

# *Les Cahiers de Rhéologie*



## **30ème COLLOQUE ANNUEL DU GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE**

organisé en concertation avec  
the BRITISH SOCIETY OF RHEOLOGY

BORDEAUX 13-15 SEPTEMBRE 1995

Volume XIV , Numéro 1

Septembre 1995



*Les Cahiers de Rhéologie*



**GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

---

Président : J-M. PIAU

Trésorier : J-F. TASSIN

Secrétaire : J. BOUTON

**SOCIETE RHEO**  
99 route de Versailles  
91160 CHAMPLAN  
Tél. (1) 64 54 01 01  
Fax. (1) 64 54 01 87

---

**SOUSCRIPTION AUX CAHIERS ET ABONNEMENTS**

Les Cahiers paraissent deux à trois fois par an.

Les membres du G.F.R. les reçoivent gratuitement.  
Les non membres peuvent obtenir les numéros des Cahiers en s'adressant  
au Secrétariat du Groupe moyennant une participation au frais.

*"Les articles sont publiés sous la responsabilité de leur (s) auteur (s)"*

# CONSIGNES AUX AUTEURS

## 1. Généralités

En vue de publication dans les Cahiers de Rhéologie le Comité de Rédaction souhaite recevoir des articles dans tous les domaines de la rhéologie théorique et expérimentale. Des résultats de recherche dans ces domaines ou dans des domaines voisins mais contribuant au développement de la rhéologie seront pris en considération de même que les contributions d'auteurs portant sur "l'état de l'art" dans l'un ou l'autre des domaines de la rhéologie.

La langue officielle du Journal *Les cahiers de rhéologie* est le français mais les articles en anglais pourront être acceptés. Les auteurs des articles doivent s'assurer qu'ils n'ont pas été publiés par ailleurs ou soumis à un autre journal. Les articles sont soumis à l'examen d'experts indépendants. Il peut être demandé à un auteur de réviser son article en fonction des remarques des experts. La décision finale de publication appartient au Rédacteur en Chef.

## 2 - Soumission des articles

Les articles étant reproduits directement à partir de l'original envoyé par les auteurs il est nécessaire que le plus grand soin soit apporté à la présentation de ces articles et que les auteurs respectent scrupuleusement les instructions ci-dessous.

Le manuscrit original et deux copies de chaque article doivent être envoyés à l'adresse suivante :

*Prof. R. Gaudu  
ENSCP  
BP 108  
Avenue Pey Berland  
33402 TALENCE Cedex*

Les textes sont réalisés en traitement de texte en caractères de préférence de type New York, en corps 12 points, en simple interligne. Une marge de 25 mm doit être laissée autour de la feuille. Une impression de qualité laser est requise.

Le manuscrit doit comprendre :

- Le titre en majuscules centré en haut de page à 35 mm du bord supérieur de la feuille,
- Deux lignes en dessous, centrés, le nom du ou des auteurs, suivis, à la ligne suivante de leur appartenance,
- Cinq lignes en dessous, un résumé en français suivi d'un résumé en anglais, chacun de 10 lignes au maximum. L'ordre sera inversé pour un article anglais.
- L'introduction de l'article suivie du texte,
- Les conclusions,
- Si nécessaire, la liste des notations et symboles,
- Une liste de références bibliographiques complètes.

Une liste de 5 **Mots Clé** devra figurer au bas de la première page. La longueur normale du texte ne devrait pas dépasser 10 à 15 pages du format A4, y compris les résumés, les formules, les illustrations et la bibliographie. Certains articles plus longs pourront être acceptés exceptionnellement si le sujet le justifie. Des articles plus courts, éventuellement sous forme de "notes" seront également les bienvenus. Les figures doivent être fixées de préférence en place dans le texte ou éventuellement en fin d'article. Les photos doivent être évitées dans la mesure du possible.

# **30ème COLLOQUE ANNUEL DU GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE**

**BORDEAUX 13-15 SEPTEMBRE 1995**

## **COMITE SCIENTIFIQUE**

**PRESIDENT : Mr Jean-Michel PIAU (Laboratoire de Rhéologie Grenoble)**

- Ulysse CARTALOS (IFP, Reuil Malmaison)
- Jean-Louis CHEVALIER (ENSSPICAM, Marseille)
- Jean-Louis DOUBLIER (INRA, Nantes)
- Rémi GAUDU (MASTER ENSCPB, Bordeaux)
- Bernard LAUNAY (ENSIA, Massy)
- Claude OYTANA (Besançon)
- Daniel QUEMADA (Université Paris VII)
- Christian SALES (CTBA, Paris)
- Bernard THIBAUT (LMGC, Montpellier)

## **COMITE D'ORGANISATION**

**PRESIDENT : Mr Rémi GAUDU ( MASTER - ENSCPB)**

correspondant de la Société Britannique de Rhéologie

**Dr. N.E. HUDSON (University of STRATHCLYDE "UK")**

- Michel DANIS (LGM-IUT A-Université Bordeaux I)
- André DUCASTAING (ISTAB, Université Bordeaux I)
- Alain GERARD (LMP -CNRS-Université Bordeaux I)
- Daniel GUITARD (LRBB-CNRS-INRA-Université Bordeaux I)
- Jacques LAMON (LCTS-CNRS-SEP-Université Bordeaux I)
- Jean-Luc LATAILLADE (LAMEF-ENSAM TALENCE)
- Pierre MORLIER (LRBB-CNRS-INRA Université Bordeaux I)
- Aziz OMARI (MASTER ENSCPB-ISTAB)
- Didier ROUX (CRPP-CNRS, Université Bordeaux I)



## AVANT-PROPOS

Le 30ème Colloque annuel du GFR porte sur "les Développements Récents en Rhéologie". Il est organisé en concertation avec la British Society of Rheology.

Le Conseil du GFR a souhaité marquer une étape particulière à l'occasion de ce 30ème Colloque, et donner à tous les rhéologues la meilleure opportunité de se rencontrer, quel que soit leur domaine d'activité. C'est la raison pour laquelle tous les acteurs de la recherche dans le domaine de la rhéologie ont été invités par les organisateurs à présenter et confronter leurs travaux récents et innovants. En outre des sessions spécialisées sont consacrées à des thèmes en rapport avec les recherches plus particulièrement développées dans la région de Bordeaux, où le Colloque est organisé. Ces sessions portent sur le bois, les matériaux alimentaires, les suspensions, les interfaces, la rhéophysique, et la rhéologie industrielle. Enfin, une présentation de matériels de mesure est organisée, avec la participation des principaux fournisseurs de rhéomètres.

Plusieurs rhéologues de grand renom ont accepté de présenter une conférence invitée. Plus de 80 communications ont été acceptées, et il convient de remercier les membres du Comité Scientifique qui ont participé à la sélection. Les manuscrits complets fournis par les auteurs sont publiés et largement diffusés dans la collection des Cahiers de Rhéologie.

Le GFR est particulièrement heureux d'accueillir les contributions de Collègues éminents, membres des Groupes de Rhéologie de plusieurs pays européens.

Le Professeur Rémi GAUDU a bien voulu se charger de l'organisation de ce Colloque. J'ai le grand plaisir de le remercier et de le féliciter, et de souligner l'importance décisive de l'action qu'il mène en faveur du GFR depuis de nombreuses années.

L'équipe qui l'a aidé localement associait tous les laboratoires Bordelais concernés par la rhéologie. Elle doit bien entendu, ainsi que le Dr N.E. HUDSON, correspondant de la Société Britannique de Rhéologie, être associée à ces remerciements.

Le 2 Septembre 1995

Jean-Michel PIAU  
Président du Groupe Français de Rhéologie





# SOMMAIRE

## COMMUNICATIONS ORALES

### Session I : RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS

Modélisation structurelle du comportement rhéo-épaississant des fluides complexes. Application aux dispersions colloïdales. D.Quemada (Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique, (Université Paris VII)	1
Similitude structurelle et transition de comportement de suspensions naturelles eau-argiles. P.Coussot (CEMAGREF Domaine Universitaire St-Martin-d'Hères)	11
Effets de dilatance dans les suspensions concentrées de silice. I.Talbi-Boucenna, D.Fenistein, D.Quemada (Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique Université Paris VII)	21
Le réarrangement, un modèle permettant d'expliquer les différences de compacité et des propriétés rhéométriques des suspensions floculées. J.M.Piau (Laboratoire de Rhéologie Grenoble) S.Ducurf (Lafarge Saint Quentin Fallavier)	31
Modification de la structure des suspensions de fibres à l'apparition des tourbillons de Taylor. B.Nsom (Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels Institut de Mécanique Grenoble)	43
Rhéologie de polymères thermoplastiques renforcés de fibres courtes B.Souloumiac, M.Vincent (Centre de Mise en forme des Matériaux Sophia-Antipolis)	53

### Session II : RHEOLOGIE INDUSTRIELLE

Rhéological properties of fracturing fluids and their effect on particle migration. M.A. Tehrani (Schlumberger Cambridge Research, Cambridge Grande Bretagne)	63
Apport de la rhéologie à la connaissance des pâtes d'impression textile. C.Vu, I.Fietier, A.Blanc, (Société Française HOECHST Stains) P.Lombardin, J.L.Grossiord (Faculté de Pharmacie, Université Paris XI)	73
Analyses rhéologiques oscillatoires d'émulsions concentrées eau/huile. Correlation avec la microstructure. N.Jager-Lezer, J.L. Grossiord (Laboratoire de Physique Pharmaceutique, Centre de Châtenay-Malabry, Université Paris XI) V.Alard, J.F.Tranchant (Laboratoire de Physio-Chimie, Parfums Christian Dior, Saint Jean de Braye)	85
Caractérisation rhéologique appliquée à la modélisation de l'écoulement du caoutchouc lors de sa transformation M.F.Boube, P.Olivier (Hutchinson Chalette sur Loing)	97

### **Session III : RHEOLOGIE DES MATERIAUX ALIMENTAIRES**

- Linear and non linear viscoelasticity of food emulsions containing a mixture of two emulsifiers  
C.Galledos (Departamento de Ingenieria Quimica. Universidad de Sevilla.Espagne) 107  
J.M. Franco (Hijos de Ybarra S.A . Sevilla, Spain.)
- Une méthode d'analyse de la thixotropie des fluides complexes. Application  
aux fluides alimentaires. 117  
C.Baravian, D.Quemada (Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique  
Physico-Chimique, Université Paris VII)
- Corrélations entre mesures sensorielles et mesures rhéologiques dans l'étude de la  
texture de produits alimentaires. 127  
R.Kesteloot, Z.Ben-Omar (Laboratoire de Qualité des Aliments Institut Supérieur  
d'Agriculture Lille)  
R.Stelios (TEI School of Food Technology and Nutrition Thessaloniki Grèce)
- Intrinsic viscosity and Mark Houwink parameter of lupin proteins in aqueous solutions.  
I.M.N.Sousa (Inst.Sup.Agronomia, Univ.Téc.Lisboa. Lisboa Portugal) 139  
J.R. Mitchell, S.E.Hill, S.E.Harding (ABFS Univ.Nottingham.Loughborough Grande Bretagne)

### **Session IV : RHEOLOGIE DES POLYMERES**

- Assessment of Elongational Flow Properties of Polymer Melts by Use of  
Rheotens-Mastercurves. 149  
M.H.Wagner (Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart Allemagne)
- Stabilité des écoulements multicouches Etude expérimentale de la stabilité de l'interface  
entre deux polymères fondus en coextrusion axisymétrique. 159  
R.Chaigneau, N. El Kissi, J.M. Piau (Laboratoire de Rhéologie, Grenoble)
- Rhéologie des polymères solides. Application à la simulation numérique  
de la déformation plastique. 169  
B.Monasse, N.Billon, J.M Haudin (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris,  
Centre de Mise en Forme des Matériaux, Sophia-Antipolis)

