.L.  
Laboratoire de Génie Chimique - Ecole Supérieure de Chimie de Marseille  
F-13397 Marseille Cédex 13

Sigollot J.C.  
Laboratoire de Microbiologie  
Faculté des Sciences de Saint-Jérôme  
F-13397 Marseille Cédex 13

Schmid-Schönbein, H., Gaehgens, P. & Hirsch, H. 1968. On the shear rate dependence of red cell aggregation in vitro. *J. of Clinical Investigation* 47 : 1447-1454.

Schmid-Schönbein, H., Volger, E. & Klose, H.J. 1972. Micro rheology and light transmission of blood. II- The photometric quantification of red cell aggregate formation and dispersion in flow. *PLügers Arch.*, 333 : 140-155.

Schmid-Schönbein, H., Gosen, J.V., Heinrich, L. & Klose, H.J. 1973. A counter-rotating "rheoscope chamber" for the study of the micro rheology of blood cell aggregation by microscopic observation and microphotometry. *Microvascular research*, 6 : 366-376.

Schmid-Schönbein, H. & Teitel, P. 1984. The Aachen clinical hemorheology test profile : a proposal for a documentation of hemorheological data in clinical medicine. *Biorheology*, Supp 1 : 49-62.

Stoltz, J.F., Gallard, S., Paulus, F., Henri, O. & Dixneuf, P. 1984. Experimental approach to rouleau formation. Comparison of three methods. *Biorheology*, Supp 1 : 221-226.

Usami, S. & Chien, S. 1973. Optical reflectometry and red cell aggregation under shear flow. *Karger Basel, Bibl. anat.*, n° 11, pp. 91-97.

Westergreen A. 1926. The technique of the red cell sedimentation reaction. *Ann. Rev. Tuberc.*, 14 : 94-101.

**SOMMAIRE** : Le comportement rhéofluidifiant d'une suspension de microorganismes mycéliens *Cunninghamella elegans* a été mis en évidence par la mesure de puissance consommée par un agitateur de type hélicoïdal qui assure en régime laminaire l'homogénéité de la suspension. La taille moyenne des particules, 1 mm constituant la suspension représente un handicap sérieux pour l'emploi des rhéomètres actuellement disponibles sur le marché. Cette étude montre l'intérêt que représente le rhéomètre turbine pour la détermination du comportement de suspensions constituées de particules de gros diamètres.

**SUMMARY** : The rheological properties of mycelian micro-organisms suspension were estimated from the measurement of power consumption in laminar regime by helicoidal turbine. particles of 1 mm average represent main difficulties for viscosimeters, actually find on the market.

#### 1. INTRODUCTION

Pour permettre de corréler les phénomènes de transfert de chaleur et de matière, il est indispensable de connaître la viscosité du milieu concerné. Les propriétés rhéologiques des suspensions de microorganismes mycéliens *Cunninghamella elegans*, n°1901-1504, qui croissent en pelotes ou en petites billes ne peuvent être correctement évaluées dans des rhéomètres classiques, qu'ils soient co-axial ou cône et plan, en raison de la taille des microorganismes et d'une faible viscosité souvent à la limite de la précision de ces appareils.

L'utilisation de rhéomètre à turbine par Bongenaar 1973 a mis en évidence les

possibilités de ces rhéomètres non conventionnels malgré les critiques formulées par Charles 1973 sur l'exploitation des résultats. Des travaux antérieurs (Ducla et al. 1983), nous ont permis d'apprécier la valeur de ce principe de mesure dans le cas de solutions d'hydrocolloïdes. Magnuson 1952 et Metzner-Otto 1957 définissent une viscosité effective qui repose sur la généralisation de l'équation (1) représentant la puissance d'agitation en régime laminaire à des fluides non-newtoniens. La constante  $k_p$ , caractérise le type de mobile et la géométrie de l'ensemble agitateur-cuve.

$$N_p = k_p/Re \quad (1)$$

En se rapportant au rhéogramme du fluide agité, on déduit la relation entre le gradient de vitesse de référence  $\dot{\gamma}_e$  et la fréquence de rotation du mobile d'agitation. Metzner-Otto 1957 proposent la relation simple (eq. 2) :

$$\dot{\gamma}_e = k_{M0} \cdot N \quad (2)$$

Dans la littérature on peut constater qu'un désaccord existe au sujet de l'influence de la rhéologie du produit sur le gradient de référence  $\dot{\gamma}_e$ .

L'étude expérimentale présentée a pour objectif la caractérisation rhéologique de suspensions de microorganismes qui reste bien difficile avec les appareils actuellement sur le marché.

## 2. METHODES EXPERIMENTALES

### 2.1. Appareillage

Une cuve en pyrex de 0,1 m de diamètre interne et d'une capacité utile de 1000 cm<sup>3</sup> possède une double paroi où circule un fluide caloporteur assurant la thermostatisation de la solution étudiée. Le mobile utilisé est du type hélicoïdal d'un diamètre de 0,095 m, d'un pas de 0,043 m et d'une hauteur de 0,240 m. Le centrage du mobile est assuré par un système qui repose au fond de la cuve. Le mobile est fixé à la tête de mesure d'un "Rhéomat 30" de la Société Contraves, qui permet des mesures précises de couple dans une gamme de vitesse de rotation comprise entre 0,047 et 350 tours par minute.

### 2.2. Solutions étudiées

a) Newtoniennes : glycérine pure et eau-glycérine à 10 % et 20 % d'eau en volume.

b) Non-newtoniennes : - Rhodopol 0,1 % en poids; Guar 1 % en poids

0,128 et 0,102.

Le diamètre moyen des billes est de 0,001 m. Le milieu de culture est composé de : 200 g de lait; 4 g de chlorure d'ammonium; d'eau distillée q.s.p. 1000 ml; d'un pH 6,8. La taille des billes est conditionnée par le type d'agitation employée dans le fermenteur.

## 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 3.1. Domaine newtonien

A chaque vitesse de rotation N du mobile correspond un couple C, la connaissance de ces grandeurs permet le calcul du nombre de puissance  $N_p$  en fonction de Re.

$$P = 2\pi C \cdot N ; N_p = P/\rho \cdot N^3 \cdot d^5 ; Re = \rho \cdot N \cdot d^2/\eta$$

Le graphe de  $N_p = f(Re)$  permet de vérifier la validité de la relation (1) (voir figure 1). La courbe obtenue est une courbe d'étalonnage qui est fonction de la géométrie du mobile employé.

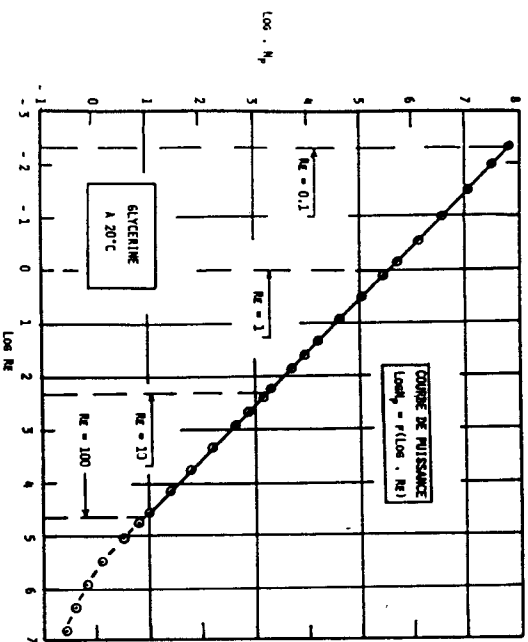


Figure 1.

Le graphe montre que jusqu'à un nombre de Reynolds de 50, la courbe de puissance peut être considérée comme linéaire. Toutefois si nous voulons utiliser la courbe jusqu'à un nombre de Reynolds de 500, l'équation doit être remplacée par une équation de type (3).

$$Np = kp/Re + Np_1 \quad (3)$$

ou  $kp = \text{constante}$  et  $Np_1 = \text{constante}$

Une régression linéaire sur l'ensemble des résultats expérimentaux conduit aux valeurs suivantes :  $kp = 242,3$  ;  $Np_1 = 0,365$

Le modèle de l'équation (3) lisse parfaitement la courbe jusqu'à un nombre de Reynolds proche de 1000.

### 3.2. Domaine non-newtonien

Des solutions de rhodopol, de gomme guar et d'alginate de sodium ont permis de tester l'appareillage et de mettre en évidence les possibilités de ce type de rhéomètre (voir figure 2).

Pour des fluides non-newtoniens agités la viscosité s'exprime par le rapport  $\dot{\gamma}_e/N$ ,  $T$  ayant les dimensions d'un taux de cisaillement. Magnusson 1952 et Metzner Otto 1957 généralisent ce concept au calcul de la viscosité effective d'un non-newtonien par suite des mesures de puissance à vitesse variable permettant d'atteindre ( $\eta_e$ ).

$$\eta_e = \frac{T}{N} = \frac{P/Rp.N.d^3}{N} = g.(N) \quad (4)$$

$N$  étant la vitesse de rotation du mobile

### 3.3. Relation entre $\dot{\gamma}_e$ et $N$

Pour le calcul de ( $\dot{\gamma}_e$ ) gradient effectif nous avons retenu le modèle de Cross-Williamson 1965 qui s'est avéré le mieux adapté sur la plage de gradients de vitesse étudiée :

$$\dot{\gamma}_e = \dot{\gamma}_{1/2} \cdot \left( \frac{\eta_0}{\eta_e} - 1 \right)^{1/8} \quad (5)$$

$\dot{\gamma}_{1/2}$  ;  $\beta$  et  $\eta_0$  sont les paramètres de Cross-Williamson.

On peut maintenant calculer pour chaque fluide non-newtonien le rapport  $\dot{\gamma}_e/N$  et en déduire la valeur de la constante de Metzner-Otto,  $K_{MO}$ . Sur l'ensemble des résultats obtenus (tableau 1) on peut retenir une valeur moyenne de  $K_{MO}$  de  $37,35 \pm 4,1$  sur une plage de Reynolds de 1 à 500.

Solution	n	Re = 1	Re = 10	Re = 50	Re = 100	Re = 500
Rhodopol 0,1 %	0,499	38,4	28,1	30	33,6	33,7
Guar 0,3 %	0,714			39,1	38,6	38,9
Guar 0,5 %	0,502	41,9	39,4	40	40	41,9
Guar 1 %	0,320	39,4	35,4	32,9	33	41,7
Alginat 2 %	0,696			39,9	41,3	

Tableau 1.

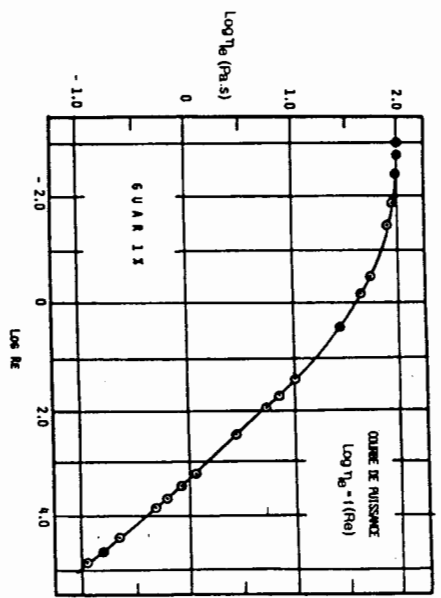


Figure 2 : Viscosité Effective/Nombre de Reynolds

### 4. RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE MICROORGANISMES MYCELIENS

L'étude porte sur quatre suspensions de fraction volumique : 0,200; 0,160; 0,128 et 0,102. Cette fraction volumique en microorganismes est le rapport entre le volume de microorganismes introduit et le volume total de la solution. Ces différentes fractions volumiques étudiées représentent une fraction massique d'extrait sec en microorganismes de :

Fraction volumique	% Poids d'extrait sec
0,200	7,16
0,160	5,90
0,120	4,44
0,102	2,74

Les courbes de viscosité en fonction de la vitesse de rotation du mobile d'agitation ont pu être tracées comme le montre la figure 3.

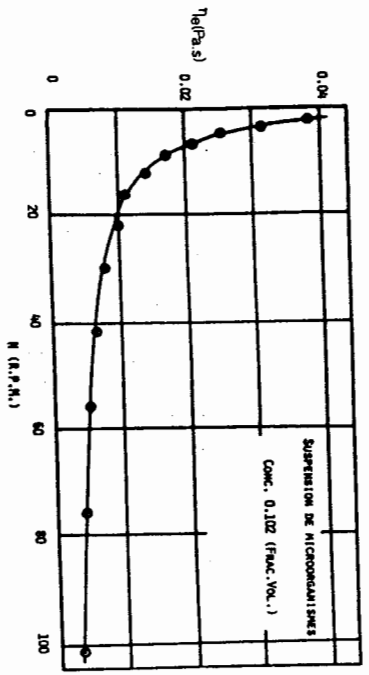


Figure 3 : Viscosité effective/Vitesse de rotation

Cette courbe met en évidence le caractère rhéofluidifiant des suspensions et laissent



entrevoir un très léger seuil d'écoulement difficile à quantifier. La viscosité de l'écoulement de Waale a été utilisé pour évaluer l'indice de comportement (n) et l'indice de consistance (K). Le tableau 2 montre l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la concentration en microorganismes.

Concentration volumique	n	K
0,200	0,164	0,703
0,160	0,195	0,280
0,120	0,293	0,116
0,102	0,349	0,052

Tableau 2.

On observe d'après ce tableau que l'indice de comportement (n) diminue avec l'augmentation en concentration en microorganisme et que l'indice de consistance (K) augmente avec cette même concentration. Les courbes  $\log K = f(\text{frac. vol.})$  et  $\log n = f(\text{frac. vol.})$  montrent que les deux paramètres K et n suivent une loi exponentielle en fonction de la fraction volumique. Les figures 4 et 5 mettent en évidence cette évolution.

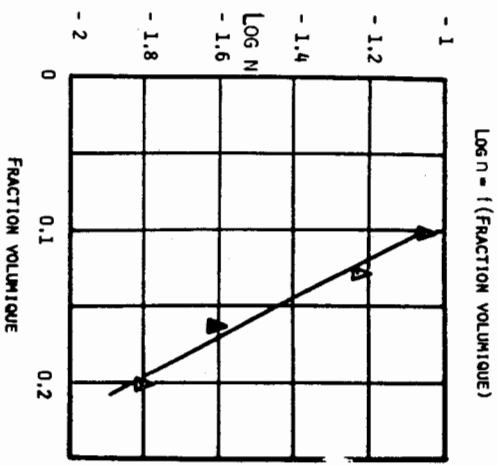


Figure 4.

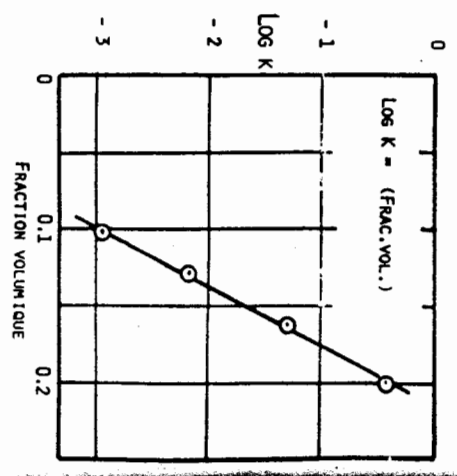


Figure 5.

5. CONCLUSION

L'étude rhéologique de suspensions de microorganismes réalisée sur notre rhéomètre turbine utilisant un mobile hélicoïdal a permis de mettre en évidence le caractère rhéofluidifiant des suspensions étudiées. Elle a montré que l'indice de consistance

(K) varie de façon exponentielle avec la concentration alors que diminue l'indice de comportement (n).

Les courbes de viscosité effective permettent d'atteindre les paramètres rhéologiques caractérisant le comportement des solutions agitées. Ces courbes se présentent comme de véritables rhéogrammes dans le domaine des faibles gradients de vitesse. Ce type de rhéomètre présente un intérêt réel lorsque l'on désire caractériser le comportement rhéologique de suspension dont la taille des particules dépassent souvent celle de l'entrefer des systèmes de mesure des appareils co-axiaux. Nous pensons qu'avec quelques améliorations, cet appareil à sa place dans le domaine de la caractérisation des suspensions.

L'utilisation de ce type de rhéomètre pourrait être envisageable pour suivre l'évolution de la croissance des microorganismes dans un fermenteur en continu.

6. BIBLIOGRAPHIE

- Bongenaar, J.J.T., Kossen, N.W.F., Metz, B. et Meijboom, F.W. 1973. A method for characterizing the rheological properties of viscous fermentation broths. *Biotechnol. Bioeng.* 15 (1): 201-206
- Charles, M. 1978. *Advances in Biochemical Engineering*, 8, Springer Verlag (ed) Berlin
- Cross, M.M. 1965. *Rheology of non-newtonian fluids : a new flow equation for pseudo-plastic systems.* *J. Coll. Sci.* 20: 417-437
- Ducla, J.M., Desplanches, H., Chevalier, J.L. 1983. *Effective viscosity of non-newtonian fluids in a mechanically stirred tank.* *Chem. Eng. Commun.* Vol. 21. p 29-36.
- Magnuson, K. 1952. *I.V.A. (Sweden)*. 23: 86
- Metzner, A.B. & Otto, R.E., 1957. *Agitation of non-newtonian fluids.* *A.I.Chem. Eng. J.* 3: 13
- Ostwald, W. 1955. *Kolloid Zschr.* 38: 261.

RHEOLOGIE DES TISSUS BIOLOGIQUES  
DE LA VISCOELASTICITE A LA POROELASTICITE

NAILLI S., LE GALLO O., GEIGER D., ODDOU C.

Laboratoire de Mécanique Physique  
UR de Sciences et Technologie  
Université Paris XII  
Avenue du Général de Gaulle  
F-94010 CRETEIL CEDEX

**SOMMAIRE :** De nombreux tissus biologiques présentent un phénomène de filtration, dû à leur nature diphasique, dont la prise en compte peut permettre une interprétation structurelle du comportement rhéologique par la théorie de la poroélasticité. Dans cet article, nous rappelons les points essentiels de cette théorie et en appliquons les résultats à la détermination de la loi de comportement d'échantillons cylindriques sollicités en traction ou en compression.

**SUMMARY :** Due to their diphasic nature, many biological tissues present a filtration phenomenon. Taking this into account, the theory of poroelasticity allows a structural interpretation of the rheological behavior of such materials. In this paper, we point out the essential features of this theory, and apply its results to the determination of strains and stresses in cylindrical samples tested in elongation or compression.

### 1. INTRODUCTION

Les tissus biologiques, que ce soit la peau, les parois du système cardiovasculaire, le cartilage, les tendons ou les ligaments, présentent un comportement viscoélastique, non linéaire et anisotrope. L'étude expérimentale et l'interprétation théorique de ces propriétés sont fondamentales dans leurs applications médicales. Ainsi, la mise au point de matériaux de remplacement utilisables sur l'homme, impose un grand nombre de contraintes parmi lesquelles une excellente biocompatibilité et une relative similitude de comportement mécanique avec les tissus biologiques qui doivent être remplacés. Ceci nécessite une connaissance très détaillée du comportement rhéologique de ces divers tissus.

De nombreuses études (Trévisan 1983) fournissent une bibliographie importante de résultats. Elles comportent, pour la plupart, une approche rhéologique empirique, débouchant sur des modèles phénoménologiques qui conduisent à approximer les résultats par une fonction analytique dépendant d'un grand nombre de paramètres sans signification physique particulière. Toutefois ceci ne permet pas une interprétation structurelle des propriétés. La prise en compte de la nature diphasique des tissus qui se composent généralement d'un squelette solide poreux au sein duquel peut circuler un fluide interstitiel visqueux, offre, elle, une telle interprétation. La théorie de la poroélasticité (Biot 1941) permet la mise en équation des déformations d'un tel matériau, pris dans son ensemble, en tenant compte de celles de la matrice, alors supposée élastique, et des déplacements du fluide, supposé incompressible, à l'intérieur de cette structure.

Dans le cas de géométries simples, soumises à des efforts de compression, de nombreuses études ont déjà été conduites, principalement en mécanique des sols (Manuel 1953), mais également appliquées à des tissus biologiques comme le cartilage articulaire (Renaudeau 1985) ou les parois artérielles (Tadgui & Curmi 1986).

Dans cette étude, nous appliquons cette théorie à la détermination du comportement (loi de déformation, fluage) d'échantillons cylindriques soumis à des efforts de traction ou de compression sur leurs extrémités, leur surface latérale étant libre de toute contrainte et l'écoulement du fluide, radial. Une telle géométrie servira de base à une étude poroélastique des ligaments et des disques intervertébraux.

## 2. LES EQUATIONS DE LA POROELASTICITE

### 2.1. Lois de comportement

Les déformations de l'ossature d'un milieu poreux dépendent des contraintes intergranulaires, auxquelles elles sont liées par les relations linéaires de l'élasticité. D'autre part, les conditions d'équilibre mécanique d'un petit élément de volume du milieu font intervenir les contraintes totales, résultant des contraintes effectives et de la pression isostrophe du fluide.

Ainsi la loi de comportement d'un tel milieu peut s'exprimer sous la forme:

$$\vec{\sigma} = 2\mu\vec{\epsilon} + \lambda(\text{Tr}\vec{\epsilon})\mathbf{I} - p\mathbf{I} \quad (1)$$

ou  $\vec{\sigma}$ : tenseur des contraintes totales;  $\vec{\epsilon}$ : tenseur des déformations de l'ossature,  $\vec{\epsilon} = 1/2 (\text{grad}U + \text{grad}U)$ ,  $U$  déplacement;  $p$ : pression du fluide;  $\mathbf{I}$ : tenseur unité;  $\lambda$ ,  $\mu$ , coefficients de Lamé correspondant, d'après (1), aux coefficients élastiques quand la pression s'annule.

Si on appelle  $\theta$  l'augmentation relative de la quantité de fluide contenue dans le milieu, on a la relation:

$$\theta = \alpha \text{Tr}\vec{\epsilon} + p/Q \quad (2)$$

ou:  $\alpha$  mesure la quantité relative de fluide s'échappant par compressibilité du milieu, lorsque celui-ci s'échappe à pression nulle et  $1/Q$  mesure la quantité relative de fluide que l'on peut introduire sous pression dans le milieu lorsque le volume de celui-ci est maintenu constant.

Ainsi, dans le cas où la phase fluide et la phase solide du milieu sont incompressibles, on a  $\alpha = 1$  et  $Q = \infty$ , ce qui entraîne:

$$\theta = \text{Tr}\vec{\epsilon} \quad (3)$$

### 2.2. Introduction des mouvements du fluide

Lorsque l'écoulement du fluide dans le milieu poreux est suffisamment lent, la vitesse du fluide est liée au gradient de pression par la loi de Darcy:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = -\frac{k}{\gamma} \text{grad} p \quad (4)$$

ou  $\vec{V}$ : déplacement du fluide par rapport à l'ossature;  $k$ : coefficient de perméabilité du milieu;  $\gamma$ : viscosité dynamique du fluide.

Nous supposons, par la suite, le fluide incompressible, alors la quantité de fluide reçue par un élément de volume  $\Omega$  du milieu à travers sa surface  $F = \partial\Omega$  par unité de temps, s'écrit:

$$\int_F -\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} \cdot \vec{n} \, dF = \int_{\Omega} -\text{div} \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} \, d\Omega \quad (5)$$

Par unité de temps, l'augmentation de la quantité de fluide est de:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \theta}{\partial t} \, d\Omega \quad (6)$$

Le fluide étant incompressible ces deux quantités sont égales. On a alors:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\text{div} \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} \quad (7)$$

D'où l'on tire, en utilisant les relations (2) et (4):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha \text{Tr}\vec{\epsilon} + \frac{p}{Q}) = \frac{k}{\gamma} \Delta p \quad (8)$$

Il est à noter que dans le cas d'un matériau incompressible (phase solide), cette relation se réduit à:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\text{Tr}\vec{\epsilon}) = \frac{k}{\gamma} \Delta p \quad (9)$$

### 2.3. Equations générales

Les équations d'équilibre, dans le cas où les forces de volume et les accélérations sont prises nulles, s'écrivent:

$$\text{div} \vec{\sigma} = \vec{0} \quad (10)$$

En introduisant la loi de comportement (1) dans cette équation, on obtient une équation en déplacements et en pression:

$$\mu \Delta \vec{U} + (\lambda + \mu) \text{grad} \theta - \alpha \text{grad} p = \vec{0} \quad (11)$$

$$\text{ou } e = \text{Tr}\vec{\epsilon} = \text{div} \vec{U} \quad (12)$$

Si on prend la divergence de cette relation on obtient:

$$(\lambda + 2\mu) \Delta e = \alpha \Delta p \quad (13)$$

Ainsi, en utilisant l'équation (8):

$$(\lambda + 2\mu) \Delta e = \alpha \frac{\gamma}{k} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha e + \frac{p}{Q}) \quad (14)$$

Dans le cas d'un matériau incompressible on a:

$$\Delta p = \frac{\gamma}{k} \frac{\partial e}{\partial t} \quad (15)$$

$$\text{et } c \Delta e = \frac{\partial e}{\partial t} \quad \text{avec } c = \frac{k(\lambda + 2\mu)}{\gamma} \quad (16)$$

Cette dernière équation (16) est du même type que l'équation de la chaleur, mais, comme les conditions limites ne concernent pas  $e$ , le problème est différent et plus délicat. Les équations (11) et (15), au nombre de 4, déterminent les quatre fonctions  $U$  et  $p$  des variables  $(x, y, z)$  d'espace et  $t$  du temps, lorsqu'on y adjoint les conditions limites et les conditions initiales.

Les équations du problème et les conditions limites sont linéaires par rapport à  $\tilde{u}$  et  $p$ . Le principe de superposition des états d'équilibre s'applique donc au problème. Ce principe joue dans l'espace et dans le temps. Nous traitons ici le cas d'un effort superficiel appliqué à l'instant initial puis maintenu constant par la suite. La solution du problème peut se décomposer en deux parties:

1) Une solution indépendante du temps satisfaisant aux conditions limites. Cette solution définit l'état d'équilibre vers lequel tend le milieu pour les temps infinis, que l'on note  $\tilde{u}_\infty(x, y, z)$ ,  $p_\infty(x, y, z)$  etc.

2) Des solutions de la forme  $\tilde{u}^+(x, y, z)e^{-st}$ ,  $p^+(x, y, z)e^{-st}$ , satisfaisant aux conditions limites rendues homogènes.

Si  $s$  est quelconque, le système d'équations n'a d'autres solution que  $\tilde{u}$ ,  $p$  nuls. Des solutions non nulles n'existent que pour certaines valeurs de  $s$  dites valeurs propres. La recherche des valeurs propres et des fonctions propres correspondantes est un problème analogue à la détermination des vibrations propres d'un domaine.

Solent  $p^+(x, y, z)$ ,  $e^+(x, y, z)$  les fonctions propres, pour  $p$  et  $e$ , correspondant à une valeur propre  $s$ . On montre que:

- 1) Toutes les valeurs propres sont positives telles que:  $s_1 < s_2 < s_3 \dots$
- 2) Pour deux solutions propres différentes on a:

$$\int_{\Omega} p_1^+ e_1^+ e_2^+ d\Omega = 0 \quad i \neq j \tag{18}$$

on dira que les fonctions propres  $p^+(x, y, z)$  et  $e^+(x, y, z)$  sont orthogonales dans ce domaine.

On forme alors la solution du problème:

$$\tilde{u}(x, y, z, t) = \tilde{u}_\infty(x, y, z) + \sum_{i=1}^{\infty} A_i \tilde{u}_i^+(x, y, z) e^{-s_i t}$$

$$p(x, y, z, t) = p_\infty(x, y, z) + \sum_{i=1}^{\infty} A_i p_i^+(x, y, z) e^{-s_i t}$$

La solution satisfait aux équations ainsi qu'aux conditions limites, car  $\tilde{u}_\infty$ ,  $p_\infty$  satisfait aux conditions limites tandis que  $\tilde{u}_i^+$ ,  $p_i^+$  satisfait aux conditions limites homogènes. Il reste à satisfaire la condition initiale.

Au moment de l'application de l'effort il se produit une déformation pratiquement instantanée telle que:  $v(x, y, z, 0) = 0$ .

On a donc:

$$-e_\infty(x, y, z) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i e_i^+(x, y, z) \tag{19}$$

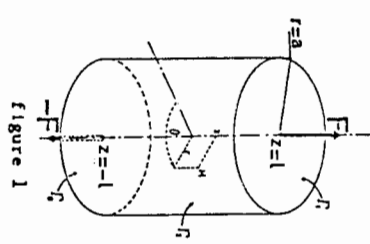
Cette condition nous permet de déterminer les valeurs  $A_i$  en vertu de la relation d'orthogonalité (18). Ainsi, en multipliant l'égalité (19) par  $p_i$  et en intégrant sur le domaine il vient:

$$A_i = \frac{\int_{\Omega} -e_\infty p_i^+ d\Omega}{\int_{\Omega} e_i^+ p_i^+ d\Omega} \tag{20}$$

Lorsque le temps tend vers l'infini, on a  $p$  tendant vers une valeur statique  $p_\infty$ . Dans le cas que nous allons développer on a  $p_\infty = 0$ . Alors la détermination de  $p$  pose un problème d'élasticité classique.

APPLICATION

4.1. Description du test



On considère un échantillon de matériau poreux, cylindrique de révolution, de génératrices parallèles à l'axe Oz, terminé par deux surfaces planes  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  situées respectivement dans les plans  $z = -1$  et  $z = 1$  (voir figure 1).

Supposons que la densité volumique des efforts est nulle; sur  $\Gamma_1$  est exercé un effort de densité  $F$  et sur  $\Gamma_2$  un effort de densité  $-F$ ,  $F$  étant un vecteur constant, parallèle à l'axe Oz; aucun effort n'est exercé sur  $\Gamma_3$ , surface latérale du cylindre; d'autre part, la pression est nulle sur la surface  $\Gamma_2$ . De plus nous supposons les efforts appliqués de manière imperméable, alors, le gradient de pression est nul en  $z = 1$  et  $z = -1$ .

Nous ferons comme hypothèse, compte tenu de la géométrie cylindrique du milieu, que le déplacement et la pression sont axismétriques c'est à dire que:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = 0 \quad \text{et} \quad u_\theta = 0, \quad \text{si} \quad \tilde{u}(u_r, u_\theta, u_z).$$

De plus, nous supposons que les contraintes et les déformations, ainsi que la pression ne dépendent pas de  $z$ , c'est à dire finalement, qu'elles ne dépendent que du rayon  $r$  et du temps.

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}(r, t)$$

$$p = p(r, t)$$

et donc  $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(r, t)$  également.

D'autre part, le fluide et le matériau constituant l'ossature, sont supposés incompressibles.

Appliquant le principe de superposition nous allons chercher les valeurs et fonctions propres.

4.2. Solution pour les temps longs

La résolution du problème pour les temps longs pose, nous l'avons vu, un problème d'élasticité classique puisque  $p_\infty = 0$ . Si  $S$  est l'aire d'une section droite du cylindre, on pose  $p_0 = F/S$ . De façon triviale un champ de contraintes uniaxiaux et uniforme satisfait au problème, aboutissant au champ de déformation:

$$(\epsilon_{zz})_\infty = (\epsilon_{\theta\theta})_\infty = -\frac{\nu}{E} p_0 \quad ; \quad (\epsilon_{zz})_\infty = \frac{1}{E} p_0$$

et a un champ de déplacement:  $(u_r)_\infty = -\frac{\nu}{E} p_0 r$  ;  $(u_\theta)_\infty = 0$  ;  $(u_z)_\infty = \frac{1}{E} p_0 z$

#### 4.3. Solution pour les temps courts

En utilisant l'équation de diffusion (16) et le principe de superposition on est amené à résoudre l'équation:

$$c \frac{de^+}{dr} + se^+ = 0 \quad (21)$$

ou encore  $c \frac{de^+}{dr} + se^+ = 0$  d'après nos hypothèses.

Dans le système de coordonnées cylindriques défini sur la figure 1, cette équation a des solutions de la forme:

$$e^+ = A J_0(\delta r) + A_1 Y_0(\delta r)$$

où  $A, A_1$  sont des constantes

$J_0$  est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0  
 $Y_0$  est la fonction de Bessel de seconde espèce d'ordre 0  
 $\delta$  est une valeur propre définie par  $\delta^2 = \frac{c}{g}$

Or, pour  $r=0$ , la fonction  $Y_0$  est indéfinie. Cherchant une solution bornée du problème on prend  $A_1 = 0$  et on a donc une solution de la forme:

$$e^+ = A J_0(\delta r) \quad (22)$$

L'équation de diffusion (16) n'ayant pas de condition limite, on ne peut pas, à ce stade, déterminer la constante  $A$ . C'est une des particularités remarquables des phénomènes porofastiques. Nous devons donc faire intervenir les grandeurs sur lesquelles nous possédons de telles conditions.

L'équation (17) et le principe de superposition nous conduisent à:

$$\Delta p^+ = -\delta^2 (\lambda + 2\mu) A J_0(\delta r) \quad (23)$$

sachant que  $\delta^2 (\lambda + 2\mu) = s \frac{\chi}{k}$

Cette équation a une solution bornée de la forme  $p^+ = A (\lambda + 2\mu) J_0(\delta r) + C$ , qui, compte tenu de la condition limite rendue homogène, s'écrit:

$$p^+ = A (\lambda + 2\mu) (J_0(\delta r) - J_0(\delta a)) \quad (24)$$

Il nous reste toujours à déterminer la constante  $A$  et les valeurs propres  $\delta$ .

Les équations de compatibilité, c'est à dire  $\text{Rot}(\text{Rot } e) = 0$ , nous montrent que  $e^+ = B_r$  ou  $B_z$  est une constante. De plus, en utilisant l'équation d'équilibre du milieu, on montre que  $e_{rz}^+ = 0$ . D'autre part, l'hypothèse  $E = E^+(r)$  nous conduit à  $u_r^+ = u_r^+(r)$ .

Alors, la relation  $e = \text{div } \bar{u}$ , nous permet d'écrire:  $e^+ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r^+) + \frac{\partial u_z^+}{\partial z}$

sachant que  $\frac{\partial u_z^+}{\partial z} = e_{zz}^+ = B$  on a alors l'équation  $\frac{\partial}{\partial r} (r u_r^+) = r A J_0(\delta r) - B r$

qui a pour solution bornée:

$$u_r^+ = \frac{1}{\delta} A J_1(\delta r) - \frac{1}{2} B r \quad (25)$$

On en déduit alors les déformations qui, avec les lois de comportement, nous permettent d'écrire les contraintes:

$$e_{rr}^+ = \mu A (J_0(\delta r) - J_2(\delta r)) + \mu B + \lambda A J_0(\delta r) - A(\lambda + 2\mu) (J_0(\delta r) - J_0(\delta a))$$

$$e_{\theta\theta}^+ = -2\mu \frac{A}{\delta^2} J_0(\delta r) - \mu B + \lambda A J_0(\delta r) - A(\lambda + 2\mu) (J_0(\delta r) - J_0(\delta a))$$

$$e_{zz}^+ = -2\mu B + \lambda A J_0(\delta r) - A(\lambda + 2\mu) (J_0(\delta r) - J_0(\delta a))$$

Ces contraintes doivent satisfaire diverses conditions limites homogènes.