### **SESSION V : EFFET DES INTERFACES**

- Elastoplasticité endommageable des matériaux composites à matrice d'alliage base titane.  
F.Della Martina, Y.Lepetitcorps (Institut de Chimie de la Matière Condensée Talence) 179  
B.Coutand, J.M.Quenisset (Laboratoire de Génie Mécanique IUT"A"  
Université Bordeaux I Talence)
- Effect of interface properties on the behaviour of epoxy adhesive joints  
at high rates of loading 191  
J.L. Lataillade, C.Keisler, F.Cayssials (LAMEF-ENSAM Talence)
- Influence de l'interphase et des interfaces sur le comportement mécanique d'un matériau  
composite à matrice céramique. 201  
L.Guillaumat (LAMEF-ENSAM Talence)  
J.Lamon (Laboratoire des Composites Thermostructuraux Pessac)
- Mesure et modélisation de l'endommagement de matériaux hétérogènes à fibres cellulosiques.  
D.Egureguy, J.Pouyet (Laboratoire de Mécanique Physique, Talence) 211
- Approche expérimentale de l'étude du frottement à l'interface des suspensions  
eau-argile concentrées contre une surface métallique 221  
C.Djelal (Laboratoire LAMH IUT Béthune)  
A.Doustens (Laboratoire GTMa Dépt Génie Civil INSA Rennes)

## **SESSION VI : SOLUTIONS ET MOUSSES**

- Rheology of liquid foams under shear : transient shear, steady shear and exponential (strong) shear flows. 231  
A.Correia Diogo (Dep.Eng Materiais ICTPOL, Instituto Superior Técnico, Lisboa Portugal)
- Méthodes d'homogénéisation appliquées à la rhéologie des mousses. 241  
C.Boutin, L.Arnaud, G.Villain (E.N.T.P.E -DGCB LGM, Vaulx en Velin)
- Evolution temporelle de la viscosité d'une solution de polyisobutylène/décaline en cisaillement. 251  
K.Khalil, A.Tougui, D.Sigli (Laboratoire de Mécanique et Rhéologie, Université François Rabelais, Tours)
- Polymer Solution Characterization with the FENE-P Model. 259  
B.Purnode, M.J.Crochet (Univ catholique Louvain la Neuve Belgique)

## **SESSION VII : RHEOLOGIE ET MECANIQUE DU BOIS**

- Rheology of Wood-based Board Materials 271  
PW.Bonfield, JM.Dinwoodie, JS.Mundy, BH.Paxton (BRE Watford UK)
- Effet d'échelle et résistance à la fissuration par cisaillement du bois. 285  
G.Valentin, S.Morel (Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux)
- Prédiction de la ruine d'assemblages et matériau bois par une analyse basée sur l'écoulement. 295  
M.Chaplain, E.Fournely (Laboratoire de Génie Civil, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand)
- Modélisation du comportement du bois soumis à des gradients évolutifs d'humidité. 305  
F.Hammoum (Laboratoire de Mécanique et Thermo-mécanique des Matériaux et Structures Montluçon)
- Dispositif de flexion-compression et émission acoustique en tant qu'aide à la caractérisation du bois d'épicéa. 315  
G.Mussot-Hoinard, G.Ferron (Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux, Metz)
- Effet mécanosorptif observé sur le bois de faible épaisseur. 325  
V.Pittet, P.Navi, C.Huet (Laboratoire de Matériaux de Construction, EPFL, Lausanne, Suisse)
- Conception et qualification élastique de structures multicouches gauches et courbes à base de bois. 335  
F.Bos, C.Cecot, D.Guitard (Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux)
- Comportement différé de poutres en bois homogénéisé (LVL) en dimension d'emploi. 343  
M.Lebatteux, P.Galimard (Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux)

## **SESSION VIII : SIMULATION NUMERIQUE**

- Simulation numérique de l'écoulement d'un fluide viscoélastique autour d'un obstacle. 353  
D.Anne-Archard, H.C Boisson (IMFT/INPT, Toulouse)  
L.Meylheuc, R.Gaudu (MASTER/ENSCP Talence)
- Numerical Simulation of film casting : viscoelastic effects. 365  
B.Debbaut, J.M. Marchal (POLYFLOW s.a, Louvain-la-Neuve, Belgique)

## **SESSION IX : GELS**

- Evolution des caractéristiques rhéologiques d'un gel en cours de formation. 375  
K.Sigale, A.Omari (MASTER ENSCPB Talence)
- Propriétés rhéologiques d'un gel thermoépaississant de méthylcellulose. 383  
M.Axelos, C.Chevillard (INRA Laboratoire de Physicochimie des macromolécules, Nantes)

## **SESSION X : RHEOPHYSIQUE**

- Rheology of a nematic Phase of wormlike Micelles at low shear Rate. 391  
J.F. Berret, D.Roux (Groupe de Dynamique des Phases Condensées, Université de Montpellier II)
- Caractérisation des effets de cisaillement sur les phases lamellaires : techniques expérimentales et résultats obtenus. 399  
P.Sierro, D.Roux (CRPP Pessac)

## **SESSION XI : MATERIAUX ET SOLS**

- Etude de la rhéologie de Matériaux faisant prise. 409  
L.Arnaud, C.Boutin, G.Villain (E.N.T.P.E. - DGCB LGM, Vaulx en Velin)
- Réponse rhéologique d'un sol aux barres de Hopkinson. 419  
J-F.Semblat (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris)  
G.Gary, M.P.Luong (Laboratoire de Mécanique des Solides, Ecole Polytechnique, Palaiseau)

# MODELISATION STRUCTURELLE DU COMPORTEMENT RHEO-EPAISSISSANT DES FLUIDES COMPLEXES. APPLICATION AUX DISPERSIONS COLLOIDALES.

D. QUEMADA

Laboratoire de Biorheologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique,  
Université PARIS VII - 2 Pl. Jussieu, 75251 Paris-cedex 05

## Résumé

La modélisation rhéologique (stationnaire ou instationnaire) des fluides complexes (considérés comme des dispersions concentrées d'éléments plus ou moins structurés, appelés ici unités structurales, US), utilise le concept de *fraction volumique effective*,  $\phi_{\text{eff}}$ , elle-même fonction (i) des interactions inter- et intra-US, (ii) des conditions d'écoulement, les forces hydrodynamiques pouvant modifier non seulement la fraction S de particules composant les US, mais aussi les arrangements formés par ces US ainsi que leur structure interne (notamment, leur compacité  $\varphi$ ). La modélisation structurelle du rhéo-épaississement est développée dans ce cadre, qui conduit à une dépendance  $\phi_{\text{eff}}(S, \varphi)$ . Une équation cinétique gouverne la variable structurelle S.

Deux modèles dilatants –décrivant des suspensions de particules, soit interactives, soit sans interaction– sont discutés. Dans le premier (modèle structurel « à floculation induite »), la croissance de  $\eta(\dot{\gamma})$  résulte d'une cinétique où entrent en compétition un terme de rupture des amas (dominant à faible  $\dot{\gamma}$ ), et un terme de floculation sous cisaillement (mais limité par une probabilité de collage, dominante à fort  $\dot{\gamma}$ ). Le second, (modèle structurel « à compacité variable »), suppose qu'à partir d'un certain  $\dot{\gamma}$  critique, les US de compacité maximum se transforment progressivement en US de plus faible compacité, chacune des deux populations étant gouvernée par sa propre cinétique. Ce dernier modèle semble intéressant parce qu'il prédit les discontinuités de la viscosité ainsi que les variations des cisaillements critiques avec la fraction volumique, observées dans un grand nombre de dispersions.

## Abstract

Rheological modelling (in steady and unsteady conditions) of complex fluids (considered as concentrated dispersions of structural units (US)) grounds on the concept of *effective volume fraction*,  $\phi_{\text{eff}}$ , which depends on (i) inter- & intra-US interactions, (ii) flowing conditions, as hydrodynamic forces can modify both the particle fraction S (included into US), US arrangements and internal structure (especially the US compactness,  $\varphi$ ). The proposed structural modelling of shear-thickening behaviour leads to a dependence  $\phi_{\text{eff}}(S, \varphi)$ . Kinetic equation governs The fraction S, as a structural variable, is governed by a kinetic equation.

Two dilatant models –describing suspensions of particles, either with or without interaction– are discussed. In the first one («induced flocculation» structural model) enhancement of  $\eta(\dot{\gamma})$  is resulting from kinetics which involves two processes in competition, cluster rupture (dominant at low  $\dot{\gamma}$ ) and shear induced flocculation (however limited by a sticking probability, dominant at high  $\dot{\gamma}$ ). The second one, («variable compactness» structural model) assumes that, beyond some critical  $\dot{\gamma}$ , US with maximum compactness progressively change into US with lower compactness, each population being governed by its own kinetics. This second model seems interesting because both viscosity discontinuities and volume fraction dependent critical shear rates, observed in number of dispersions, are predicted.

## Introduction

Le *rhéo-épaississement*, communément appelé *dilatance* --ou encore bien que ce terme ait donné lieu à beaucoup de controverses et qu'on devrait, au moins, lui préférer *dilatance rhéologique*--, est l'augmentation de viscosité observée quand un matériau est soumis à une augmentation de contrainte (ou de vitesse) de cisaillement. Sans être exceptionnel, ce comportement rhéologique est cependant observé moins souvent que la rhéo-fluidisation, mais la cause en est peut-être une fenêtre d'observation trop étroite. De nombreuses dispersions colloïdales, pourvu qu'elles soient suffisamment concentrées (environ 50% et plus, en volume effectif) montrent en effet qu'après un domaine rhéofluidifiant, apparaît un domaine rhéo-épaississant, en général limité à une certaine plage de cisaillement,  $\dot{\gamma}_c < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_m$ , plage au-delà

---

Mots Clés : rhéo-épaississement, modèle structurel, dispersions concentrées, fluides complexes, floculation induite.

de laquelle le comportement redevient rhéofluidifiant. Dans une revue récente [1], Barnes a recensé un grand nombre de résultats concernant les cisaillement critiques,  $\dot{\gamma}_c$  et  $\dot{\gamma}_m$ , ce qui établit sans conteste leur existence et leurs variations avec la fraction volumique.

Au début des recherches, l'écoulement d'une suspension de sphères très concentrée, à partir d'une situation de repos (avec un arrangement des sphères plus ou moins compact), a été décrit comme le mouvement de couches parallèles de sphères glissant les unes sur les autres, mouvement qui exigeait au départ une certaine expansion volumétrique (mise en évidence par l'assèchement en surface de la suspension), correspondant bien à la dénomination « dilatance ». Cependant, cet assèchement ayant été observé à des contraintes de cisaillement bien différentes de celles pour lesquelles apparaît le comportement rhéo-épaississant, d'autres chercheurs ont invoqué (dans le cas de particules susceptibles de s'agréger) l'existence d'une augmentation, plus ou moins abrupte, du nombre de liens entre particules lorsque le cisaillement croît (i.e. une agrégation induite par l'écoulement) pour expliquer ce comportement dans le cas des *systèmes de particules fortement interactives*. Cela conduit à un maximum de viscosité, au-delà duquel le comportement rhéofluidifiant est quelquefois recouvert. Gillespie [2] a développé un modèle de ce type qui superpose les effets hydrodynamiques (newtoniens) et ceux résultant des interactions entre particules, et conduit ainsi à une viscosité qui dépend du rapport  $\lambda$  du nombre de liens formés sous cisaillement infini et sous cisaillement nul : le comportement dilatant est obtenu pour  $\lambda > 2$  mais ne comporte pas alors de domaine rhéofluidifiant à faible cisaillement. D'autres auteurs (par ex. Chaffey [3]) ont étendu de manière purement empirique des modèles rhéofluidifiants.