- 1) Surface latérale libre de contraintes:  $\sigma_{rr}(r=a) = 0$   
ce qui nous permet de déterminer la constante  $B$ :

$$B = A \left( \frac{\lambda + \mu}{\mu} J_0(\delta a) - J_2(\delta a) \right) \quad (26)$$

- 2) Condition limite sur les bases, rendue homogène:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^a \sigma_{zz}^+ r dr d\theta = 0$$

$$\text{elle se traduit par} \quad \int_0^a \sigma_{zz}^+ r dr d\theta = 0 \quad (27)$$

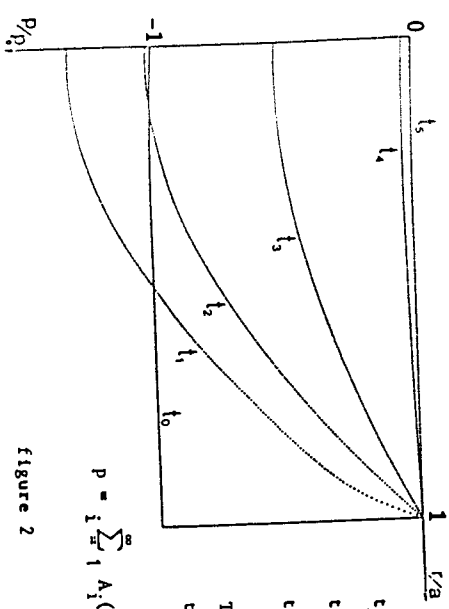
$$\text{soit} \quad \delta a (3\lambda + 4\mu) J_0(\delta a) - 2\mu \delta a J_2(\delta a) + 2\lambda J_1(\delta a) - 2(\lambda + 2\mu) J_0(\delta a) = 0 \quad (28)$$

La résolution de cette équation permet de déterminer les valeurs propres du problème. Reste à définir la constante  $A$ , c'est à dire les différents coefficients  $A_i$  de la série. Il suffit pour cela d'utiliser l'orthogonalité des fonctions propres traduite par la relation (20), on obtient:

$$A = \frac{p_0 J_0(\delta a) (\delta a - 2)}{(3\lambda + 2\mu) (\delta a (J_2^2(\delta a) + J_1^2(\delta a)) - 2J_1(\delta a) J_0(\delta a))} \quad (29)$$

#### 4.4. Solution générale

Le problème est maintenant résolu, compte tenu des différentes relations précédentes et de la méthode, on peut alors tracer l'évolution de différentes grandeurs comme le fluage axial ou radial, la pression du fluide ou les différentes contraintes totales. A titre d'exemple nous donnons ici l'évolution de la pression.



$$p = \sum_{i=1}^{\infty} A_i (\lambda + 2\mu) (J_0(\delta r) - J_0(\delta a)) e^{-c\delta^2 t}$$

$t_0 = 0$	$t_3 = 0,4 T$
$t_1 = 0,0002 T$	$t_4 = 1,6 T$
$t_2 = 0,1 T$	$t_5 = \infty$

$T = \frac{r_0^2}{(\lambda + 2\mu)k}$   
 temps de consolidation

Figure 2

La théorie de la poroélasticité, dont nous venons d'exposer les grandes lignes et une méthode de résolution, ouvre de nouvelles perspectives à qui veut interpréter le comportement rhéologique des tissus vivants. Il est important de noter que cette théorie, appelée encore théorie de la consolidation, aboutit à décrire le comportement d'un échantillon sous forme d'une série de fonctions d'exponentielles paramétrées intervenant dans la série sont de nature bien différente: Toutefois les nombreux et ont tous une signification physique particulière (élasticité du squelette solide, perméabilité du milieu, viscosité du fluide en particulier). Ceci est fondamental en biomécanique pour la compréhension, et donc aussi la prévention, de pathologies comme pour l'élaboration de prothèses. Mais, si une description viscoélastique est indépendante des dimensions de l'échantillon, une interprétation poreélastique, elle, fait intervenir le carré d'une dimension caractéristique, dans notre exemple le rayon. Ceci doit permettre de déterminer si le comportement d'un tissu est bien poreélastique, car la présence d'eau n'implique pas nécessairement un tel comportement. Au Laboratoire de Mécanique Physique de L'Université Paris Val de Marne des études en ce sens sont en cours visant, dans un premier temps, à valider la théorie sur des échantillons de mousse d'emballage, saturés en fluides de viscosités différentes et de dimensions variables. Par la suite nous testerons des ligaments et des tendons en traction ainsi que des disques intervertébraux en compression.

6. REFERENCES

Blot M.A. 1941  
General theory of three dimensional consolidation  
Journal of Applied Physics, vol 12, 155-164

Mandel J. 1953  
Etude mathématique de la consolidation des sols  
Géotech., vol 3, 287-299

Renaudeau J.P. 1985  
Des propriétés hydromécaniques du cartilage articulaire  
Thèse d'état, Université Paris VI

Tadgul A. & Curmi T.A. 1986  
A model of arterial wall considered as a porous medium  
INSERM U 141, à paraître

Trévisan D. 1983  
Etude des propriétés rhéologiques dynamiques des tissus biologiques  
Thèse de troisième cycle, Université Paris XII

SIMULATION EXPERIMENTALE D'ECOULEMENTS AU PASSAGE D'UNE BIFURCATION

Petitjean D., Philippe D., Bellet D.  
Groupe de Rhéologie  
Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse  
2, rue Charles Camichel  
F-31071 TOULOUSE

**SOMMAIRE:** Cette étude expérimentale concerne une modification des écoulements sanguins au passage d'une bifurcation en Microcirculation. Elle est qualitative et basée sur des visualisations vidéo-oscopiques avec mise en évidence des effets de paramètres caractéristiques rhéologiques et hydrodynamiques.

**SUMMARY:** The present experimental study is about modeling blood flows at a bifurcation. A Microcirculation model provides qualitative results that are based on visualization by means of a video-oscope. Evidence is given as to the effect of the characteristic rheological and hydrodynamical parameters.

1. INTRODUCTION - OBJET DE L'ETUDE

Le comportement rhéologique complexe de la suspension sanguine (Quemada 1976) a des conséquences importantes bien connues sur les écoulements du sang en Macrocirculation et encore davantage peut-être en Microcirculation où le caractère diphasique doit être absolument pris en compte (Dufaux 1982). Si l'on commence à bien connaître les écoulements en conduite, on est encore peu informé sur ce qui se passe au passage de singularités telles que des rétrécissements ou sténoses, élargissements ou anévrysmes ou encore varicosités. Notre Equipe de Rhéologie a déjà apporté un certain nombre de résultats pour ces géométries fréquemment rencontrées dans le système circulatoire, et elle aborde, avec la présente étude, le cas de bifurcations de conduites avec distribution des écoulements au passage d'une branche "mère" amont vers deux branches "filles" aval (Théodorou & Bellet 1986) (Bitoun & Bellet 1986).

Le travail présenté est avant tout expérimental et consiste à étudier des écoulements permanents diphasiques du sang au passage d'une bifurcation grâce à une modélisation faite à grande échelle par le biais d'une similitude : une visualisation, associée à des mesures de débits et de pressions est proposée sur le modèle.

Un montage vidéooscopique, réalisé avec le concours de Monsieur Jean-Claude HENGE, montre les influences qualitatives de divers paramètres, hydrodynamiques, géométriques ou rhéologiques, dans de tels cas.

2. PRESENTATION DU MODELE EXPERIMENTAL

2.1. Le modèle lui-même

a. Bifurcation

Le modèle expérimental est principalement constitué par une réalisation de bifurcation (voir figure 1)

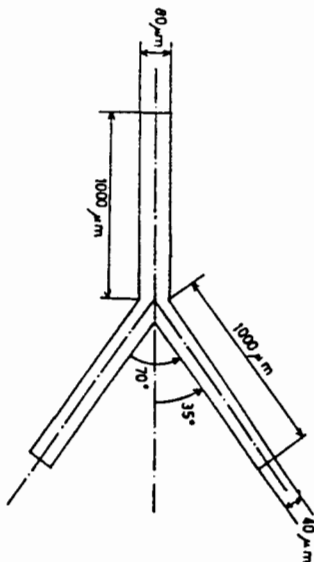


Figure 1 - Singularité étudiée

Cette bifurcation est symétrique par rapport à l'axe de la "conduite mère", et comporte deux "branches filles" de sections égales, inclinées chacune de 35° sur l'axe de la section de la "branche mère", égale à la somme des deux sections des "branches filles". Nous avons en l'occurrence modifié un peu les résultats classiques qui tendent à donner une aire des vaisseaux aval égale à 0,8 fois l'aire du vaisseau amont.

Ces conduites sont rectangulaires ; leur épaisseur est de 15 mm ; la largeur de la "conduite mère" est de 40 mm (diamètre hydraulique 80) et celle des "conduites filles" est de 20 mm (Dh 40). Elles sont translucides pour permettre des investigations optiques et ont pour longueur 1 mètre environ.

#### b. Accessoires

Ce modèle est précédé d'un réservoir amont de préparation et de stockage et de deux réservoirs, à l'aval de chacune des "branches filles", de réception et de mesures. Des capteurs différentiels de pression sont disposés sur chacune des branches ; ils sont du type piézorésistif ; une installation caméra vidéo optique avec monteur permet de réaliser des visualisations des écoulements mis en jeu (voir figure 2).

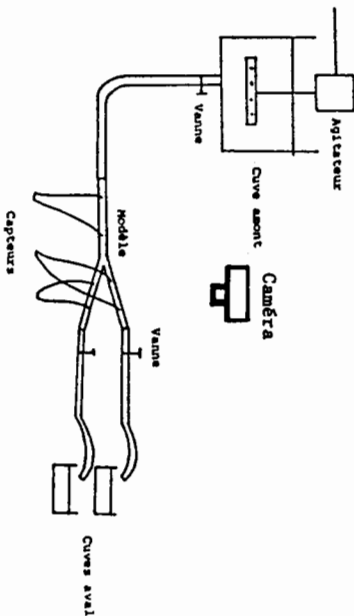


Figure 2 - Ensemble de l'installation

#### c. Fluides

La solution suspendante est une solution aqueuse de glycérine permettant une viscosité de 5 à 11 centipoises et les globules rouges sont matérialisés par des pâtes alimentaires cuites d'un diamètre d'environ 4 mm ; ce choix permet de satisfaire aux règles de similitude suivantes et, de plus, la simulation ainsi réalisée de faire des globules rouges permet de satisfaire à leurs caractéristiques de souplesse, de viscosité intrinsèque, d'agréabilité. Enfin, pour faciliter la visualisation, ces pâtes cuites ont pu être colorées en rouge à l'aide de Safranin.

#### 2.2. Similitude géométrique

L'un des buts de l'étude consistait à accroître très notablement l'échelle des petits vaisseaux afin de pouvoir y accomplir des mesures et des visualisations compatibles. Dans cette optique, il a été procédé à une similitude géométrique satisfaisant aux règles classiques d'une telle transformation.

Les grandeurs primaires choisies ont été les diamètres hydrauliques, la vitesse moyenne d'écoulement, la masse volumique du fluide. Deux respects de similitude auraient dû être satisfaits pour avoir une validité totale de ce modèle : une similitude de FROUDE ( $\pi^1 = \rho/V^2$ ) et une similitude de REYNOLDS ( $\pi^2 = l/Re$ ). Le choix a été porté en priorité sur la seconde, compte-tenu de l'importance qui devait être attribuée aux forces de viscosité dans l'étude des phénomènes considérés.

#### 2.3. Caractéristiques finales

La viscosité globale des solutions étudiées va de 5 centipoises à 11 centipoises ; la charge disponible pour réaliser l'écoulement permanent était de 1 m de liquide ; de plus, nous avons noté les quantités approximatives suivantes concernant :

- la "branche mère" :
  - \* Dh peu différent de  $10^3$  Pa
  - \* Q peu différent de 30 mm<sup>3</sup>/s
  - \* V moyen peu différent de 5 cm/s
  - \* Re peu différent de 250
- "branches filles" :
  - \* Dh peu différent de  $10^3$  Pa
  - \* Re peu différent de 180

#### 3. EXPERIMENTATION ACCOMPLIE

##### 3.1. Buts recherchés

- Comme cela était indiqué dans l'introduction, l'objet de l'étude est avant tout qualitatif et a donc conduit à l'exécution de visualisations des phénomènes en cause en Hémodynamique de la Microcirculation au passage d'une bifurcation ;
- Les influences caractéristiques qui ont été examinées concernant le taux d'hématocrite H, les débits moyens Q dans chacune des branches, et les pertes de charge  $\Delta h$  associées à chaque type d'écoulement ;

- Les mises en évidence qui ont été recherchées concernant les effets classiques intervenant en Microcirculation :
  - \* Agrégabilité des globules rouges
  - \* Effet FAHRAEUS
  - \* Effet FAHRAEUS-LINDQUIST
  - \* Effet SECRE-SILBERBERG
  - \* Ecoulement au voisinage de la singularité des bifurcations : conséquences d'une telle géométrie.

3.2. Observations et résultats

3.2.1. Résultats Classiques

- En ce qui concerne l'aggrégabilité des globules, on a pu la noter de façon nette sur les enregistrements vidéo effectués ; elle est tout naturellement favorisée par une augmentation du taux d'hématocrite H et une diminution du débit moyen Q.

- Effet FAHRAEUS :

H %	Hs %		Hf %
	b. "mère"	b. "filles"	
10	6.0	5.2	7.5
10	9.2	7.4	7.5
20	22.0	21.0	15
20	17.9	17.1	15
25	24.1	25.2	18.75
30	26.8	23.7	22.5

H : taux d'hématocrite dans le réservoir amont  
 Hs : taux d'hématocrite dans les conduites  
 Hf : taux d'hématocrite prévu pour l'effet FAHRAEUS

L'effet FAHRAEUS est bien observé comme prévu ; on y remarque seulement qu'il est moins marqué que ne laissent prévoir les calculs, ce qui peut s'expliquer par les formations de bouchons liées aux types d'écoulements rencontrés.

- Effet FAHRAEUS-LINDQUIST : cet effet-là a pu être également discerné assez nettement, comme on peut le remarquer sur la figure 3 relative à un taux d'hématocrite de 10 % et sur la figure 4 relative à un taux d'hématocrite de 30 % ; on constate en particulier une diminution nette de la viscosité au passage de la branche mère vers les branches filles. De plus, sur ces figures, on note une décroissance de l'effet visqueux lorsque la vitesse augmente ; cette décroissance est parfois linéaire pour les faibles hématocrites et non-linéaire pour les plus grandes valeurs de H. En outre, sur la figure 5, on peut matérialiser les évolutions de pertes de charge correspondant à divers débits dans les branches "filles" et la branche "mère".

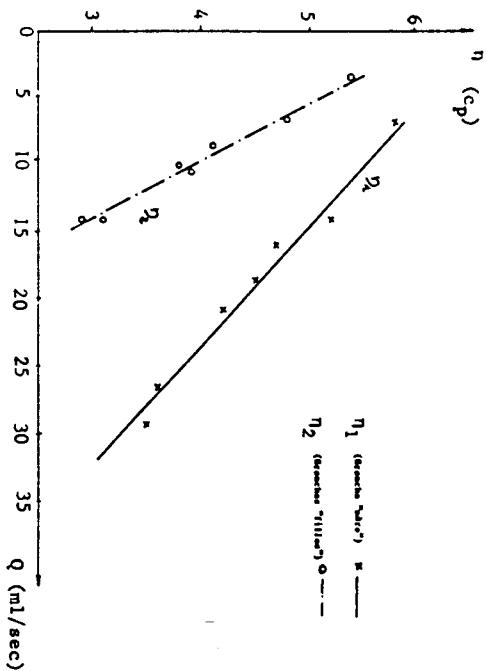


Figure 3 - Effet FAHRAEUS-LINDQUIST pour H = 10 %

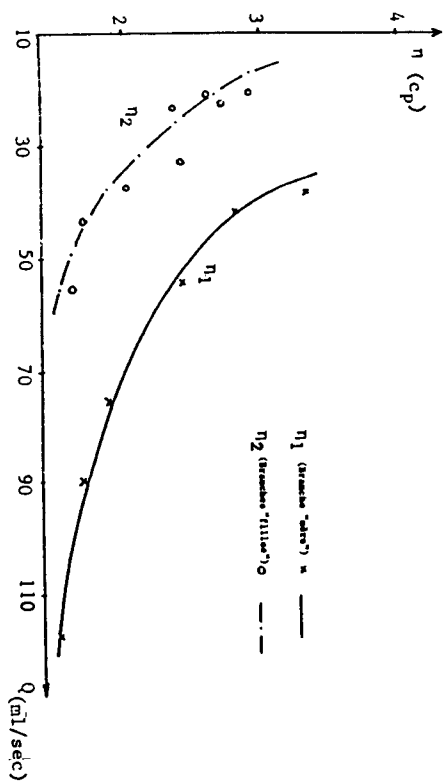


Figure 4 - Effet FAHRAEUS-LINDQUIST pour H = 30 %

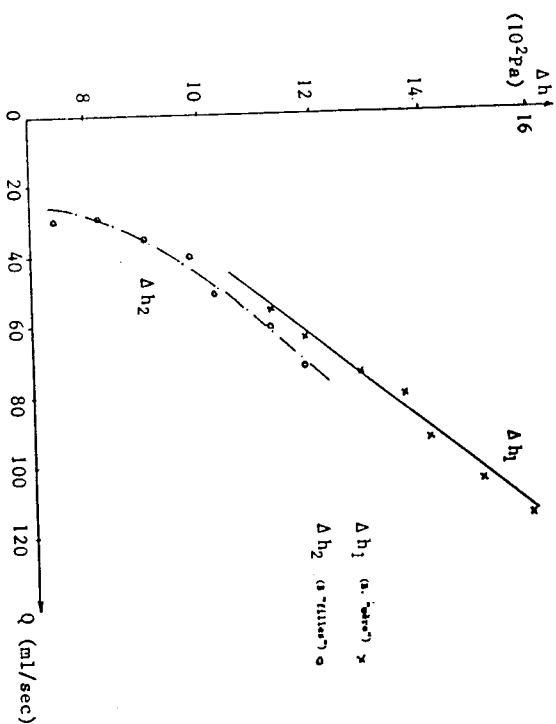


Figure 5 - Evolution des pertes de charge H = 30 %

- Effet SEGRE-SILBERBERG : il peut être remarqué assez commodément à forts débits et à forts taux d'hématocrites sur le film associé à ce travail ; par contre, il s'avère délicat à mettre en évidence dans les cas contraires.



Le modèle mis en oeuvre accuse des performances limitées ; d'une part, les migrations axiales sont difficiles à mettre en évidence du fait de la section rectangulaire de chaque branche, d'autre part, il y a stagnation des particules près de la paroi qui complique la visualisation associée.

Enfin, une valeur de  $H$  suffisamment petite et de vitesse suffisamment grande sont nécessaires si on veut éviter des bouchons qui perturbent totalement les phénomènes considérés.

On remarque de plus l'apparition d'écoulements secondaires assez lents ainsi que des instabilités assez marquées lorsque l'on approche l'hématocrite de 30 % . Des effets alternatifs de direction privilégiée des débits dans l'une ou l'autre des branches filles s'expliquent par obturation partielle, voire totale, alternative de ces conduites, l'obturation totale favorisant la génération d'un écoulement perturbé dans l'autre branche et le phénomène s'inversant assez régulièrement.

Enfin, les décollements se font jour à l'approche de la bifurcation en relation directe avec les vitesses associées aux écoulements considérés et au taux d'hématocrite dont ils sont le siège.

#### 4. CONCLUSIONS

Cette étude permet une meilleure compréhension physique des phénomènes rencontrés au passage de singularités délicates telles que les bifurcations en Microcirculation sanguine.

Après avoir vérifié la validité du modèle adapté par la mise en évidence d'effets classiques connus pour de tels écoulements, il a été possible de remarquer des effets nouveaux tels que ceux qui viennent d'être cités.

Cette étude est actuellement poursuivie d'une part par une approche théorique, numérique et vélocimétrique, d'autre part, en cherchant à mettre en évidence les influences relatives et comparées des formes de la bifurcation (symétrique, inclinée, en Y, en T, etc.) sur l'axe de la branche mère, le rapport de section entre "branche mère" et "branches filles", nature des parois). Des études approfondies de pertes de charge et de distributions des vitesses doivent confirmer la première approche qualitative qui a été faite dans ce travail.

#### 5. REFERENCES

- Bitoun, J.P. & Bellet, D. 1986. Blood flow through a stenosis in microcirculation. *Biorheology*, Vol. 23: 51-61.
- Dufaux, J. 1982. Etude expérimentale de la viscosité de suspensions de globules rouges. Thèse de Doctorat ès-Sciences - Paris.
- Quemada, D. 1976. Une nouvelle méthode de caractérisation de la viscosité sanguine. *C.R. Acad. Sc. Paris*, Vol. 282: 1905-1908.
- Theodorou, G. & Bellet, D. 1986. Laminar flows of non-newtonian fluid in mild stenosis. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. 54: 111-123.

## 8. RHEOLOGIE DES SOLUTIONS DE POLYMERES

PHENOMENOLOGIE ET THERMODYNAMIQUE  
DU MODELE CONFORMATIONNEL DES SOLUTIONS DE POLYMERES

Drouot R., Maugin G.A.  
Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Mécanique Théorique  
F-75005 PARIS

**SUMMARY** : Le modèle de solutions de polymères et polyélectrolytes qui fait appel à la thermodynamique d'une variable interne de type conformation est replacé dans le cadre général de la phénoménologie de telles solutions (fluides simples, rhéologie moléculaire, théorie du type Leonov, hydrodynamique généralisée de Gmela et Carreau, thermodynamique "étendue").

**SUMMARY** : The model of solutions of polymers and polyelectrolytes that uses the thermodynamics of a conformational internal variable, is reframed within the general phenomenology of such solutions (simple fluids, molecular rheology), Leonov-type theory, Gmela-Carreau generalized hydrodynamics, extended thermodynamics).

### 1. INTRODUCTION

On se propose de jeter un regard critique, mais aussi unificateur, sur les différentes approches qui permettent d'obtenir les lois constitutives de solutions de polymères et polyélectrolytes. Comparés aux fluides classiques, ces milieux nécessitent l'introduction de paramètres supplémentaires pour tenir compte de la microstructure induite par les macromolécules en solution. L'élimination de ces paramètres conduit classiquement à des lois du type viscoélastique en ce qui concerne l'aspect rhéologique du fluide. Ceci est un point de convergence de toutes les approches et l'on désignera par "conformation" le nouveau paramètre introduit lorsqu'il est de nature tensorielle. Plusieurs voies apparaissent alors. L'une est celle de la rhéologie moléculaire qui fournit un schéma de théorie type cinétique. en interaction avec le solvant et qui utilise un schéma de théorie type cinétique. Ce développement nécessite (1) une loi de type conservation pour une fonction de distribution et (2) une loi de type évolution pour la "microstructure". Ce schéma peut être plus ou moins raffiné pour traduire des interactions plus ou moins complexes (Bird et al, 1977). La "conformation" est alors une moyenne d'ensemble d'une certaine quantité géométrique liée à la microstructure. Aucune thermodynamique n'apparaît dans cette approche (en particulier, les lois obtenues pour le tenseur macroscopique des contraintes et l'évolution de la conformation ne sont pas astringées à satisfaire le second principe de la thermodynamique. Une deuxième voie a été ouverte, en autres par Leonov (1976) et Larson (1983). Elle utilise un formalisme macroscopique de thermodynamique irréversible tout à fait semblable à celui développé en théorie des solides déformables anélastiques (cf. Sidoroff, 1976). La "conformation" y est identifiée à une mesure de la déformation anélastique du milieu macroscopique global, mais elle est simultanément considérée comme une variable thermodynamique interne pour laquelle une loi d'évolution est nécessaire qui vérifie le second principe de la thermodynamique. Finalement, l'approche présentée tient compte des deux points de vue précédents, rejoignant certaines idées récentes de Giesekus (1986), mais

Fondamentalement basée sur des idées de Lhuillier et Outbram (1980). Il s'agit d'une théorie thermodynamique microscopique où la conformation a l'interprétation microscopique du premier mode d'approche (elle n'est donc pas définie par la cinématique du fluide global) bien qu'elle soit une variable interne dont la loi d'évolution satisfait, conjointement au tenseur des contraintes, au second principe de la thermodynamique. Cette possibilité donne une souplesse à la théorie développée par les auteurs, en collaboration avec A. Morro (1985), dans le cas de polyélectrolytes avec interactions électromécaniques et effets chimico-mécaniques, tout en produisant des lois de comportement couplées thermodynamiquement admissibles. Ce dernier point montre qu'il existe un lien nécessaire (comme dans certaines théories d'émulsions) entre la loi d'évolution de la conformation et la contribution de la microstructure au tenseur des contraintes. Cette idée fructueuse de "rebouclage" par le second principe de la thermodynamique de la description de processus typiquement microscopique est aussi présente dans l'approche d'hydrodynamique généralisée de Gmeina et Carreau (1982, 1984). Des exemples illustratifs sont donnés. Dans le cas d'un comportement nématogène ou dans des écoulements élongationnels un champ de vecteurs (directeurs) peut être utilisé au lieu d'une conformation tensorielle (Maugin-Drouot, 1983 ; Piau-Dorems, 1984).

2. MODELES STATISTIQUES

On rappelle brièvement les bases de cette approche (Bird et al, 1977). Il existe une fonction de distribution  $\psi$ , un vecteur caractéristique de la microstructure  $\mathbf{K}$  et un processus de moyenne d'ensemble noté  $\langle \dots \rangle$ . La fonction  $\psi$  satisfait une loi de conservation du type

$$\partial\psi/\partial t + (\partial/\partial \mathbf{R}) \cdot (\mathbf{R}\psi) = 0. \quad (2.1)$$

La loi d'évolution pour  $\mathbf{K}$  traduit le mouvement relatif des deux masses de l'haltère dans lequel on a négligé le terme d'inertie. La contribution de la microstructure au tenseur des contraintes est calculée en prenant le premier moment des forces, soit

$$\mathbf{t}_p = n \langle \mathbf{F} \otimes \mathbf{R} \rangle. \quad (2.2)$$

Ce tenseur des contraintes, dans les cas simples, est relié directement à la "conformation"

$$\mathbf{K} = \langle \mathbf{R} \otimes \mathbf{R} \rangle \quad (2.3)$$

La loi d'évolution pour  $\mathbf{K}$  implique une loi d'évolution pour  $\mathbf{K}$  : par exemple, dans le cas de forces élastiques hookeennes, on obtient  $(\mathbf{L} = \nabla \mathbf{v} : \text{gradient de la vitesse du fluide})$

$$\dot{\mathbf{K}} - (\mathbf{L} \mathbf{K} + \mathbf{K} \mathbf{L}^T) = -\frac{1}{\tau_K} (\mathbf{K} - \mathbf{K}_0), \quad \mathbf{K}_0 = k_0 \mathbf{I}. \quad (2.4)$$

Giesekus (1986) a suggéré, au lieu de  $\mathbf{K}$ , d'employer le tenseur de "configuration" b tel que

$$\mathbf{b} : \mathbf{K}_0 \rightarrow \mathbf{K}, \quad \mathbf{K} = b \cdot \mathbf{K}_0 \quad (2.5)$$

Comme  $\mathbf{K}_0$  est isotrope,  $b$  est en fait proportionnel à  $\mathbf{K}$ . L'appellation "configuration" prête à confusion puisqu'elle est employée dans un autre sens qu'en mécanique non linéaire des milieux continus. L'introduction de  $b$  apparaît comme une normalisation aisée à l'unité à l'équilibre ( $b_0 = \mathbf{I}$ ) ;  $b$  ou  $\mathbf{K}$  satisfaisant une équation d'évolution au type relaxation, la contrainte  $\mathbf{t}$  satisfait une loi du type Maxwell. Aucune référence thermodynamique n'est évoquée dans ces modèles.

3. THERMODYNAMIQUE PHENOMENOLOGIQUE AVEC VARIABLES INTERNES

3.1. Cas général

Plus récemment que l'approche statistique s'est développée une nouvelle caractérisation des milieux viscoélastiques qui, pour définir l'état thermodynamique d'un système, introduit outre les variables observables, un certain nombre de variables internes, ou variables cachées, notées collectivement  $\alpha$ , qui tentent de décrire la structure interne dissipative. Dès lors, la valeur à l'instant  $t$  des variables dépendantes (par exemple, la contrainte) devient une fonction des variables indépendantes observables et des variables internes au même instant. Une loi d'évolution doit être formulée pour les variables  $\alpha$ . Pour les solutions de polymères on aura donc

$$\dot{\mathbf{t}} = \dot{\mathbf{t}}(\alpha, \nabla \mathbf{v}), \quad \dot{\alpha} = \dot{\alpha}(\alpha, \nabla \mathbf{v}). \quad (3.1)$$

Il faut préciser la nature des variables  $\alpha$  (i.e., scalaires, vecteur, tenseur). A ce point il faut noter que la notion "interne" dépend du niveau d'observation auquel on se place et l'on peut concevoir qu'une variable puisse être considérée comme interne pour un niveau microscopique d'observation et observable à un niveau mésoscopique. Il est clair que l'élimination de  $\alpha$  entre les deux équations (3.1) conduit à une loi fonctionnelle pour  $\mathbf{t}$  en fonction de l'histoire des seules variables observables. Mais conserver le système (3.1) pour représenter le comportement présente deux avantages : (i) seul un nombre fini de variables intervient et (ii) on peut utiliser tout l'acquis de la thermodynamique des processus irréversibles (Sidoroff, 1976). L'introduction de la variable interne ne modifie pas les lois de conservation du milieu continu, ni la forme générale des principes thermodynamiques. Supposons que pour un milieu simple on ait l'inégalité de Clausius Duhem habituelle (sans conduction thermique, milieu incompressible) :

$$-\dot{\psi} + \mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{T}} + \text{trace}(\mathbf{t} \mathbf{D}) \geq 0, \quad \mathbf{D} \equiv (\nabla \mathbf{v})_s, \quad (3.2)$$

où  $\mathbf{t}$  est le déviateur des contraintes de Cauchy. L'énergie libre  $\psi$  par unité de volume doit dépendre, outre des variables observables  $\mathbf{T}$  (température) et  $\mathbf{e}$  (déformation), de la variable interne  $\alpha$ , soit  $\psi = \psi(\mathbf{e}, \alpha, \mathbf{T})$ . Supposons pour simplifier que  $\mathbf{e} = \mathbf{D}$ . Alors on pose

$$\mathbf{S} = -\partial\psi/\partial \mathbf{T}, \quad \mathbf{t}^R = \partial\psi/\partial \mathbf{e}, \quad \mathbf{t}^{IR} = \mathbf{t} - \mathbf{t}^R, \quad \mathbf{A} = -\partial\psi/\partial \alpha. \quad (3.3)$$

Les équations (3.3)<sub>1,2</sub> et (3.3)<sub>4</sub> sont les lois d'état et l'inégalité (3.2) se réduit à

$$\text{trace}(\mathbf{t}^{IR} \mathbf{D}) + \mathbf{A} \cdot \dot{\alpha} \geq 0. \quad (3.4)$$

Si  $\psi(\mathbf{D}, \alpha, \mathbf{e}, \mathbf{T})$  est un pseudo-potentiel de dissipation (convexe en ses deux premières variables), alors on peut écrire (Germain et al, 1983)

$${}^tIR = 3\phi/\partial D \quad , \quad A = 3\phi/\partial \alpha \quad (3.5)$$

qui sont les lois dites complémentaires. En effectuant une transformation de Legendre-Fenchel partielle telle que

$$\phi^*(D, A; \dots) = \sup_{\alpha} (\phi(D, \alpha; \dots) - A\alpha) \quad (3.6)$$

Le nouveau pseudo-potentiel  $\phi^*$ , convexe en D et concave en A, permet d'écrire

$${}^tIR = 3\phi^*/\partial D \quad , \quad \dot{\alpha} = -3\phi^*/\partial A = 3\phi^*/\partial(3\psi/\partial\alpha) \quad (3.7)$$

Alors (3.7)<sub>2</sub> n'est autre qu'une loi d'évolution pour la variable  $\alpha$  et  ${}^tIR$  dépend de  $\alpha$  d'une façon explicite mais aussi par l'intermédiaire de A. Ici la loi d'évolution n'apparaît que comme conséquence du second principe et de l'existence d'un pseudo-potentiel de dissipation  $\phi^*$ . Toute la thermodynamique du milieu est basée sur l'existence de deux potentiels dont il faut préciser la convexité (de l'un pour assurer la stabilité des équilibres, de l'autre pour satisfaire le second principe). Cette approche thermodynamique générale doit beaucoup à l'école française de mécanique des milieux continus. Bien que certains auteurs ne se réfèrent pas à ce type de démarche, leurs approches pour modéliser les solutions de polymères participent de ce schéma, les variantes résultant du choix de la variable  $\alpha$ .

### 3.2. La variable interne est une déformation anélastique

L'idée d'introduire un tenseur comme variable interne apparaît vers 1968 avec Buevich, Gorodtsov, entre autres. La notion de configuration intermédiaire pour les polymères sera introduite en particulier par Leonov. Cette notion de configuration intermédiaire se base sur la décomposition multiplicative de la déformation (finie) totale en une déformation anélastique  $F_a$  et une déformation élastique  $F_e$ , soit

$$F = F_e F_a \quad (3.8)$$

Aucun des deux éléments de cette décomposition ne sont des gradients. Le tenseur gauche de Cauchy-Green définit par  $B = F F^T$  satisfait l'identité cinématique suivante

$$\begin{aligned} B : &= D_J B - (B D + D B) \equiv 0, \\ D_J B : &= \dot{B} - (Q B + B Q) \quad , \quad Q = \frac{1}{2} (L - L^T) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Par analogie Leonov (1976) définit

$$\begin{aligned} B_e &= F_e F_e^T \quad , \quad L_e = L - L_a \\ B_a &= F_a F_a^T \quad , \quad L_a = F_a \dot{F}_a^{-1} F_a^{-1} \end{aligned} \quad (3.10)$$

et  $B_e$  satisfait l'équation différentielle suivante

$$D_J B_e + (L - L_e) B_e + B_e (L - L_e)^T = 0 \quad (3.11)$$

Les équations (3.9)<sub>1</sub> et (3.11) peuvent être considérées comme des équations d'évolution pour  $B$  et  $B_e$ . Alors si, avec Leonov, on considère  $B$  comme variable interne tensorielle, pour un milieu fluide  $\psi$  ne dépend que de  $B_e$  et  $T$  et le formalisme du paragraphe précédent conduit à

$$\text{trace} ({}^tIR D + A B_e) \geq 0 \quad (3.12)$$

$${}^tIR = t - {}^tR \quad , \quad {}^tR = 2(3\psi/\partial B_e) B_e \quad , \quad A = -3\psi/\partial B_e \quad (3.13)$$

avec les lois complémentaires

$${}^tIR = 3\phi^*/\partial D \quad , \quad B_e = 3\phi^*/\partial(3\psi/\partial B_e) \quad (3.14)$$

Dans l'expression (3.11) il est clair qu'il faut se donner  $L_e = L - L_a$  en fonction de  $B_e$ . Leonov postule que cette quantité peut être obtenue à partir d'un potentiel de dissipation  $\phi$  d'une manière analogue à celle qui permet de trouver  ${}^tPR$  à partir du potentiel thermodynamique :

$$L_g = 2(3\phi/\partial B_e) B_e \quad (3.15)$$

Indépendamment de Leonov, Prossler (1979) a montré qu'un modèle viscoélastique avec variable interne et configuration intermédiaire relâchée pourrait être équivalent à une classe de fluides BKZ. Par ailleurs, Giesekus (1986) remarquant que  $B_e$  représente la déformation élastique permettrait le passage de la configuration intermédiaire à la configuration actuelle, propose d'identifier  $B$  au tenseur de configuration interne. Cette identification pose problème dans la mesure où  $B$  est défini à partir d'une "particule" du milieu macroscopique alors que  $B_e$  décrit, ou est lié, à la déformation de l'un des composants d'un milieu multiphasique. Larson (1983) a montré que le modèle de Leonov pouvait se déduire d'un modèle microscopique où la loi d'évolution pour  $K$  est donnée par

$$\dot{K} = L_e \cdot K = (L - L_g) \cdot K \quad (3.16)$$

### 3.3. La variable interne est la conformation

La théorie cinétique met la notion de microstructure en évidence. D'autres théories considèrent des milieux fluides avec microstructure, par exemple la théorie des cristaux liquides de Leslie-Ericksen et la théorie des fluides micromorphiques d'Eringen. Dans cette dernière la microstructure a un mouvement considéré comme observable. Sa déformation introduit de nouveaux degrés de liberté et donc des lois de conservation plus nombreuses et plus complexes. Lorsque l'inertie associée aux degrés internes de liberté est négligeable, (cas des cristaux liquides). Dans des études récentes (Lhuillier-Quibrant, 1980, Maugin-Drouot, 1983), la microstructure est prise la forme d'une loi d'évolution (cas des cristaux liquides). La microstructure est considérée comme variable non observable, un tenseur, on peut l'assimiler à la conformation K de la théorie moléculaire, qui ne représente pas la "forme" d'une macromolécule mais une sorte de vision moyenne (voir Drouot-Maugin 1985 et Morro et al., 1985 pour le cas des polyelectrolytes). Le schéma explicite du paragraphe 3.1 s'applique directement avec

$$\psi = \psi(T, K) \quad , \quad S = -3\psi/\partial T \quad , \quad {}^tIR = pI + t, \quad F = -3\psi/\partial K \quad (3.17)$$

L'isotropie de la fonction  $\psi$  et (3.17)<sub>2</sub>, permettent de réduire l'inégalité de Clausius-Duhem à

$$\text{trace} (\mathbf{t}^R \mathbf{D} + \mathbf{F} \mathbf{D}_j \mathbf{K}) \geq 0, \quad (3.18)$$

où  $\mathbf{F}$  est le tenseur de microcontraintes associé à la configuration. On peut postuler l'existence d'un pseudo-potentiel de dissipation  $\phi^*$  tel que

$$\mathbf{t}^R = \partial \phi^* / \partial \mathbf{D}, \quad \mathbf{D}_j \mathbf{K} = - \partial \phi^* / \partial \mathbf{F} = \partial \phi^* / \partial (\partial \psi / \partial \mathbf{K}). \quad (3.19)$$

En fait, à ces lois complémentaires on peut rajouter les contributions  $\mathbf{t}^G$  et  $\kappa^G$  telles que

$$\text{trace} (\mathbf{t}^G \mathbf{D} + \mathbf{F} \kappa^G) = 0 \quad (3.20)$$

$$\mathbf{t}^G = \mathbf{f}(\mathbf{D}, \mathbf{F}, \mathbf{K}, \mathbf{T}), \quad \kappa^G = \mathbf{k}(\mathbf{D}, \mathbf{F}, \mathbf{K}, \mathbf{T}) \quad (3.21)$$

de sorte que

$$\mathbf{t} = - \mathbf{p} \mathbf{I} + \partial \phi^* / \partial \mathbf{D} + \mathbf{t}^G, \quad \mathbf{D}_j \mathbf{K} = - \partial \phi^* / \partial \mathbf{F} + \kappa^G. \quad (3.22)$$

Par exemple

$$\phi^* = \eta \mathbf{D}^2 - \frac{1}{2} \zeta \mathbf{F}^2, \quad (3.23)$$

$$\mathbf{t}^G = \lambda \mathbf{F} - \beta (\mathbf{K} \mathbf{F} + \mathbf{F} \mathbf{K}), \quad \kappa^G = - \lambda \mathbf{D} + \beta (\mathbf{K} \mathbf{D} + \mathbf{D} \mathbf{K}).$$

Il ne reste plus qu'à préciser le potentiel  $\psi$  pour définir le comportement réversible du milieu. Les lois de comportement (3.22) sont bien sûr thermodynamiquement admissibles. Il est à noter qu'aucune autre approche ne précise le fait que ce sont les mêmes coefficients  $\lambda$  et  $\beta$  qui interviennent dans les équations (3.23) et que les termes  $\mathbf{t}^G$  et  $\kappa^G$  ne contribuent pas à la production d'entropie. La théorie peut être aménagée pour tenir compte de variables supplémentaires, par exemple, une densité de charge ou une polarisation électrique (Morro et al, 1985). Pour les nématiques le directeur généralement introduit peut être remplacé  $\mathbf{K}$  comme variable interne, dès lors de nature vectorielle. Ceci est aussi vrai dans les écoulements fortement élongationnels. En général, la présentation à l'aide de variables internes permet de fournir un cadre thermodynamique à des théories de fluides à microstructure qui en étaient dépourvues, la théorie des fluides anisotropes de Hand (1962) par exemple.

#### 4. HYDRODYNAMIQUE GENERALISEE

Un autre exemple de formulation pour les fluides à microstructure est proposé par Gmela et Carreau (1982, 1984). Les lois de conservation peuvent être écrites sous forme d'équations d'évolution pour les cinq champs  $(\rho, \mathbf{v}, \mathbf{E})$ , où  $\mathbf{E}$  est l'énergie totale, en faisant apparaître, en l'absence de source, une divergence dans le second membre :

$$\partial \rho / \partial t = P, \quad \partial \mathbf{v} / \partial t = \mathbf{V}, \quad \partial \mathbf{E} / \partial t = \mathbf{E}. \quad (4.1)$$

Pour un système en équilibre on sait que l'équation de conservation d'entropie, écrite sous la forme

$$\partial S / \partial t = S \quad (4.2)$$

est automatiquement satisfaite. Si pour un fluide complexe, on introduit une variable d'état  $\alpha$  supplémentaire en plus de  $(\rho, \mathbf{v}, \mathbf{E})$ , par analogie avec (3.1) on postule

$$\partial \alpha / \partial t = A \quad (4.3)$$

En faisant un certain nombre d'hypothèses sur la dépendance de  $P, V, E$  et  $A$  par rapport à  $(\rho, \mathbf{v}, E, \alpha, \mathbf{v})$ , Gmela et Carreau donnent une condition nécessaire suffisante pour que (4.2) soit vraie. Cette condition permet d'obtenir l'expression des contraintes réversibles. Ceci leur permet, en particulier, en considérant la contrainte interne  $\alpha$  comme la fonction de distribution  $\psi$  des théories moléculaires, de trouver une expression de même nature que  $t$ . Pour  $\alpha = B$  un tenseur des déformations satisfaisant une loi d'évolution du type (3.9), ils retrouvent un résultat proche de celui de Leonov. L'aspect formel est proche de celui de la théorie des variables internes et, d'autre part, rejoint la démarche faite par différents auteurs dans les théories de thermodynamique généralisée. (Lebon, Casas, Vasquez, I. Müller) Les lois d'évolution sont envisagées pour les flux dissipatifs (cf. Casas-Vasquez et al, 1984).

#### 5. CONCLUSION

L'examen rapide des différentes approches pour formuler des lois de comportement des solutions diluées de polymères met en évidence plusieurs faits : tout d'abord la variable supplémentaire introduite est un tenseur symétrique (déformation anisotrope du type Leonov, conformation) qui vérifie une équation différentielle du premier ordre par rapport au temps qui peut être interprétée comme une équation d'évolution. D'autre part, donner des lois de comportement qui soient thermodynamiquement admissibles correspond bien à la démarche entreprise en théorie des variables internes. Enfin, des descriptions microscopiques différentes peuvent conduire à des schématisations macroscopiques à un premier niveau identiques. Toutes ces questions sont examinées en détail dans un travail ultérieur plus étoffé.

#### REFERENCES

Blawie, R.B., Hassager, O., Armstrong, R.C. & Curtis, C.F. 1977. Dynamics of Polymeric Liquids, vol. 2. New York : John Wiley.

Casas-Vasquez, J., Jou D. & Lebon G. (Eds). 1984. Recent Developments in Nonequilibrium Thermodynamics, Berlin : Springer-Verlag.

Evotot, R., & Maugin, G.A. 1985. Continuum Modelling of Polyelectrolytes Rheologica Acta. 24 : 474-487.

Gmela, P., Nguyen Quoc Son & Suquet, P. 1983. Continuum Thermodynamics. Trans. A.S.M.E. J. Appl. Mech. 50 : 1010-1020.

Maschke, H. 1986. Constitutive Models of Polymer Fluids : Toward a Unified Approach. Dans E. Kröner et K. Kirchgassner (Eds), Trends in Applications of Pure Mathematics to Mechanics. Berlin : Springer-Verlag.

Gmela, M. & Carreau, P. 1982. Generalized Hydrodynamical Equations Obeying the Entropy Principle. *Rheologica Acta*. 21 : 1-14.

Gmela, M. & Carreau, P. 1984. Unifying Role of the Free Functional in Rheological Models. Dans Proc. Rheology Conference, Acapulco, Mexique, Oct. 1984.

Hand, G.L. 1962. A Theory of Anisotropic Fluids. *J. Fluid Mech.* 13 : 33-46.

Larson, R.G. 1983. Elongational-Flow Predictions of the Leonov Constitutive Equation. *Rheologica Acta*. 22 : 435-448.

Leonov, A.I. 1976. Nonequilibrium Thermodynamics and Rheology of Viscoelastic Polymer Media. *Rheologica Acta*. 15 : 85-98.

Lullier, D. & Oubrahim, A. 1980. A Thermodynamical Model for Solutions of Deformable Macromolecules. *J. Mécanique*. 19 : 1-17.

Maugin, G.A., & Drouot, R. 1983. Internal Variables and the Thermodynamics of Macro-molecule Solutions. *Int. J. Engng. Sci.* 21 : 705-724.

Korro, A., Drouot, R. & Maugin, G.A. 1985. Thermodynamics of Polyelectrolyte Solutions In an Electric Field. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 10 : 131-144.

Piau, J.M., & Doremus, P. 1984. Constitutive Equations for Dilute Polymer Solutions In Strong Elongational Flows. *Rheologica Acta*. 23 : 465-476.

Proslier, L. 1979. Modélisation par variables internes des fluides B.K.Z. Thèse de Spécialité, Université Paris VI.

Sidoroff, F. 1976. Variables internes en viscoélasticité et plasticité. Thèse de Doct. ès Sciences Math., Université Paris VI.

Zahorski S.  
Institute of Fundamental Technological Research  
Polish Academy of Sciences  
PL-00049 Warszawa, Poland

**SOMMAIRE:** Les écoulements viscoélastiques en couches minces comportants des zones extensionnelles importantes sont appliqués aux processus de pressage, cylindrage ou calendrage, etc. Les effets de la fonction de la viscosité extensionnelle sont également discutés.

**SUMMARY:** Thin-layer viscoelastic flows containing important extensional zones are applied to processes of squeezing, rolling or calendaring, etc. Effects of the extensional viscosity function are also discussed.

1. INTRODUCTION

In many practical situations the flows of homogeneous or heterogeneous fluids are neither viscometric nor purely extensional, although the diagonal components of the stress matrix may be much greater than the shearing ones at a given deformation rate level. For such flows, especially those characterized by high Deborah numbers and low vorticity components, we use the Metzner's 1971 idea of the "extensional primary field" approximations to develop the concept of "flows with dominating extensions", called briefly FDE (Zahorski 1986a). These flows can be defined as thin-layer flows for which the constitutive equation of an incompressible viscoelastic fluid in extensional flows may be used in a form being a linear perturbation with respect to properly chosen extension rate.

The FDE considerations leading to relatively simple, analytical or numerical solutions can be applied to plane and axi-symmetric continuous squeezing flows (Zahorski 1986b), to lubricating, rolling or calendaring processes (Zahorski 1986c), and even to laminar flows in viscoelastic boundary layers.

2. THEORETICAL CONSIDERATIONS

The plane steady flows with the following Cartesian velocity components:

$$(1) \quad u^* = qx + u(x,y), \quad v^* = -qy + v(x,y),$$

where  $q$  is some extension gradient, and  $u, v$  denote additional velocity components, under the lubrication approximation lead to

$$(2) \quad \frac{\partial u^*}{\partial x} = q(1 + \epsilon \frac{\partial u}{\partial x}), \quad \frac{\partial u^*}{\partial y} = q \frac{\partial u}{\partial y},$$
$$\frac{\partial v^*}{\partial x} = q \epsilon^2 \frac{\partial v}{\partial x}, \quad \frac{\partial v^*}{\partial y} = q(-1 + \epsilon \frac{\partial v}{\partial y}),$$

R. Drouot & G.A. Maugin  
Université Pierre et Marie Curie  
Laboratoire de Mécanique Théorique  
Associé au C.N.R.S.  
Tour 66 - 4 place Jussieu  
75252 PARIS CEDEX 05  
France

(3)  $x = \bar{x} L, \quad y = \bar{y} h, \quad u = \bar{u} U, \quad v = \bar{v} U, \quad \epsilon = h/L.$

It is assumed that  $U = gh$  and that  $L$  is much greater than  $h$  describing the layer thickness. If the vorticity is sufficiently small the first terms of diagonal components may be more meaningful than the remaining terms.

According to the definition of PDE, the constitutive equation of an incompressible simple fluid in plane extensional flows, viz.

(4)  $\bar{T} = -p\bar{1} + \beta(I_2)\bar{A}_1, \quad I_2 = \text{tr } \bar{A}_1^2 = 8q^2,$

where  $p$  is a hydrostatic term, and  $\bar{A}_1$  denotes the first Rivlin-Ericksen kinematic tensor, leads to the following perturbed form:

(5)  $\bar{T}^* = -p\bar{1} + \beta\bar{A}_1 + \beta\bar{A}_1' + \frac{d\beta}{dq} q' \bar{A}_1,$

where primes denote corresponding increments and

(6)  $q' = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{2q} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{8q} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2.$

Substituting the above relations into the inertialess equations of equilibrium, transforming them into a dimensionless form, and retaining only the highest-order terms with respect to  $\epsilon$ , we arrive at

(7)  $\frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{1}{2} \frac{d\beta}{dq} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \beta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right] = 0,$

or, equivalently, at

(8)  $\frac{dp^*}{dx} = \frac{1}{2} \frac{d\beta}{dq} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \beta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial p^*}{\partial y} = 0,$

where

(9)  $p^* = p + 2\beta q + \frac{1}{4} \frac{d\beta}{dq} \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2.$

It is noteworthy that function  $\beta(q)$ , hereafter called the extensional viscosity function, is simply related to the planar elongational viscosity  $\eta^*(q)$ , viz.

(10)  $\eta^* = (T^{*11} - T^{*22})/q = 4 \beta(q).$

In our previous papers (Zahorski 1986ab), we looked for an approximate solution of Eq. (7) in the form

(11)  $u = (x + a)(v(y) + b),$

where  $a, b$  are constants and  $v$  depends only on  $y$ . Such a procedure shows that any solution of the simplified equation

(12)  $\beta v''(y) + \frac{d\beta}{dq} v'^2(y) = C = \text{const.}$

satisfies Eq. (7) for a parabolic distribution of  $p^*$  on  $x$ . Other pressure distributions can be approximated reasonably, assuming that  $C$  may depend on  $x$  as a parameter. A general solution of Eq. (12), symmetric with respect to  $y$ , has the form

(13)  $v(y) = \frac{1}{A} \ln \left\{ \frac{\cos \sqrt{-AB}y^2}{\text{ch } \sqrt{AB}y^2} + C_1 \right\}$  for  $\begin{cases} AB < 0 \\ AB > 0 \end{cases}$ ,

where  $A = \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dq}, \quad B = \frac{C}{\beta}.$

Therefore,  $A > 0$  correspond to increasing extensional viscosities  $\beta$ , while  $A < 0$  - to decreasing  $\beta$ . Assuming the fluid adhesion at the walls and the condition of constant volume rate during the flow, we arrive at

(15)  $\frac{\gamma}{2H} = \int_0^x \left[ \ln \left\{ \frac{\cos \sqrt{\gamma} z}{\text{ch } \sqrt{-\gamma} z} + \frac{L(\sqrt{\gamma})/\sqrt{\gamma}}{L(\sqrt{-\gamma})/\sqrt{-\gamma}} \right\} \right] dz$  for  $\begin{cases} \gamma > 0 \\ \gamma < 0 \end{cases}$ ,

where the Lobachevsky functions are defined as

(16)  $L(x) = - \int_0^x \ln \cos z \, dz, \quad \bar{L}(x) = \int_0^x \ln \text{ch } z \, dz,$

and

(17)  $\gamma = AHq = \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dq} qH, \quad C = -H \frac{\beta q}{H^2}.$

An illustrative dependence of  $H$  on  $\gamma$  is shown in Figure 1. The upper curve ( $A < 0$ ) refers to a decreasing extensional viscosity  $\beta$ , while the lower one - to an increasing  $\beta$ . For Newtonian fluids  $\beta = \beta_0 = \text{const.}$ , i.e.  $A = \gamma = 0$  and  $H = 1.5$ . For increasing  $\beta$ , the velocity profiles are more oblate as compared with Newtonian ones; for decreasing  $\beta$  - they are steeper.

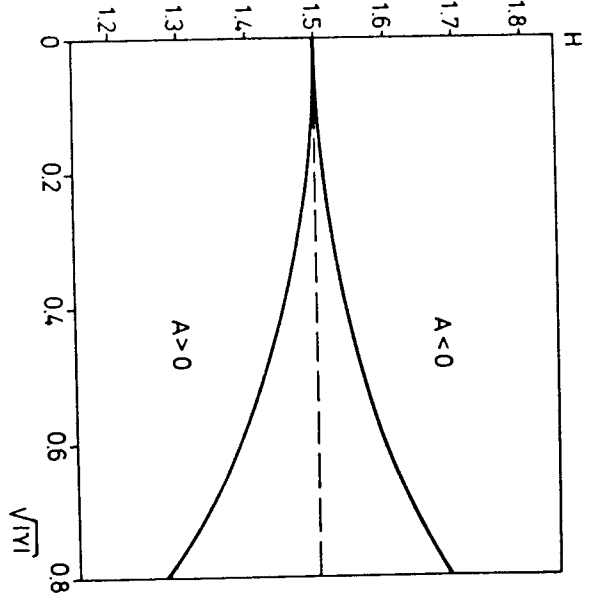


Fig. 1.

For satisfactory determination of the total force exerted by the fluid on the top plate or disc in continuous squeezing flows (Oliver, Shahidullah 1981), possible inertia effects as well as properly expressed boundary conditions at the edges should be taken into account. To this end, we may differ between the case of free and drowned edges (Zahorski 1986a). In the first case we assume either

$$(18) \quad T_{edge}^{*11} = 0 \quad \text{or} \quad \int_0^h T_{edge}^{*11} dy = 0,$$

where the atmospheric pressure or the surface-tension terms can be included. For plane squeezing flows, the total force based on the first condition (18) amounts to

$$(19) \quad F = -\frac{2}{3} \frac{H}{h^3} \frac{\beta h a^3}{h^3} \left[ 1 + \frac{3}{2} \epsilon g^2 \sqrt{\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dq}} qH \right] \quad \text{for} \quad \frac{d\beta}{dq} > 0,$$

and to a similar equation for  $d\beta/dq < 0$ . For other boundary conditions (e.g. Weissenberg and biaxial extension hypotheses at the edge), the coefficient at  $\epsilon g^2$  on the right-hand side of Eq. (19) ranges from  $9/8$  to  $9/4$ . For axisymmetric squeezing flows, we obtain from the first condition (18)

$$(20) \quad F = -\frac{H}{g} \frac{\beta R^2 h^3}{h^3} \left[ 1 + 2 \left( 1 - \frac{\beta_2}{\alpha} \right) \epsilon g^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}} qH \right],$$

for  $\alpha = \beta g/dq + 2\beta_2 > 0$ , where  $\beta_2$  denotes another material function. From the second condition (18) it results that

$$(21) \quad F = -\frac{H}{g} \frac{\beta R^2 h^3}{h^3} \left[ 1 + \frac{1}{\alpha} \left( \frac{d\beta}{dq} + \beta_2 \right) \left( \epsilon g \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}} qH / \sqrt{\frac{\alpha}{2\beta}} qH - 1 \right) \right], \quad \text{for} \quad \alpha > 0.$$

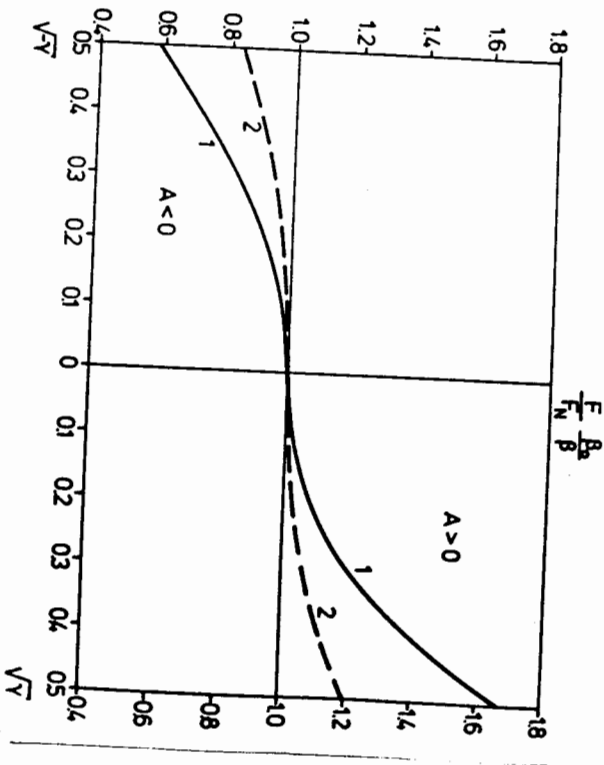


Fig. 2.

By way of illustration, Figure 2 shows the dependence of  $\beta\beta_0/F_N\beta$  on  $\sqrt{\gamma}$  or  $\sqrt{\gamma}$  calculated under the assumption that  $\beta$  is a linear function of  $q$ . The solid-line (1) corresponds to the first condition (18), while the broken-line (2) to the second one. Load-enhancement effects are much weaker in the second case.

3.2. Rolling and calendaring processes

Flows between two rotating cylinders of radii  $R$  can be considered in a similar way, assuming that  $\epsilon = h_0/L \ll 1$  where  $h_0$  is the half-distance between the rollers at the nip cross-section and  $L = \sqrt{2h_0R}$  (Zahorski 1986c).

Under the Reynolds boundary conditions, the dimensionless coordinate  $\lambda$  of the maximum pressure is smaller than the Newtonian value  $\lambda_N = 0.6798$ , if

$$(22) \quad K = 5K = \frac{V}{L} \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dq}$$

is positive (for an increasing extensional viscosity). For such a case, the dimensionless coordinate of the stagnation point decreases according to the approximate relation

$$(23) \quad \epsilon \lambda_N^2 = 2 + 3\lambda^2 - \frac{K}{\beta} (1.8402 + \lambda).$$

Figure 3 shows schematic plots of the total force  $F$ , the maximum pressure  $P_{max}$ , the friction force  $T$ , the friction coefficient  $\nu$  and the volume rate  $Q$ , referred to their Newtonian counterparts, versus the velocity of rollers  $V$ . These plots are drawn under the assumption of the S-shaped extensional viscosity diagram shown in the upper part of Figure 3. A fairly good agreement with available experimental results can be observed (Doremus & Piau 1983).

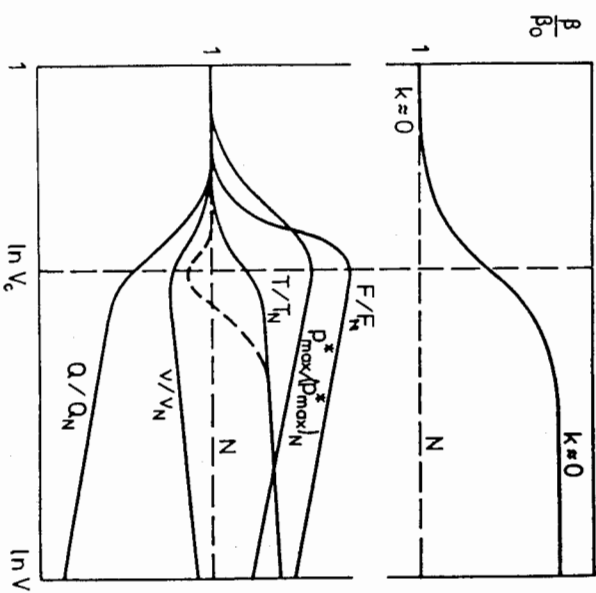


Fig. 3.



The above examples clearly demonstrate that many flow properties essentially depend on the extensional viscosity function and its variability. The question: how this function is related to the structure of various heterogeneous fluids containing stiff or deformable particles may be the subject of separate studies.

#### 4. REFERENCES

- Doremus, P. & Piau, J.M. 1983. Experimental study of viscoelastic effects in a cylinder-plane lubricated contact. *J.Non-Newtonian Fluid Mech.* 13: 79-91.
- Metzner, A.B. 1971. Extensional primary field approximations for viscoelastic media. *Rheol.Acta* 10: 434-444.
- Oliver, D.R. & Shahidullah, M. 1981. Definitive load-enhancement effects by polymer thickened oils in a squeeze-film experiment. *J.Non-Newtonian Fluid Mech.* 9: 257-267.
- Zahorski, S. 1986a. Viscoelastic flows with dominating extensions: application to squeezing flows. *Arch.Mech.* 38: 191-207.
- Zahorski, S. 1986b. Axially-symmetric squeezed films as viscoelastic flows with dominating extensions. *Eng.Trans.* 34: 181-196.
- Zahorski, S. 1986c. Viscoelastic flow between two rotating cylinders: application to rolling or calendaring processes. *Arch.Mech.* 38,4: (in print).

VISCOELASTICITE NON-LINEAIRE DES SOLUTIONS DE POLYMERES:  
APPLICATION D'UN MODELE STRUCTUREL

P.FLAUD, D.QUEMADA  
L.B.II.P. - Université Paris VII - 2 Place Jussieu 75231 PARIS Cedex 05

**SOMMAIRE** : Un modèle de viscoélasticité non-linéaire de type Maxwell-Jeffreys est appliqué à la description du comportement de solutions de polymères. L'ajustement du modèle est effectué pour des expériences de relaxation de contrainte. Les résultats sont comparés à ceux du modèle de Carreau.

**SUMMARY** : A Maxwell-Jeffreys type model of non-linear viscoelastic medium is applied to the description of polymer solution behaviour. Data fitting is performed in the case of stress relaxation experiments. Results are compared to those obtained with the Carreau model.

#### 1. INTRODUCTION

Un très grand nombre de tentatives de modélisation du comportement viscoélastique de polymères fondus ou en solution ont été effectuées. Les approches les plus générales, basées sur les principes de la mécanique des milieux continus, utilisent le concept d'effets de mémoire introduit par Boltzmann afin de prendre en compte "l'histoire" du matériau, c'est-à-dire les changements de structure que l'échantillon a subi pendant la durée de l'expérience. Cela conduit à des formulations intégrales de l'équation constitutive du type :

$$\tau_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \dot{\gamma}_{ij}(t') dt' \quad (1)$$

où  $T_{ij}$  est le tenseur des contraintes,  $\dot{\gamma}_{ij}$  le tenseur des déformations et  $M(t-t')$ , la fonction mémoire. Dans le cas des faibles déformations, (1) se réduit à la forme intégrale de l'équation de Maxwell pour la viscoélasticité linéaire, par ex., pour un écoulement cisailé :

$$\tau_{12}(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{p=1}^N G_p \exp\left(-\frac{t-t'}{t_p}\right) \dot{\gamma}_{12}(t') dt'$$

où  $G_p$  et  $t_p$  sont le module d'élasticité et la viscosité associés à la  $p$ ème sub-molécule [1, par ex.]

La plupart des approches les plus prometteuses ont été basées sur la théorie de Lodge qui représente le matériau comme un réseau temporaire de chaînes en interaction, dont les jonctions sont caractérisées par un certain nombre de temps de relaxation,  $t_p$ .

Mais cette théorie conduisant à des comportements irréalistes, notamment une viscosité newtonienne, d'autres modèles ont utilisé des expressions plus ou moins empiriques de la fonction mémoire  $M(t)$ , néanmoins, avec des succès modérés dans la prédiction des expériences de relaxation de contrainte (par ex. Carreau et al., 1968), ce qui a conduit à l'évidence d'une dépendance des  $t_p$  avec la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Carreau (1972) a proposé une généralisation du modèle de Lodge en introduisant une cinétique création-rupture du réseau, avec des constantes cinétiques dépendant du second invariant II du tenseur des vitesses de déformation, conduisant à une fonction mémoire  $M = M(t-t')$ , II). Deux choix arbitraires (Modèles A et B) de la dépendance  $M$  (II) ont été proposés et comparés à différentes données expérimentales (Carreau, 1972).

Alternativement, un modèle "structurel", développé pour la viscosité stationnaire des suspensions (par ex. Quémada, 1982) a été étendu au cas instationnaire (Quémada et Droz, 1984), en s'appuyant sur une équation de Maxwell dans laquelle la viscosité  $\eta$  et le module élastique  $G$  dépendent d'un paramètre de structure  $\lambda$ , lui-même gouvernés par une équation cinétique. Des résultats très satisfaisants ont été obtenus pour le sang soumis à des échelons de cisaillement (Quémada et Droz, 1984), puis pour des boucles d'hystérésis (Quémada, 1985). Dans ce dernier cas, l'équation de Maxwell a été remplacée par une équation de Maxwell-Jeffreys, qui, par un terme  $t_0 \dot{\gamma}$ , où  $t_0$  est un temps de retardation, tient compte de la vitesse de variation de  $\dot{\gamma}$ .

Le but de la présente communication est d'étudier les effets de ce terme dans le cas

d'échantillons soumis à des échelons de cisaillement, effets qui se traduisent alors par des contributions de type élasticité instantanée. Les résultats d'un exemple d'application à une solution de polymère sont ensuite comparés à ceux obtenus à l'aide du modèle B de Carreau.

## 2. LE MODELE STRUCTUREL

La modélisation proposée repose sur l'équation de Maxwell-Jeffreys gouvernant la contrainte  $\tau$  :

$$\frac{1}{G(\lambda)} \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{n(\lambda)} (\tau - \tau_y) = \dot{\gamma} + t_0(\lambda) \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \quad (2)$$

où  $\tau_y$  est une contrainte seuil,  $n(\lambda)$ ,  $G(\lambda)$  et  $t_0(\lambda)$  étant respectivement la viscosité, le module élastique et le temps de retardation, chacun d'eux supposés fonction du temps à travers la variable structurelle  $\lambda(t)$ . Cette variable est supposée gouvernée par une équation cinétique qui, pour des raisons de simplicité, a été choisie du type relaxation :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1-\lambda}{t_A} - \frac{\lambda}{t_D} \quad (3)$$

$t_A$  et  $t_D$  étant les temps de relaxation, respectivement pour la formation et pour la destruction de la "micro-structure" (sous les effets des différentes forces d'interaction  $t_A$  et  $t_D$  sont donc fonctions de  $\dot{\gamma}$ , ou, plus précisément pour des raisons dimensionnelles, d'un cisaillement réduit  $\dot{\gamma}_r = t_c \dot{\gamma}$ , où  $t_c$  est un temps caractéristique du milieu. Notons que les limites  $\dot{\gamma}_r \ll 1$  et  $\dot{\gamma}_r \gg 1$  correspondent aux valeurs d'équilibre  $\lambda = 1$  et  $\lambda = 0$ . De plus, on a posé  $\theta = (t_A/t_D) = (t_c \dot{\gamma})^p$ ,  $p$  étant un exposant empirique; (3) s'écrit donc :

$$t_A \frac{d\lambda}{dt} = 1 - (1 + \theta)\lambda \quad (4)$$

L'étude de la viscosité des dispersions a conduit à l'expression :

$$\eta(\lambda) = \eta_{\infty} [1 - (1 - X)\lambda]^{-2} \quad (5)$$

où  $X = \pm (\eta_{\infty}/\eta_0)^{1/2}$ ,  $\eta_{\infty}$  et  $\eta_0$  étant respectivement les limites stationnaires à  $\dot{\gamma}$  et  $\dot{\gamma} = 0$ .

Dans une première étape, des expressions empiriques ont été posées pour  $G(\lambda)$  et

$$G(\lambda) = G_{\infty} + (G_0 - G_{\infty})^m \quad (6)$$

$$t_0(\lambda) = t_{\infty} + (t_0 - t_{\infty})^n \quad (7)$$

### 3. CONDITIONS INSTATIONNAIRES

La solution générale de (3) peut s'écrire formellement :

$$\tau(t) = \tau_y + (\tau(0) - \tau_y) e^{-F(t,0)} + \int_0^t G(t',t') [\dot{\gamma}(t') + t_0'(t') \dot{\gamma}(t')] dt' \quad (8)$$

$$\text{avec } F(t, t') = \int_{t'}^t \frac{G(t'')}{\eta(t'')} dt'' \quad (9)$$

On peut remarquer (Quémada, 1985) que dans l'expression (8), la forme du terme

$G(t') e^{-F(t, t')}$  rappelle celle de fonctions mémoires utilisées dans de nombreux modèles et se réduit, si  $\frac{\eta(t)}{G(t)} = \text{Const} = \tau_n$ , à la fonction mémoire de Maxwell  $G \exp(-\frac{t-t'}{\tau_n})$ .

La comparaison avec les modèles "réseaux moléculaires" est intéressante: on sait bien que la dynamique d'un polymère implique un spectre de temps de relaxation  $\tau_p = \frac{2\alpha c_1}{(p+1)\alpha}$  où  $\tau_1$  est le plus long temps de relaxation, et tous les modèles "réseaux moléculaires" prennent en compte un tel spectre de relaxation. Au contraire, le modèle structurel introduit un "temps de Maxwell" instantané qui, à travers la dépendance temporelle de la structure dépend aussi du temps,  $\tau_M(t) = \frac{\eta(t)}{G(t)}$  (Cf. eq. 9).

Bien sûr, l'analogie entre les deux types de modèles reparait lorsque la cinétique, avec des constantes dépendantes du second invariant, est introduite dans la fonction mémoire: comparer les eq. (10) et (11) de Carreau (1972) aux eq. (8) et (9) ci-dessus, mais, l'avantage du modèle structurel est de permettre des interprétations physiques plus simples semble-t-il.