Mais ce type d'explication ne peut pas être retenu dans les *systèmes de particules sans interactions*. D'une manière générale, on doit distinguer les systèmes "floculés" (F) où par nature, des forces d'interaction (autres qu'hydrodynamiques) existent entre les particules, et les systèmes dits "sans interaction" (SI), où seules les forces hydrodynamiques sont responsables des modifications de structure. Cette distinction existe déjà pour expliquer la rhéofluidification soit par la rupture de flocs --et la libération de fluide suspendant immobilisé--, dans les systèmes (F), soit par des structurations macroscopiques (comme l'alignement des particules en files ou en couches orientées parallèlement à la vitesse de l'écoulement et perpendiculairement à son gradient) dans les systèmes (SI).

HOFFMANN [4], étudiant une grande variété de suspensions de latex monodispersés, a été le premier à associer des mesures rhéologiques (pour différentes valeurs de  $\phi$  et de  $\dot{\gamma}$ ) et des observations optiques simultanées (analyse de figures de diffraction et photographie des empilements de sphères). Il a mis en évidence les trois domaines de  $\dot{\gamma}$ , séparés par  $\dot{\gamma}_c$  et  $\dot{\gamma}_m$ , avec une région centrale à comportement dilatant, où la viscosité devient discontinue lorsque la fraction volumique  $\phi$  des particules dépasse environ 50%. Il a observé en particulier des modifications très rapides des figures de diffraction lorsqu'a lieu une discontinuité de viscosité. Afin d'interpréter ces résultats, Hoffman repris l'hypothèse de l'alignement des particules. Plus précisément, il a supposé qu'à faible  $\dot{\gamma}$ , les particules, sous l'action conjuguée de leurs interactions mutuelles et des forces de cisaillement, s'alignent progressivement dans la direction de l'écoulement, en formant des couches parallèles aux plans du rhéomètre, couches formées chacune d'un empilement hexagonal de sphères et séparées par des couches de fluide qui leur permettent de glisser les unes au-dessus des autres. Lorsque le cisaillement croît, la vitesse relative des couches augmente et, par suite, les contraintes hydrodynamiques qui s'exercent sur les particules des différentes couches. A une certaine vitesse de cisaillement,  $\dot{\gamma}_c$ , on atteint une valeur critique de la contrainte pour laquelle les couches de particules deviennent instables, des groupes de sphères perdant leur alignement en couches, ce désordre se traduisant par une augmentation de la viscosité. Au delà de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}_m$  un nouvel écoulement ordonné apparaît, les groupes de sphères mentionnées ci-dessus étant

rompus en plus petits groupes, lesquels se réduiront à très fort cisaillement à des sphères individuelles, à nouveau disposées en couches avec arrangement hexagonal, mais en rotation dans le gradient de vitesse. Une tentative de modélisation [5], s'appuyant sur la théorie DLVO de l'interaction entre particules, n'a pas donné de résultats probants.

Un grand nombre de travaux sont venus soutenir cette hypothèse de structuration en couches pour expliquer la dilatance des suspensions de particules non-agrégées. Plusieurs simulations numériques ([6], par ex.) ont montré que les particules s'alignent en files ou en couches parallèles à l'écoulement, mais ces calculs ont été effectués sans prendre en compte les interactions hydrodynamiques et leur application aux suspensions concentrées à fort cisaillement est discutable. Lorsque les interactions hydrodynamiques sont prises en compte [7] on observe à fort cisaillement la formation d'amas plutôt que de couches, ainsi que la disparition des alignements éventuellement présents à faible cisaillement. Enfin, plusieurs expériences de diffusion ([8] par ex.) n'ont pas réussi à prouver la présence systématique de ces alignements. Il me semble d'ailleurs plausible que, lorsqu'on les a observés, il aient pu résulter d'effets induits par la présence des parois.

De toutes manières, une telle explication, avec l'hypothèse de couches bien organisées, est certainement très discutable dans le cas des fluides complexes où la polydispersité est de règle, laissant ouvert la question de l'existence d'effets dilatants dans ces systèmes. Ce rôle de la polydispersité a été récemment étudié dans des suspensions aqueuses de charbon [9], montrant une réduction progressive du caractère dilatant (avec une complète disparition dans le cas des particules de grande taille moyenne) au fur et à mesure que la polydispersité augmente. Mais les caractéristiques principales montrent les mêmes tendances, à savoir l'existence de cisaillements critiques, avec une relative disparition des discontinuités de viscosité observées dans les dispersions monodispersées.

Le but du présent travail est de montrer que l'interprétation des effets dilatants dans les systèmes SI, bien qu'étant toujours associée à des modifications de structure induites par l'écoulement, peut reposer sur une autre hypothèse que celle proposée par Hoffman, à savoir une modification de la compacité des Unités Structurelles. En effet, je pense qu'il est normal d'invoquer, pour ce comportement rhéo-épaississant, une origine *structurelle* de même nature que dans le cas du comportement rhéofluidifiant (i.e. la rupture d'« unités structurelles » (US) sous l'action d'un cisaillement) : pour expliquer le comportement rhéo-épaississant, on fera appel à la formation d'autres structures, toujours induites par l'écoulement, mais cette fois avec un accroissement du volume de fluide suspendant immobilisé à l'intérieur des US, d'où l'augmentation de la viscosité. Plus précisément, on peut aussi considérer que, pour les systèmes SI très concentrés en présence d'un faible cisaillement, des groupes de particules ont, pendant un certain temps  $\tau$ , un mouvement cohérent sur une certaine distance  $\lambda$ , et que, par suite, on peut traiter ces groupes cohérents comme de véritables amas (de taille  $\lambda$  et de *durée de vie*  $\tau \sim \lambda^3$ ), amas qui entraînent dans leur mouvement le fluide immobilisé entre les particules<sup>(+)</sup>. Sous écoulement plus rapide, on peut s'attendre à une diminution de cette *longueur de cohérence*  $\lambda$  avec le cisaillement, d'où une diminution de taille de ces US cohérentes, qu'on peut considérer comme une sorte de "rupture", induite par le cisaillement. En prenant en compte cette rupture --et, encore une fois, la libération de fluide suspendant immobilisé--, on retrouve une description des systèmes SI très proche de celle des systèmes F, décrits comme des suspensions de flocs : c'est ce point de vue qui a déjà été adopté dans la modélisation structurelle (rappelée au § suivant) et qui a permis de traiter des systèmes aussi bien mono- que polydispersés, à l'aide du concept de *fraction volumique effective*  $\phi_{\text{eff}}$  (ou de manière équivalente, de *fraction de packing maximum*  $\phi_{\text{meff}}$ ), cette grandeur étant traitée comme la variable structurelle fondamentale)[10]. Au contraire, si les conditions d'écoulement, dans un certain domaine de  $\dot{\gamma}$ , favorisent l'augmentation de  $\lambda$ , donc celle de  $\phi_{\text{eff}}$  (et par suite

celle de la viscosité), on observera évidemment un comportement rhéoépaississant dans ce domaine.

Après un bref rappel des principales caractéristiques de la modélisation structurale utilisée (§1), un modèle structural « à Floculation induite » (modèle SFI) sera succinctement discuté (§2). Puis le modèle structural « à Compacité Variable » (modèle SCV) sera développé et certaines de ses prédictions discutées (§3).

## 1 - Le modèle structural

L'analyse des mesures rhéologiques stationnaires *et instationnaires* a été développée à l'aide d'un modèle structural couplant la viscosité à une équation cinétique décrivant les modifications de structure induites par un écoulement [11]. Ce couplage est assuré par une relation viscosité-fraction volumique (établie pour les systèmes de sphères dures), écrite en fonction d'une fraction volumique effective  $\phi_{\text{eff}}$ , grandeur qui, globalement, tient compte de l'essentiel des effets structuraux. La modélisation choisie repose sur deux caractéristiques essentielles (i) le type d'équation décrivant la cinétique de la structure, (ii) le type de relation existant entre  $\phi_{\text{eff}}$  et l'état structural.

Pour des raisons de simplicité, dans les systèmes concentrés (où les valeurs élevées de la fraction volumique  $\phi$  entraînent la formation d'unités structurales, US dont la taille dépendra des conditions d'écoulement, la description de la structure, a été limitée à une seule variable scalaire, S qui est identifiée à la fraction agrégée,  $n_A(t) = \phi_A/\phi$ , où  $\phi_A = \phi_A(t)$  est la fraction volumique des particules constituant l'ensemble des US, à l'instant t.

La généralisation de l'équation de SMOLUCHOWSKI (pour la floculation irréversible) à la cinétique réversible d'un système d'US (en y introduisant des termes correspondant à leur rupture) conduit à des équations dont la résolution, même sous forme simplifiée, ne peut être que numérique. Les résultats montrent des structures complètement différentes de celles obtenues dans le cas irréversible, notamment en ce qui concerne la distribution en tailles et la dimension fractale des amas. En particulier, après un temps assez long, le système atteint un état stationnaire dans lequel l'US (amas de particules [12], ou amas d'amas, [13]), bien que de forme fluctuante, possède un rayon de giration moyen, indépendant de sa configuration initiale. C'est pourquoi il m'a semblé justifié de décrire une dispersion sous cisaillement comme une suspension formée de deux populations en équilibre réversible, l'une d'US dont la taille dépend du cisaillement, l'autre, de particules individuelles (il s'agit donc plus d'un modèle type « épluchage » plutôt que « rupture »).

La cinétique la plus simple possible suppose que les processus impliqués dans les réactions de formation et de rupture des US sont du type relaxation (avec des temps de relaxation moyens,  $t_A$  et  $t_D$ , respectivement) c'est-à-dire que la fraction de particules agrégées définie ci-dessus obéit à :

$$\frac{dn_A}{dt} = \kappa_A (1 - n_A) - \kappa_D n_A \quad (1.1)$$

où  $\kappa_A = t_A^{-1}$  et  $\kappa_D = t_D^{-1}$  sont des constantes cinétiques qui dépendent du cisaillement. Avec  $S \equiv n_A$ , la solution stationnaire de (1.1),

$$S_{\text{cq}} = \left(1 + \frac{\kappa_D}{\kappa_A}\right)^{-1} \equiv (1 + \theta)^{-1} \quad (1.2)$$

correspond à la structure d'équilibre atteinte sous cisaillement constant. Dans les systèmes concentrés, une dépendance linéaire en contrainte de cisaillement  $\theta(\sigma)$  (du type de celle proposée par Krieger et Dougherty [14], donc non-linéaire en  $\dot{\gamma}$ ), est écrite sous la forme :

$$\theta(\dot{\gamma}) = \kappa_D / \kappa_A = (t_C \dot{\gamma})^{-p} \quad (1.3)$$



(très souvent observée avec  $p = \frac{1}{2}$ ),  $t_C$  étant un temps caractéristique étroitement lié aux temps de relaxation  $t_A$  et  $t_D$ .

La formation d'US conduit à remplacer  $\phi_A = \phi \cdot n_A$  par la fraction volumique effective correspondante,  $\phi_{Aeff}$ , qui inclut la quantité de fluide suspendant immobilisé à l'intérieur des US, donc leur compacité. La fraction volumique effective pour l'ensemble de la suspension s'exprime donc par  $\phi_{eff} = \phi_I + \phi_{Aeff}$  où  $\phi_I$  est la fraction volumique des particules individuelles d'où, avec la variable structurale

$$\phi_{eff} = [1 + C \cdot S(t)] \phi \quad (1.4a)$$

où le « facteur de compacité »,

$$C = (\phi^{-1} - 1) \quad (1.4b)$$

dépend de la compacité moyenne  $\phi$  des US. L'introduction de (1.4a) dans l'équation de viscosité

$$\eta_r = \left[ 1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_M} \right]^{-2} \quad (1.5)$$

obtenue à partir de la minimisation de la dissipation visqueuse [15], conduit à l'expression de la viscosité relative,

$$\eta(t) = \eta_\infty [1 - K \cdot S(t)]^{-2} \quad \text{avec} \quad K = 1 - \left| \frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right|^{1/2} \quad (1.6)$$

où  $\eta_\infty$  et  $\eta_0$  sont les limites de la viscosité stationnaire à  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  et  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , respectivement.

Pour appliquer ce modèle structurel aux systèmes dilatants, on peut supposer soit une cinétique de *floculation*, soit une *variation de compacité*, toutes deux induites par le cisaillement. Dans le premier cas, la fraction volumique effective  $\phi_{eff}$  (1.4a) sera modifiée par les variations des constantes cinétiques, (1.3), via  $S_{eq}$ , (1.2). Dans le second cas, c'est la variation du facteur de compacité, (1.4b) qui entraînera celle de  $\phi_{eff}$ . Ce sont ces deux hypothèses qui vont être discutées maintenant.

## 2 - Modèle Structurel «à floculation induite» (modèle SFI)

Ce modèle, directement associé au modèle structurel de la rhéofluidification, n'en diffère que par l'équation cinétique : le rhéo-épaississement sera obtenu dès qu'une floculation induite par l'écoulement sera incluse dans cette cinétique.

Le moyen le plus simple est de supposer que la cinétique est toujours de type relaxation, mais avec une constante cinétique de floculation,  $\kappa_A$ , fonction croissante du cisaillement. Néanmoins, cette constante cinétique qui dépend évidemment de la fréquence de collision, doit dépendre aussi du « temps d'exposition » des deux US entrant en collision. On peut admettre, en effet, que la floculation ne peut avoir lieu que si le temps de séjour de ces deux US, à faible distance l'une de l'autre, est supérieur à une durée minimum,  $t_S$ , nécessaire pour que leur adhésion soit effective, et ce, quel que soit le mécanisme de structuration. Avec une vitesse relative des deux particules proportionnelle à la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , cet effet peut être pris en compte en introduisant une probabilité de "collage" qui décroît comme  $\dot{\gamma}^{-1}$ . En généralisant la théorie de Smoluchowski,  $\kappa_A$  est donc pris tel que

$$\kappa_A = K(\dot{\gamma}) \cdot \mathcal{S}(\dot{\gamma}) = \kappa_0 \left[ 1 + (t_A \dot{\gamma})^q \right] \cdot \mathcal{S}(\dot{\gamma}) \quad (2.1)$$

où  $K(\dot{\gamma})$  est un taux de collision dépendant du cisaillement et  $S(\dot{\gamma})$ , une probabilité de "collage", elle aussi dépendant du cisaillement, et qui prend la forme soit  $S(\dot{\gamma}) = 1$ , soit  $S(\dot{\gamma}) = (t_S \dot{\gamma})^{-r}$  selon que  $t_S \dot{\gamma} \leq 1$  ou  $t_S \dot{\gamma} \geq 1$ , respectivement.

L'introduction de (2.1) dans l'équation cinétique (1.5), avec pour  $\kappa_D$  une variation en  $(t_D \dot{\gamma})^p$ , donne immédiatement, en régime stationnaire, d'après (1.7) à éq(1.4a), l'expression formelle de la viscosité, qui va naturellement conduire à un comportement dilatant pour certains choix de paramètres, la rupture des flocs (liée à  $\kappa_D$ ) à faible cisaillement, étant remplacée par leur agrégation dès que  $\kappa_A$  est devenu suffisamment important (c'est-à-dire pour  $\dot{\gamma} \geq t_A^{-1}$ ), mais la décroissance de  $S(\dot{\gamma})$  limitant le domaine dilatant (dès que  $t_S \dot{\gamma} \geq 1$ ). La fig. 1 illustre un type de variation de la viscosité stationnaire, pour différentes valeurs du « temps d'adhésion »,  $t_A$ , et pour les valeurs suivantes des paramètres:  $t_D = 20s$ ;  $p = 0.5$ ;  $\kappa_0 = 20s^{-1}$ ;  $q = 1.5$ ;  $t_S = 50ms$ ;  $r = 2$ ;  $\phi = 0.4$ ;  $\phi_M = 0.637$ ;  $\phi = 0.74$ .

Dans le cas d'écoulements instationnaires, cette modélisation permet de prédire aussi l'influence de la floculation induite sur la thixotropie, i.e. d'analyser les conditions physico-chimiques (notamment celles qui contrôlent les interactions entre particules comme le pH et/ou la force ionique dans des suspensions aqueuses) qui font passer d'un comportement thixotrope à un comportement anti-thixotrope.

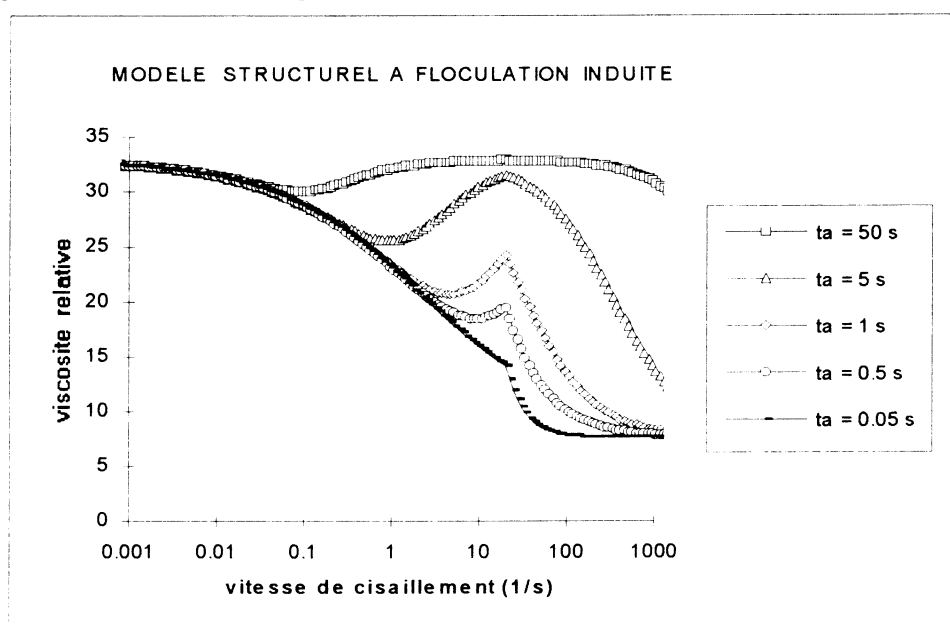


Fig. 1 - Viscosité vs. vitesse de cisaillement (modèle SFI).  
Effet des variations du temps d'adhésion  $t_A$

Malheureusement, une telle modélisation introduit un nombre important de paramètres, spécialement ceux de la cinétique de floculation réversible, et faute d'informations directes sur le détail de cette cinétique, il m'a paru que les prédictions de la présente modélisation « à floculation induite » risquaient d'être trop formelles, et que les ajustements aux data comporteraient une part trop importante d'arbitraire. C'est pourquoi, en attendant de disposer de données rhéologiques simultanées à des données structurales obtenues indépendamment, elle n'a pas été développée plus avant.

### 3 - Modèle Structurel «à Compacité Variable» (modèle SCV)

Dans ce modèle, la première diminution de la viscosité<sup>(\*)</sup> est toujours associée à la rupture progressive des US au fur et à mesure que le cisaillement augmente, ce qui se traduit par une

diminution de la fraction  $\alpha$  de particules entrant dans l'ensemble des US, tout en maintenant inchangée la compacité moyenne de ces US (j'ai déjà fait allusion à l'« épiluchage » progressif, particule par particule, de grosses US, plus ou moins sphéroïdales, dont la structure interne, et par suite la *compacité*, reste pratiquement inchangée). La transition rhéofluidification-rhéopaisissement est supposée résulter de l'arrêt de cette rupture à un certain cisaillement  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1$  et de son remplacement par un nouveau processus qui conduit à des US plus «ouvertes» (c'est-à-dire dont la compacité diminue), et ce, jusqu'à un cisaillement critique  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_2$ , au-delà duquel la rupture progressive des US est supposée reprendre. Il s'agit donc d'un modèle « à compacité variable » (que dans la suite nous appellerons modèle SCV). Il semble évident que ces deux cisaillements critiques,  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$ , doivent être reliés très étroitement aux deux limites  $\dot{\gamma}_c$  et  $\dot{\gamma}_m$  discutées par Barnes. Notons que ce modèle généralise un modèle purement rhéopaisissant [10], où toutes les US ne pouvaient que se dilater, et qui avait pu prédire les discontinuités observées par Hoffman.

En d'autres termes, à partir de  $\dot{\gamma}_1$ , le nombre moyen de particules par US ne diminuant plus,  $\alpha(\dot{\gamma})$  reste donc fixée à sa valeur  $\alpha_1 = \alpha(\dot{\gamma}_1)$ . Les forces hydrodynamiques, qui alors ne parviennent plus à "arracher" des particules aux US, sont néanmoins capables d'en modifier la structure interne : *c'est à ce niveau qu'on retrouve le concept de dilatance, cette modification de structure sans rupture exigeant un déplacement relatif de couches de particules au sein de l'US, déplacement qui entraîne une diminution de la compacité.* Entre  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$ , l'accroissement du nombre d'US "dilatées" conduit à une compacité moyenne qui décroît avec  $\dot{\gamma}$ . Enfin, à  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_2$ , les forces hydrodynamiques sont supposées capables de rompre à nouveau la cohésion des US, mais en n'affectant que les US dilatées, supposées plus fragiles, puisque correspondant à une coordinance plus faible, d'où la reprise de la décroissance de  $\beta$  à partir de la valeur  $\beta_2$ ,  $\alpha$  restant fixé à sa valeur  $\alpha(\dot{\gamma}_2) = \alpha_1 - \beta_2$

Le modèle structurel « à décroissance de compacité » reposera donc sur l'hypothèse d'une double population d'US, (que pour simplifier, nous appellerons dans la suite US compactes et US dilatées), dont les fractions respectives  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent du cisaillement de telle manière que

$$\text{- pour } 0 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1, \quad \alpha = \alpha(\dot{\gamma}) \quad \text{et} \quad \beta = 0 \quad (3.1)$$

$$\text{- pour } \dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2, \quad \alpha = \alpha_1 - \beta \quad \text{où} \quad \alpha_1 = \alpha(\dot{\gamma}_1), \quad (3.2a)$$

$$\beta = \beta(\dot{\gamma}) \quad \text{avec} \quad \beta(\dot{\gamma}_1) = 0 \quad (3.2b)$$

$$\text{- pour } \dot{\gamma}_2 < \dot{\gamma}, \quad \alpha = \alpha_1 - \beta_2 \quad \text{où} \quad \beta_2 = \beta(\dot{\gamma}_2) = \tilde{\beta}(\dot{\gamma}_2), \quad (3.3a)$$

$$\tilde{\beta} = \tilde{\beta}(\dot{\gamma}) \quad (3.3b)$$

Dans ces relations, les deux processus de "gonflement" et de "rupture" des US dilatées, pour  $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$  et  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_2$ , ont été pris en compte en utilisant deux symboles différents,  $\beta$  et  $\tilde{\beta}$ .