Pour des expériences de relaxation de contrainte après application successive d'éche-

lons de cisaillement, aux instants  $t_j$  :

$$\dot{\gamma}(t) = \sum_{j=1}^N (\dot{\gamma}_j - \dot{\gamma}_{j-1}) H(t - t_j) \quad (10)$$

où  $H(t)$  est la fonction de Heaviside et avec  $\dot{\gamma}(t_j - 0) = \dot{\gamma}_{j-1}$  et  $\dot{\gamma}(t_j + 0) = \dot{\gamma}_j$ , l'expression (8) s'écrit :

$$\tau(t) = \tau_y + (\tau_0 - \tau_y + H) e^{-F(t,0)} + \sum_j (\dot{\gamma}_j - \dot{\gamma}_{j-1}) \int_0^t G(t') e^{-F(t, t')} dt' \quad (11)$$

$$\text{avec } H = \sum_j (\dot{\gamma}_j - \dot{\gamma}_{j-1}) G(t_j) e^{+F(t_j,0)} \cdot t_0'(t_j) \quad (12)$$

### 4. APPLICATION A UNE SOLUTION DE POLYMER: RESULTATS ET DISCUSSION

Le présent modèle a été appliqué à une solution à 2% de Polyisobutylène dans une huile (Primol 355), pour laquelle on dispose de données rhéologiques (Huppler et al., 1967 a) et de l'ajustement du modèle B de Carreau (Carreau, 1972).

L'ajustement du modèle (5) des données stationnaires (Huppler et al., 1967 b) nous ont conduit aux valeurs suivantes :

$$\eta_{\infty} = 12.3 \text{ P}, \quad \eta_0 = 7700 \text{ P}, \quad \text{soit } X = .04$$

$$t_c = 4.10^{-2} \text{ sec}, \quad p = .5$$

Pour des raisons de simplicité, les expressions (6) et (7) pour  $G(\lambda)$  et  $t_0(\lambda)$  ont été choisies telles que :

$$G(\lambda) = G_0 \lambda^m$$

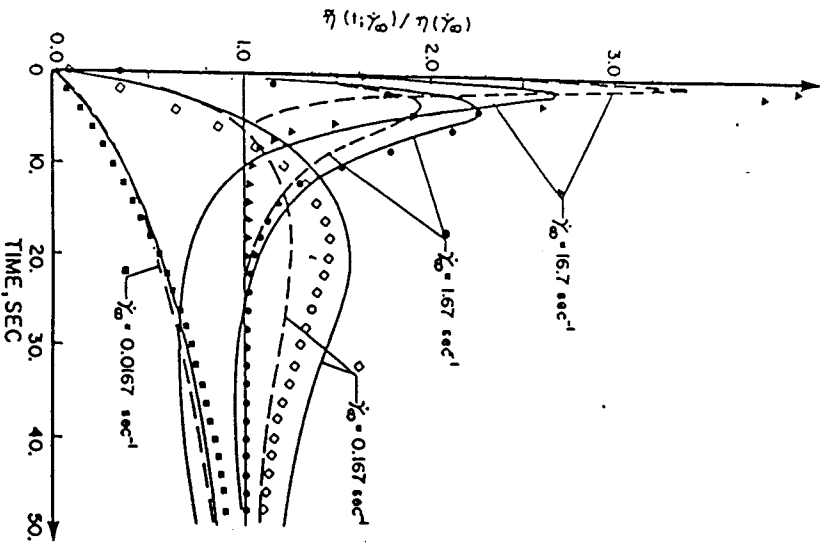
$$t_0(\lambda) = t_{\infty}$$

où  $A(t)$  est donné par (4), qui n'introduit qu'un seul nouveau paramètre,  $t_A$ . L'ajustement du modèle sur des données de formation et de relaxation de contrainte met donc en jeu un groupe de 4 paramètres,  $G_0$ ,  $m$ ,  $t_{\infty}$ , et  $t_A$ .

Les figures 1 et 2 montrent les résultats de l'ajustement de (11)-(12), pour les valeurs données ci-après :

$\dot{\gamma}$ sec <sup>-1</sup>	$t_A$ sec	$G_0$ Pa	$m$	$t_\infty$ sec
0.167	4	220		
0.167	5	205	2	0.4
1.67	6	190		
5.28	15	150		
16.7	25	100		

On constate que l'ajustement exige des dépendances de  $G_0$  et  $t_A$  en fonction de l'amplitude de l'échelon de cisaillement. La première, tout à fait inacceptable (puisque  $G_0$  est la limite de  $G$  à  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ) doit être considérée comme résultant du caractère beaucoup trop grossier du modèle  $G(\lambda)$  et devrait disparaître en affinant ce dernier.



La seconde est par contre plus acceptable: à la place du spectre de temps de relaxation introduit par les modèles moléculaires, auquel une dynamique du réseau est superposée, le modèle structural présenté met en jeu la cinétique de la structure (qui a été approximée à une relaxation commandée par  $t_A$  et  $t_D$ , tous deux dépendants de  $\dot{\gamma}$ ) et les effets d'élasticité "instantanée" et retardée (tous deux dépendants de  $G$  et de  $t_\infty$ ). Il est tout à fait plausible de penser que le temps  $t_A$  de formation de la structure sera d'autant plus long que les "unités structurales" seront de grandes dimensions, c'est-à-dire, pour un système rhéofluidifiant, que  $\dot{\gamma}$  sera faible.

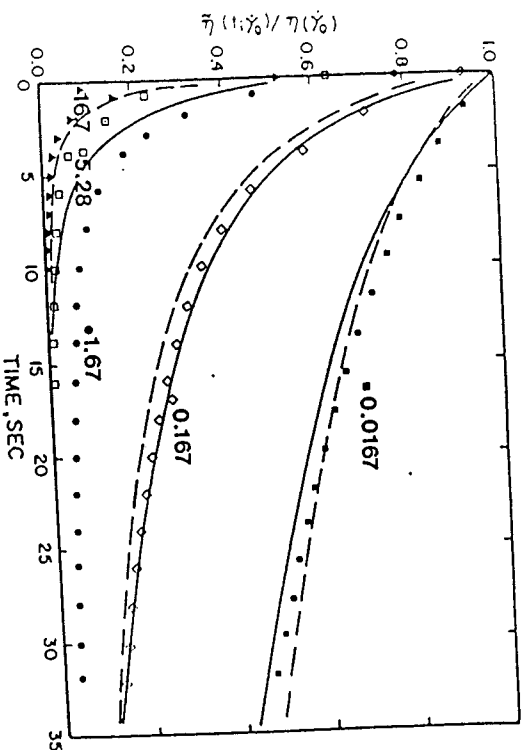


Fig. 2

Le caractère approché de la cinétique de relaxation se retrouve alors dans les dépendances en  $\dot{\gamma}$  de  $t_A$  et  $t_D$  qui ont été supposées rester dans le rapport  $t_A/t_D \sim (t_c \dot{\gamma})^p$ , hypothèse bien vérifiée dans le cas stationnaire. Mais rien n'empêche (si non des considérations de simplicité du modèle) d'envisager une description plus détaillée de la cinétique sous conditions instationnaires.

Sur les figures 1 et 2, on constate que le présent modèle conduit à des résultats comparables, sinon meilleure que le modèle B de Carreau. Néanmoins, les contenus physique différents et le caractère nécessairement approché du présent modèle structural rend difficile la comparaison directe des valeurs de paramètres utilisés dans chaque modèle.

En dépit de son caractère approché (description de l'évolution de la structure par une cinétique de relation, modélisation empirique des dépendances structurelles de  $G(N)$  et de  $t_0(N)$ , ...) qui lui assure une relative simplicité, le présent modèle a conduit à des résultats préliminaires satisfaisants pour des expériences de relaxation de contrainte, pour une large gamme d'amplitude d'échelon de vitesse de cisaillement.

## 6. REFERENCES

- CARREAU, P.J., MACDONALD, I.F. and BIRD, R.B. 1968, Chem.Eng.Sci. **23**, 901.  
 CARREAU, P.J., 1972, Trans.Soc.Rheol., 99-127.  
 HUPPLER, J.D., MACDONALD, I.F., ASHARE, E., SPRIGGS, T.W. and BIRD, R.B., 1967a, Trans. Soc.Rheol., **11**, 181.  
 HUPPLER, J.D., ASHARE, E. and HOLMES, L.A., 1967b, Trans.Soc.Rheol., **11**, 159.  
 QUEMADA, D., 1982, Lect.Notes in Physics 164 : Stability of Thermodynamic Systems, Springer-Verlag, 210-147.  
 QUEMADA, D. et DROZ, R., 1983, Biorhéologie, **20**, 635-657  
 QUEMADA, D., 1984, Biorhéologie, **21**, 423-436

VISCOSITE ELONGATIONNELLE DE SOLUTIONS DILUEES DE POLYMERE.

M. MOAN, A. MAGUIEUR  
 Laboratoire de Mécanique Physique  
 I.U.T. de BREST, rue de Kergoat  
 29287 BREST CEDEX

## SOMMAIRE

Un appareillage basé sur le principe du siphon sans tube a été mis au point pour mesurer la viscosité élongationnelle apparente de solutions diluées de polyacrylamide hydrolysé. De fortes valeurs de la viscosité élongationnelle sont observées mais elles dépendent de la déformation. Les résultats obtenus pour des concentrations allant de 300 à 1000 ppm montrent que même pour ces solutions diluées les interactions polymère-polymère ne sont pas négligeables.

## SUMMARY

A suspended siphon apparatus is used to measure the apparent elongational viscosity of dilute solutions of hydrolyzed polyacrylamide. Large values of the apparent elongational viscosity are observed and these values depend on the strain. The results obtained for polymer concentrations ranging from 300 ppm to 1000 ppm show that even at these low concentrations polymer-polymer interaction exist.

## INTRODUCTION

Dans le domaine de la rhéométrie, la mesure de la viscosité élongationnelle des solutions de polymère s'avère difficile et cette difficulté devient encore plus grande dans le cas de solutions diluées peu visqueuses. Or la détermination de ce paramètre rhéologique est intéressante vis à vis de nombreuses applications pratiques. De plus, il est généralement admis que l'addition d'une faible quantité d'un polymère flexible de grande masse peut augmenter la viscosité élongationnelle du solvant de

trois ou quatre ordres de grandeur. Cette forte viscosité est la conséquence de l'étirement des macromolécules soumises à un écoulement élongationnel. Cependant on peut constater que les méthodes expérimentales proposées jusqu'à présent pour mesurer la viscosité élongationnelle de fluides de faible viscosité sont peu nombreuses et présentent toutes un certain nombre de limites ou d'inconvénients (1). Parmi celles-ci, on trouve la méthode du siphon suspendu ou siphon sans tube : c'est un écoulement élongationnel qui peut être réalisé, en l'absence de tube, par l'aspiration du fluide contenu dans un réservoir. Une présentation des études antérieures de ce phénomène et de son utilisation en rhéométrie a été donnée par Macosporran (2). Une des plus grandes limites des appareillages basés sur cette méthode vient du fait qu'ils ne peuvent être utilisés qu'avec des fluides capables de former des filaments.

Dans ce travail nous présentons d'une part un appareillage construit sur le principe du siphon sans tube et capable de mesurer des forces très faibles et d'autre part les résultats obtenus pour des solutions diluées de polyacrylamide hydrolysé.

## II. APPAREILLAGE

Nous créons un écoulement élongationnel en aspirant à travers une buse calibrée le fluide placé dans un réservoir dont le niveau est maintenu constant. La buse est fixe et nous réglons la position du réservoir pour obtenir un filament de hauteur donnée. La manipulation consiste à mesurer le débit, la force de réaction du fluide sur la buse et à photographier le filament afin de déterminer ses dimensions.

Le rhéomètre que nous avons construit est représenté sur la figure 1. Il est constitué d'un tube de flexion (2) encastré à l'une de ses extrémités sur le bâti (1) de l'appareil et muni d'une buse calibrée interchangeable (3) à l'autre extrémité libre. Le fluide aspiré à travers ce tube est recueilli dans le vase (4) en dépression. Ce réservoir permet de mesurer le débit par pesée en continu. L'aspiration est effectuée par une pompe à vide (6). Un vase tampon (5) avec insufflation d'air par vanne calibrée pour augmenter la gamme de débit est placé entre la pompe et le vase (4). Ce vase permet en outre d'avoir une meilleure régulation du débit. Le fluide à étudier est placé dans un réservoir (7) à déversoir (8) afin que le niveau reste constant

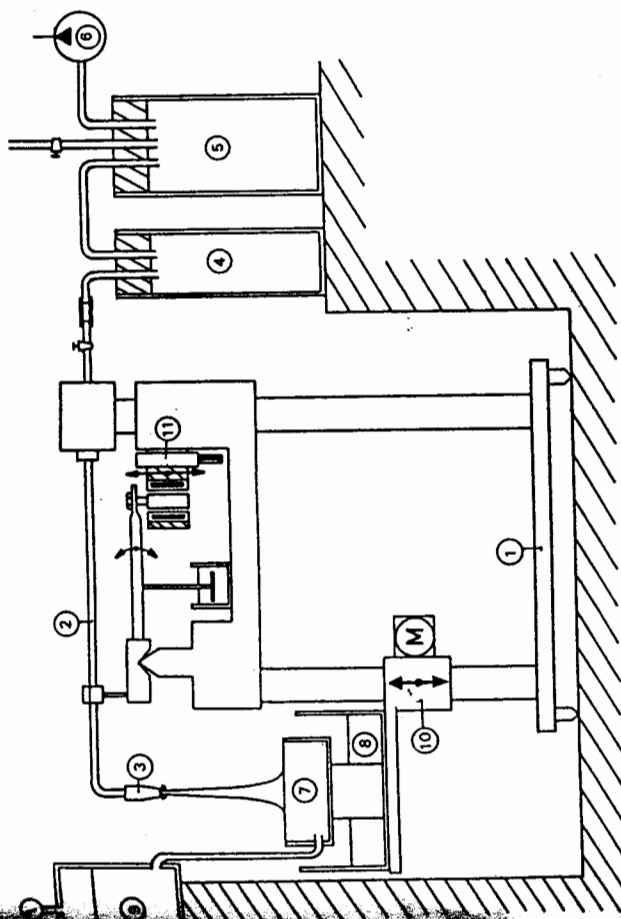


Figure 1 : Schéma de l'appareillage.

Le réservoir (7) est alimenté par une nourrice (9) sous pression d'azote, réglée de façon à avoir un apport de fluide à peine supérieur au fluide aspiré. La hauteur du filament est réglée par le support du réservoir qui se déplace verticalement à l'aide d'une vis sans fin entraînée par un moteur à vitesse variable.

La force de réaction du fluide est déterminée par la déflexion du tube d'aspiration. Le capteur de déplacement utilisé est du type transformateur différentiel. L'amplification mécanique permet d'augmenter la sensibilité. Un amortisseur est monté sur le bras amplificateur mais sans influence sur la mesure. Une table à vis microscopique (11) permet le réglage du zéro. Le rhéomètre est placé sur une table anti-vibre qui est nécessaire du fait de la grande sensibilité de l'appareil.

## RAPPEL THEORIQUE

On considère un élément de fluide (figure 2) limité par deux sections droites situées en  $z_0 = 0$  et  $z$ . L'équation régissant l'équilibre de cet élément en projec-

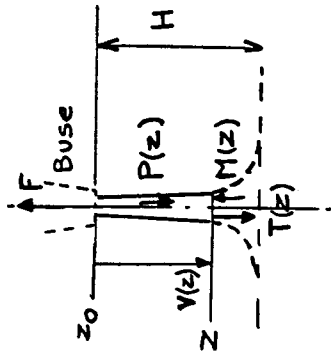


Figure 2

avec :

$F$  : force de réaction du fluide

$P(z) = \rho \int_0^z A(x) dx$ , poids du filament du fluide jusqu'à la cote  $z$

$T(z) = A(z) \cdot T_{zz}(z)$ , force d'extension à la cote  $z$  ;  $A(z)$  aire de la section ;

$T_{zz}(z)$  contrainte d'extension dans la section  $z$ .

$M(z) = \rho A(z) \cdot V^2(z)$ , débit de quantité de mouvement à la cote  $z$  ;  $\rho$  masse volumique ;  $V(z) = -Q/A(z)$  vitesse axiale et  $Q$  le débit volumique.

De l'équation 1 on peut déduire l'expression de  $T_{zz}(z)$  :

$$T_{zz}(z) = \frac{F}{A(z)} - \frac{P(z)}{A(z)} + \rho V^2(z) \quad (2)$$

Cette contrainte peut également se mettre sous la forme suivante :

$$T_{zz}(z) = -p(z) + \tau_{zz}(z) \quad (3)$$

avec

$p(z) = \sigma/R(z) + \tau_{rr}(z)$ ,  $\sigma$  étant la tension superficielle ;

$\tau_{zz}(z)$  et  $\tau_{rr}(z)$  étant respectivement les composantes axiale et radiale des contraintes normales.

La viscosité élongationnelle à la cote  $z$  est définie par :

$$\eta_e(z) = \frac{\tau_{zz}(z) - \tau_{rr}(z)}{\dot{\epsilon}(z)} \quad (4)$$

où  $\dot{\epsilon} = dV(z)/dz$  est le gradient de vitesse.

Compte tenu des relations (2), (3) et (4), on obtient

$$\eta_e(z) = \frac{\tau_{zz}(z) + \sigma/R(z)}{\dot{\epsilon}(z)} \quad (5)$$

l'expression est utilisée par la suite pour déterminer la viscosité élongationnelle apparente le long du filament.

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Les expériences sont réalisées avec un polyacrylamide hydrolysé de masse molaire  $8 \cdot 10^6$  ; le solvant est un mélange eau-glycérine 20 % - 80 % en poids et sa concentration est de 20 g/l en NaCl ( $\eta_c = 42,6$  m.Pas à 25°C). Les concentrations  $C$  en polyacrylamide vont de 340 ppm à 1020 ppm ; elles correspondent au régime dilué, comme l'indiquent les valeurs du paramètre de recouvrement des chaînes  $C[\eta]_0$  ( $[\eta]_0$  viscosité intrinsèque à gradient de vitesse nul) :  $0,83 < C[\eta]_0 < 2,5$ .

Nous avons utilisé trois diamètres différents pour la buse d'aspiration et pour chaque diamètre nous avons fait varier le débit pour obtenir des filaments de longueurs différentes. Il faut noter que les longueurs obtenues correspondent aux "longueurs limites" que l'on peut atteindre sans rupture du filament, tout en ayant réussi à éliminer les recirculations de fluide au niveau de la buse.

Dans chaque expérience, le filament est photographié. Cette photographie est ensuite digitalisée par l'intermédiaire d'une table traçante numérique connectée à un micro-ordinateur. La procédure utilisée permet de mesurer le rayon  $R(z)$  le long de l'axe du filament. La précision est de 0,01 mm pour le rayon et de 0,025 mm pour le déplacement le long de l'axe.

Plutôt que de chercher à décrire le profil du filament  $R(z)$  par un ajustement analytique, nous avons assimilé le filament à une succession de troncs de cônes, dont les bases sont deux sections consécutives. Cette procédure nous permet de calculer le poids  $P(z)$  et également le gradient de vitesse par la relation suivante :

$$\dot{\epsilon}(z) = \frac{V_{j+1} - V_j}{z_{j+1} - z_j} \quad (6)$$

Les autres paramètres, dont la viscosité élongationnelle, peuvent être alors calculés à partir des relations (2) et (5).

Le tableau indicatif, le tableau 1 résume les valeurs obtenues pour ces paramètres lors

de plusieurs expériences réalisées avec la solution la plus diluée C = 340 ppm.

Tableau 1

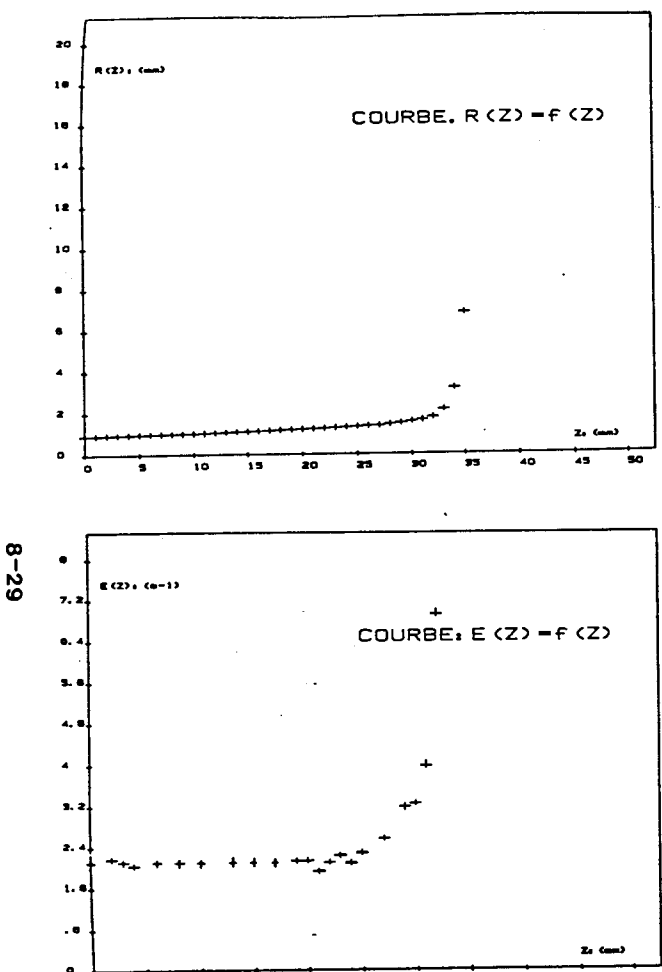
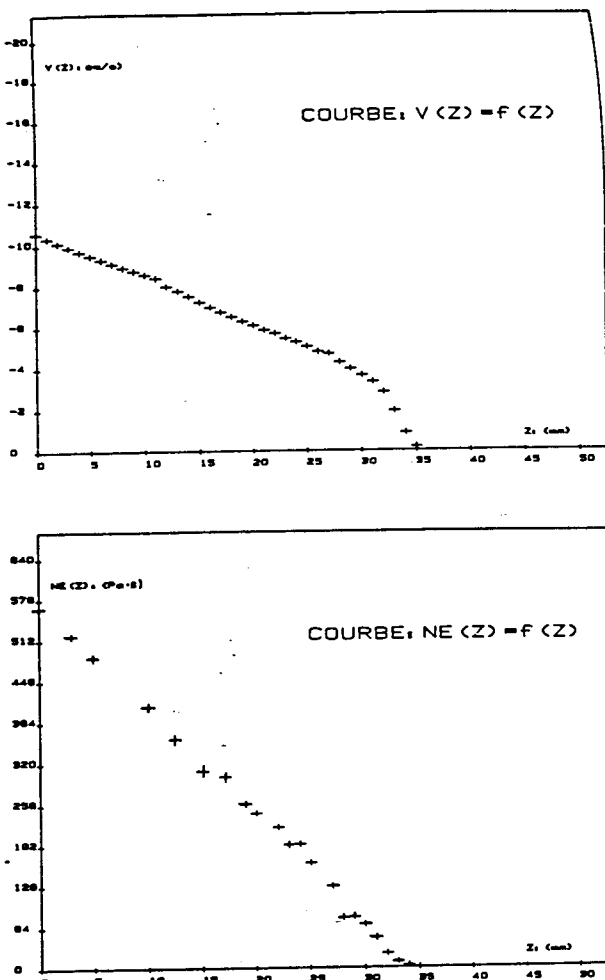
Expérience n°	1	2	3	4	5	6
Diamètre de la buse (mm)	0,8	-	1,36	-	-	1,8
Débit (Cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,05	0,09	0,13	0,14	0,38	0,27
Longueur du filament (mm)	20	60	38	34	92	35
Force P <sub>x</sub> ID <sup>3</sup> (N)	1,15	1,97	1,59	2,31	5,58	3,10
$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> ) Valeur limite	1,2	4,46	1,63	1,51	2,48	2,16

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 3 les variations

de R(z), V(z),  $\dot{\epsilon}$ (z) et  $\tau_e(z)$  Le long d'un filament donné (expérience n° 6). Quasi-tativement nous obtenons pour ces paramètres des variations similaires lorsqu'on change : le débit, la hauteur du filament, le diamètre de la buse ou la concentration en polymère. Cet ensemble de résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

- 1) dans une expérience donnée, le gradient de vitesse tend rapidement vers une valeur limite ; le gradient est donc pratiquement constant sur environ les deux tiers supérieurs du filament et par conséquent on a dans cette zone un profil  $R(z) \propto z^{-1/2}$ .
- II) Les gradients de vitesse sont relativement faibles, de l'ordre de 1s<sup>-1</sup> et la gamme obtenue sur l'ensemble des expériences est peu étendue.
- III) La viscosité élongationnelle augment fortement du réservoir vers la buse, sans montrer de tendance à une stabilisation près de la buse. De plus les viscosités élongationnelles apparentes obtenues sont très élevées ; les plus grandes valeurs observées correspondent à des rapports de

Figure 3 : Expérience n° 6. Variation de R, V,  $\dot{\epsilon}$  et  $\tau_e$  avec la position z le long du filament.





Trouton allant jusqu'à  $10^4$ .

1111) La viscosité élongationnelle présente un caractère transitoire, comme le montre la figure 4 sur laquelle nous avons réuni quelques expériences réalisées pour une même solution de polymère ( $C = 340$  ppm). Chacune des courbes de cette figure représente la variation de la viscosité élongationnelle le long d'un filament en fonction du gradient de vitesse déterminée le long de ce même filament. Le fait d'obtenir un réseau de courbes au lieu d'une courbe unique montre que le paramètre prédominant n'est pas le gradient de vitesse  $\dot{\epsilon}$  mais qu'il faut tenir compte également du temps pendant lequel les macromolécules sont soumises à l'élongation.

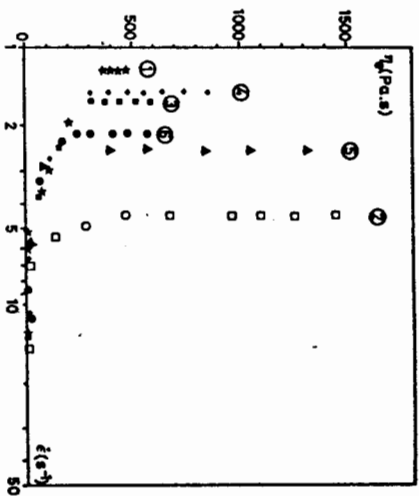


Figure 4 : Variation de  $\eta_e$  en fonction de  $\log \dot{\epsilon}$ . Expériences n° 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Dans cette relation  $V_z$  et  $V_0$  sont les valeurs déterminées à la cote  $z$  et au niveau de la surface du réservoir. Il est certain que la valeur de  $V_0$ , qui est difficile à obtenir avec précision, influe fortement sur la valeur de la déformation ainsi calculée.

Les résultats de la figure 4 sont reportés sur la figure 5 en utilisant cette nouvelle représentation. On peut constater que le réseau de courbes précédent peut être remplacé par une courbe unique, malgré une dispersion des résultats qui est liée

Dans ces conditions nous avons été conduits à chercher une autre représentation des résultats expérimentaux ; à savoir la variation de la viscosité élongationnelle en fonction de la déformation  $\epsilon$  calculée le long du filament. Pour un point de cote  $z$  nous avons en effet :

$$\epsilon = \int \dot{\epsilon} dt = \ln (V_z/V_0) \quad (7)$$

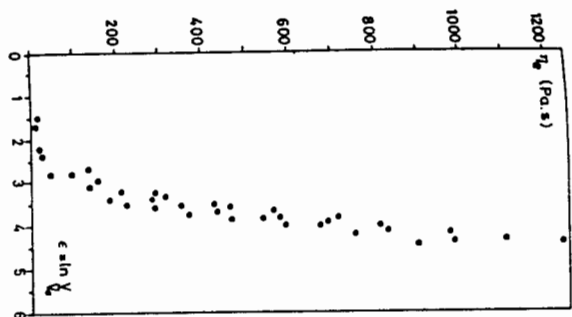


Figure 5 : Variations de  $\eta_e$  en fonction de  $\epsilon$ .

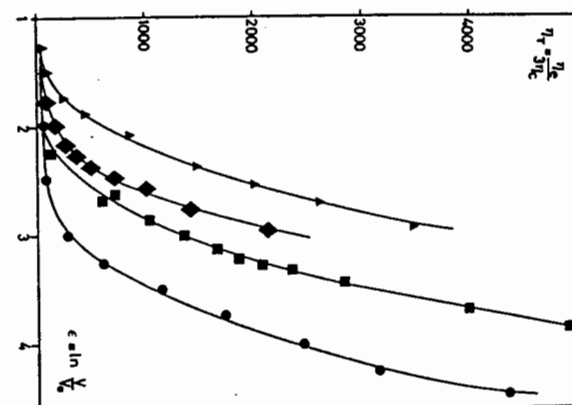


Figure 6 : Variations de  $\eta_T$  en fonction de  $\epsilon$ .

à la détermination de  $\dot{\epsilon}$ . Il semble donc que le paramètre primordial de cet écoulement soit la déformation et ceci est bien vérifié pour les trois autres solutions de polymère comme le montre la figure 6.

Sur cette figure nous avons représenté les résultats obtenus pour les quatre solutions de polymère sous la forme  $\eta_T = f(\epsilon)$ .  $\eta_T$  est le rapport de Trouton calculé de la façon suivante :

$$\eta_T = \frac{\eta_e}{3\eta_c} \quad (8)$$

où  $\eta_c$  représente la viscosité en cisaillement à un gradient de vitesse  $\dot{\gamma} = \sqrt{3} \dot{\epsilon}$  (sur cette base le second invariant du tenseur des vitesses de déformation est le même pour les deux types d'écoulement).

On constate qu'il y a un effet assez marqué de la concentration en polymère : pour une déformation donnée, le rapport de Trouton est d'autant plus important que la concentration est grande. Ce même comportement est obtenu si on porte  $\eta_e/C$  en fonction de  $\epsilon$ . Ce résultat suggère que les interactions hydrodynamiques entre macromolécules jouent un rôle non négligeable et que les solutions ne peuvent plus être considérées comme

diluées lorsqu'elles sont soumises à cet écoulement élongationnel. En effet, la notion de solution diluée, définie au début de ce paragraphe, correspond à une situation de repos ou de cisaillement faible dans laquelle les macromolécules sont sous forme de pelotes interagissant faiblement entre elles.

En écoulement élongationnel les macromolécules flexibles passent de l'état pelote à un état étiré ; si l'écoulement est suffisamment fort (3) les chaînes peuvent être complètement étirées et alignées dans la direction de l'écoulement. En supposant que cette situation est atteinte dans nos expériences quelque soit la concentration en polymère  $C$ , la distance moyenne entre les chaînes de longueur  $L$  qui est de l'ordre de  $(C.L)^{-1/2}$ , diminue donc avec la concentration. Or Batchelor (4) a montré que dans le cas d'une suspension non-diluée de bâtonnets soumis à un écoulement élongationnel, la viscosité élongationnelle augmente lorsque la distance d'interactions entre les bâtonnets diminue. Dans la limite où on peut assimiler les macromolécules flexibles très étirées à des bâtonnets alignés dans la direction de l'écoulement, cette analyse peut qualitativement expliquer l'effet de la concentration en polymère sur la viscosité élongationnelle.

#### CONCLUSION

Les résultats présentés dans cet article montrent que l'appareillage que nous avons construit sur le principe du siphon sans tube, permet une évaluation de la viscosité élongationnelle transitoire de solutions diluées de polymères flexibles. Ces solutions présentent pour des vitesses de déformation relativement faibles des rapports de Trouton importants et qui augmentent avec l'intervalle de temps pendant lequel les macromolécules sont étirées. Il n'a cependant pas été possible de réaliser des intervalles de temps suffisamment longs pour atteindre une valeur limite de la viscosité élongationnelle.

#### BIBLIOGRAPHIE

1 Walters, K. 1975, Rheometry, Chapman and Hall, London.

2 Macosporan, W.C., 1981. On the suspended syphon elongational rheometer.

J.N.N.F.M., 8, 119-138.

3 Hinch, E.J., 1977. Mechanical models of dilute polymer solutions in strong flows. J. Phys. Fluids, 20, 522-530.

4 Batchelor, G.K., 1971. The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion. J. Fluid. Mech., 46, 813-829.

9. ECOULEMENT DES FLUIDES  
HETEROGENES

R. H. J. Sellin  
University of Bristol  
Department of Civil Engineering  
Bristol, UK

J. Pollert  
Czech. Technical University  
Prague

ABSTRACT

The paper commences with a review of all the available published reports of the use of drag reducing additives in slurry pipeline flows. The slurries considered include fine suspensions of coal, iron ore, sand, gravel, clays and power station ash in both fresh and seawater. Most of the additives used are high molecular weight polymers, both synthetic and of natural origin and they are used in very dilute solution. In certain cases complex soaps have been found to be superior to polymers.

Quite recently full scale experiments have been carried out at Tuzimic  thermal power station in N. Bohemia in which the polyacrylamide Separan AP-302 was added to an ash hydrotransport pipeline 600 mm in diameter and 17 km in length. Using a 60 wppm concentration of this polymer for a 4 hour injection period the mean velocity in the pipeline was increased by 10% and the solids concentration in suspension rose from 4.1% to 5.6%, an increase of 32%. This gave an increase in the solids transport rate of 44%.

Sommaire

L'exposé débute par une révision de tous les rapports disponibles publiés sur l'usage d'additifs permettant de diminuer la résistance à l'écoulement dans les pipe-lines servant au transport d'emulsions. Les emulsions considérées comprennent de fines particules en suspension de charbon, de minerais de fer, de sable, de gravier, d'argile et de cendres de centrale électrique, autant en eau douce qu'en eau de mer. La majorité des additifs utilisés sont des polymères de forte masse moléculaire   la fois synthétiques et d'origine naturelle, utilisés en solution très diluée. Dans certains cas, on a constaté que des savons de formation complexe donnaient de meilleurs résultats que les polymères.

Dernièrement, des expériences à échelle réelle ont été effectuées à la centrale thermique de Tuzimic  située dans le nord de la Boh me. Au cours de ces expériences, le polyacrylamide Separan AP302 a été ajouté à un pipe-line d'hydrotransport de cendres mesurant 600 mm de diamètre et 17 km de long. En utilisant une concentration de 60 ppm par poids de ce polymère pour une durée d'injection de 4 heures, la vitesse moyenne dans la pipe-line a été augmentée de 10% et la concentration des solides en suspension est passée de 4.1%   5.6%, soit une hausse de 32%. Une augmentation de 44% du taux de transport des solides est ainsi obtenue.

Drag reduction in fluid flow systems using soluble polymer additives has been studied intensively since the mid-1960's. Hoyt 1984 reviews the subject and highlights critical areas in our understanding of this remarkable phenomenon. Friction reduction in excess of 70% can be obtained in turbulent pipe flow under carefully controlled laboratory conditions. Aqueous flows have been the classic study area but more recently new additives have been developed which are very effective for the pipe flow of hydrocarbons (Mortier 1984). In recent years research workers in many countries have been looking for economically justifiable industrial applications for drag reducing additives (Sellin 1984).

In this context two aspects of drag reduction are of particular interest: scale-up and suspended solids. The problem of predicting large size pipe behaviour from laboratory-scale experiments has not been fully resolved and this makes it desirable to test possible drag reduction applications at full scale. The presence of suspended solids in large quantities - hydrotransport applications - again requires special care as polymers can be strongly adsorbing depending on the ionic relationship between the polymer and the suspended solids. Fortunately it is possible in most cases to select a polymer with the required ionic character although this may result in some loss in performance.

In considering the application of drag reducing additives to hydrotransport systems it is important to investigate the rheological behaviour of the slurry both with and without added polymer. Dilute polymer solutions are non-Newtonian in their behaviour to some degree although at the concentrations effective in low suspended solids flows (about 50 wppm of polymer) the effect is normally small. However when suspended solids are present at above 1% by weight much greater polymer concentrations may be needed and so the rheological behaviour of the resulting mixtures become more complex.