Les dépendances  $\alpha(\dot{\gamma})$ ,  $\beta(\dot{\gamma})$  et  $\tilde{\beta}(\dot{\gamma})$  sont supposées, comme dans le cas des systèmes rhéofluidifiants, vérifier des cinétiques de relaxation, lesquelles conduisent en régime stationnaire à des formes particulières, du type de celle de (1.2) : en fonction des cisaillements réduits  $\theta_a = (t_a \dot{\gamma})^p$  et  $\theta_d = (t_d \dot{\gamma})^q$ , on a retenu ici (toujours par raison de simplicité) les formes :  $\alpha = (1 + \theta_a)^{-1}$  pour la cinétique de rupture des US compactes;  $\beta(\dot{\gamma}) = (\theta_d - \theta_{d1}) \cdot (1 + \theta_d)^{-1}$  et  $\tilde{\beta}(\dot{\gamma}) = \beta_2 (1 + \theta_a)^{-1}$ , pour les cinétiques de gonflement et de rupture des US dilatées, avec  $\theta_{d1} = (t_d \dot{\gamma}_1)^q$ , ce qui assure la condition  $\beta(\dot{\gamma}_1) = 0$ . Remarquons que les seuls paramètres ouverts sont ceux des deux cinétiques gouvernant  $\alpha$  et  $\beta$ , à savoir les couples  $\{t_a, p\}$  et  $\{t_d, q\}$

(pour simplifier, on a supposé identiques les deux cinétiques de rupture des US, qu'elles soient compactes ou dilatées).

On généralise l'expression --éq(1.4a)-- de la fraction volumique effective  $\phi_{\text{eff}}$  en prenant en compte les compacités des deux types d'US, compactes et dilatées, respectivement choisies égales au packing aléatoire dense,  $\phi_a = 0.637$  et au packing cubique  $\phi_d = 0.525$ . Le rapport  $(\phi_{\text{eff}}/\phi)$  s'exprime alors simplement sous les formes suivantes, dans chacun des trois domaines de  $\dot{\gamma}$  :

$$\text{- pour } 0 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1, \quad \phi_{\text{eff}}/\phi = [1 + C_a \alpha] \quad (3.4)$$

$$\text{- pour } \dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2, \quad \phi_{\text{eff}}/\phi = [1 + C_a \alpha_1 + (C_d - C_a) \beta] \quad (3.5)$$

$$\text{- pour } \dot{\gamma}_2 < \dot{\gamma}, \quad \phi_{\text{eff}}/\phi = [1 + C_a(\alpha_1 - \beta_2) + C_d \tilde{\beta}] \quad (3.6)$$

où l'éq(1.4b) associe les « facteurs de compacité »,  $C_a$  et  $C_d$ , aux compacités  $\phi_a$  et  $\phi_d$  des deux types d'US.

On est maintenant en mesure de prédire les variations de  $\eta(\dot{\gamma})$  à différentes valeurs  $\phi = \text{cte}$ . Un premier test de ce modèle consiste à examiner plus en détail la région dilatante,  $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$ , et en particulier si les limites de cette région correspondent bien aux limites  $\dot{\gamma}_c$  et  $\dot{\gamma}_m$  observées par de nombreux auteurs et que Barnes a recensées et discutées. Le plus simple est de tenter de retrouver les discontinuités de viscosité observées par Hoffman à  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m$ , pour des fractions volumiques comprises entre 50% et 60% environ. Avec le modèle SCV de telles discontinuités, résultant de la divergence de  $\eta$  quand  $\dot{\gamma}$  augmente, seront obtenues lorsque  $\phi_{\text{eff}}$  atteindra le packing maximum  $\phi_M$ . D'après (3.5), cette limite correspond à  $\dot{\gamma}_m$  vérifiant l'équation, avec  $\theta_{dm} = (t_d \dot{\gamma}_m)^q$ ,

$$\beta_m \equiv \frac{\theta_{dm} - \theta_{d1}}{1 + \theta_{dm}} = \frac{\phi_M - A\phi}{B\phi} \quad \text{en posant } A = (1 + C_a \alpha_1) \quad \text{et } B = (C_d - C_a) \quad \text{d'où}$$

$$\dot{\gamma}_m = t_d^{-1} \left[ \frac{\frac{\phi}{\phi_{M2}} - 1}{1 - \frac{\phi}{\phi_{M1}}} \right]^{-\frac{1}{q}} \quad (3.7)$$

où figurent deux packings limites effectifs, fonctions de  $\dot{\gamma}_1$ ,

$$\phi_{M1} = \frac{\phi_M}{A + B} \quad \text{et} \quad \phi_{M2} = \frac{\phi_M}{A - B \cdot \theta_{d1}} \quad (3.8)$$

la divergence de la viscosité n'existant que pour  $\phi_{M1} < \phi < \phi_{M2}$ . Puisque  $\dot{\gamma}_1$  figure dans (3.8), il a été nécessaire d'en choisir une définition. En cohérence avec la "signification" physique de ce paramètre, on peut supposer qu'il correspond à une certaine contrainte limite  $\sigma_c$  en-dessous de laquelle les forces hydrodynamiques ne peuvent plus "rompre" les US compactes (et ne peuvent que les "dilater") : on pose donc

$$\eta(\phi, \dot{\gamma}_1) \cdot \dot{\gamma}_1 = \sigma_c \quad (3.9)$$

équation dont la solution donne  $\dot{\gamma}_1$  en fonction de  $\phi$  et de  $\sigma_c$ . Il est alors possible de déterminer  $\phi_{M1}$  et  $\phi_{M2}$ , et d'en déduire, avec (3.7), les variations de  $\dot{\gamma}_m$  et de  $\dot{\gamma}_c = \dot{\gamma}_1$ , en fonction de  $\phi$ .

### CISAILLEMENTS CRITIQUES (modèle SCV)

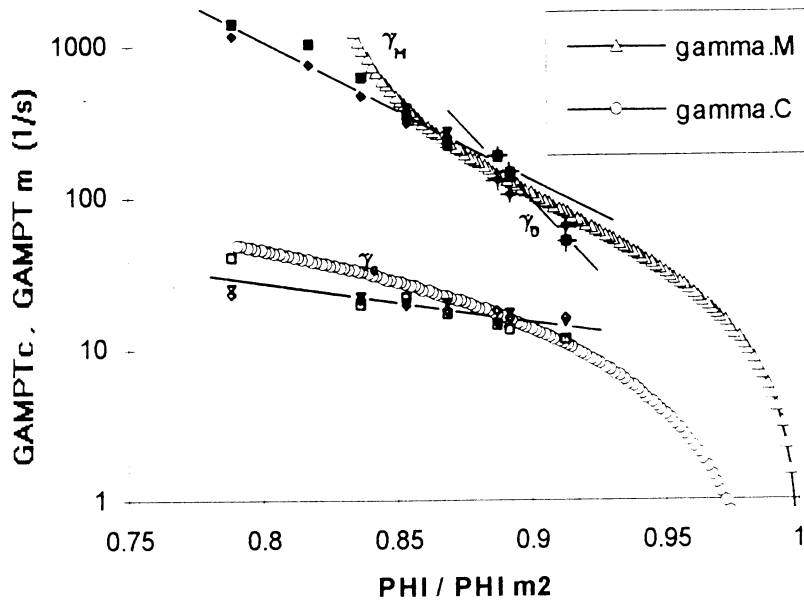


Fig.2 - Cisaillements critiques  $\dot{\gamma}_c$  et  $\dot{\gamma}_m$  en fonction du rapport  $\phi / \phi_{M2}$   
(Data de Keller & Keller, réf.[16], en fonction de  $\phi / \phi_{M1}$ )

### MODELE STRUCTUREL à COMPACTITE VARIABLE

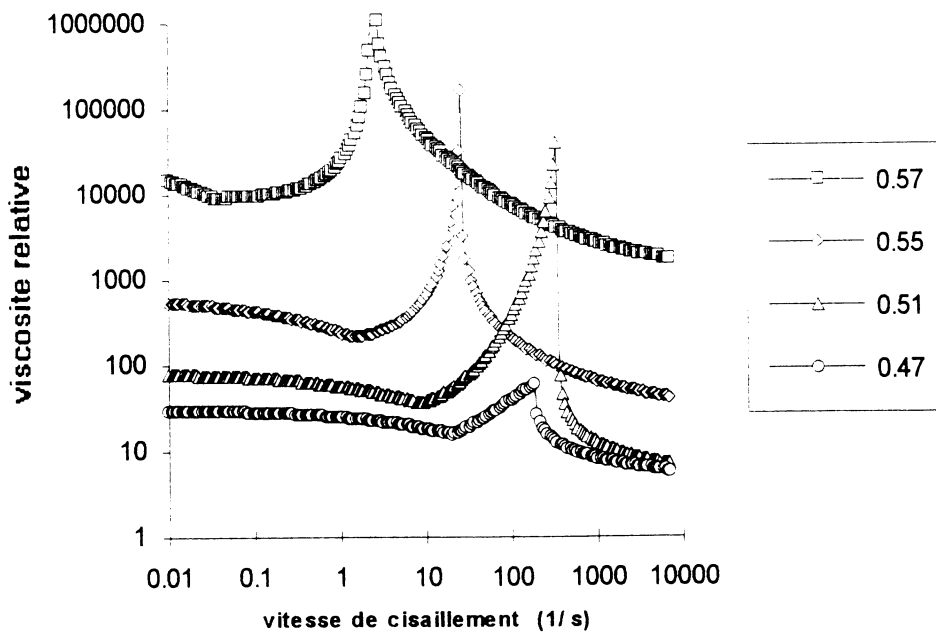


Fig.3 - Rhéogrammes modèles,  $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$  à différentes fractions volumiques, montrant des discontinuités de viscosités du même type que celles observées par Hoffman

La fig.2 montre  $\dot{\gamma}_m$  et  $\dot{\gamma}_c$  vs  $\phi$ , dans toute la gamme  $\phi_{M1} < \phi < \phi_{M2}$ , pour le choix des paramètres  $\{t_a, p\} = \{3.5 \text{ msec}, 0.5\}$ ,  $\{t_d, q\} = \{10 \text{ msec}, 1\}$  et  $\sigma_c = 0.1 \text{ Pa.}$ , choix qui conduit à un assez bon accord (quant aux ordres de grandeur et aux allures des courbes) avec certaines des dépendances citées dans la littérature (Cf. [1] Fig.3 & 4 ; [9] Fig.4 ; [16] Fig.3), en particulier en fonction du rapport  $\phi/\phi_{M2}$ . Sur la fig.3 ont été tracés les rhéogrammes  $\eta(\dot{\gamma})$  (calculés avec les mêmes valeurs des paramètres) pour  $0.47 < \phi < 0.57$ , qui montrent de fortes analogies avec ceux obtenus par Hoffman.

On peut aussi remarquer que dans le modèle SCV, la réduction de la dilataance due à la polydispersité, observée dans de nombreux travaux ([16], notamment) pourrait résulter de la baisse de viscosité, conséquence directe non seulement de l'augmentation de la compacité mais aussi de la réduction de l'intervalle  $\phi_{M2} - \phi_{M1}$ , associée à l'augmentation des compacités,  $\phi_a$  et  $\phi_d$  (surtout de celle de  $\phi_d$ , qui diminue  $\phi_{M2}$  et augmente  $\phi_{M1}$ ).

### Remarques finales

Le modèle SCV semble donc apporter un cadre pour tenter d'expliquer et de prédire plusieurs des caractéristiques (souvent complexes) du comportement rhéoépaississant, et ce, bien que ne reposant que sur des hypothèses extrêmement simples, notamment en ce qui concerne les cinétiques des deux populations supposées, US compactes et US dilatées.