Review of earlier studies

Poreh et al. 1970 published the results of laboratory tests in a 20 mm diameter pipe loop carrying 1 mm solids at 20% by weight loading. The solids used were (a) quartz sand of specific gravity 2.61 and (b) ground bakelite of specific gravity 1.43. Tests were carried out using a biopolymer, guar gum at 800 wppm concentration and also using a mixture of two complex soaps. Figures 1 and 2 show the results obtained in this study, the lower the measured pressure drop the greater the amount of drag reduction observed. The lines for water flow alone in this pipe, and for sand and water, are added for reference purposes.

It can be seen that in this instance the complex soaps are much better drag reducers than the guar gum although this difference is more strongly marked for the quartz sand. In the case of the bakelite (Figure 2) the guar gum is only effective at high flow rates and the amount of soap present is very critical at low flow rates.

Herod and Tiederman 1974 tested slurries made up from clays and dredged spoils (essentially silts) in 10 and 21 mm diameter pipes. The polyacrylamide SEPARAN AP30 was used at 100 wppm concentration in all tests but initially all these slurries were tested without polymer to

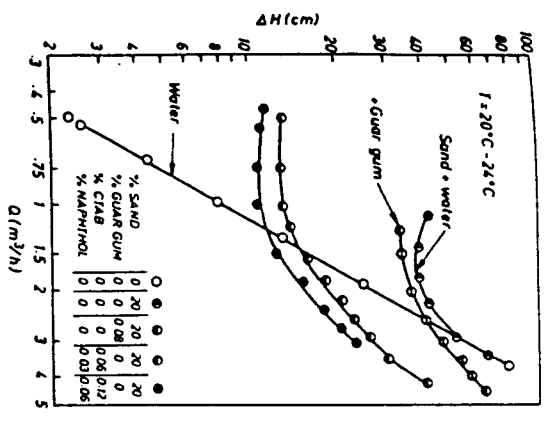


Figure 1. Drag reduction in hydraulic transport of quartz sand using polymer solution (guar gum) and complex soap solutions (Poreh et al. 1970)

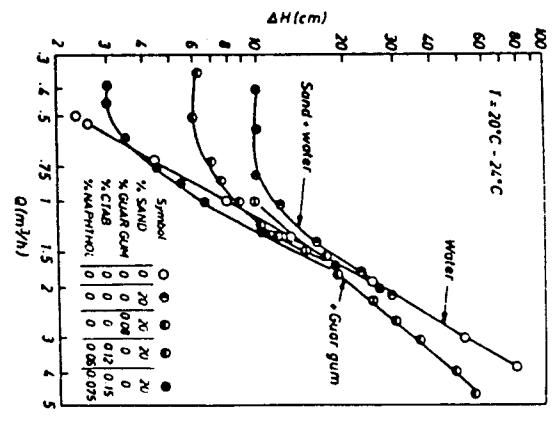


Figure 2. Drag reduction in hydraulic transport of ground bakelite using polymer solution (guar gum) and complex soap solutions (Poreh et al. 1970)

establish that they were not drag-reducing in this state. Drag reduction was calculated from the measured values of pressure loss in these pipes, using the appropriate undosed slurry flow as a standard, and the resulting values are shown plotted in Figures 3 and 4 against pipe shear velocity, itself a function of wall shear stress. It was found that the level of drag reduction achieved correlated not with the amount of suspended solids present in each test but with the amount of total solids. High levels of dissolved solids were found in the silts of marine origin and no doubt sodium chloride was a large constituent in these cases. The polymer was also tested in clear sea water and brackish water to establish its tolerance to NaCl.

Tagori 1974 published the results of experiments carried out in a laboratory pipe facility in which he examined the effect of adding SEPARAN AP30 to iron ore slurries. A single pass system was used with a pipe diameter of 25 mm and the polymer was added at the entrance to the pipe test length in the form of a concentrated solution. Figure 5 shows the data so obtained in the form of friction coefficient values plotted against Reynolds number. Four slurry concentrations (c) were tested both with and without injected polymer. The polymer concentrate feed rate q was maintained at a constant value and when no polymer was used water was injected at the same slot to maintain constant discharge conditions at all points in the test pipe. Drag reduction values were calculated from this data and are given in Figure 6; it will be seen that values as high as 50% were achieved but that the drag reduction gets less as the solids loading is increased.

Chashchin 1975 reported experiments in which polyacrylic acid (PAA) was added to a coal slurry flow having a solids content of 3% and a particle

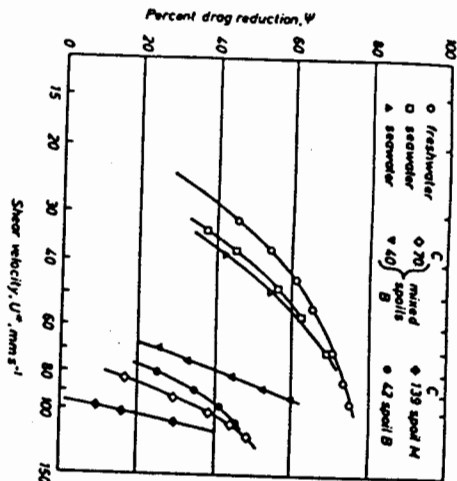


Figure 3. Drag reduction for freshwater, seawater and dredge spoils (Herod et al. 1974)

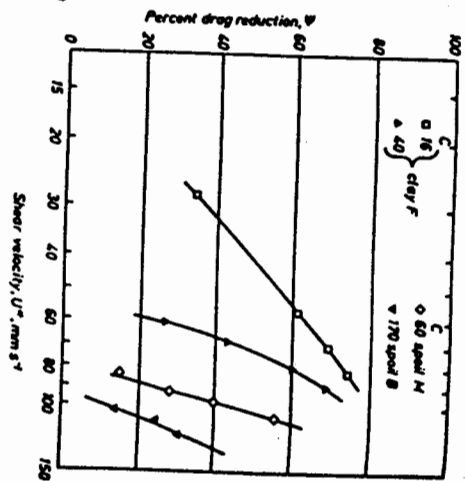


Figure 4. Drag reduction for dredge spoils and clay slurries (Herod et al. 1974)

C = total solids (parts per thousand); F = freshwater deposits; B = brackish; M = marine

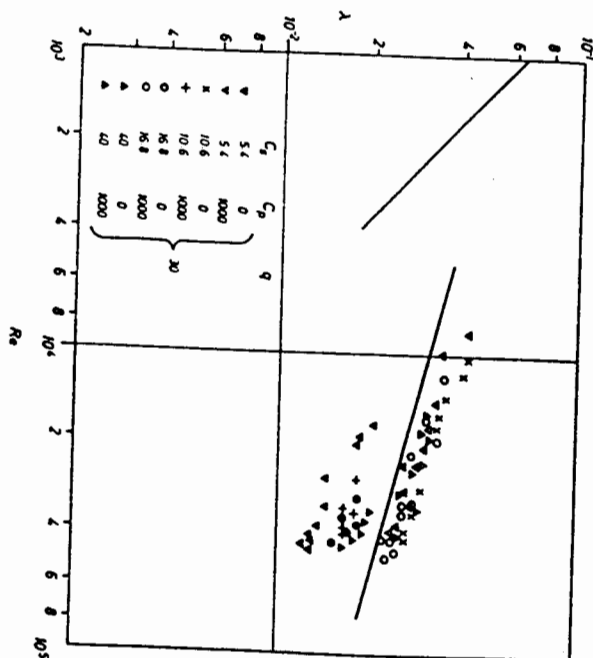


Figure 5. Iron ore slurry flow with polymer injection  
 $C_s$  - solids loading in % by weight  
 $C_p$  - polymer injection solution concentration in wppm  
 q - polymer injection solution feed rate

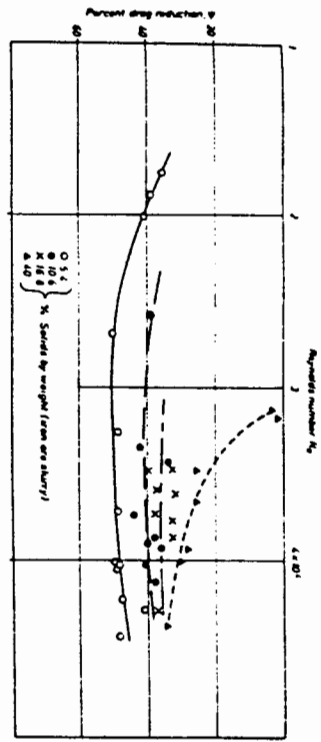


Figure 6. Drag reduction in iron ore slurry pipe flow injecting 30 ml s<sup>-1</sup> of 1000 wppm solution of SEPARAN AP-30 (Tagori 1974)

Many experiments have been made to determine the optimum conditions for the hydrotransport of coal. At higher solids loading these mixtures become strongly non-Newtonian and polymer additives under these conditions have a more complex effect on the flow state. At these high solids loadings, especially where a wide range of sizes are present, normal turbulence mechanisms cannot be assumed and a reduction in frictional head loss due to polymer additives may be the result of some quite different effect.

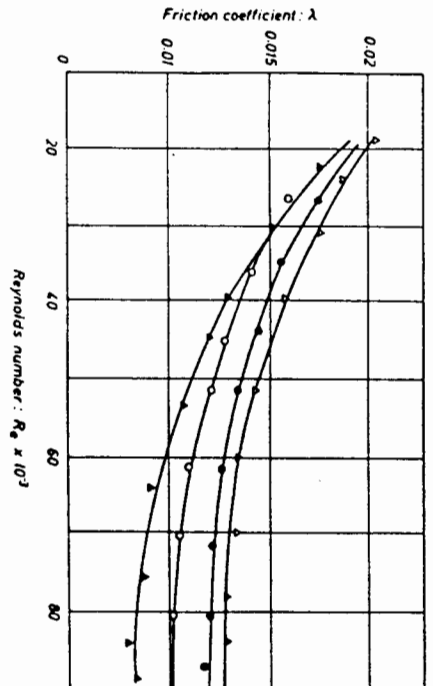


Figure 7. Effect of PAA concentration on drag reduction for the flow of coal suspensions: ● - pure water; ◻ - 3% coal suspension; ◻ - coal suspension with 10 wppm PAA; ◻ - coal suspension with 50 wppm PAA

3.1. The System

More recently experiments were carried out in the 19 km long, 600 mm diameter pipeline at the thermal power station complex at Tuzimice in Czechoslovakia. This pipeline carries a pumped slurry of pulverised ash and slag to the final disposal lagoon. The soluble polymer, SEPARAN AP-302, was injected into this pipeline as a possible means of increasing the solids transport rate to 2 Mm per annum. Laboratory tests made in small pipes with the same materials showed a high level of drag reduction and no adverse behaviour due to the solids loading.

Initially the power station ash was deposited in a lagoon close at hand. Because this lagoon is fast filling up and because it is a priority winter storage volume ways of increasing the slurry flow rate to a distant lagoon during the summer months are currently being explored as a matter of urgency. One option is the use of drag reducing polymer additives to increase the transport capacity of the present pipe system. This could be either by increasing the slurry flow velocity, or by increasing the slurry solids concentration, or a mixture of both processes all using the present pumping equipment. The objectives is to raise the present summer season hydrotransport volume of 1.2 - 1.5 Mm to as near as possible 2 Mm. The tests reported here were designed to establish whether or not the drag reduction option was technically feasible and economically advantageous.

The success of this project would result in:

- a) a three year extension to the useful life of the nearer lagoon.
- b) the power plant would be able to operate without interruption for this period, and
- c) an increase of approximately one and half years in the period available for the construction of the distant lagoon dam to its final height.

The experiments were made in a steel pipe 0.61 m in diameter and 16.6 km long. The pipe is one of three which join the pumping station to the distant lagoon, two normally being in operation and one held in reserve. The pipe wall thickness is 10 mm in the straight sections, 14 mm at the sliding supports and 16 mm at bends. The discharge to the lagoon is by a free outfall.

The following test data was obtained:-

- a) pipeline pressure measurements by manometer at three points (0, 8.5 and 13.7 km from the pumping station)
- b) differential pressure measurements using an inductive pressure transducer connected between 2 tappings 50 m apart 0.6 km from the pumping station.
- c) slurry average flow velocity in the pipe using a radionuclide tracer time-of-travel method.
- d) slurry concentration profile by detecting radiation absorption

across the pipe using an external radiation source.

- e) polymer concentration from the powder feed rate using a calibrated screw feed device provided by Dow Chemicals.

3.2. Results

Figure 8 shows the solids concentration profile in the 610 mm pipe. The polymer concentration is 60 wppm. The effect of the polymer on the solids concentration profile is clearly visible. The average concentration is increased but the profile has become more accentuated towards the lower half of the pipe.

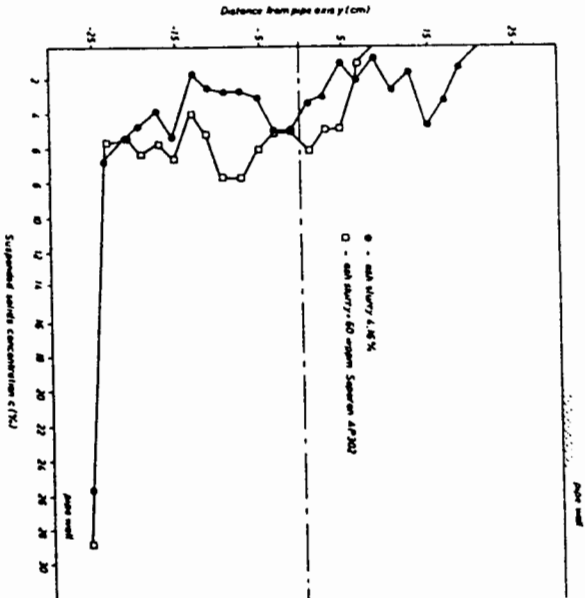


Figure 8. Influence of 60 wppm of polymer on solids concentration profile in ash slurry pipeline.

The remaining test results, shown in Figure 9, may be summarised as follows:-

- 1) At the higher polymer concentration used (60 wppm) the mean pipe velocity increases, the maximum increase being 10% and the average value over two hours 7.9%. The maximum value represents 14% drag reduction.
- 2) The pressure and pressure gradients in the pipeline only change by a small amount when the polymer is added. This is due to the self-regulating nature of the pipeline system.
- 3) The 60 wppm polymer injection period produced an average solids concentration in the pipe somewhere between 5.1 and 5.9%, compared with 4.2% under normal conditions.

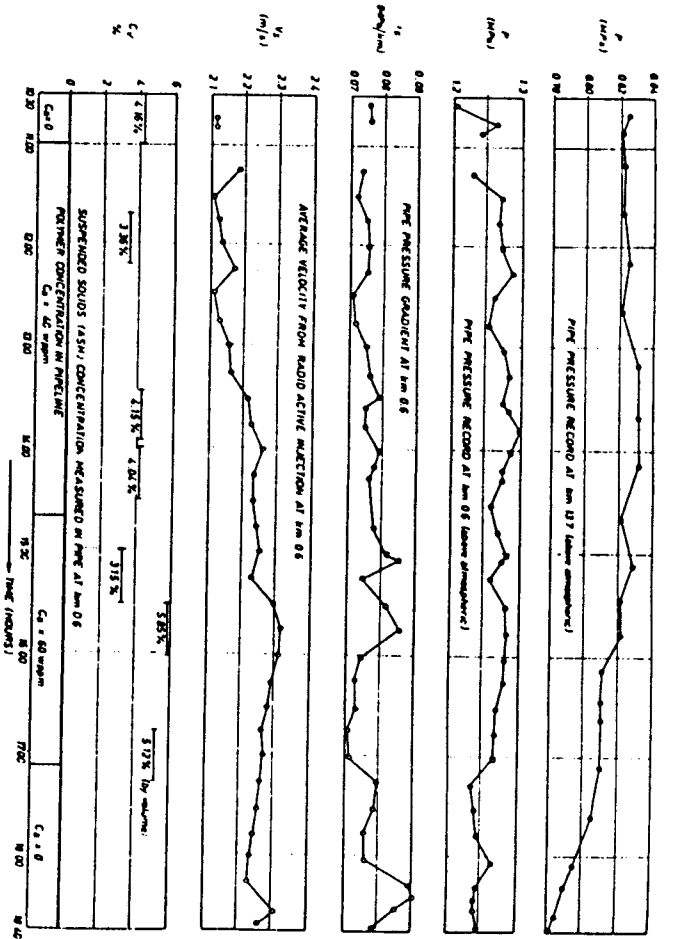


Figure 9. Record of slurry pipeline parameters during polymer injection tests - polymer: SEPARAN AP-302.

- 4) The velocity of the mobile bed deposits of ash along the bottom of the pipe could not be determined so that the retardation of the solid phase against the liquid phase in this region remains unknown.
- 5) The temporary drop in value of the suspended solids concentration, both when the polymer injection started and also after the change to the higher injection rate, suggests that the balance between bed load transport and suspended load transport in the pipe is affected by the polymer. Equilibrium with a higher suspended load concentration is re-established after a lapse of about 2 hours, the time-of-flow for this pipe.
- 6) As the bed deposits were estimated to occupy 4% of the cross-section area of the pipe these were neglected in calculating the total solids transport rate given below. Using the velocity data and solids concentration values shown in Figure 9 the data presented in Table 1 was arrived at.

### 3.3. Conclusions

The results of the full scale tests carried out in the Tuzimice ash pipeline are encouraging but not conclusive. Before a decision can be made about this particular installation further tests will be required in which the movement of the bed deposit in the pipe should be determined, the polymer injection period extended beyond the present 2-4 hours, and the effect of polymer concentrations greater than 60 wppm explored.

The Tuzimice project emphasises the need for comprehensive full-scale tests when exploring the possible use of drag reducing additives in any hydrotransport system. The results also point to the fact that such systems are complex and simple conclusions are difficult to arrive at. The need for tests of adequate duration is one conclusion that can be stated firmly.

### References

- Chashchin I.P., Shalavin N.T. and Saenko V.A. 1975 "The Effect of polymeric additives on drag reduction", International Chemical Engineering, 15, No 1, pp. 88-90
- Herod J.E. and Tiederman W.G., 1974 "Drag Reduction in dredge-spool pipe flows", J. Hyd. Div. ASCE 100 Hy 12 pp 1863-1866.
- Hoyt J.W., 1984, "Some highlights in the field of polymer drag reduction", Paper I-1, Proceedings of the 3rd International Conference on Drag Reduction, University of Bristol, July, 1984.
- Moller J.F. Prilutski D.J., 1984 "Case histories of polymer drag reduction in crude oil pipelines", Paper F-2, Proceedings of the 3rd International Conference on Drag Reduction, University of Bristol, July, 1984.
- Poreh M., Zakin J.L., Brosh A. and Marshavsky M., 1970, "Drag Reduction in hydraulic transport of solids", J. Hyd. Div., ASCE, 96, Hy 4, pp. 903-909.
- Sellin R.H.J., 1984 "Industrial applications for drag reducing polymeric additives: a review", Paper I-3, Proceedings of the 3rd International Conference on Drag Reduction, University of Bristol, July 1984
- Tagori T., 1974 "Tests on iron ore hydrotransport with polymers", Paper 32, 1st Japanese Towing Tank Conference. April 24, 1974.

Polymer concentration w.p.p.m.	Slurry flow rate $m^3 s^{-1}$	% Increase due to Polymer	Solids transport rate $m^3 s^{-1}$	% Increase due to Polymer
0	0.619	0	0.0237	0
40	0.649	4.8	0.0269	4.5
60	0.668	7.9	0.0366	42.4

Table 1: Summary of results: Field tests with AP-302 polymer in ash hydrotransport system at Tuzimice, Bohemia.



ÉCOULEMENT DE PÂTE À PAPIER  
TURBULENCE - FLOCCULATION

SKALI LAMI S. , COGNET G.  
I.N.P.L , L.E.M.T.A  
54000 NANCY

**SOMMAIRE:** L'écoulement de pâte à papier en conduite présente, pour une concentration donnée, plusieurs régimes selon le débit. On s'intéresse au cas des faibles débits où les fibres cellulosiques s'agglomèrent en un réseau rigide. Celui-ci, entouré d'un film liquide, se déplace en bloc dans la conduite. Le modèle proposé pour ce régime prend en considération d'une part les déformations du réseau (supposé élastique) et d'autre part les perturbations engendrées par la surface latérale du réseau dans le film liquide.

**SUMMARY:** For a given fibre concentration in conduit pulp paper flow, there exists several regimes depending on the flow rate. Of particular interest is the case of low flow rates where the cellulose fibres agglomerate to form a rigid network. The model proposed to describe this regime puts into consideration on one hand the deformations of the network which is supposed to be elastic and on the other hand the perturbations generated by the lateral surface of the network in the liquid.

Dans l'écoulement de la pâte à papier, les fibres cellulosiques présentent la particularité de former des structures réticulées cohérentes ou floccs. Leur apparition dans l'écoulement est fonction, lorsqu'on dépasse une concentration critique en fibres (Steenberg 1965), des caractéristiques physico-chimiques des fibres et des forces d'origine mécanique et électrique mises en jeu entre fibres (Harvey 1974). Par contre, la dislocation des floccs en fibres individualisées dépend des variables de l'écoulement en particulier de l'état de turbulence et du cisaillement. Hubely (1950) pense que la proportion de floccs dans l'écoulement est déterminée par un équilibre dynamique entre le développement des floccs par collision entre fibres et leur dispersion par cisaillement et fluctuations de vitesse. Cet équilibre, pour une concentration donnée en fibres et à débit croissant, donne lieu à trois régimes principaux d'écoulement selon la description proposée par Forgaes et al. (1958):

- régime piston fig.1-1

A faible vitesse débitante, les fibres de la suspension forment des floccs dans tout l'espace de la conduite ; ces floccs s'agglomèrent en un réseau fibreux rigide. Celui-ci, entouré d'un film liquide très mince, se déplace en bloc.

- régime mixte fig.1-2

L'écoulement comprend un réseau fibreux au centre de la conduite entouré d'un anneau d'eau où se trouvent des fibres libérées et des petits paquets de fibres.

- régime turbulent fig.1-3

Le réseau fibreux central n'existe plus, les fibres sont dispersées dans toute la conduite.

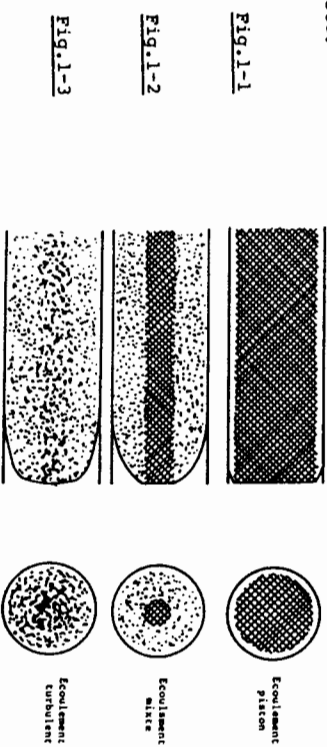


Fig.1-1

Fig.1-2

Fig.1-3

En pratique on observe que le passage d'un régime à l'autre se fait graduellement.

quiffy et al. (1977) ont cherché à préciser la structure de l'écoulement au cours des différentes plages de transition. Celles-ci sont identifiées sur la courbe représentant la contrainte de frottement pariétale ( $\tau_p$ ) en fonction de la vitesse débitante (V) (fig.2). La détermination de la contrainte de frottement se fait à partir des mesures de perte de pression le long de la conduite.

## 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'adaptation de la technique électrochimique avec des microsondes en paroi, aux écoulements de pâte à papier (Skali 1981), utilisée largement comme moyen d'étude des fluides newtoniens, a permis d'évaluer d'une part le cisaillement moyen en paroi ( $\bar{S}$ ) et d'autre part la nature des interactions entre la paroi et le cœur de l'écoulement par analyse du signal fluctuant.

Sur la figure 2 sont rapportés les résultats du cisaillement en paroi en fonction de la vitesse débitante (V). On a vérifié pour toute valeur de V que :

$$\tau_p = \mu \bar{S} \quad (1)$$

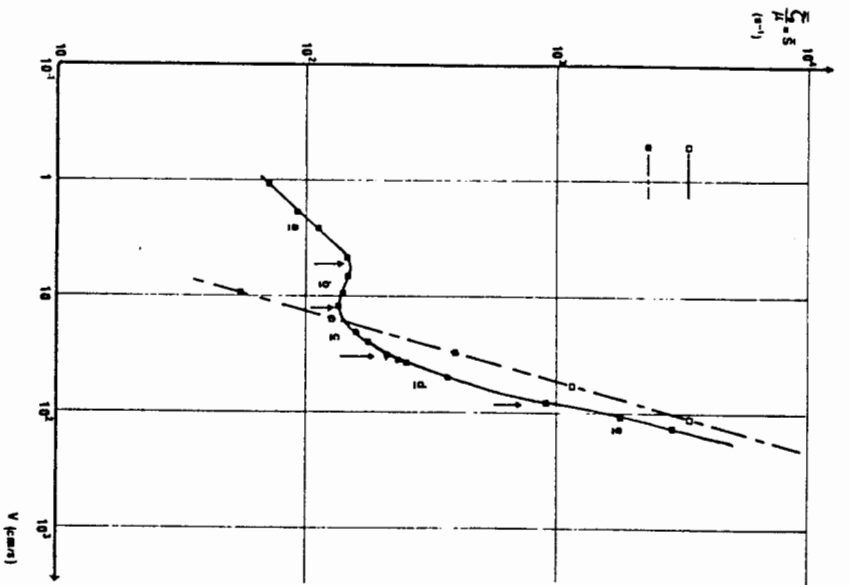
où  $\mu$  est la viscosité du fluide dépourvu de fibres.

On distingue plusieurs types de variation du cisaillement pariétal en fonction de la vitesse débitante correspondant aux domaines a, b, c, d, et e.

La description des modifications qui s'opèrent au sein de l'écoulement, pour chacun des domaines, peut être complétée par une analyse simultanée des valeurs fluctuantes du cisaillement pariétal, qui apportent des informations essentielles concernant la nature des interactions existant entre la paroi et le cœur de l'écoulement.

En effet, dans le cas de l'écoulement de pâte à papier, on enregistre des perturbations en paroi quelle que soit la vitesse débitante. L'analyse spectrale de ces perturbations permet de montrer que celles-ci sont de type aléatoire pour toutes vitesses d'écoulement.

Nous avons également noté, à l'aide de l'analyse spatio-temporelle du signal pariétal, que ces perturbations peuvent être liées, suivant les régimes, soit au déplacement de structures fibreuses (régimes piston (a) et mixte (b)), soit à la convection des structures tourbillonnaires en régimes turbulents (d) et (e).



**Fig.2** Evolution du cisaillement pariétal en fonction de la vitesse débitante. ( $\phi$  80 concentration  $C=0.48$ )

**2.1** Structure de l'écoulement de pâte à papier dans le domaine (a).

Aux faibles vitesses d'écoulement, les contraintes mécaniques (tensions visqueuses - tensions de Reynolds) sont pratiquement nulles loin de la paroi. Dans ce cas les fibres cellulosiques, par les interactions existantes de nature électrique et électrochimique, forment des floccs. Ceux-ci, par des ponts de fibres, donnent naissance à des agglomérats de floccs qui s'organisent en réseau. On est ainsi en présence de trois échelles de cohésion. Le réseau fibreux, entouré d'un film liquide, se déplace en bloc dans la conduite. Sa surface latérale, irrégulière, laisse échapper des fibres et des petits paquets de fibres en nombre limité. Ceux-ci emportés dans l'écoulement, commencent à rouler et s'incrustent dans les creux du réseau qui se

présentent sur leur trajectoire. La dislocation de la surface latérale du réseau en petits paquets de fibres est due à des défauts de cohésion de la couche superficielle de ce réseau. Les perturbations enregistrées en paroi sont liées d'une part aux petits paquets de fibres qui sont proches de la paroi et dont la vitesse est inférieure à celle du réseau et d'autre part aux irrégularités de la surface du réseau. L'influence des irrégularités de la surface du réseau rigide devient plus importante dans les perturbations pariétales lorsque la vitesse débitante augmente.

**3. MODELISATION**

Nous proposons de modéliser l'écoulement de pâte à papier dans le seul domaine (a). Les hypothèses de travail sont les suivantes :

- le réseau fibreux est un solide élastique linéaire, sa cohésion est due aux ponts de fibres existants entre les floccs qui le constituent.
- l'écoulement dans le film liquide est très perturbé par les irrégularités de la surface latérale du réseau qui engendrent des tourbillons à leur voisinage.

**3.1** Déformation élastique du réseau fibreux et épaisseur du film liquide

Soit un élément du réseau fibreux de longueur  $L$ , soumis à une différence de pression  $\Delta P$ . Sa déformation angulaire s'écrit :

$$\alpha = \frac{\tau}{G} \quad (2)$$

Avec  $\tau = \frac{\Delta P}{L} \frac{x}{2}$  : contrainte de cisaillement exercée sur le réseau par le film liquide.  $G$  étant le module de rigidité du réseau.

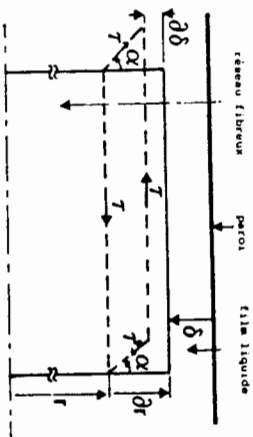
D'après les observations expérimentales, le réseau fibreux occupe tout le volume de la conduite à débit nul ; la mise en mouvement fait apparaître un film liquide entre la paroi et le réseau fibreux.

Si on considère que l'épaisseur ( $\delta$ ) du film ne dépend que de la déformation élastique du réseau, on peut écrire la relation géométrique :

$$\delta \delta = d r (1 - \cos \alpha) \quad (3)$$

Soit pour  $\alpha$  petit :

$$\delta \delta = d r \left( \frac{\alpha^2}{2} \right)$$



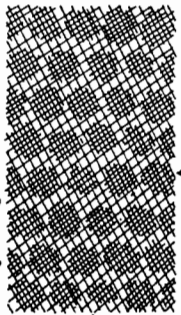
La contrainte de frottement pariétal

On obtient après remplacement dans (3) et intégration :

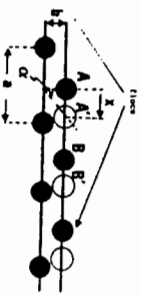
$$\delta = \left( \frac{\Delta P}{L} \frac{R}{2} \right)^2 \frac{R}{6G^2} = \frac{\tau_m^2}{6G^2} K \quad (4)$$

### 3.2 Evaluation de la contrainte élastique seuil ( $\tau_m$ )

Si on considère que le réseau fibreux est formé par un arrangement périodique, en quinconce de floccs de forme sphérique, liés entre eux par des ponts de fibres et des forces d'interaction qui donnent une cohésion élastique à l'ensemble, on peut supposer que la contrainte a une forme sinusoïdale de période a :



$$\tau = \tau_m \sin \frac{\pi x}{a} \quad (5)$$



Pour les petits déplacements de x, on peut écrire :  $\tau = \tau_m \frac{\pi x}{a} = \tau_m \frac{\pi b}{a} \frac{x}{b}$

Comme dans ce cas (x/b) est égale à la déformation angulaire alpha, on obtient :

$$\tau = \tau_m \frac{\pi b}{a} \alpha \quad \tau_m = \frac{G}{\pi} \frac{a}{b}$$

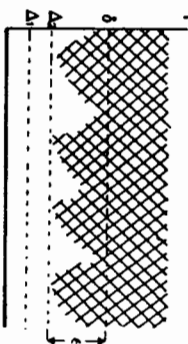
Selon cette expression, la contrainte de rappel élastique atteint une valeur maximale (  $\frac{G}{\pi} \frac{a}{b}$  ) quand  $x = a/4$ .

En admettant que les floccs constituant le réseau sont disposés en quinconce de façon à occuper le minimum d'espace, on peut établir la relation géométrique  $a = 4b$  (b étant dans ce cas le rayon moyen du flocc) ; ce qui permet d'obtenir une évaluation de la contrainte élastique seuil  $\tau_m$  :

$$\tau_m = \frac{\sqrt{2}G}{\pi} \quad (6)$$

### 3.3 Profil de vitesse dans le film liquide

Comme l'écoulement dans le film est très perturbé par les irrégularités de la surface latérale du réseau, on peut supposer que ces perturbations engendrent des fluctuations de vitesse (u' et v') au voisinage du réseau et qu'il existe une sous-couche visqueuse où la contrainte de frottement, purement visqueuse, est proportionnelle au cisaillement pariétal, on distingue alors 3 zones dans le film d'épaisseur S :



S comprend le film liquide dépourvu de fibres (  $\Delta_1$  ) et la rugosité (  $\Delta_2$  ) de la surface du réseau.

$$* 0 < y < \Delta_1 \text{ sous couche visqueuse} \quad u^+ = y^+$$

avec  $u^+ = \frac{u}{U_m}$ ,  $y^+ = \frac{U_m y}{\nu}$   $\nu = \frac{\mu}{\rho}$  : masse volumique et viscosité du fluide

\*  $\Delta_1 < y < S$  On considère que dans cette zone, la contrainte de cisaillement est due essentiellement aux tourbillons hydrodynamiques et que l'effet de la viscosité propre du fluide est négligeable. En adoptant un modèle de longueur de mélange (1), la tension de Reynolds s'écrit :

$$\tau = -\rho \overline{u'v'} = \rho \left( \frac{L}{S} \right)^2 \quad (7)$$

Si on suppose que la longueur de mélange est du même ordre de grandeur que la taille des irrégularités en surface du réseau fibreux, on peut écrire :  $L = K \Delta_2$

Ce qui conduit à l'expression de la vitesse  $u^+ = u^+_m + \frac{y - S}{K}$

Avec K : constante et  $U_m$  la vitesse du réseau fibreux

$$L = K \frac{\Delta_2}{S} y$$

\*  $\Delta_2 < y < \Delta_3$  dans cette zone, on suppose que la longueur de mélange est de la forme : ce qui traduit une continuité de longueur de mélange aux frontières  $y = 0$  et  $y = S - \Delta_2$

Dans le cas de faibles vitesses d'écoulement (domaine a) où la rugosité de la surface du réseau est importante, on peut négliger l'épaisseur de la zone (  $\Delta_1 < y < \Delta_2$  ) devant celle de l'interface (  $\Delta_2 < y < S$  ). Sans introduire une grande erreur dans le calcul du débit, on peut déterminer l'expression de la vitesse débitante V :

$$V = U_m \frac{S}{K} \left( 1 + U_m \frac{K \Delta_2}{\nu S} - \frac{\Delta_1}{S} + \frac{\Delta_2}{3K} - 1 \right) + \frac{S^2}{3K} + \frac{\Delta_1^2}{K} \quad 9$$

D'autre part  $\frac{\Delta E}{S} \cdot \frac{\Delta l}{S} \cdot \frac{S}{R} \ll 1$ , l'expression de V peut être simplifiée:  $V = 4k \frac{S}{R} E$  (8)

En remplaçant dans cette relation, S par l'expression (4), on obtient une relation entre la contrainte de frottement et la vitesse débitante:

$$C_p = \left( 6k \rho^2 G^2 \frac{E}{R} V \right)^{1/2} \quad (9)$$

Le terme  $(E/R)$  traduit la rugosité relative du réseau fibreux.

Sur la figure (3) sont représentés les résultats du frottement moyen, dans le domaine a, en fonction de la vitesse débitante pour deux concentrations en fibres (0.4%) et (1%). Les résultats du modèle sont en traits sur la figure.

Le modèle proposé est relativement proche des données expérimentales (fig.3), sauf pour les très faibles vitesses débitantes pour la concentration de 1% ; ceci provient du fait que la rugosité  $(E/R)$  du réseau fibreux est supposée constante dans tout le domaine (a), ce qui n'est probablement pas le cas.

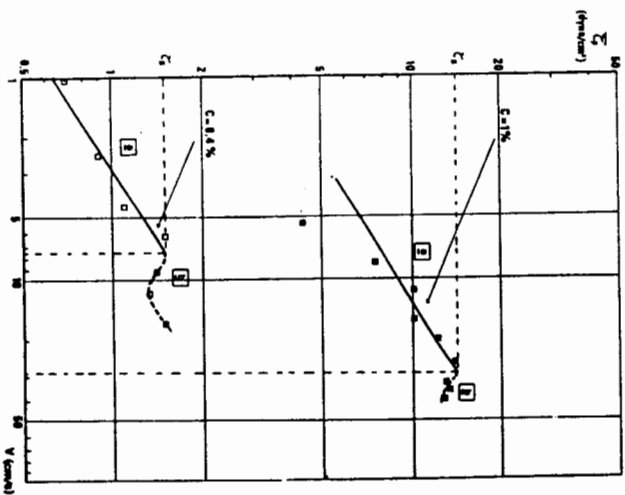


Fig.3 Contrainte de frottement pariétale en fonction de la vitesse débitante (Ø 80 Concentrations 0,4 et 1%.)

#### CONCLUSION

La contrainte pariétale de frottement de cet écoulement, fonction du type de fibres en suspension, dépend en particulier de l'agencement des deux phases présentes dans la conduite. Dans le domaine (a), cas des faibles vitesses débitantes, les fibres cellulosiques s'agglomèrent et forment un réseau rigide. Celui-ci, entouré d'un film liquide se déplace en bloc dans la conduite; la surface irrégulière du réseau engendre dans le film liquide des perturbations de type aléatoire mais organisées. L'influence des fibres dans ce cas est prépondérante sur le comportement du fluide.

Le modèle proposé pour présenter ce phénomène est basé sur des hypothèses qui prennent en considération d'une part les déformations élastiques du réseau et sa limite de cohésion, établie à partir des structures flocculées, et d'autre part la contrainte introduite par les perturbations dans le film liquide. Les échelles de ces perturbations sont intermédiaires entre celles de l'écoulement atmosphérique (perturbations à grande échelle) et celles de l'écoulement en conduite (perturbations à petite échelle).

Ces hypothèses paraissent justifiées et bien adaptées à ce type d'écoulement lorsqu'on compare le résultat du modèle aux valeurs expérimentales.

#### REFERENCES

- DUFFY, GC, REGNA .ER, MOLLER .K and NORMAN.BO. 1977. Fibers water interactions in paper making. 6 th Fundamental Research Symposium Oxford
- FORGACS, ROBERTON and MASON. Pulp and Paper Mag. Can 59 (5) ; 117 (1958)
- HARVEY .W.PI. 1974. Scale of flocculation for fully developed turbulent tube flow of dilute fiber suspensions. Doctor's Dissertation. Appleton-Wis : Ins of pap chem
- HUBLEY .CE, ROBERTSON and MASON. Can. J. Research B, 28 ; 770 - 787 (1950)
- SKALI LAMI. S. 1981. Contribution à l'étude de l'écoulement de pâte à papier. Thèse d 3 cycle. INPL Nancy .
- STEINBERG .B, THALEN .N and WAHREN. 1965. Consideration of the paper web. Symposium Cambridge 177

TRANSPORT DE MATIERE DANS UNE SUSPENSION DE PARTICULES  
SOUMISES A UN CISAILLEMENT PARIETAL

Deslouis C., Ezzidi A. et Tribollet B.  
Laboratoire "Physique des Liquides et Electrochimie"  
T22 - 4 place Jussieu  
F - 75252 PARIS CEDEX 05

SOMMAIRE : Nous avons étudié à l'aide d'une méthode électrochimique l'augmentation de transport de matière dans une suspension d'alumine diluée, placée en écoulement de Couette cylindrique. La variation du coefficient de diffusion effectif suivant une loi de puissance du nombre de Péclet conduit à des exposants inférieurs à ceux prévus théoriquement.

SUMMARY : The mass transport enhancement due to dilute alumina suspensions in a cylindrical Couette flow was studied by means of an electrochemical method. The evolution of the effective diffusion coefficient, according to a power-law vs the Peclet number, leads to exponents lower than those theoretically predicted.

#### 1. INTRODUCTION

L'addition de particules dans un fluide en écoulement produit une meilleure efficacité du mélange d'un soluté par la perturbation ainsi apportée au champ de vitesse. Ceci est un fait expérimental, observé non seulement en écoulement turbulent à de forts nombres de Reynolds (Pini et de Anna 1977) mais aussi dans des écoulements plus lents (Colton et al 1971). A ce dernier cas est rattachée l'augmentation de transport convectif que l'on observe dans certains processus biologiques, notamment pour les protéines ou les plaquettes sous l'effet des déplacements des globules rouges (Turitto et al 1972).

Quelques travaux théoriques ont été proposés pour rendre compte de cet effet et supposent remplir un certain nombre d'hypothèses simplificatrices :

- Cas de solutions diluées (une seule particule à la limite), monodispersées en taille et sphériques.
- Ecoulement de cisaillement simple.
- Les particules et le fluide suspendant sont de mêmes densités.

Les approches expérimentales tentées à ce jour n'ont pas permis une confrontation critique quantitative avec les modèles actuellement proposés.

Ce travail constitue l'étape préliminaire d'une étude expérimentale systématique de l'accroissement du transport convectif dû à la présence de particules : il fait suite à un travail antérieur mené avec un disque tournant (Caprani et al 1984, 1985). Parmi les différentes critiques formulées à l'encontre de ce dernier système, la plus sérieuse reste sans doute le caractère mixte de l'écoulement -élongation et cisaillement- qui ne remplit pas les conditions imposées par la théorie.

Pour cette raison, nous avons poursuivi ces mesures avec un écoulement de Couette cylindrique à épaisseur très faible. Le flux de matière est déterminé au moyen d'une méthode électrochimique à partir du courant traversant une électrode affleurant la paroi d'un des cylindres, et correspondant à un système redox ajouté à la solution comme traceur.

2. ANALYSE DU PROBLEME

Depuis le modèle proposé par Keller et Léonard (1968), les différentes théories adoptent la description donnée par le schéma de la Figure 1 : une sphère unique est placée dans un écoulement de cisaillement simple du type "Couette plan". Des conditions limites sur la concentration d'un soluté sont imposées sur ces plans de sorte que le flux de matière vers chaque plan est obtenu à partir de l'équation de Fick :

$$J_0 = DC_0/e \quad (1)$$

où e est la distance entre plans. En effet, dans cette configuration, la symétrie du problème conduit à un flux purement diffusif en fluide monophasique, indépendamment de la vitesse  $V_0$  du plan supérieur tant que l'écoulement est laminaire. Le cisaillement entre plans induit une rotation de la sphère à une vitesse angulaire  $\omega = \frac{1}{2}S$  où S est la vitesse de cisaillement. Pour calculer l'augmentation du flux de matière due au transport convectif, il revient au même de considérer les plans immobiles (puisque le flux

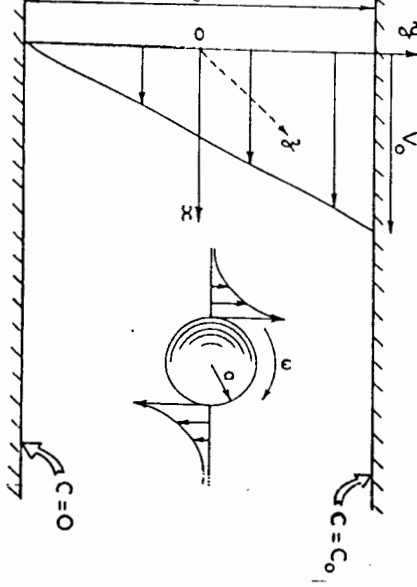


Figure 1 : Modèle proposé par Keller et Leonard (1968).

$J_0$  est purement diffusif), et la sphère animée d'un mouvement de rotation sur elle-même à la vitesse angulaire  $\omega$ . Dans son mouvement, la sphère entraîne une certaine quantité de fluide à la vitesse  $\vec{V}$  telle que (Rubinow et Keller 1962) :

$$\vec{V} = \omega \left( \frac{a^2}{2} \right) \vec{n}_z \wedge \vec{r} \quad (2)$$

$\vec{n}_z$  est le vecteur unitaire dans la direction  $O_z$ .

Avec le gradient de concentration (equ(1)), le flux convectif à cisaillement élevé peut être estimé en établissant un parallèle avec le coefficient de diffusion turbulent lente qui résulte du mouvement de rotation des vortex entraînés par un écoulement

moyen turbulent :

$$J = -D_C \frac{dC}{dy} \quad (3)$$

Le coefficient de diffusion associé à la convection  $D_C$  peut s'écrire dimensionnellement  $D = v_l$ , où  $v_l$  représente la composante de  $\vec{V}$  suivant  $y$  et  $l$  est la distance sur laquelle le champ de vitesse local est effectif.

Sur la base de ce modèle, Hyman (1975) obtient le flux  $J = D_E \frac{dC}{dz}$  où  $D_E$  est le coefficient de diffusion effectif :

$$D_E = D_M \left\{ 1 + f^2 \left( \frac{a^2 \omega}{192D} \right)^2 \phi^{2/3} \right\} \quad (4)$$

$f \sim l$ ,  $\phi$  est la fraction des particules en volume.

La quantité  $\frac{a^2 \omega}{192D}$  représente, en fait, un nombre de Péclet  $Pe$  associé à la particule. On peut donc écrire :

$$J_{suspension} = J_0 \left\{ 1 + \frac{\phi^{2/3}}{192} Pe^2 \right\} \quad (5)$$

$J_0$  est le flux purement diffusif défini en equ(1).

Sur des considérations analogues, Antonini et al (1974, 1978) proposent des expressions du coefficient de diffusion effectif qui permettent d'obtenir des expressions du même type que equ(5) :

$$J_{suspension} = J_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2\pi} Pe^{1/2} + \frac{1}{4\pi} Pe \right\} \quad (6)$$

$$J_{suspension} = J_0 \left\{ 1 + \left( \frac{18b^2}{\pi} \right)^{1/3} \left( \frac{\phi}{1-\phi} \right)^{2/3} Pe^{2/3} \right\} \quad (7)$$

Le coefficient  $b$  est inférieur à  $1/2$ .

La relation (7) a été en fait utilisée pour corréler des résultats expérimentaux obtenus à forte concentration de particules ( $\phi \sim 40\%$ ) et dans le cas du transport de plaquettes en milieu sanguin, les hématies jouant le rôle des suspensions.

Compte tenu de la dispersion des points expérimentaux (Antonini et al 1978), les dépendances du flux avec le nombre de Péclet ou avec  $\phi$  n'ont pu être obtenues de façon précise.

3. CONDITIONS EXPERIMENTALES

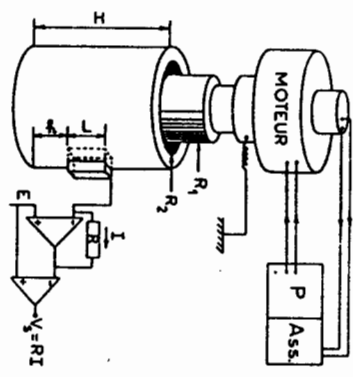
Le montage de Couette est représenté sur la Figure 2. Le cylindre intérieur est tournant et l'extérieur est fixe. La vitesse du moteur est asservie à mieux que  $1\%$  et

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

(9) (Ling 1963)

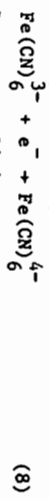
mesurée à l'aide d'une dynamo tachymétrique entre 30r.mn<sup>-1</sup> et 5000r.mn<sup>-1</sup> environ. Les deux cylindres ont des rayons très voisins (R<sub>1</sub> = 1,95cm ; R<sub>2</sub> = 2,00cm) de sorte que le profil de vitesse est pratiquement linéaire avec un gradient S = nR<sub>1</sub>/e (e = R<sub>2</sub> - R<sub>1</sub>). La Figure 2 comporte également le dispositif nécessaire aux mesures électrochimiques le cylindre intérieur est un manchon en nickel pur utilisé comme contre-électrode. L'électrode de travail est une bande de nickel dont seule la section droite de longueur L = 7mm et d'épaisseur l = 0,3mm, affleure la paroi interne du cylindre extérieur, réalisé en matériau isolant.

Figure 2 : Cellule de Couette et dispositif de mesure électrochimique.



Le courant I donné par la réaction électrochimique est mesuré à l'aide d'un amplificateur opérationnel monté en suiveur de courant.

La réaction électrochimique choisie est l'étape de réduction du couple Ferrocyanure-Ferricyanure de potassium en concentration équimolaire C = 10<sup>-2</sup>M/litre et en électrolyte support NaOH(N) :



Le courant limite de diffusion I<sub>D</sub> mesuré sur le palier des courbes courant-potentiel est relié au flux de matière J par la relation :

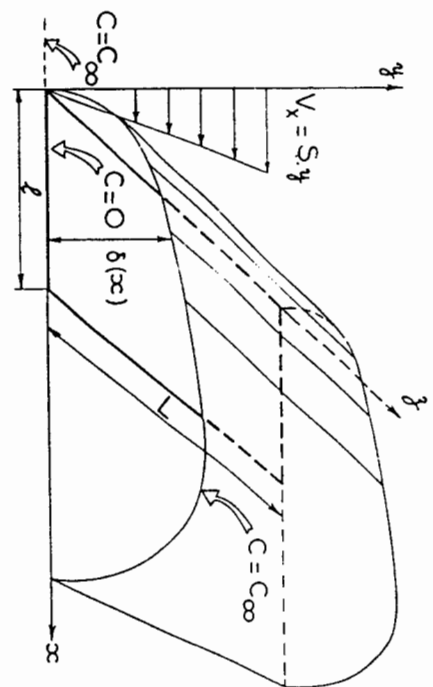
$$J = \frac{I_D}{nF}$$

n est le nombre d'électrons échangés (n = 1 ici) et F est le Faraday (96500C). On a utilisé une suspension d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de granulométrie l ou 9µm.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

Par rapport au schéma de principe de la Figure 1, la géométrie d'électrode utilisée introduit des différences du point de vue des conditions aux limites sur la concentration : ces conditions sont reproduites sur la Figure 3 où le système de coordonnées est un système local attaché à la microélectrode, l'écoulement étant assimilé dans cette région à une géométrie de type "Couette plan". En l'absence de suspensions, le transport de matière ne peut donc plus être purement diffusif car il apparaît un gradient de concentration suivant la direction x et l'équation du bilan de matière s'écrit :

Figure 3 : Couche de diffusion développée au voisinage d'une microélectrode rectangulaire placée dans le plan de la paroi.



En première approximation, la solution de Levêque s'applique et l'on peut déterminer l'épaisseur locale de la couche de diffusion par :

$$\delta(x) = \Gamma(4/3) \left( \frac{9Dx}{S} \right)^{1/3} \quad (10)$$

d'où l'on déduit le flux local par l'équation de Fick :

$$J(x) = D \frac{\partial C}{\partial y} \cdot L$$

et le flux intégral  $\bar{J} = \frac{I_D}{nF}$  comme

$$\bar{J} = \int_0^l J(x) dx = 0,805 C_\infty D^{2/3} S^{1/3} l^{2/3} L \quad (11)$$

En présence de suspensions, on remplace dans l'équation (11) D par D<sub>E</sub>. La complication due à l'existence d'une diffusion convective en l'absence de suspension est ici bien moindre que dans le cas du disque tournant (Caprari et al 1984) car les suspensions "voient" toutes la même vitesse de cisaillement.

Quelle que soit l'expression choisie pour D<sub>E</sub> entre les équations (5), (6) et (7), on tire donc facilement :

$$J \text{ suspension} / J_0 = \{1 + \alpha Re^\beta + \dots\}^{2/3} \quad (12)$$

Les expériences ont été conduites avec un milieu suspensé constitué d'un mélange eau-glycérol (30/70) pour deux raisons tenant à l'augmentation de viscosité (η = 65.6mPa.s).

- On limite considérablement la sédimentation de la suspension (d<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> ~ 3,3).

- On diminue le coefficient de diffusion moléculaire du ferricyanure. Par la mesure du flux limite sur une électrode à disque tournant et application de la relation de Levich (1962), on a trouvé D = 3.6 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> dans ce milieu.



Ceci permet d'augmenter le nombre de Pécelet et donne plus de poids au transport convectif dû à la suspension par rapport au transport diffusivo-convectif  $J_0$ . En effet en milieu dilué, le surcroît de flux de matière lié à la suspension est négligeable si la diffusivité du soluté est importante par elle-même.

A titre d'exemple les résultats bruts du flux limite en fonction de la vitesse angulaire  $\Omega$  du cylindre intérieur, sur la Figure 4, montrent bien l'effet d'une suspension à 5% de particules d'alumine de  $1\mu\text{m}$  ( $\times$ ) par rapport au milieu suspendant ( $\circ$ ). Toutefois, ce mode de représentation ne met pas clairement en évidence l'effet des différents paramètres. D'après la structure de la relation (12) il est préférable d'adopter la représentation suivante :

$$(J/J_0)^{3/2} - 1 = f(\text{Pe}) \quad (13)$$

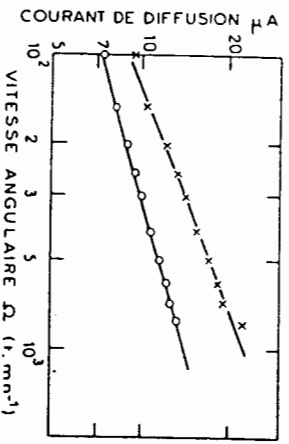


Figure 4 : Courant de diffusion avec une suspension d'alumine ( $\times$ ) :  $2a = 1\mu\text{m}$ ,  $\phi = 5\%$  ; ( $\circ$ ) sans suspension. Solution  $\text{H}_2\text{O}(30\%)$ -glycérol(70%).

Nous nous sommes en fait limités à porter  $\Omega$  en abscisses (proportionnel à  $\omega$  donc à  $\text{Pe}$  pour des suspensions de taille donnée) en raison de la dispersion en taille des suspensions utilisées.

Ainsi, les valeurs expérimentales portées sur la Figure 5 en coordonnées bilogarithmiques fournissent, par la pente des droites ajustées, une estimation de l'exposant  $\beta$  du nombre de Pécelet (équ(12)) : cet exposant est compris entre 0,37 et 0,58 pour les deux diamètres de particules utilisés, c'est-à-dire inférieur ou sensiblement égal aux valeurs prévues par les modèles (6) et (7).

Pour la suspension de  $9\mu\text{m}$ , les valeurs relatives à la concentration  $\phi = 10\%$  sont bien supérieures à celles de la concentration 5% : compte tenu de la différence des exposants de  $\text{Pe}$  entre les deux concentrations, la comparaison des préfacteurs  $\alpha$  (équ(12)) n'est pas aisée mais semble montrer une dépendance plus forte que  $\phi^{2/3}$ .

Le désaccord le plus important vient de la dépendance avec la taille des suspensions : en effet, si l'on veut porter les résultats en fonction de  $\text{Pe}$  et non plus de  $\Omega$ , alors la courbe relative à la suspension de  $1\mu\text{m}$  se place bien au-dessus des courbes relatives à la suspension de  $9\mu\text{m}$ .

L'explication de ce comportement tient aux dimensions relatives des suspensions et de la couche limite de diffusion : avec le milieu suspendant eau/glycérol l'épaisseur moyenne estimée de la couche de diffusion est de 3 à  $4\mu\text{m}$  pour  $\Omega = 100\text{r.p.m.}^{-1}$ .

On peut donc concevoir pour les suspensions de  $1\mu\text{m}$  un mécanisme du type envisagé dans ce travail, alors que les particules de  $9\mu\text{m}$  agissent plutôt en venant périodique-

ment détruire la couche limite de diffusion. Cet effet, s'ajoutant à la possibilité du courant marginal, devrait conduire à une efficacité moindre du point de vue du courant moyen mais induire en revanche des fluctuations de plus grande amplitude du flux de matière.

Un autre effet parasite, déjà signalé lors de travaux antérieurs (Caprani et al 1964, 1965), provient de l'existence de charges électriques de surface non compensées pour les suspensions d'alumine qui se traduisent par l'adsorption des particules à la surface de l'électrode entraînant une diminution du flux mesuré par réduction de la surface active offerte à la réaction électrochimique. Cet effet, peu sensible avec les particules de  $9\mu\text{m}$  en raison de leur dimension, s'observe clairement avec les particules de  $1\mu\text{m}$ , si la mesure excède quelques minutes, par la chute progressive du courant de diffusion.

En conclusion, ces premiers résultats ont permis de montrer que l'électrochimie est un outil parfaitement adapté à l'étude du problème posé : "compréhension des processus associés au transport convectif induit par une suspension de particules en rotation". Les premiers résultats vont qualitativement dans le sens des prédictions théoriques déjà proposées en régime dilué.

Une étude quantitative reste à faire et sera possible à la condition d'éliminer les différents artefacts inhérents au protocole adopté :

- suppression de l'adsorption : il conviendra d'utiliser des particules non chargées (billes de verre par exemple).
- utiliser des particules si possible monodisperses en taille.
- augmenter l'épaisseur de la couche de diffusion par rapport à la taille des suspensions.

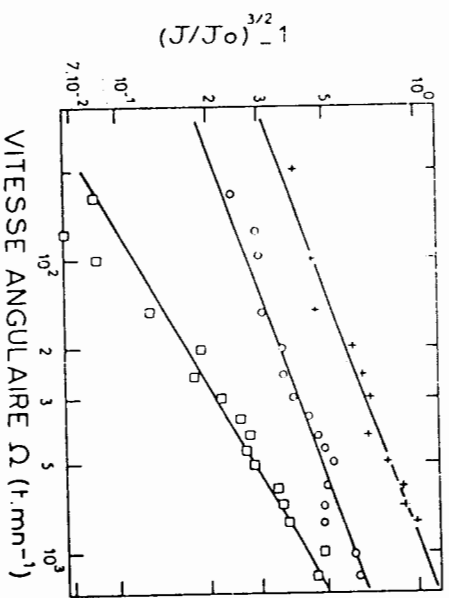


Figure 5 : Valeurs du flux en présence de suspensions (J) réduites par la valeur du flux sans suspension ( $J_0$ ).  
 (+) :  $2a = 1\mu\text{m}$ ,  $\phi = 5\%$  ;  
 (o) :  $2a = 1\mu\text{m}$ ,  $\phi = 10\%$  ;  
 (□) :  $2a = 9\mu\text{m}$ ,  $\phi = 5\%$ .

- Antonini, G., Guiffant, G. & Quemada, D. 1974. Transport de masse induit par la rotation d'une particule dans un fluide en mouvement. *J. de Chimie Physique*. 71. 7-8 : 1123-1125
- Antonini, G., Guiffant, G., Quemada, D. & Doane, A.M. 1978. Estimation of platelet diffusivity in flowing blood. *Biorheology*. 15 : 111-117
- Caprari, A., Amberti, A., Deslouis, C., Tribollet, B., Marie de Picquellmont-Loizos, M. & Nakache, M. 1984. Rheology and mass transfer in a stationary or a pulsatile two phase flow of suspended particles investigated by electrochemical techniques. *Advances in Rheology*. IV Applications : 1-8. IX Int. Congress on Rheology (Mexico 1984)
- Caprari, A., Marie de Picquellmont-Loizos, M. & Nakache, M. 1985. On the effects of particles in suspension on the mass transfer exchange area at a rotating disc electrode. *Physico-Chemical Hydrodynamics J.* 6. 5/6 : 567-578
- Colton, C.K., Smith, K.A., Merrill, E.R. & Friedman, S. 1971. Diffusion of urea in flowing blood. *AI Ch. E. J.* 17 : 800-808
- Hyman, W.A. 1975. Augmented diffusion in flowing blood. *Trans. of the ASME* : 58-60.
- Keller, K.H. & Leonard, E.F. 1968. Applications of Chemical Engineering to problems in Biology and Medicine. *AI Ch. E. 12th Advance Seminar*
- Levich, V.G. 1962. *Physico-Chemical Hydrodynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs
- Ling, C.S. 1963. Heat transfer from a small isothermal span wire strip on an insulated boundary. *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, Series C, J. Heat Transfer*. 85 : 230
- Pini, G.C. & De Anna, P.L. 1977. Influence of suspended particles on mass transfer under turbulent conditions at a rotated disk electrode. *Electrochimica Acta*. 22 : 1423-1425
- Rubnow, S.J. & Keller, J.B. 1962. The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid. *J. of fluid mechanics*. 11 : 447-459
- Turitto, V.T., Benis, A.M. & Leonard, E.F. 1972. Platelet diffusion in flowing blood. *Ind. Engng and Chem. Fund.* 11 : 216-223

ETUDE DE LA SEDIMENTATION DES PARTICULES FINES  
DANS LES BARRAGES RETENUES

KORSOK  
USTO, INSTITUT D'HYDRAULIQUE  
BP 1505, ORAN MINAOUAR, ALGERIE

**SOMMAIRE :** On montre l'importance d'une caractérisation précise des paramètres du processus de la sédimentation, à savoir les caractéristiques physiques des particules solides fines, les effets de leur floculation et l'influence de la turbulence. L'étude de la distribution longitudinale de la granulométrie dans la retenue permet la vérification de la longueur de chute calculée.

**SUMMARY :** The importance of a precise characterization of the sedimentation process parameters is shown, especially the physical features of fine solids, the floculation effects and the influence of the turbulence. The investigations on the longitudinal granulometric distribution in the reservoir permits the verification of the calculated deposition length.

## 1. INTRODUCTION

L'étude du risque d'envasement d'un barrage retenue nécessite entre autres la maîtrise du phénomène du transport solide en suspension et du processus de la sédimentation. Ce travail entre dans le cadre d'une étude dont le but est d'aboutir à la prévision de la distribution spatiale de la granulométrie au sein d'une retenue en tenant compte d'une part des caractéristiques hydrauliques de l'écoulement et, d'autre part de la concentration des différentes classes granulométriques d'échantillons prélevés dans une station de jaugeage à l'amont. La distribution spatiale de la granulométrie est alors précisée par l'étude du tassement des particules déposées et comparées par l'étude rhéologique des dépôts (PARZONKA 1986 b).

L'approche intéressant l'auteur et qui constitue cet article concerne le cas d'un doublet de barrages en cascade. Elle consiste à la mise au point d'une méthode de gestion des eaux basée sur la sédimentation et capable de :

- limiter l'envasement des deux retenues,
- favoriser une zone précise de déposition ou d'en protéger particulièrement une autre contre l'accumulation des dépôts dans le barrage à l'aval.

## 2. ETUDE DE LA SEDIMENTATION

### 2.1. Caractérisation des particules solides

Dès l'entrée de la retenue la vitesse de l'écoulement de la suspension décroît et permet la déposition d'une partie des particules solides. Pour l'étude de la sédimentation on admet généralement comme variables explicatives, mais de manière non exhaustive, le débit de l'écoulement, la concentration et la qualité des matériaux solides transportés, la forme et la superficie des sections mouillées traversées, la nature et la rugosité des berges et du radier ainsi que la pente du fond de la retenue.

La difficulté essentielle réside cependant dans la définition des caractéristiques physiques des particules solides qui se déposent. Une distinction doit être faite entre les matériaux très fins tels que ces limons et argiles et, les matériaux grossiers ayant des dimensions supérieures. Les formes de ces particules sont assez diverses et la plupart des méthodes de détermination de leurs grandeurs n'en

tiennent pas compte. Le tamisage pour les particules grossières supérieures à environ 80 microns, sous-estime les gros grains en donnant une valeur moyenne sinon la plus faible équivalente sous-estime. Les méthodes sédimentométriques donnant le diamètre nominal ou le diamètre équivalent sous-estiment aussi les gros grains des particules qui, présentant leur plus grand maître couple lors de leur sédimentation, auront des vitesses de chute ralenties.

Une analyse faite par microscope électronique pour différents échantillons prélevés dans le barrage du Fergoug en Algérie révèle tout un éventail de formes (voir photo n° 1 et photo n° 2) ainsi que la formation des flocons et agrégats.

Pour les particules de dimensions très faibles, de l'ordre de quelques microns, l'eau qui reste liée sous forme de film ou de pellicule peut amener l'ensemble à avoir une densité très différente de celle du grain.

Enfin, compte tenu des concentrations en solide, les suspensions peuvent être considérées comme newtoniennes ainsi que nous le verrons plus loin. Dans ces conditions les relations classiques de l'hydrodynamique sont applicables.

## 2.2. La Flocculation

Les vases de la retenue du Fergoug étudiée par Fauteur ont la particularité de transiter par le barrage de Bou-hamfria situé à 48 km environ à l'amont. Cette dernière retenue agit comme un filtre, ne laissant passer que des particules solides de faibles dimensions. Plusieurs échantillons ont été prélevés au barrage étudié, les figures n°1 et n° 2 montrent les courbes granulométriques pour deux vases caractéristiques.

L'analyse de l'ensemble des échantillons montre que 60 à 70 % des particules solides sont concernées par la flocculation. La conséquence directe de ce phénomène est qu'un agrégat formé par plusieurs particules (voir photo n° 1 et photo n° 2) se retrouve avec des dimensions autrement plus grandes et a une vitesse de chute plus importante. Pour tenir compte de cette formation, le facteur de flocculation F déterminé par Mignot 1968 a été utilisé. Il est défini comme étant le rapport entre la vitesse de chute libre des flocons W'F50% dans un milieu flocculant et la vitesse moyenne de chute libre des particules élémentaires Wd50% à l'état déflocculé. Pour les particules solides de diamètre inférieur à 10 microns, ce facteur F peut être calculé à l'aide de la formule empirique (1).

$$F = 250 \cdot d^{-1.8} \quad (1)$$

où d est le diamètre équivalent en microns. De 10 à 40 microns le facteur de flocculation F est lu directement sur la courbe (figure 3) donnée par Mignot 1968 et établie à partir d'un grand nombre de vases dont celles notamment des barrages du Fodda et du Hamiz. Cela permet d'aboutir au tableau n° 1 donnant les vitesses moyennes de chute des particules élémentaires suivant qu'elles soient à l'état déflocculé ou à l'état flocculé.

## 2.3. Sédimentation et longueur de chute

Le point de chute d'une particule solide se trouvant à une hauteur h, animée d'une vitesse V équivalente à celle du liquide portant et d'une vitesse de chute apparente W-v, peut être déterminé par la relation (2) donnant la longueur de chute :

$$L = \frac{h}{W-v} \cdot V \quad (2)$$

Les principales difficultés pour une utilisation judicieuse de cette formule résident dans la bonne estimation de la valeur de la composante verticale de la vitesse de pulsation v, du facteur de flocculation F et du facteur correctif de la vitesse de chute W d'0 à l'effet de la concentration.

Apollon 1963 cite que pour les flauves naturels, la composante verticale de la vitesse de pulsation est limitée dès que le régime est pleinement turbulent. Il estime que v est comprise entre 1/12 et 1/20 de la vitesse moyenne de l'écoulement dans une section considérée. D'après nos résultats cette valeur est exagérée et serait comprise entre 0,3 % à 1 % de la vitesse moyenne V. Ceci est en accord avec GYR 1983 citant que v est inférieur à 1 % de la vitesse moyenne V. Le tableau n° 2 visualise les lieux de dépôt des particules solides pour de mêmes conditions hydrauliques mais avec différentes estimations de v. Pour cette application, la vitesse de chute W est déterminée par la relation de Stokes.

D'autres approches basées sur les vitesses limites d'écoulement pouvant maintenir en suspension une particule solide de diamètre équivalent d peuvent être utilisées.

On cite notamment les travaux d'Asada - Ishikawa donnant la relation (3).

$$V_2 = \frac{g \cdot d \cdot \max}{200 \text{ à } 400} \quad (3)$$

ainsi que la relation (4) proposée par Samov 1959 et qui donne la vitesse limite  $V_{lim}$  (m/s) d'un écoulement pouvant encore transporter une particule solide de diamètre d (m) en considérant une profondeur moyenne h (m) :

$$V_{lim} = 3.83 \cdot d^{1/3} \cdot h^{1/6} \quad (4)$$

Les résultats obtenus (KORSO 1986) à l'aide des formules (3) et (4), en admettant la continuité du gradient de concentration et du gradient de vitesse pour toute verticale pour l'ensemble des sections transversales considérées, sont acceptables. Ils ne sont cependant valables que dans le cas où la dispersion des particules solides a lieu à travers toute section transversale et lorsque les surfaces mouillées participent entièrement à l'écoulement. Ces résultats (voir tableaux n° 3 et 4) sont notamment presque identiques pour des débits inférieurs à environ 100 m<sup>3</sup>/s et surtout dans la partie inférieure de la retenue. Malgré quelques lacunes, ces approches représentent assez bien la distribution de la granulométrie des vases déposées.

## 3. ASPECT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS

Les masses d'eau chargées s'écoulant dans la retenue du Fergoug présentent des concentrations pouvant dépasser les 350 g/l. Dès que cette concentration atteint les 80 g/l nous avons pu tester l'apparition de courants de densité qui expliquent justement la présence de particules grossières près du corps du barrage. Généralement les écoulements ont des concentrations en matières en suspension inférieures à 100 g/l et sont le plus souvent newtoniens.

D'après plusieurs séries de mesures effectuées à l'USTO (Parzonka 1986 a), les concentrations limites  $T_s$  lim relatives aux différents échantillons de vase du Fergoug correspondent à des valeurs se situant entre 86 g/l et 350 g/l. Il est à préciser que la granulométrie de ces échantillons présentait des 450 inférieurs à 14 microns. Sachant la relation entre  $T_s$ ,  $O_y$  et  $p_1$ , on aboutit à une zone pour la concentration volumique limite  $V_v$  lim allant de 3,5 % à 14 % environ. Mignot 1968 considère cette limite entre  $T_s = 115$  g/l et  $T_s = 185$  g/l pour des vases présentant un  $d_{50}$  de l'ordre du micron et provenant des retenues du Hamiz et du Fodda.

Ces résultats sont justifiés par la relation d'Einstein  $\eta = \eta_0 (1 + K \cdot C_v)$  avec K compris entre 30 et 50. La zone linéaire allant de  $\eta_0 = 1$  mPas à  $\eta = 3$  à 4 mPas indique le domaine newtonien.

## 4. CONCLUSIONS

Une meilleure définition des caractéristiques physiques des particules solides peut améliorer grandement l'estimation de leurs vitesses de chutes. La prise en compte d'un facteur de flocculation adéquat pour les vases très fines est nécessaire connaissant les conséquences de ce phénomène concernant la formation d'agrégats de dimensions plus importantes. Les résultats obtenus pour les lieux de dépôt des particules solides transportées par des écoulements newtoniens de suspension concordent d'assez près avec la réalité. Ces résultats sont valables pour des crues de faible concentration et sachant que toutes les sections mouillées du réservoir participent lors des écoulements. Les travaux futurs devront porter sur les courants de densité qui n'occupent qu'une partie de la section mouillée en précisant les concentrations des écoulements dans la rivière pouvant leur donner naissance.