Dans une seconde étape, vu que, sous conditions instationnaires, la viscosité dépendant du temps,  $\eta(t) = \eta[S(t)]$ , résulte directement de la solution  $S(t)$  de l'équation cinétique, il sera intéressant de comparer les prédictions de ce modèle en régime instationnaire (par ex. les cycles d'hystérésis en réponses à des rampes de cisaillement) aux données expérimentales, notamment celles de Keller & Keller, Jr ([9] et [16]).

### REFERENCES

- [1] BARNES HA (1989). *J. Rheol.* **33**, 329-366
- [2] GILLESPIE T (1966). *J. Colloid Interface Sc.* **22**, 554-562
- [3] CHAFFEYS CE (1977). *Colloid & Polymer. Sc.* **255**, 691-698
- [4] HOFFMAN RL (1972). *Trans. Soc. Rheol.* **16**, 155-173
- [5] HOFFMAN RL (1974). *J. Colloid Interface Sc.* **46**, 491-506
- [6] EVANS DJ, HANLEY HJM, HESS S (1984). *Physics Today* **37**, 26
- [7] BOSSIS G & BRADY JF (1984). *J. Chem. Phys.* **80**, 5141
- [8] CLARK NA & ACKERSON BJ (1980). *Phys. Rev. Let.* **44**, 1005
- [9] KELLER DS & KELLER, JR DV (1991). *J. Rheol.* **35**, 1583-1607
- [10] QUEMADA D (1982). *Lect. Notes in Phys.* **164**, 210-247
- [11] QUEMADA D (1991). *Lect. Notes in Phys.* **381**, 158-193
- [12] BOTET R & JULLEN R (1985). *Phys. Rev. Let.* **55**, 1943
- [13] KOLB K (1986). *J. Phys. A*, **19**, L263
- [14] KRIEGER IM & DOUGHERTY TJ (1959). *Trans. Soc. Rheol.* **3**, 137-152
- [15] QUEMADA D (1977). *Rheol. Acta*, **16**, 82-94; (1978). **17**, 632-642 & **17**, 643-653
- [16] KELLER DS & KELLER, JR DV (1990). *J. Rheol.* **34**, 1267-1291

---

(\*) On doit souligner que la cohésion de tels amas peut être due, au moins en partie, à la difficulté de faire pénétrer du fluide suspendant à l'intérieur d'un amas donné : une telle « respiration » de l'amas correspondrait au passage d'un fluide visqueux à travers un milieu poreux, traversée beaucoup plus difficile que l'écoulement autour de l'amas.

(\*) le modèle s'applique aussi quand la viscosité ne présente pas cette première phase décroissante.

# SIMILITUDE STRUCTURELLE ET TRANSITION DE COMPORTEMENT DE SUSPENSIONS NATURELLES EAU- ARGILES

P. Coussot

CEMAGREF, Domaine Universitaire, B.P. 76,  
38402 St-Martin-d'Hères, France

**Résumé :** Les suspensions eau-argiles sont des fluides à seuil rhéofluidifiants dont le seuil et la viscosité augmentent avec la concentration solide. On montre expérimentalement que, dans une large gamme de concentration, leur comportement devient progressivement newtonien lorsque la concentration décroît ou le gradient de vitesse croît. Ceci est exprimé au travers d'un seul paramètre adimensionnel,  $\Gamma$ , qui est le rapport de la contrainte visqueuse de la suspension équivalente de sphères non-interactives et du seuil de contrainte de la suspension eau-argiles. Ceci suggère que la microstructure de ces suspensions est un réseau (dense et désordonné) similaire de particules en interaction.

**Abstract:** Clay-water suspensions are shear-thinning yield stress fluids whose apparent viscosity increases with solid fraction. It is shown experimentally that their behavior is similar and goes through a transition from non-Newtonian to Newtonian when a non-dimensional shear rate increases. The results also suggest that, in a wide solid fraction range, the microstructure of these suspensions is a similar dense disordered network of interacting particles.

**Mots-clé :** Suspensions, transition, comportement, argiles, fluides à seuil.

## **Introduction.**

Les écoulements de boues, constituées d'un grand nombre de particules colloïdales en suspension dans de l'eau, sont nombreux dans l'industrie et la nature. En général, ces suspensions sont des fluides non-Newtoniens qui possèdent un seuil de contrainte ( $\tau_c$ ) [1]. Ce paramètre croît rapidement avec la concentration solide ( $\phi$ ) [1-5]. De nombreuses expériences de rhéométrie ont été réalisées sur des suspensions eau-argiles [4-6] mais essentiellement à des concentrations solides peu élevées et à de forts gradients de vitesse (souvent supérieurs à  $10 \text{ s}^{-1}$ ). En général un modèle de Bingham a été calé sur les résultats obtenus en cisaillement simple en régime permanent. cependant des

tests réalisés dans des gammes de gradient de vitesse plus larges ont montré que ces fluides étaient rhéofluidifiants [5, 7], et qu'un modèle de Herschel-Bulkley était plus adapté pour représenter leur comportement [7-8]:

$$\tau = \tau_c + k \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

où  $\tau$  est la contrainte tangentielle,  $\dot{\gamma}$  le gradient de vitesse, et  $k$  et  $n$  des paramètres positifs ( $n < 1$ ). On considère généralement que le seuil de contrainte des suspensions colloïdales est associé à un réseau de particules en liaison (Cf la revue dans [7]). Cependant on ne possède pas actuellement une vue très claire des liens entre la structure et ses évolutions au sein du matériau pendant l'écoulement, les paramètres rhéologiques du matériau et la concentration.

Dans l'eau, on sait que les particules d'argile interagissent par l'intermédiaire des forces de van der Waals et des double-couches formées par la diffusion des cations échangeables adsorbés à leur surface [9-10]. Dans le cas de la kaolinite il a été suggéré que, du fait d'une différence de signe des charges à la surface et aux extrémités des particules [9], celles-ci forment un réseau d'interactions qui a la forme d'un château de cartes avec essentiellement des liens surface-extrémité. Le problème reste largement ouvert en ce qui concerne d'autres mélanges eau-argiles. L'influence du type d'argile, de la concentration en électrolyte, du pH, et de la concentration solide sur l'intensité des interactions en relation avec le comportement des suspensions a souvent été étudié [3-4, 11]. Ces travaux ont fourni des éléments nouveaux mais encore insuffisants concernant les interactions et les évolutions structurales au sein des matériaux. L'étude systématique du comportement de suspensions argileuses naturelles dans une large gamme de gradient de vitesse et de concentration fournit des informations supplémentaires.

On montre expérimentalement que, dans la gamme de concentration [5-50%], des suspensions eau-argiles naturelles ont un comportement similaire en cisaillement simple. Dans un diagramme ( $\Gamma, T$ ) (gradient de vitesse et contrainte adimensionnels) toutes les données expérimentales se rassemblent le long d'une courbe maîtresse qui comprend deux parties essentielles: pour de faibles valeurs de  $\Gamma$ , l'énergie dissipée par les ruptures et reformations de liens entre les particules prédomine; pour des fortes valeurs de  $\Gamma$ , ce sont essentiellement les effets hydrodynamiques qui prédominent.

### **Expériences.**

Les suspensions étudiées sont des mélanges boueux naturelles contenant une fraction significative de particules d'argile, à différentes concentrations solides (Cf Table 1). Pour cette raison nous les appellerons mélanges eau-argiles dans la suite. Pour un premier type d'essais un rhéomètre à vitesse contrôlée a été utilisé (Haake RV20), équipé d'une géométrie plans parallèles (diamètre: 5 cm ou 2 cm; intervalle variant de 1 à 5 mm). Ainsi la distance entre les outils était



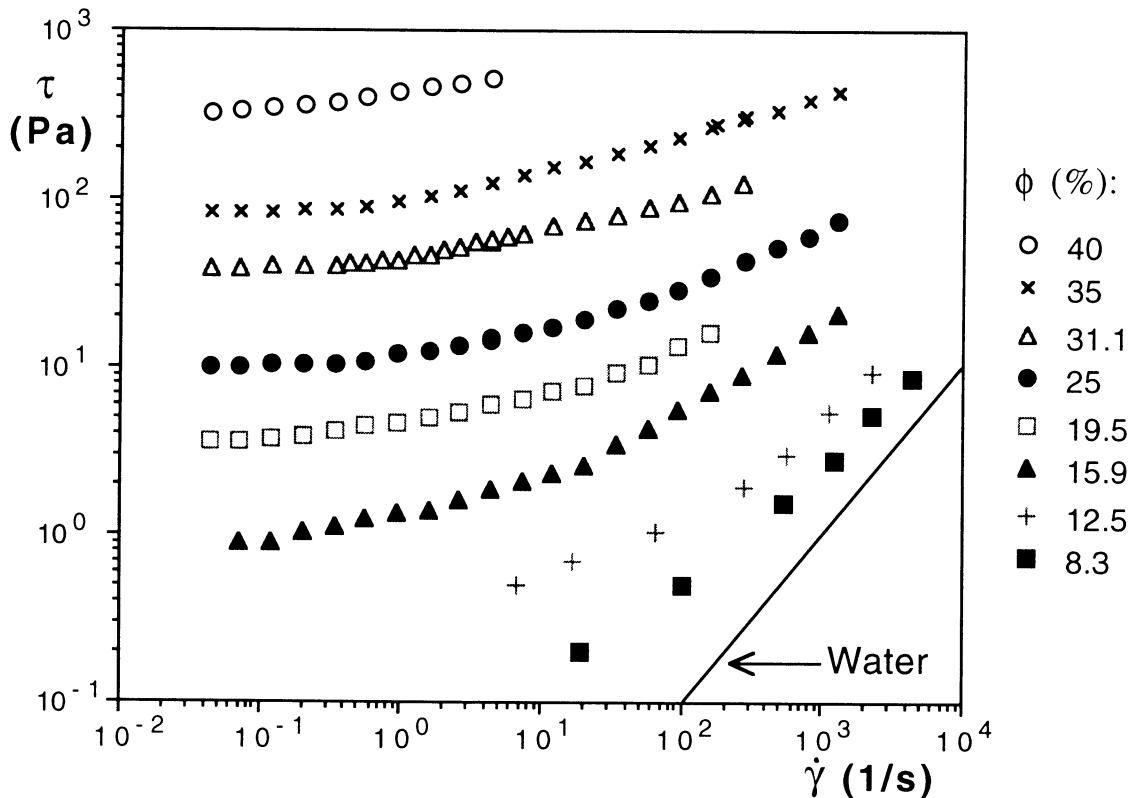
au moins égale à 25 fois la taille maximum des particules (40  $\mu\text{m}$ ). La température était de 20°C ( $\pm 1^\circ$ ). La procédure expérimentale consistait à imposer différents niveaux de vitesse de rotation dans un ordre variable, et à attendre à chaque fois que le régime permanent s'établisse. De cette façon on peut surveiller les évolutions d'éventuels effets perturbateurs et la reproductibilité des mesures [7]. La thixotropie de ces matériaux était négligeable dans notre gamme d'expérience et de temps de mesure. Les effets de bords peuvent être importants pour ces suspensions [12-13] si bien qu'une précaution expérimentale cruciale consistait à contrôler l'évolution de la périphérie de l'échantillon d'un niveau de vitesse à l'autre et au cours du temps. Ce problème constitue la principale cause d'incertitude vis à vis des résultats obtenus. Le glissement aux parois était évité en utilisant des parois rugueuses [7, 14] (rugosité équivalente : 100  $\mu\text{m}$ ). Pour les concentrations solides les plus élevées les suspensions fracturaient à des gradients de vitesse trop élevés [7]. La sédimentation était négligeable pendant la durée de ces tests. Les résultats ci-dessous correspondent à la plus large gamme de concentration et de gradient de vitesse permise par ce type de rhéomètre en l'absence de sédimentation et de fracturation.