## 5. REFERENCES

- GYR, A. 1983. Pour une meilleure définition des trois types de transport de sédiments. Journal de recherches hydrauliques. Vol. 21, n° 1, 1983 : 1 - 15.
- KORSO, K. 1986. Contribution à l'analyse du processus de la sédimentation dans le barrage retenue du Fergoug. Thèse de Magister. Oran : USTO.

Mignot, C. 1968. Etude des propriétés physiques de différents sédiments très fins et leur comportement sous des actions hydrodynamiques. La Houille blanche n° 7/1968.

Parzonka, W. 1968 a. Hydraulic and rheological features of the river suspension transport at high soil concentrations between two reservoirs. Archivum Hydrotechniki, à paraître.

Parzonka, W. 1968 b. Caractéristiques rhéologiques des vases des barrages retenues. 21ème Colloque GFR. Rhéologie des fluides hétérogènes. Strasbourg.

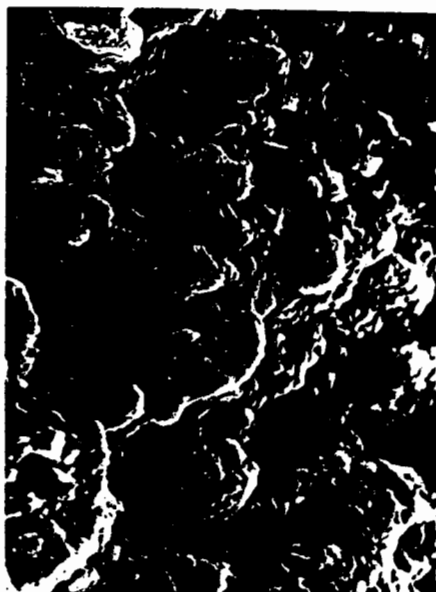


Photo n° 1 : Echantillon provenant du bassin de distribution.



Photo n° 2 : Echantillon prélevé à l'entrée du barrage.

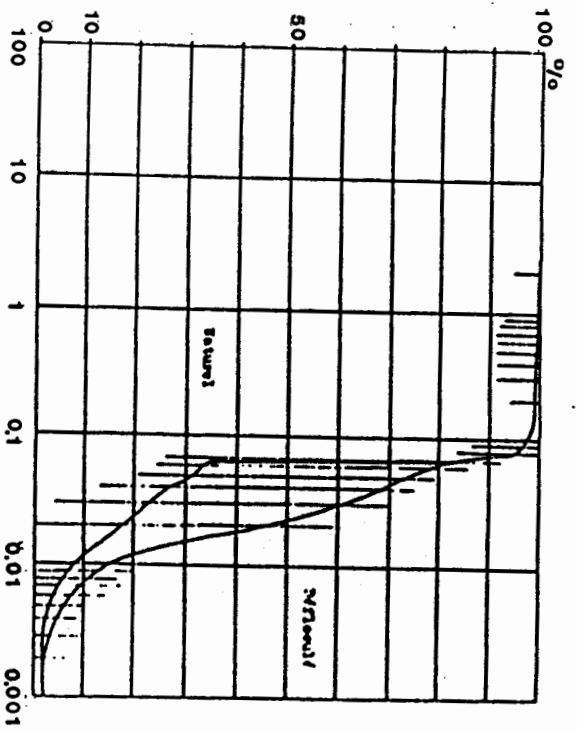


Fig. 1 : Courbe granulométrique de l'échantillon F2.

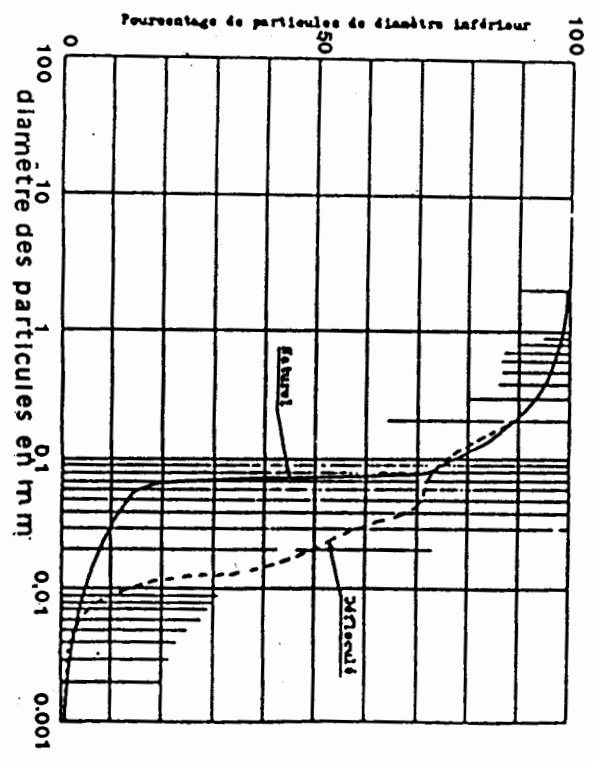


Fig. 2 : Courbe granulométrique de l'échantillon F1.

d ( $\mu$ )	f	V pour une particule élémentaire à $t = 9$ à $12^\circ\text{C}$ (mm/s)	$V_f$ (mm/s)
1	250	0.0005	0.125
2			
3	34.6	0.005	0.175
4			
5	13.8	0.0125	0.175
Lecture sur courbe			
10	4.2	0.05	0.21
20	1.7	0.193	0.53
30	1.12	0.468	0.524
40	1.00	0.832	0.832
40-50 et plus	1.00		

Tableau 1 : Influence de la flocculation sur la vitesse de chute

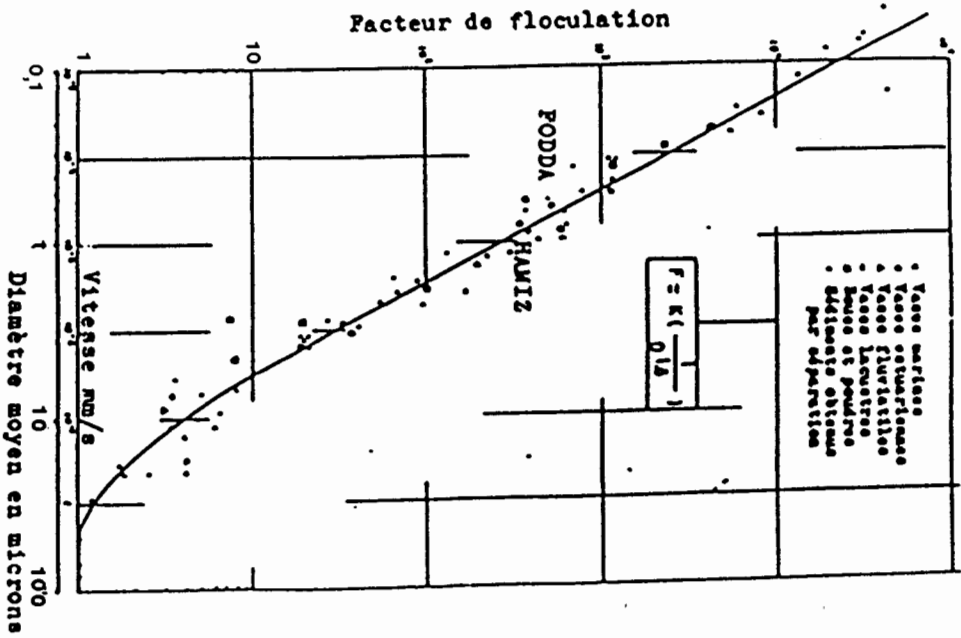


Fig. 3 : Influence de la dimension des particules sur la floculation .

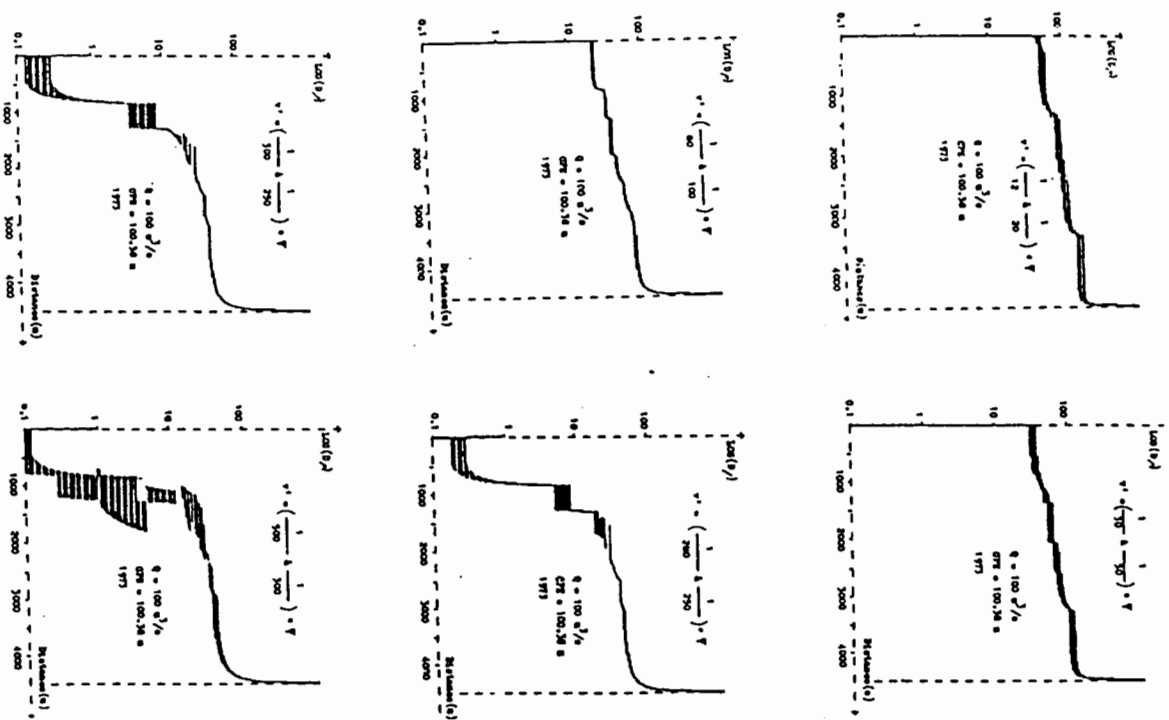


Tableau 2. : Effet de la variation de la valeur de la composante verticale de la vitesse de pulsation .

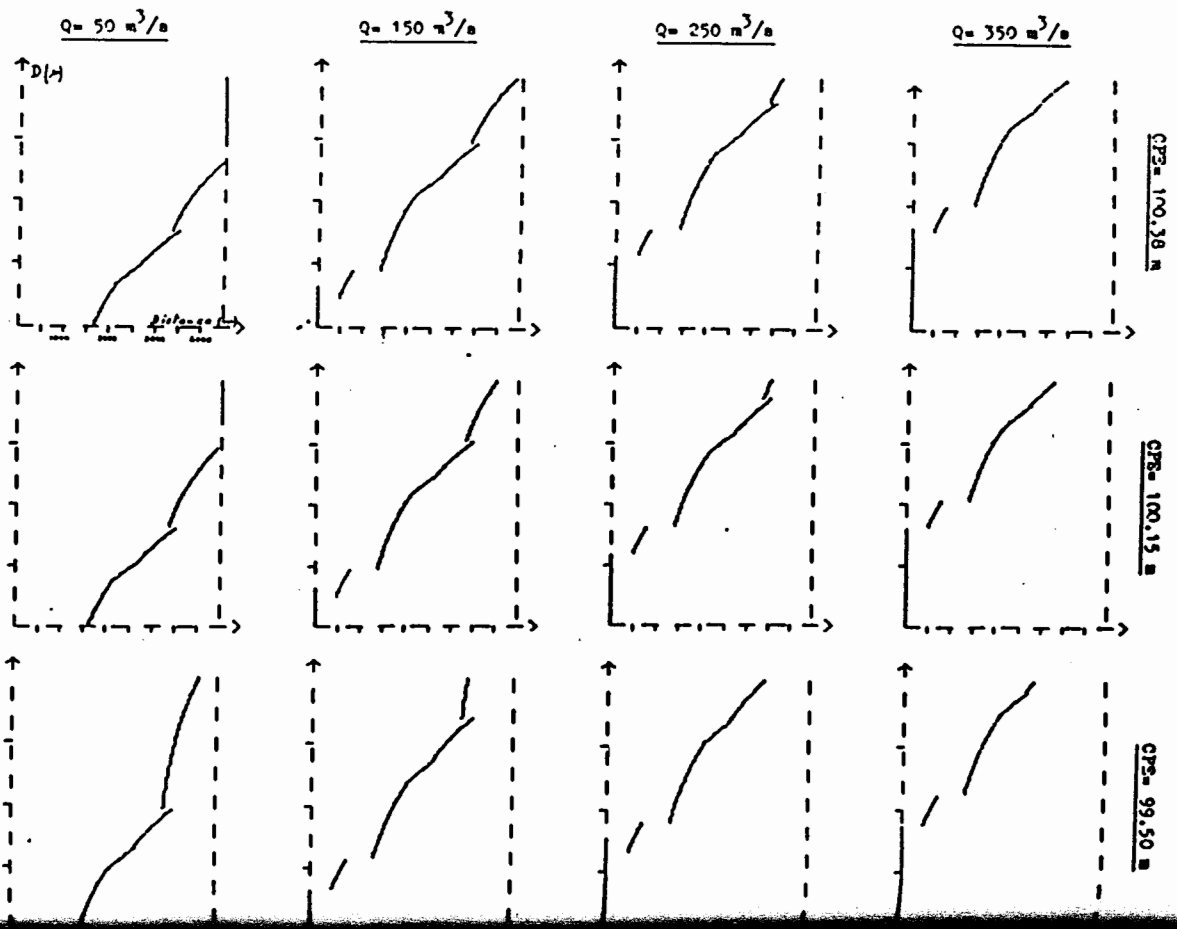


Tableau 3 : Courbes des lieux de déposition des particules solides dans le barrage de FERGOUG suivant la théorie de SAMOV : année 1973, différents débits et cotes du plan d'eau.

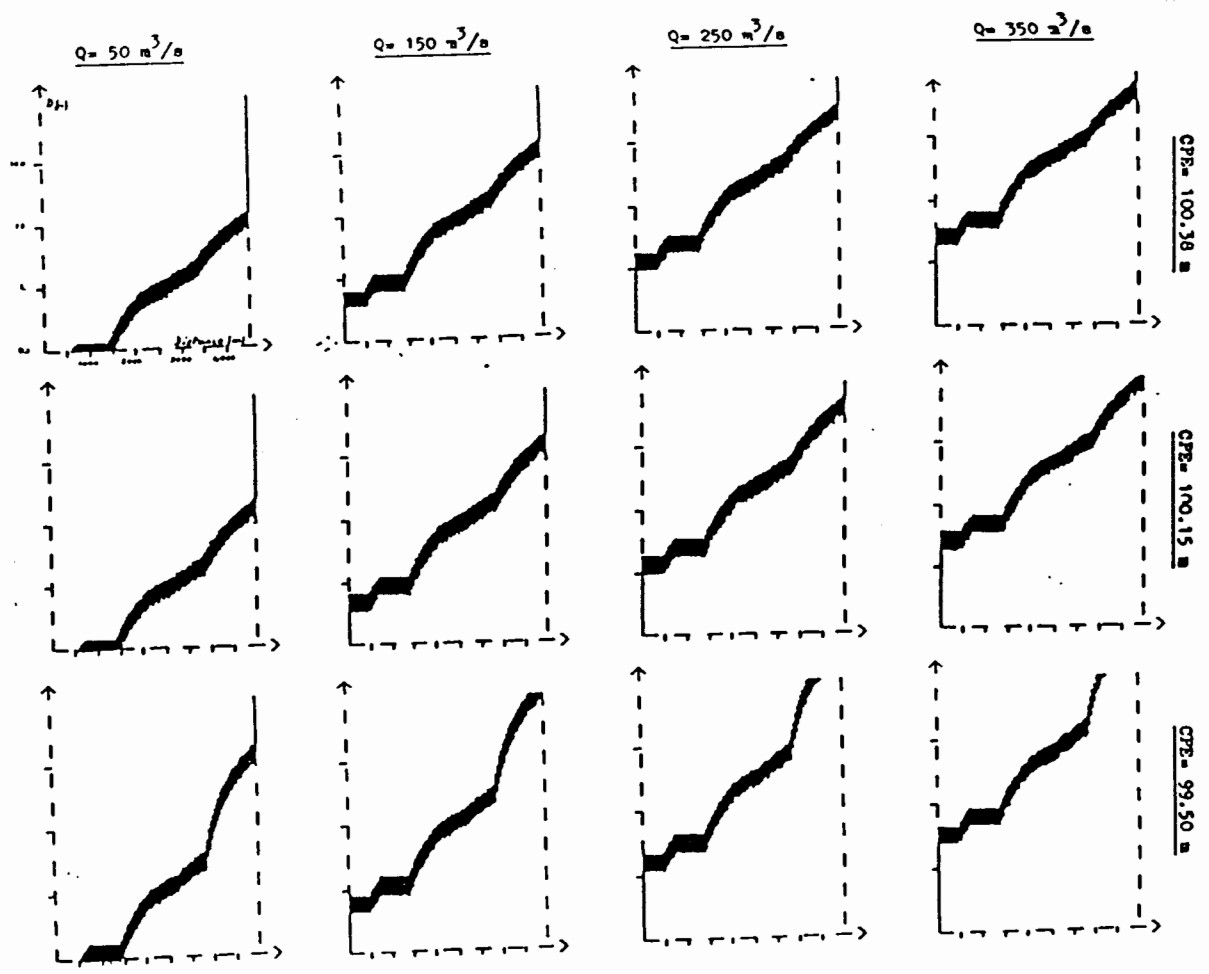


Tableau 4 : Courbes enveloppes des lieux de déposition des particules solides dans le barrage de FERGOUG suivant la théorie ASADA-ISHIKAWA : année 1973, différents débits et cotes du plan d'eau.

SEDIMENTATION DE PARTICULES EN ECOULEMENT OSCILLATOIRE

ZIMMERMANN M., ANDRIEU J.P. et FEIDT R.

Université Louis Pasteur, Institut de Mécanique des fluides

F-67083 STRASBOURG

**SOMMAIRE:** La vitesse de sédimentation de particules sphériques a été  tudiee dans un écoulement oscillatoire à des fréquences comprises entre 0 et 10 Hz et des amplitudes prises entre 0 et 20mm, par analyse d'images vidéo. Sous écoulement oscillatoire une diminution maximale de 25% de la vitesse des particules a été constatée, le ralentissement étant fonction de leur diamètre.

**SUMMARY:** The study of the falling velocity of spherical particles was carried out in a vertical oscillating flow, using an image analysis method. The frequencies were taken between 0 and 10 Hz and the amplitudes between 0 and 20mm. Under an oscillating flow, a maximal velocity reduction of 25% was obtained. This reduction has been shown to depend on the particle diameter.

1. INTRODUCTION

L'étude de la sédimentation de particules sous écoulement oscillatoire présente à la fois un intérêt fondamental et pratique. En effet la connaissance actuelle du comportement de particules dans un liquide en mouvement n'est que partielle. En outre, il existe dans l'industrie minière des proc des de séparation fractionnée de mélanges solides basés sur l'effet d'un écoulement oscillatoire sur les particules. Cependant, un manque de données théoriques et expérimentales dans ce domaine fait que les systèmes existants ne fonctionnent pas



de façon optimale. Du fait de la complexité du mouvement d'un mélange de particules en écoulement oscillatoire, liée notamment à leur comportement rhéologiques et aux interactions hydrodynamiques, cette communication se limite au cas de particules sphériques uniaxes. Dans la suite, après quelques rappels théoriques, le dispositif expérimental de mesure et les premiers résultats obtenus sont présentés.

**2. RAPPELS THEORIQUES**

**2.1. Vitesse de sédimentation dans un liquide au repos de dimensions infinies**

La vitesse de sédimentation d'une particule sphérique est atteinte lorsque son poids apparent est égal à la force de traînée exercée par le liquide. La vitesse limite de chute s'écrit alors :

$$W_s = \sqrt{\frac{4d \cdot (\rho_s - \rho) \cdot g}{3C_x \cdot \rho}}$$

- d diamètre de la particule
- $\rho_s$  masse volumique de la particule
- $\rho$  masse volumique du liquide
- g accélération de la pesanteur
- $C_x$  coefficient de traînée.

Le coefficient de traînée est une fonction du nombre de Reynolds de la sphère et peut d'après Morsi et Alexander (1972) s'écrire sous la forme donnée ci-dessous :

**Tableau 1:** Coefficient de traînée d'une sphère:  $C_x = A_1 + A_2Re^{-1} + A_3Re^{-2}$

Re	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
Re < 0,1	0	24,0	0
0,1 < Re < 1,0	3,69	22,73	0,0903
1,0 < Re < 10,0	1,222	29,1667	-3,8689
10,0 < Re < 100,0	0,6187	46,5	-116,67
100,0 < Re < 1000,0	0,3844	88,33	-2778
1000,0 < Re < 5000,0	0,357	148,62	-4,75 · 10 <sup>4</sup>
5000,0 < Re < 10000,0	0,46	-490,546	57,87 · 10 <sup>4</sup>
10000,0 < Re < 50000,0	0,5191	-1682,5	5,4187 · 10 <sup>4</sup>

**2.2. Mouvement d'une particule sphérique dans un écoulement oscillatoire.**

Le bilan des forces exercées sur une sphère dans un écoulement oscillatoire newtonien donne l'équation du mouvement suivante :

$$\frac{\pi \cdot d^3 \cdot \rho \cdot du}{6 \cdot dt} = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot \rho \cdot dV}{6 \cdot dt} + X \cdot \frac{\pi \cdot d^3 \cdot \rho \cdot (dV}{6 \cdot dt} - \frac{du}{dt}) + (\rho_s - \rho) \cdot \frac{\pi \cdot d^3 \cdot g}{6} + F_x + B(t)$$

avec: U vitesse de la particule dans un repère vertical descendant.

- $\frac{dV}{dt}$  vitesse du liquide oscillant.
- X coefficient de masse ajoutée.

Au premier membre de cette équation différentielle se trouve l'inertie de la particule. Au second membre se trouve dans l'ordre la force due à l'accélération du liquide, la force d'inertie exercée par l'entourage de la particule, le poids apparent de celle-ci, la force de traînée et finalement le terme de Bassel qui est un terme de mémoire.

Dans le cas du régime laminaire (Re < 1), l'équation du mouvement est une équation linéaire à partir de laquelle Molcrus (1984) a montré que la vitesse moyenne de chute d'une sphère en écoulement oscillatoire est égale à sa vitesse de sédimentation dans un fluide au repos.

En appliquant la méthode des différences finies à l'équation du mouvement et en supposant que le modèle quasi-permanent proposé par Baird (1967) est applicable, on peut déterminer numériquement la vitesse de particules sphériques en écoulement oscillatoire.

Un tel calcul montre certes que la vitesse moyenne de chute de sphères en écoulement oscillatoire est inférieure à leur vitesse de sédimentation dans le même liquide au repos, mais donne des valeurs de ralentissement inférieures à celles données par l'expérience.

**3. MONTAGE EXPERIMENTAL ET METHODE DE MESURE**

Le mouvement de particules en écoulement oscillatoire est étudié dans une colonne cylindrique verticale, transparente, de hauteur 2m et de diamètre 100mm. Le liquide se trouvant dans la conduite est mis en mouvement par un piston se situant à sa base, lui-même entraîné par un système bielle-manivelle et un moteur

électrique (voir figure 1).

Pour caractériser les oscillations, il est nécessaire de connaître leurs fréquences, leurs amplitudes, mais également le profil des vitesses du liquide oscillant dans la conduite. Un calcul numérique, mis au point par Womersley (1955) et basé sur une résolution des équations de Navier-Stokes, a permis de montrer que pour de l'eau, aux amplitudes et fréquences utilisées, le profil des vitesses est plat en dehors de la couche limite. La vitesse du liquide est pour ceci dans la majeure partie de la conduite égale à celle du piston et s'écrit donc :

$$v = A \omega \sin \omega t \left( 1 + \frac{\cos \omega t}{R} \right)$$

avec A: amplitude des oscillations,  $\omega$ : pulsation,

R: longueur de la balle/longueur de la manivelle

Sur ce montage, les amplitudes peuvent être réglées entre 0 et 20mm, les fréquences étant prises entre 0 et 10 Hz. Pour éviter tout risque de cavitation, les combinaisons d'amplitudes et de fréquences utilisées sont telles que l'accélération du piston soit inférieure à celle de la pesanteur.

Les particules étudiées sont introduites dans le liquide au sommet de la conduite. Leur mouvement est alors enregistré sur bande magnétique par une caméra se trouvant au sommet de la conduite puis par une seconde se trouvant à sa base. Une échelle des longueurs et deux chronomètres synchronisés se trouvant dans le champ d'observation des caméras, permettent de déterminer la position des particules à un instant donné (voir figure 2).

#### 4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur le montage décrit précédemment des essais ont été effectués avec des particules isolées en Hostalorm ( $\rho_p = 1360 \text{ kg/m}^3$ ), dans de l'eau à 20°C. Pour chaque diamètre de particule, les vitesses données sont des valeurs moyennes effectuées sur dix mesures. Les valeurs obtenues (liquide au repos ( $f = 0 \text{ Hz}$  ou  $A = 0 \text{ mm}$ ) sont à 5% près égales à celles calculées par les formules de Moroi et Alexander. Les figures 3 et 4 montrent les résultats trouvés.

Ces figures montrent clairement que pour une amplitude (resp. une fréquence donnée), le ralentissement des particules en écoulement oscillatoire augmente avec la fréquence (resp. l'amplitude). De plus le ralentissement apparaît comme

une fonction croissante du diamètre des particules. Ce résultat expérimental est conforme au résultat théorique obtenu par Molerus à savoir que le ralentissement des particules en écoulement oscillatoire est lié à la non-linéarité de la force de traînée pour des nombres de Reynolds supérieurs à l'unité. Une corrélation entre le ralentissement des particules et le produit  $f \cdot A \cdot v$  a également été constatée et ceci pour plusieurs diamètres de particules. Un exemple en est donné figure 5 pour des particules de diamètre 4mm. Ceci signifie que la fréquence des oscillations influe plus sur le mouvement des particules que leur amplitude.

#### 5. CONCLUSION

Cette étude préliminaire a montré que dans le cas de particules sphériques soumises à un écoulement oscillatoire, le ralentissement des particules est une fonction croissante de leurs diamètres. Le rôle prédominant des fréquences des oscillations sur le ralentissement a également été confirmé. Le comportement de particules non-sphériques et de mélanges en écoulement oscillatoire étant mal connu d'autres essais sont envisagés.

#### 6. BIBLIOGRAPHIE

1. Baird M.H.I., Senior M.G. et Thompson R.J., 1967. Terminal velocity of spherical particles in a vertically oscillating liquid. Chem. Ing. Tech. Vol. 22, pp. 551-558.
2. Molerus O., 1964. Teilchenbewegung in einem pulsierenden Strömungsfeld. Chem. Ing. Tech. Vol. 8, pp. 866-870.
3. Moroi S.A. et Alexander A.J., 1972. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. J. Fluid Mech. Vol. 55, part. 2, pp. 193-208.
4. Womersley J.R., 1955. J. Physiol., Vol. 127, pp. 553-563.

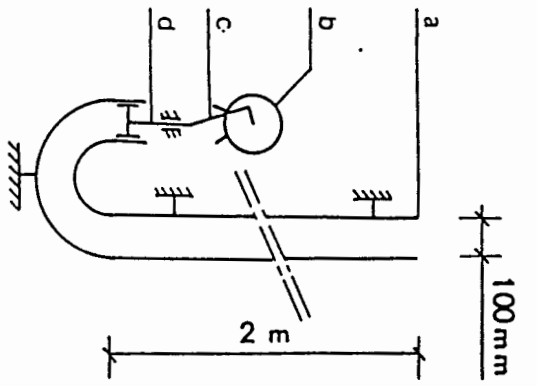


Figure 1: Montage expérimental  
 alcoolone transparente  
 bimoteur électrique  
 craya système bielle-manivelle  
 dipiston

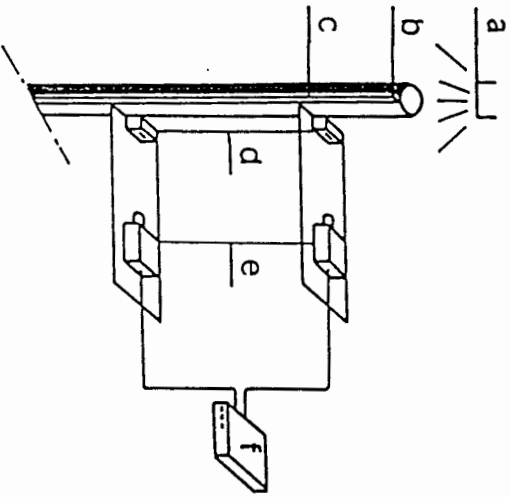


Figure 2: Méthode de mesure  
 a) projecteur  
 b) colonne  
 c) échelle des longueurs  
 d) dichromètres  
 e) caméra vidéo  
 f) réducteur

Vitesse de sédimentation en cm/s

Sphères en hostaform  $A=10\text{mm}$   
 ▼●●● Valeurs expérimentales

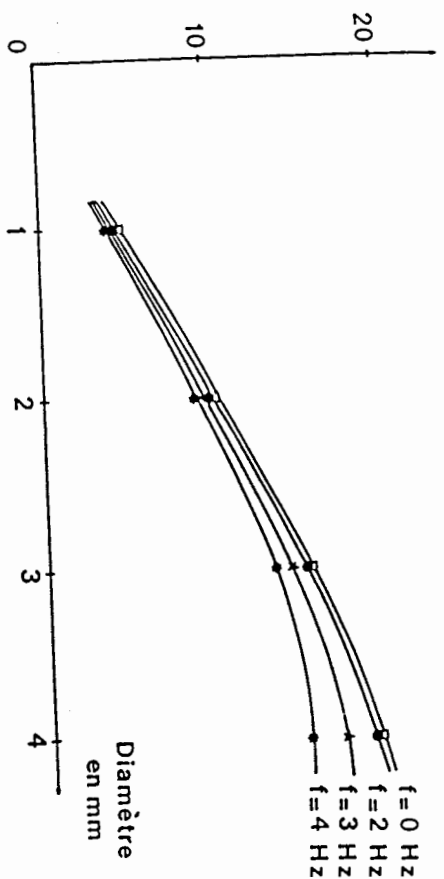


Figure 3: La vitesse moyenne des particules en fonction de leur diamètre, pour une amplitude de 10mm.

Vitesse de sédimentation en cm/s

Sphères en hostaform  $f=4\text{ Hz}$   
 ▼●●● Valeurs expérimentales

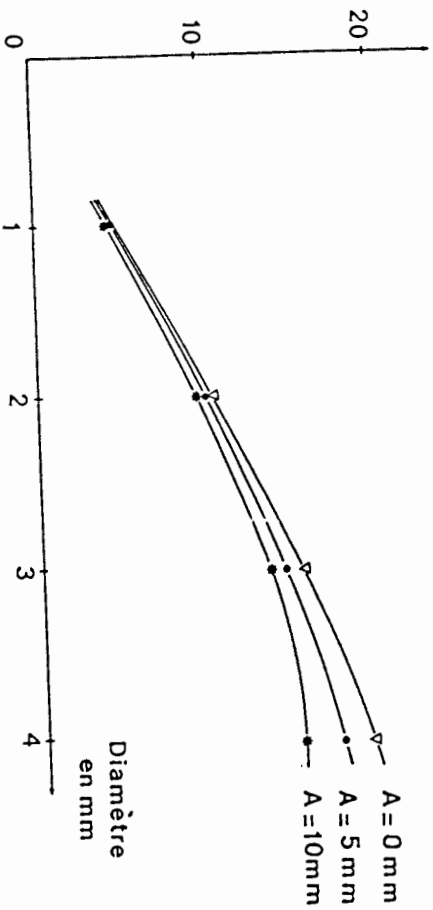


Figure 4: La vitesse moyenne des particules en fonction de leur diamètre, pour une fréquence de 4 Hz.

## Comportement anormal en sédimentation de particules non colloïdales

A. Soucémariadin, E. Touboul

Dowell Schlumberger, B.P. 90 42003 Saint Etienne Cedex 1, France,

### 1 Introduction

Beaucoup d'études de sédimentation dans les systèmes solide-fluide ont été confinées aux fluides Newtoniens et particules monodisperses. Dans le présent article, nous utilisons une méthode d'atténuation gamma [1] pour étudier la vitesse de sédimentation de particules non-colloïdales dans des fluides Newtonien et non-Newtonien. Nous montrons que les formules semi-empiriques proposées dans la littérature [2] sont satisfaisantes dans le cas d'un système Newtonien. Par contre, la sédimentation est instable dans le cas non-Newtonien [3] et nous proposons quelques hypothèses pour expliquer ces instabilités.

### 2 Sédimentation dans les systèmes concentrés

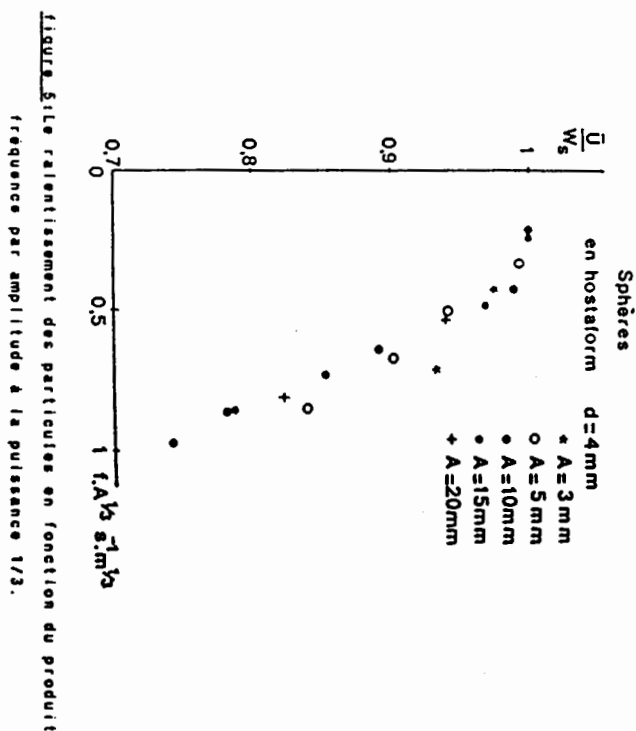
#### 2.1 Revue bibliographique

Il existe une littérature abondante sur les méthodes expérimentales, semi-empiriques et théoriques pour calculer la vitesse de sédimentation des suspensions, en fonction de la concentration de solide. Néanmoins, même dans le cas de fluides Newtoniens, les résultats théoriques sont valables uniquement dans le régime dilué de concentration [4,5]. A concentration de particules élevée, les interactions entre particules deviennent importantes et la vitesse de sédimentation est généralement décrite par des formules semi-empiriques [6].

Dans le cas de fluides non-Newtoniens, les études sont relativement rares. Des expériences de chute de deux sphères semblent indiquer un comportement en sédimentation tout à fait différent pour les fluides viscoélastiques [7]. D'autre part, des résultats théoriques obtenus par Caswell [8] indiquent que la viscoélasticité du fluide entraîne un rapprochement entre deux particules qui sédimentent.

#### 2.2 Description de la technique d'atténuation gamma

Nous utilisons dans la présente étude une source d'Américium 241 qui possède un pic d'émission à 60 keV et une activité de 37 GBq. L'atténuation est mesurée avec un photomultiplicateur à détecteur NaI(Tl), et un système de comptage classique [3]. La source et le détecteur sont rigidement montés sur une table de déplacement actionnée par un moteur pas à pas (figure 1). Grâce à un codeur optique monté sur un axe dit



moteur, la résolution sur le déplacement est de 0,025 mm. Le pilotage de la table de déplacement, l'acquisition et le stockage des données sont effectués par micro-ordinateur.

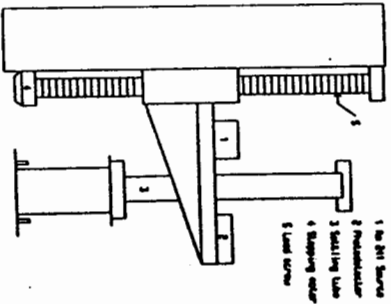


Figure 1: Dispositif Expérimental

Dans le cas d'un rayonnement gamma bien collimaté, la concentration  $C$  de solide est donnée par [1].

$$C = \frac{\ln(N_i/N_{su})}{L(\rho_s\mu_s - \rho_l\mu_l)} \quad (1)$$

- $N_i$ : Nombre de coups obtenus avec le liquide pendant
- $N_{su}$ : Nombre de coups obtenus avec la suspension pendant un temps donné. Le même temps.
- $\rho_l$ : Densité du liquide.
- $\rho_s$ : Densité du solide.
- $\mu_l$ : Coefficient d'absorption du liquide.
- $\mu_s$ : Coefficient d'absorption du solide.
- $L$ : Longueur traversée.

L'utilisation de l'équation (1) pour déterminer la concentration de solide nécessite une procédure de calibration [1] qui est nettement moins lourde que celle employée dans le cas d'une méthode acoustique [9].

### 2.3 Caractéristiques des matériaux utilisés

Des fluides Newtoniens et non-Newtoniens sont utilisés pour notre étude. La viscosité et la densité du fluide Newtonien (mélange de sirop de glucose et d'eau - nom commercial: *Fluidose*) sont ajustées de telle sorte qu'une petite bille de verre  $\gamma$  sédimente à la même vitesse que dans le fluide non-Newtonien constitué d'une solution d'hydroxypropyl guar (HPG) de concentration 0,48% en poids. Les petites billes de verre, fournies par Matraser, ont des diamètres compris entre 75 et 140 microns. Les caractéristiques complètes des fluides et billes utilisés sont données ci-dessous dans le tableau I.

	Fluide Newtonien	Fluide non-Newtonien
$\eta_0$ (Pa.s)	0,25	0,3
$\mu_l$ (m <sup>-1</sup> )	24,2	18,9

Billes de verre:  
 $\rho_s = 2485 \text{ kg/m}^3$      $\mu_s = 69,5 \text{ m}^{-1}$

Distribution de taille	$\phi > 140 \mu$	0,0 %
125-140	0,1 %	
112-125	8,3 %	
106-112	71,4 %	
90-106	13,2 %	
75-90	7,0 %	
$\phi < 75$	0 %	

Tableau I

### 2.4 Procédures de test

Les expériences sont effectuées à 8 différentes concentrations de solide (5% à 40%) dans les deux fluides et en utilisant des billes de verre identiques. La sédimentation est réalisée dans des éprouvettes cylindriques en verre (300 mm de hauteur, 80 mm de diamètre). Au début de chaque expérience, un mélange vigoureux permettait d'obtenir une concentration relativement homogène tout le long de l'éprouvette. Le mélange pouvait sédimenter entre 6 et 24 heures suivant la concentration de solide. Les mesures de température (paramètre très critique) ont montré que les variations n'étaient de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Pendant tout le temps de la sédimentation, la source et le photodétecteur balayent l'éprouvette permettant ainsi d'avoir accès aux profils transitoires de concentration. La concentration est supposée homogène dans chaque plan horizontal et, étant donnée la finesse de la collimation (25 mm de longueur et 2,5 mm d'épaisseur), la mesure peut être considérée comme locale.

### 3 Discussion des résultats

#### 3.1 Sédimentation dans le fluide Newtonien

En général, lors de la sédimentation dans les fluides Newtoniens, une interface très nette se dessine entre le fluide dépourvu de particules et le haut de la suspension, avec comme conséquence des variations brutales de concentration à différentes hauteurs dans le tube en fonction du temps (fig 2).

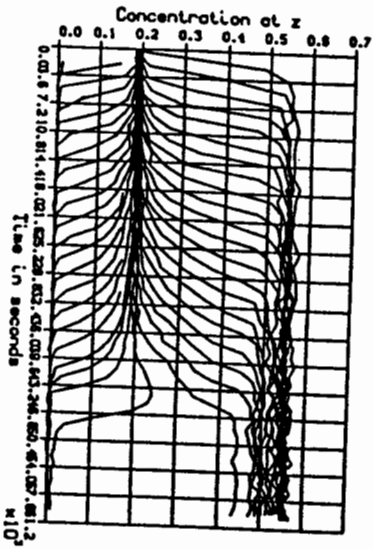


Figure 2: Profils de concentration dans le fluide Newtonien

La vitesse de l'interface donne la vitesse de sédimentation pour une concentration de solide correspondant à la fraction volumique initiale. Cette procédure est classique [10]. En répétant l'expérience à différentes concentrations initiales, nous obtenons la vitesse de sédimentation réduite en fonction de la concentration de solide (fig. 3).

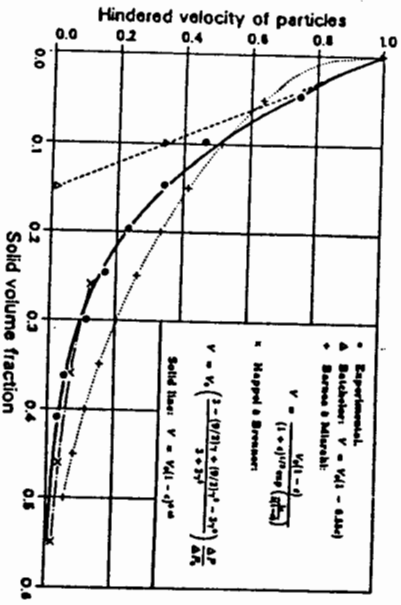


Figure 3: Vitesse de sédimentation

La courbe en traits pleins (expérience) suit une loi :

$$V/V_0 = (1 - C)^n \quad (2)$$

- $V_0$  : vitesse d'une particule de diamètre 112 microns.
- $n = 6.45 \pm 0.2$

Le diamètre moyen trouvé est en bon accord avec les caractéristiques de billes données dans le tableau I. La valeur  $n = 6.45$  est proche de la valeur théorique proposée par Batchelor [4] dans le cas d'une suspension diluée et aléatoire:

$$V/V_0 = 1 - 6.55c \quad (3)$$

Sur la même figure 3, nous donnons également un certain nombre d'expressions de la vitesse de sédimentation souvent considérées dans la littérature.

Afin de tester la validité de l'équation (2) qui est obtenue à partir de la vitesse de l'interface supérieure, nous avons simulé numériquement le processus de sédimentation. L'équation de conservation a été résolue en utilisant l'algorithme FCT (Flux Corrected Transport) qui permet de reproduire les chocs avec très peu d'oscillations et de diffusion numérique. Un exemple de comparaison des profils de concentration expérimentale et numérique est donné sur la figure 4.

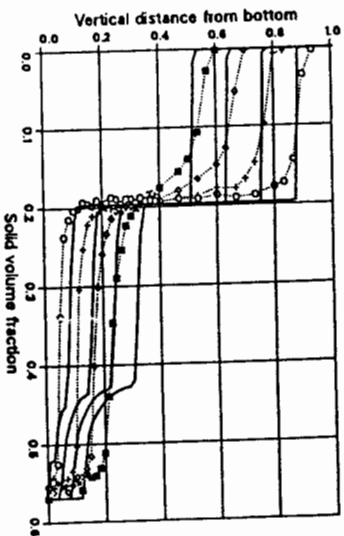


Figure 4: Profils expérimentaux et numériques

L'accord entre expériences et simulations est relativement bon, tenant compte du fait que l'on utilise expérimentalement une suspension polydispense (tableau I).

#### 3.2 Sédimentation dans le fluide non-Newtonien

Le rhéogramme du fluide non-Newtonien est donné sur la figure 5. Lorsque l'on considère une vitesse de cisaillement comprise entre  $V_0/d$  et  $3V_0/d$  pour une seule particule, on se trouve dans la zone hachurée et l'effet non-Newtonien proprement dit peut-être considéré comme négligeable.

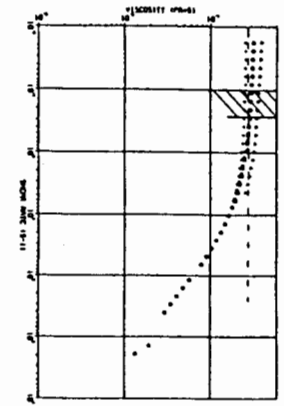


Figure 5: Rhéogramme du fluide non-Newtonien

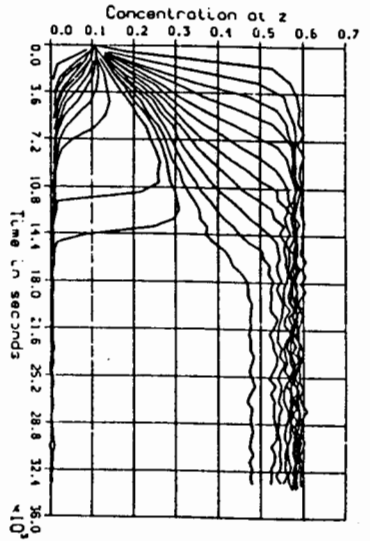


Figure 6: Profils de concentration dans le fluide non-Newtonien

Nous montrons sur la figure 6 que l'interface n'est pas stable dans le cas de la solution de HPG. L'instabilité se traduit par un étalement des concentrations (profils penchés). La figure 7 compare les profils de concentration à un même temps intermédiaire pour le fluide Newtonien et le fluide non-Newtonien, et met en évidence l'interface nette pour l'un et l'étalement des concentrations pour l'autre.

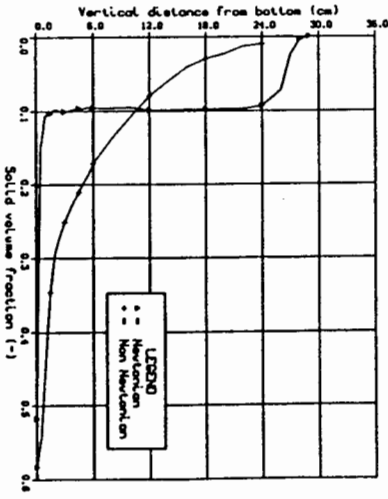


Figure 7: Profils de concentration dans les deux fluides au même temps

Nos résultats sur la vitesse de sédimentation dans les solutions de HPG en fonction de la concentration de solide sont reproduits sur la figure 8. Nous observons que la vitesse

de sédimentation augmente d'abord jusqu'à une concentration de 12%, puis diminue de façon monotone. La vitesse maximale observée correspond à 1.5 fois la vitesse d'une seule bille et à environ 3 fois la vitesse de l'interface pour une suspension de concentration initiale identique dans un fluide Newtonien.

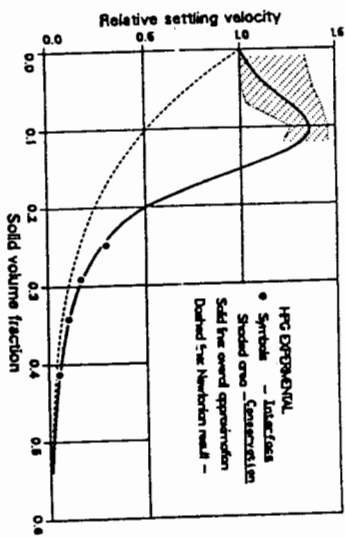


Figure 8: Vitesse de sédimentation dans le fluide non-Newtonien

#### 4 Conclusions

Les résultats présentés dans cet article font ressortir:

1. Pour les fluides Newtoniens:
  - Le bon accord tant expérimental que théorique pour les faibles concentrations.
  - L'évolution monotone de la vitesse en fonction de la concentration qui peut être décrite par différentes équations semi-empiriques.
2. Pour les fluides non-Newtoniens:
  - Un comportement "anormal" en sédimentation avec existence d'une vitesse maximale à environ 12% en concentration.
  - Cette accélération est due à un processus d'aggrégation entre particules qui entraîne une plus grosse taille moyenne des amas, ainsi qu'une polydispersité des tailles d'aggrégats. Comme nous avons pris soin dans le cadre de l'étude effectuée de demeurer dans le régime linéaire, nous pensons que les forces hydrodynamiques d'aggrégation (viscoélasticité), ne sont pas prépondérantes. Nous attribuons donc les phénomènes d'aggrégation aux interactions physico-chimiques. L'étude qui est actuellement menée confirme cette hypothèse.

#### 5 Bibliographie

- [1] G. Norel, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1965)

LES LIQUIDES A BULLES

Lhuillier D.  
Université P. et M. Curie, Laboratoire de Mécanique Théorique  
F-75230 Paris Cedex 05

- [2] E. Barnea et J. Mizrahi, Chem. Eng. J. 5, 171-189 (1973)
- [3] A. Dunand et A. Soucémariandin, SPE 14269, (1985)
- [4] G.K. Batchelor, J. Fluid Mech 52, 245-268 (1972)
- [5] F. Feuillebois, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1980)
- [6] J. Happel et H. Brenner, " Low Reynolds Number Hydrodynamics ", Martinus Nijhoff Publishers (1983)
- [7] M.J. Riddle, C.Narvaez et R.B Bird, J. of Non-Newtonian Fluid Mech 2, 23-35 (1977)
- [8] B. Gaswell, A.S.M.E. 22, 19-46 (1977)
- [9] J.C. Bacri et al., Europhys. Lett 2, 123-128 (1986)
- [10] G.B. Wallis "One-Dimensional Two Phase Flow" McGraw Hill (1969)

**SOMMAIRE:** On passe en revue les résultats obtenus pour une bulle isolée qui échange masse, énergie et volume avec le liquide qui l'entoure. On analyse dans quelle mesure ces résultats peuvent s'étendre au cas d'un liquide à bulles. Les progrès à accomplir concernent manifestement les échanges de masse.

**SUMMARY:** We review recent work concerning the exchange of mass, energy and volume between a single bubble and the surrounding liquid. We discuss to what extent these results can be generalized to a bubbly liquid. It appears that the description of mass exchange is the one point to be improved.

1. INTRODUCTION

Ce qui distingue un liquide à bulles de toute autre suspension est le volume variable des particules suspendues. Dans tout écoulement où la pression n'est pas uniforme, une bulle va voir son volume varier, le moteur de l'évolution étant la différence entre les pressions moyennes dans la bulle et dans le liquide. D'autre part, pour peu qu'elles ne soient pas trop lentes, ces variations de volume vont donner lieu à des différences entre les températures moyennes. Enfin, les déséquilibres de pression et de température vont à leur tour provoquer un déséquilibre des potentiels chimiques qui va s'accompagner d'un changement de phase si la bulle est faite avec la vapeur du liquide, ou bien d'une dissolution (ou d'un dégazage) si la bulle provient d'un gaz dissout dans le liquide.

En plus de ces trois déséquilibres spécifiques, on pourrait aussi tenir compte de la différence des vitesses, ou encore des déformations sans changement de volume, sans parler des phénomènes de coalescence ou de fragmentation qui apparaissent dans bon nombre d'écoulements. Mais si on ne veut pas succomber sous le poids des équations, il importe d'établir une certaine hiérarchie entre les phénomènes à décrire, et de mettre l'accent sur les points spécifiques dont il a été question plus haut.

Dans la section 2 on ne retient que le déséquilibre des pressions et les variations de volume qui s'y rapportent. Dans la section 3 on y adjoint le déséquilibre des températures et les échanges de chaleur. Enfin, dans la dernière section viennent s'ajouter le déséquilibre des potentiels chimiques.

Les phénomènes évoqués sont relativement bien connus en ce qui concerne une bulle unique, mais nettement moins bien des que la concentration en bulles n'est plus infiniment petite. Nous allons passer en revue les différents résultats obtenus pour une bulle unique et les possibilités qui s'offrent de décrire les liquides à bulles en tant que milieu continu.



## 2. DÉSÉQUILIBRE DE PRESSION ET DYNAMIQUE DES BULLES

### 2.1. Bulle unique

On suppose ici que la bulle est une sphère de rayon  $R(t)$  et que le gaz qu'elle contient est inerte (pas de changement de phase ni de dissolution). Si le liquide qui l'entoure est incompressible (densité  $\rho_2^0$ ) et si le mouvement interne est une expansion radiale

$$u_r = \frac{\dot{R}}{R} r \quad (1)$$

on peut montrer que sous la condition

$$R \ddot{R} \ll c_1^2$$

ou  $C_2$  est la vitesse du son dans le gaz, l'équation d'évolution du rayon s'écrit

$$\left(\frac{1}{2} \rho_2^0 + \rho_2^0\right) R \ddot{R} + 3 \rho_2^0 R \dot{R}^2 + (4\mu_2 + 3\zeta_2) \frac{\dot{R}}{R} = p_2 - p_2 - \frac{2\sigma}{R} \quad (2)$$

ou  $p_2$  est la pression moyenne de la bulle et  $p_2$  la pression du liquide loin de la bulle. Si on peut négliger la masse volumique moyenne du gaz  $\rho_2^0$ , ainsi que sa viscosité volumique  $\zeta_2$ , on retrouve alors la forme bien connue de l'équation de Rayleigh-Plesset (Van Wijngaerden 1972, Plesset et Prosperetti 1977). Cette équation montre bien le rôle du déséquilibre des pressions dans l'évolution du rayon, mais elle nous laisse un peu sur notre faim quant à son interprétation. Cependant, on peut remarquer que l'énergie cinétique associée au mouvement d'expansion s'écrit

$$U_{cin} = 2\pi R^3 \left(\frac{1}{2} \rho_2^0 + \rho_2^0\right) \dot{R}^2$$

et d'autre part que l'énergie interne varie avec le rayon des bulles

$$dU_{int} = -4\pi R^2 (p_2 - p_2 - \frac{2\sigma}{R}) dR$$

Si on écarte pour l'instant les effets de la viscosité et si on se rappelle que la masse d'une bulle est constante, on voit que l'équation (2) peut s'écrire sous la forme remarquable

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial U_{cin}}{\partial \dot{R}} \right) = R \frac{\partial U_{cin}}{\partial R} - R \frac{dU_{int}}{dR}$$

ou  $v = \frac{\dot{R}}{R}$

est le taux d'expansion. On peut ainsi interpréter l'équation de Rayleigh-Plesset comme étant l'équation d'évolution du moment scalaire (par rapport au centre de la bulle) de la quantité de mouvement de l'ensemble bulle + liquide (Lhuillier 1985). Ce moment scalaire défini par

$$M = \frac{\partial U_{cin}}{\partial v}$$

joue dans le mouvement d'expansion un rôle semblable à celui joué par le moment angulaire

$$\vec{M} = \frac{\partial U_{cin}}{\partial \vec{v}}$$

dans le mouvement de rotation de la bulle. On va maintenant utiliser cette interprétation de l'équation de Rayleigh-Plesset afin d'obtenir sa généralisation pour une concentration finie de bulles.

### 2.2. Liquide à bulles

L'énergie interne d'un liquide à bulles inclut non seulement l'énergie interne de chacune des phases, mais encore l'énergie cinétique d'expansion qui, pour l'unité de volume du mélange, s'écrit sous la forme

$$\frac{1}{2} m v$$

avec

$$m = 3R \dot{R} \left( \frac{1}{2} \rho_2 + q(\alpha_1) \rho_2 \right) \quad (3)$$

Ici  $\rho_2$  est la densité de la phase k dans le mélange ( $\rho_2 = \alpha_1 \rho_2^0$ ) et  $q(\alpha_1)$  est une fonction de la fraction volumique des bulles qui traduit l'influence de leur concentration sur l'énergie cinétique acquise par le liquide. Les résultats concernant une bulle unique donnent

$$\lim_{\alpha_1 \rightarrow 0} \dot{R} q(\alpha_1) = \alpha_1 \quad (4)$$

Nous reviendrons plus loin sur l'expression de  $q(\alpha_1)$  hors du régime dilué.

L'expression ci-dessus de l'énergie cinétique d'expansion permet d'écrire la relation de Gibbs pour l'unité de volume du mélange sous la forme

$$dU_{int} = -p^* d\alpha_1 + v dm + \dots$$

ou

$$p^* = p_2 - p_2 - \frac{2\sigma}{R} + \frac{v^2}{2} \frac{\partial(m/v)}{\partial \alpha_1} \quad (5)$$

On voit ainsi apparaître deux nouvelles variables thermodynamiques: la fraction volumique  $\alpha_1$  liée à l'expansion des bulles et le moment scalaire  $m$  lié à leur vitesse d'expansion. Outre les équations classiques de conservation (masse, énergie et quantité de mouvement) on aura maintenant deux équations supplémentaires pour décrire les liquides à bulles (Lhuillier 1985)

- l'une concernant le moment scalaire, de la forme

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (m \vec{v} + \vec{p}) = C \quad (6)$$

ou  $\vec{p}$  et  $C$  sont pour l'instant inconnus et où  $\vec{v}$  est la vitesse barocentrique du mélange

- l'autre concernant la fraction volumique et que l'on déduit de la conservation de la masse d'une bulle et de l'incompressibilité du liquide

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \alpha_1 = 3 \alpha_1 \alpha_1 v \quad (7)$$

Les termes inconnus  $\vec{p}$  et  $C$  dans (6) sont déterminés à partir de la production d'entropie qui s'écrit

$$-\vec{p} \cdot \vec{\nabla} v - (C - 3\alpha_1 \alpha_2 p^*) v + \dots$$

On en déduit par les méthodes habituelles

$$C = 3 \alpha_1 \alpha_2 (p^* - \gamma_2 v) \quad (8)$$

et

$$\vec{p} = -\alpha_1 R^2 \gamma_2 \vec{\nabla} v \quad (9)$$

Les deux coefficients  $\gamma_2$  et  $\gamma_2 v$  sont positifs et homogènes à des viscosités. Dans la mesure où ils sont tous deux reliés à la viscosité du liquide, on peut supposer qu'ils ont le même ordre de grandeur. Et comme la description du liquide à bulles en tant que milieu continu implique

$$R^2 \nabla^2 v \ll v$$

on en déduit

$$\nabla \cdot \vec{p} \ll c$$

L'équation (6) d'évolution du moment scalaire se réduit donc à

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \nabla \cdot m \vec{V} = 3\alpha_1 \alpha_2 (p^* - \gamma) \gamma \quad (10)$$

Utilisant les définitions (3) et (5), on peut réécrire ce résultat sous la forme plus explicite

$$\left( \frac{\rho_1^2}{5\alpha_1} + \frac{q(\alpha_1) \rho_1^2}{\alpha_1} \right) R \ddot{R} + \left( \frac{3}{2} \alpha_2 \rho_2 \frac{dq}{d\alpha_1} + \alpha_1 \left( \frac{\rho_1^2}{5\alpha_1} + \frac{q(\alpha_1) \rho_1^2}{\alpha_1} \right) \dot{R}^2 \right) \dot{R}^2 = p_1 - p_2 - \frac{2\Gamma}{R} - \gamma \frac{\dot{R}}{R} \quad (11)$$

Dans la limite diluée où (4) s'applique, cette équation redonne bien (2) si on impose

$$\lim_{\alpha_1 \rightarrow 0} \gamma = 4\mu_2 + 3\xi_1$$

Ce résultat suggère à son tour que l'effet d'une concentration finie de bulles se traduira dans  $\gamma$  par la présence d'une fonction  $r(\alpha_1)$  telle que

$$\gamma = 4\mu_2 r(\alpha_1) + 3\xi_1$$

$$\lim_{\alpha_1 \rightarrow 0} r(\alpha_1) = 1 \quad (12)$$

En résumé, les interactions hydrodynamiques entre bulles se traduisent dans (11) par la présence de deux fonctions  $q$  et  $r$  de la fraction volumique des bulles, dont les valeurs en régime dilué sont fixées par (4) et (12). Hors du régime dilué, les calculs effectués par Zyung Ngok Hai et al. (1984) sur la base d'un modèle cellulaire ont permis de trouver

$$r(\alpha_1) = 1 + O(\alpha_1^2)$$

$$q(\alpha_1) = 1 - \frac{3(\alpha_1^2 - \alpha_1)}{2\alpha_1} + O(\alpha_1^2)$$

On ne possède donc pas à l'heure actuelle de connaissance complète de  $q$  et  $r$ , mais on peut affirmer, au vu de (10) ou (11), qu'une approche thermodynamique conduit à des résultats très satisfaisants en ce qui concerne la dynamique d'expansion et son lien avec le déséquilibre des pressions.

### 3. ECHANGES DE CHALEUR

#### 3.1. Bulle unique

L'évolution de  $R(t)$  provoquée, par le déséquilibre des pressions s'accompagne d'un déséquilibre entre les températures moyennes des deux phases. Ce déséquilibre est d'autant plus prononcé que les variations de volume sont rapides et les échanges de chaleur vont dépendre explicitement du taux d'expansion.

Si on appelle  $\lambda_1$  la diffusivité thermique du gaz, le temps nécessaire à l'égalisation des températures dans la bulle est de l'ordre de  $R^2/\lambda_1$ , alors que le temps caractéristique d'évolution de la température interne est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique d'évolution du volume, c'est à dire  $3R/\dot{R}$ . Si la température du liquide n'est pas uniforme, il s'y ajoute un troisième temps caractéristique qui est  $(1/\Gamma_1) d\Gamma_1/dt$ , où  $\Gamma_1$  est la température moyenne à l'interface, la dérivée temporelle étant prise en suivant la bulle. Dans la grande majorité des cas, les échanges de chaleur entre les deux phases ne conduisent qu'à

de faibles gradients de température dans le liquide et on pourra faire l'approximation

$$T_1 \approx T_2$$

où  $T_2$  est la température moyenne du liquide. On peut alors montrer en généralisant les résultats de Nigmatulin (1982), que l'intensité des échanges de chaleur dépend du nombre de Péclet défini par

$$Pe = \frac{R^2}{\lambda_1} \frac{T_1}{T_2 - T_1} \left[ \frac{1}{T_2} \frac{dT_1}{dt} - \frac{1}{T_1} \frac{dT_2}{dt} \right] \quad (13)$$

où  $T_2$  est la température qu'aurait prise la bulle si son évolution avait été adiabatique. Par exemple, pour un gaz parfait avec un rapport  $\gamma$  des capacités calorifiques,

$$\frac{1}{T_1} \frac{dT_1}{dt} = -3(\gamma-1) \frac{\dot{R}}{R}$$

Plus précisément, si on suppose que le champ de vitesse interne est donné par (1), la résolution de l'équation de la chaleur au sein de la bulle conduit à un échange thermique qui s'écrit sous la forme

$$q = 4\pi R^2 k_1 \frac{(T_2 - T_1)}{R} F(Pe) \quad (14)$$

où  $k_1$  est la conductivité thermique du gaz et  $T_2$  sa température moyenne.  $F$  est une fonction assez compliquée du nombre de Péclet avec les deux valeurs limites suivantes:

$$F = 5 + \frac{1}{2} Pe + \dots \quad \text{si } Pe \ll 1$$

$$F = \sqrt{Pe} \quad \text{si } Pe \gg 1$$

Les échanges de chaleur ont donc une forme qui est loin d'être simple, et ce n'est que pour des nombres de Péclet très faibles que l'on retrouve une loi d'échange du type Newton (i.e.  $F = \text{cste}$ ).

#### 3.2. Liquides à bulles

Dans la mesure où l'échange de chaleur est essentiellement dû au champ de température à l'intérieur de la bulle, on s'attend à ce que (14) soit valable quelle que soit la concentration en bulles. De fait, le liquide a une telle capacité calorifique et une telle diffusivité thermique comparées à celles du gaz, que l'on peut maintenir l'hypothèse  $T_1 \approx T_2$  pour toute concentration, ou du moins jusqu'à celles où les phénomènes de coalescence interviennent de façon notable. En conséquence, le résultat (14) se transposera pour les liquides à bulles sous la forme

$$Q = \frac{3\alpha_1}{R^2} k_1 (T_2 - T_1) F(Pe) \quad (15)$$

où  $Q$  mesure les échanges de chaleur par unité de volume du mélange. Aurait-on pu obtenir ce résultat avec une approche thermodynamique? Dans une telle approche, la production d'entropie relative aux échanges de chaleur entre phases s'écrit

$$Q(T_2 - T_1)$$

Avec les méthodes usuelles de la thermodynamique (linéaire) des phénomènes irréversibles, on aurait écrit une relation de proportionnalité entre  $Q$  et  $T_2 - T_1$ , autrement dit une relation valable uniquement pour les très petits nombres de Péclet (cf. 15a). Dans la mesure où la première correction à cette loi de proportionnalité varie linéairement avec  $Pe$ , c'est à dire approximativement avec

$$\frac{dT_1}{dt} - \frac{dT_2}{dt}$$

Il a été suggéré par Drew et Cheng (1981) d'introduire une "chaleur spécifique virtuelle", en analogie avec la masse virtuelle qui introduit un terme en

$$\frac{dV}{dt} - \frac{dV}{dt}$$

dans les échanges de quantité de mouvement. Quoi qu'il en soit, il semble pratiquement impossible de retrouver le comportement complet de  $f(Pe)$  avec une approche thermodynamique; ce qui n'est pas pour surprendre car les méthodes de la thermodynamique des phénomènes irréversibles ne sont valables qu'au voisinage de l'équilibre, et que ce voisinage est mesuré par le nombre de Péclet en ce qui concerne les échanges de chaleur.

#### 4. ECHANGES DE MASSE

##### 4.1. Bulle unique

La possibilité de dissolution du gaz dans le liquide se traduit à l'état d'équilibre par une relation entre la concentration massique du gaz dissous et les conditions de pression et de température qui régnent au sein de la bulle: c'est ce qu'on appelle la loi de Henry. Si on suppose que la vapeur du liquide joue un rôle négligeable dans la pression  $P_1$  de la bulle (liquide "froid"), on pourra écrire cette loi sous la forme

$$C_2 = P_1 f(T_1)$$

Si, pour une raison ou une autre, cette relation n'est plus vérifiée, il se produit une réorganisation dans le champ de concentration  $c_2(\vec{r}, t)$  autour de la bulle et le gradient de concentration à l'interface va déterminer le flux de gaz dissous

$$J = -R_2 D \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_a$$

où  $J$  est le coefficient de diffusion massique. L'existence d'un tel flux va modifier les déséquilibres de pression et de température, d'où en général une grande complexité pour l'évolution de  $R(t)$ . Il se trouve cependant que les valeurs de  $D$  sont toujours très faibles, ce qui permet souvent des simplifications notables, en particulier quand la bulle évolue dans un liquide à pression constante (Plesset et Plesset 1950).

Dans une bulle de vapeur, la relation d'équilibre concerne cette fois la température et la pression et on peut l'écrire sous la forme

$$T_1 = f(P_1)$$

Autrement dit, la pression dans la bulle (on néglige cette fois la pression partielle d'éventuels gaz dissous) est une fonction de la température du liquide. Si cette condition d'équilibre est remplie, il y a réorganisation du champ de température  $T_1(\vec{r}, t)$  autour de la bulle et le gradient de température à l'interface va déterminer l'importance des changements de phase. Si  $L$  désigne la chaleur latente par unité de masse, on écrira la conservation de l'énergie à l'interface sous la forme

$$JL = -R_2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_a - R_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_a$$

Pour peu que le rôle du flux de chaleur coté bulle soit négligeable, on voit qu'il existe une certaine analogie entre les deux processus d'échanges de masse. Le rôle de  $C_2$  pour les bulles de gaz dissout étant ici joué par  $T_1$ . C'est ce qui a permis à Nagiev et Khabeev (1985) de reprendre l'étude d'une bulle soluble à partir de celle, très complète, établie pour les bulles de vapeur (Plesset et Zwick 1954, Nigmatulin et Khabeev 1975).

##### 4.2. Liquides à bulles

Les travaux concernant les échanges de masse dans les liquides à bulles ont surtout concerné les bulles de vapeur (Kallin 1970, Drumheller et Bedford 1980, Haleh 1982) et, à la connaissance de l'auteur, aucun travail n'a été consacré à l'influence d'une concentration finale de bulles solubles. Cependant, l'analogie exposée plus haut montre qu'il est possible de transposer certains résultats d'un cas à l'autre.

De façon générale, on admet que le transfert de masse est relié à un déséquilibre des potentiels chimiques entre les deux phases. Mais il est probable que ce déséquilibre n'est pas le seul à entrer en ligne de compte. En effet, les lois tirées de la théorie cinétique suggèrent que l'échange de masse est proportionnel à  $P_1 - P_{sat}(T_1)$ . Il semblerait donc que le sujet des transitions de phase dans un liquide à bulles soit loin d'être clos.

##### REFERENCES

- Drew D.A. et Cheng L.Y. 1981. Wave propagation in bubbly liquids. Dans: Wave motion in disordered media, p. 84-96.
- Drumheller D.S. et Bedford A. 1980. A theory of liquids with vapor bubbles. J. Acoust. Soc. Am. 67: 186-200.
- Epstein P. et Plesset M. 1950. On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. J. Chem. Phys. 18: 1505-1509.
- Haleh D.Y. 1982. Some aspects of dynamics of bubbly liquids. Appl. Sci. Res. 38: 305-312.
- Kallin A.V. 1970. Derivation of fluid mechanics equations for a two-phase medium with phase changes. Heat Transfer Sov. Res. 2: 83-96.
- Lhuillier D. 1985. The equations of motion of a one-velocity one-temperature bubbly fluid (revisited). J. de Phys. (Paris) 46: 1325-1333.
- Nagiev F.B. et Khabeev N.S. 1985. Dynamics of soluble gas bubbles. Izv. Akad. Nauk SSSR, Mekh. Zhidk. Gaza 6: 52-59. Traduit dans Fluid Dynamics 1986, p. 877-883.
- Nigmatulin R.I. 1982. Mathematical modelling of bubbly liquid motion and hydrodynamical effects in wave propagation phenomenon. Appl. Sci. Res. 38: 267-289.
- Nigmatulin R.I. et Khabeev N.S. 1975. Dynamics of vapor-gas bubbles. Izv. Akad. Nauk SSSR, Mekh. Zhidk. Gaza 6: 56-61. Traduit dans Fluid Mechanics 1976, 2: 867-871.
- Plesset M.S. et Prosperetti A. 1977. Bubble dynamics and cavitation. Ann. Rev. Fluid Dyn. (ed. par Van Dyke, Wehausen et Lumley) 9: 145-185.
- Plesset M.S. et Zwick S.A. 1954. The growth of vapor bubbles in superheated liquids. J. Appl. Phys. 25: 493-500.
- Van Wijngaarden L. 1972. One-dimensional of liquids containing small bubbles. Ann. Rev. Fluid Mech. (ed. par Van Dyke, Vincenti et Wehausen) 4: 369-396.
- Zyung Ngok Hal, Nigmatulin R.I. et Khabeev N.S. 1984. Unsteady waves in a liquid containing vapor bubbles. Izv. Akad. Nauk SSSR, Mekh. Zhidk. Gaza. 5: 117-125. Traduit dans Fluid Dynamics 1985, p. 771-778.