	Kaolin	St-Bernard sample	Eybens clay
Taille moyenne et maximum des particules ( $\mu\text{m}$ )	1.5 ; 15	8 ; 40	5 ; 40
Minéralogie de la fraction argileuse	Kaolinite	Chlorite Illite	Chlorite Illite
Gamme de pH des suspensions ( $\phi$ croissant)	7.9 - 7.3	7.9 - 7.5	8 - 7.7

Table 1: Caractéristiques des matériaux. La densité de la fraction solide était 2650  $\text{kg/m}^3$ . Le kaolin est une argile naturelle raffinée non traitée, l'argile d'Eybens une argile naturelle et le matériau St-Bernard la fraction fine d'un dépôt de lave torrentielle des Alpes.

Un rhéomètre capillaire a été utilisé pour tester les suspensions peu concentrées qui nécessitaient des niveaux de contrainte trop faibles ou ne pouvaient rester entre les plans parallèles. Ce rhéomètre était formé d'un conduit cylindrique (diamètre : 2.9 mm; longueur : 1 m) partant d'un récipient rempli de mélange. Le glissement aux parois qui se produit souvent avec ce type de suspensions [12] était négligeable parce que leur viscosité était suffisamment faible. Ceci fut confirmé par le bon accord des données obtenues avec les deux rhéomètres pour des suspensions de concentration limite qui pouvaient être testées par l'un et l'autre. Pour chacun des deux rhéomètres les techniques appropriées de détermination de la loi de comportement à partir des données (couple, vitesse de rotation) ou (différence de pression, débit) qui ne

présupposent pas la forme de la loi de comportement et tiennent compte de l'hétérogénéité du gradient de vitesse [15], ont été utilisées. Les effets de tension superficielle le long des interfaces air-échantillon étaient négligeables vis-à-vis des contraintes dues à l'écoulement. En se basant sur des résultats obtenus concernant la transition vers la turbulence pour des matériaux de ce type [4, 6], toutes les données ci-dessous correspondent à des écoulements laminaires. Compte-tenu des fortes valeurs prises par le nombre de Péclet, les mouvements browniens étaient négligeables.



**Figure 1:** Suspensions eau-St-Bernard : courbes d'écoulement à différentes concentrations solides. Les données correspondant aux deux plus faibles concentrations ont été obtenues à l'aide du rhéomètre capillaire. Les données obtenues pour les deux autres types de suspensions (eau-Kaolin et eau-Eybens) ont un aspect analogue. L'incertitude sur les résultats, qui a été diminuée en répétant les tests avec différentes géométries et en prenant en compte le creusement à la périphérie de l'échantillon (Cf Texte), est d'environ 20% pour toutes les suspensions.

Pour un matériau solide donné, un diagramme de résultats typique est présenté sur la Figure 1. Pour presque toutes les concentrations solides testées, la courbe d'écoulement en cisaillement simple semble tendre vers une valeur asymptotique vers les gradients de vitesse faibles. Il a été montré que cette valeur fournit une très bonne estimation du seuil de contrainte réelle déterminé par des expériences à contrainte contrôlée [7, 13] (limite supérieure pour

laquelle la déformation semble se saturer après un long temps d'expérience). Un modèle de Herschel-Bulkley (eq.1) peut facilement être calé sur ces courbes d'écoulement dans une gamme incluant des gradients de vitesse suffisamment faibles, mais à des gradients de vitesse élevées ces courbes semblent tendre vers une droite de pente 1 qui indique un comportement newtonien.

### Discussion.

On considère généralement [5, 7, 13, 16-19] qu'au sein de ces systèmes, les particules s'aggrègent en floccs qui sont brisés pendant l'écoulement et éventuellement reformés ultérieurement. Des tests à différentes températures ont suggéré que les dissipations d'énergie dues à ces phénomènes (interactions colloïdales) sont prédominants pour des écoulements suffisamment lents et à des concentrations suffisamment élevées [7]. En revanche les dissipations d'énergie de type hydrodynamique semblent jouer un rôle prédominant à des gradients de vitesse élevés [18]. Nos résultats fournissent une preuve générale de ces hypothèses. A de suffisamment faibles  $\dot{\gamma}$  ou forts  $\phi$  les courbes d'écoulement de ces suspensions sont essentiellement du type fluide à seuil rhéofluidifiant, ce qui peut être attribué aux processus de formations et ruptures de liens entre particules. A de suffisamment forts  $\dot{\gamma}$  ou faibles  $\phi$  la forme newtonienne des courbes d'écoulement ainsi que la faible viscosité associée suggère que les particules se comportent comme des éléments solides indépendants sans interactions colloïdales dans l'eau. Il est bien connu que ce type de système a un comportement newtonien pour des concentrations pas trop élevées, avec une viscosité qui croît avec la concentration solide et dépend de la forme des particules [20].

Pour un matériau solide donné, la similitude géométrique apparente des courbes d'écoulement à différentes concentrations ainsi que les remarques précédentes concernant les dissipations d'énergie suggèrent que, pour un gradient de vitesse donné, d'une concentration à l'autre, c'est essentiellement le rapport des dissipations visqueuses et de celles dues aux interactions colloïdales qui change.  $\tau_c$  représente la force du réseau d'interactions au repos. Il paraît donc naturel d'utiliser la contrainte tangentielle  $T=\tau/\tau_c$  et le gradient de vitesse adimensionnels  $\Gamma=\mu\dot{\gamma}/\tau_c$  où  $\mu$  est la viscosité de la suspension équivalente de particules non-interactives en suspension. Pour estimer la valeur de ce dernier paramètre nous avons choisi d'utiliser la formule de Chong et al. [21] calée sur un grand nombre de résultats de la littérature correspondant à des suspensions mono ou polydisperse de sphères :

$$\mu=\mu_0[1 + 0.75/(\frac{\phi_m}{\phi} -1)]^2 \quad (2)$$

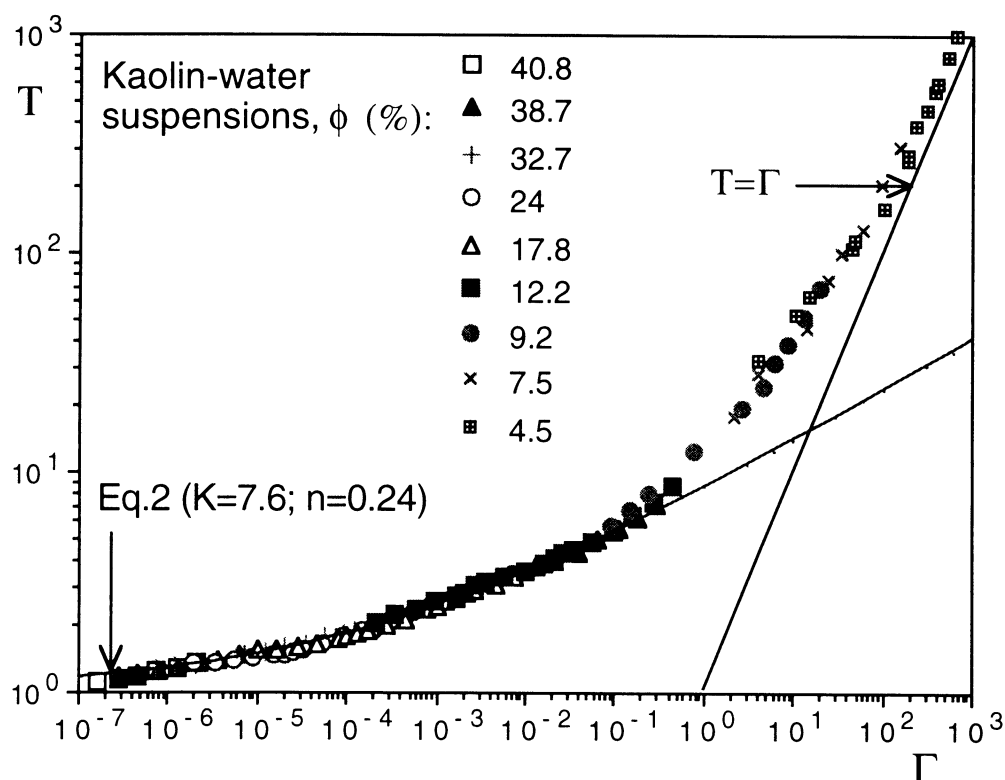
où  $\mu_0$  est la viscosité du fluide interstitiel (0.001 Pa.s ici) et  $\phi_m$  la concentration maximale d'entassement (ici on a pris 70%, ce qui correspondait à la concentration critique pour laquelle on ne pouvait plus ajouter de solide

sans que la suspension ne se sépare en paquets indépendants lors du mélange). Formellement  $\Gamma^{-1}$  est un nombre de Bingham.

Des résultats caractéristiques présentés sur les Figures 2 (a,b)) montrent que, aux erreurs expérimentales près, les courbes d'écoulement dans un diagramme  $(\Gamma, T)$  se superposent sur une seule et même courbe qui comprend deux parties essentielles : pour des faibles valeurs de  $\Gamma$  ( $<0.3$ ), la courbe d'écoulement correspond à un comportement à seuil rhéofluidifiant qui peut être représenté par l'équation 1 qui prend maintenant la forme générale adimensionnelle suivante :

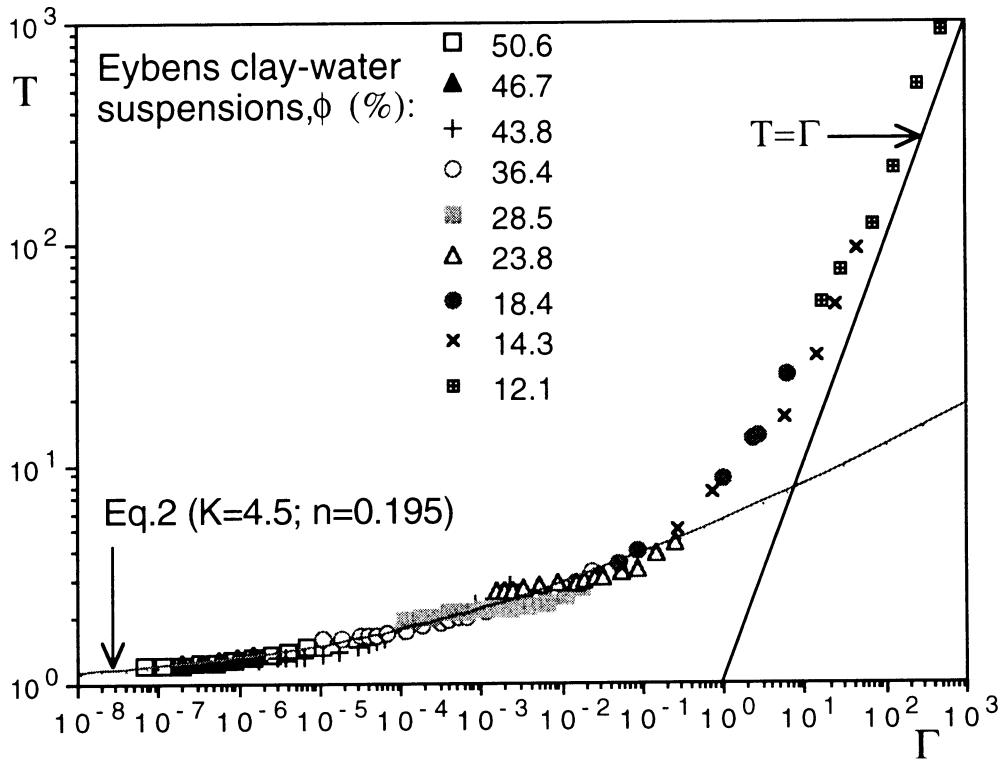
$$T = 1 + K \Gamma^n \tag{3}$$

où  $K$  et  $n$  sont des paramètres du matériau qui dépendent des temps caractéristiques de rupture et de de reformation des liens mais qui ne dépendent pas de la concentration solide; pour de fortes valeurs de  $\Gamma$  ( $>50$ ), la courbe d'écoulement correspond à un comportement newtonien avec une viscosité égale à  $1.5\mu$ . Ce résultat n'est pas surprenant puisque les particules d'argile n'ont pas une forme sphérique mais au contraire très aplatie. Le résultat obtenu est d'ailleurs en accord ceux obtenus pour des suspensions de particules non sphériques [20].



Figures 2 (a,b): Suspensions eau-argiles à différentes concentrations solides : courbes d'écoulement dans un diagramme  $(\Gamma, T)$ . L'équation (3) a été calée dans la gamme  $\Gamma < 0.3$ . Les trois ensembles de données correspondant aux plus faibles concentrations ont été obtenues à l'aide du rhéomètre capillaire (pour chaque suspension). Une courbe maîtresse analogue est

obtenue pour les suspensions eau-St-Bernard avec  $K=10$  et  $n=0.31$ . Le choix exact de la formule donnant  $\mu$  affecte de manière négligeable les résultats.



$\tau_c$  correspond grossièrement au nombre de liens par unité de surface multiplié par l'intensité moyenne d'un lien. A travers le nombre adimensionnel  $\Gamma$  la transition du comportement newtonien au comportement non-newtonien est ainsi exprimé par le rapport des interactions colloïdales entre particules d'argile et des interactions hydrodynamiques dues à l'écoulement de l'eau interstitielle.  $\Gamma$  correspond aussi au rapport d'un temps caractéristique du matériau envisagé comme fluide à seuil ( $\mu/\tau_c$ ) et d'un temps caractéristique de l'écoulement ( $1/\dot{\gamma}$ ).

Les tentatives de calcul de  $\tau_c$  à partir d'estimations des forces d'interaction entre particules ont fourni des expressions [5, 17] qui ne prédisent pas la croissance exponentielle obtenue ici dans une gamme très large de concentration (Fig. 3). Ainsi notre connaissance actuelle des interactions et du réseau formé est insuffisante [22]. Pour des concentrations solides suffisamment faibles le seuil de contrainte (très grossièrement estimé ici) croît encore plus rapidement. Ceci correspond probablement à un phénomène de percolation : autour d'une concentration critique ( $\phi_c$ ) un réseau d'interactions faibles se forme et donne lieu à un seuil de contrainte; au delà de cette concentration critique la force du réseau augmente très rapidement avec la

concentration solide comme dans les gels [23] par exemple. Bien au-delà de ( $\phi_c$ ) le réseau est suffisamment dense et une augmentation ultérieure de concentration ne provoque plus un accroissement sensible du nombre de liens entre particules, mais surtout une augmentation de l'intensité de ces interactions.

### Conclusion.

Ces résultats concernant l'augmentation du seuil et la similitude des suspensions dans une large gamme de concentration suggère que la structure de ces suspensions est désordonnée (compte-tenu de la non-uniformité de la distribution granulométrique une structure ordonnée est improbable) et similaire. Quand  $\phi$  croît, seule la distance moyenne séparant les particules décroît, ce qui induit une augmentation de l'intensité des forces d'interaction à l'origine du seuil de contrainte. Beaucoup d'autres suspensions colloïdales (boues résiduaire, graisses, peintures, etc.) ont des propriétés macroscopiques et des caractéristiques de structures internes analogues. Il est probable qu'une analyse similaire pourrait être développée pour des concentrations solides largement supérieure au seuil de percolation et conduirait à des résultats identiques concernant la zone de transition et la similitude structurelle.

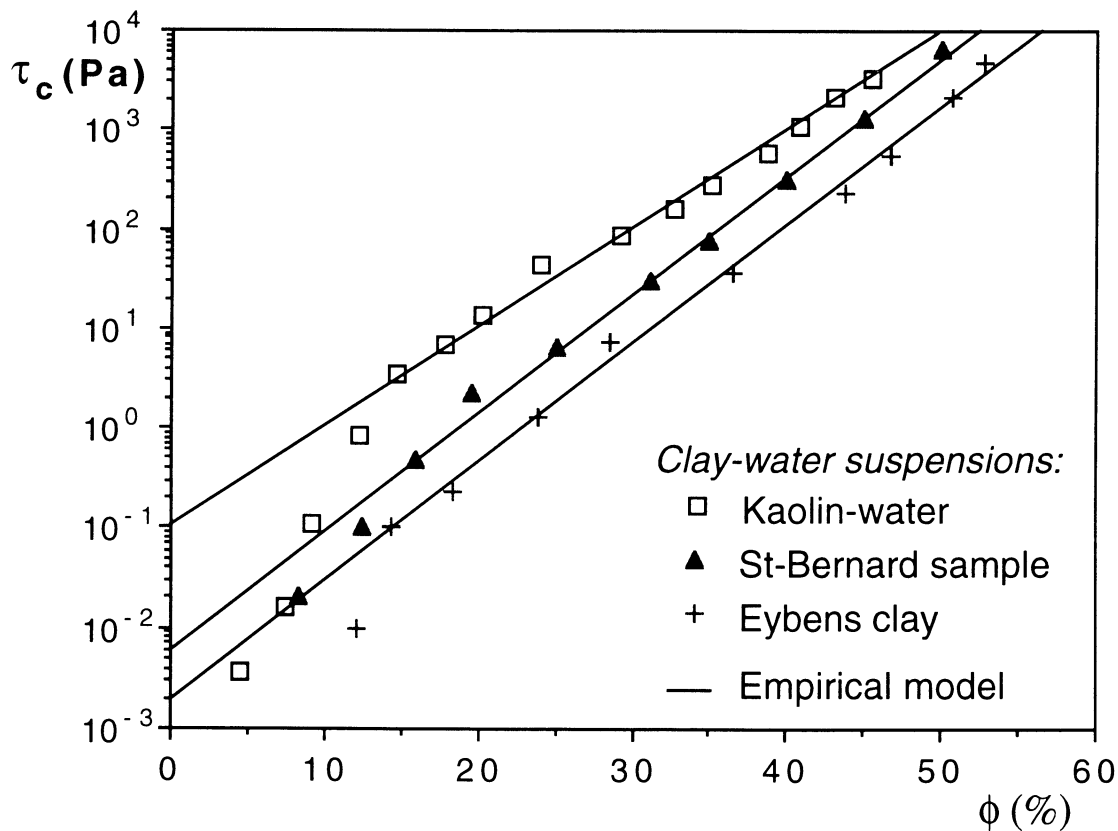


Figure 3: Seuil de contrainte des suspensions eau-argiles en fonction de la concentration solide. Les valeurs correspondants aux fortes et moyennes concentrations ont été déterminées par

l'intermédiaire du calage de l'équation (2) sur les données correspondant au cisaillement simple, ce qui correspondrait bien à l'extrapolation directe des courbes vers les faibles gradients de vitesse. Les seuils correspondant aux faibles concentrations ont été directement extrapolés vers les gradients de vitesse faibles mais doivent être considérées comme des estimations très grossières compte-tenu des difficultés de mesure à ces niveaux de contrainte. Au-delà de  $\phi=15\%$ , on a  $\tau_c = a \exp(b\phi)$  où  $a$  et  $b$  sont deux paramètres du fluide qui prennent les valeurs suivantes : Kaolin:  $a=0.1$ ;  $b=23$ ; St-Bernard :  $a=0.006$ ;  $b=27$ ; Argile d'Eybens :  $a=0.002$ ;  $b=27$ .

## Références :

- 1 J. Locat, and D. Demers, *Can. Geotechn. J.* **25**, 799-806 (1988); C. Migniot, *La Houille Blanche* **1**, 11-29, **2**, 95-111 (1989); G.H. Tattersall, and P.F.G. Banfill, *The rheology of Fresh concrete* (Pitman, Boston, 1983); C.R. Wildemuth, and M.C. Williams, *Rheol. Acta* **24**, 75-91 (1985); J.S. O'Brien, and P.-Y. Julien, *J. Hydr. Eng.* **114**, 877-887 (1988).
- 2 J.J. Major, and T.C. Pierson, *Water Resour. Res.* **28**, 841-857 (1992).
- 3 Z. Wang, W. Xiang, and P. Larsen, *J. Hydr. Res.* **32**, 495-516 (1994).
- 4 D.G. Thomas, *Ind. Eng. Chem.* **55**, 18-29 (1963).
- 5 A.S. Michaels, and J.C. Bolger, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **1**, 153-162 (1962).
- 6 N.I. Heywood, and J.F. Richardson, *J. Rheology* **22**, 599-613 (1978); D.H. Caldwell, and H.E. Babbitt, *Ind. Eng. Chem.* **33**, 249-256 (1941).
- 7 P. Coussot, and J.-M. Piau, *Rheol. Acta* **33**, 175-184 (1994).
- 8 W.H. Herschel, and R. Bulkley, *Am. Soc. Testing Mater.* **26**, 621-633 (1926).
- 9 H. Van Olphen, *Introduction to clay colloid chemistry* (Wiley and Sons, New-York, 1977).
- 10 D.J. Shaw, *Introduction to colloid and surface chemistry* (Butterworths, London-Wellington, 1980).
- 11 Z. Huifang, P.F. Low, and J.M. Bradford, *Soil Sci.* **151**, 196-207 (1991); B. Rand, and I.E. Melton, *J. Colloid Interface Sci.* **60**, 308-336 (1977).
- 12 P. Coussot, Ph.D. thesis, INPG, Grenoble, France (1992).
- 13 P. Coussot, A.I. Leonov, and J.-M. Piau, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **46**, 179-217 (1993).
- 14 A. Magnin, and J.-M. Piau, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **36**, 85-108 (1990).
- 15 B.D. Coleman, H. Markowitz, and W. Noll, *Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids* (Springer Verlag, New-York, 1966).
- 16 F. Moore, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **58**, 470-484 (1959).
- 17 B.A. Firth, and R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.* **57**, 266-275 (1976).
- 18 A. Tsutsumi, and K. Yoshida, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **26**, 175-183 (1987).
- 19 C.J. Tsenoglou, *J. Rheology* **34**, 15-24 (1990).
- 20 G.K. Batchelor, and J.T. Green, *J. Fluid Mech.* **56**, 375 (1972); M.R. Kamal, and A. Mutel, *J. Polymer Eng.* **5**, 293-382 (1985).
- 21 J.S. Chong, E.B. Christiansen, and A.D. Baer, *J. Appl. Polymer Sci.* **15**, 2007-2021 (1971).
- 22 W.B. Russel, *J. Rheology* **24**, 287-317 (1980).
- 23 P.G. de Gennes, *J. Phys. (Paris) Lett.* **37**, L1 (1976).





# EFFETS DE DILATANCE DANS LES SUSPENSIONS CONCENTREES DE SILICE.

**I. Talbi-Boucenna, D. Fenistein et D. Quemada**

Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique.  
CNRS URA 343 - Université Paris VII.  
2 place Jussieu - 75005 PARIS.

## RESUME

Dans le cas de suspensions monodispersées, l'apparition du rhéoépaississement est généralement attribuée à une modification de l'arrangement spatial des particules, expliquée comme une transition ordre - désordre.

Le travail que nous avons effectué a porté sur des suspensions polydispersées concentrées de particules de silice. La première partie a porté sur l'étude de l'effet de la fraction massique sur la viscosité, pour des suspensions floculées et défloculées. La seconde partie a porté sur l'étude de l'effet du pH du fluide suspendant sur la viscosité des suspensions.

Les résultats obtenus ont permis de décrire l'effet des variations de la fraction massique et des interactions interparticulaires sur le phénomène de rhéoépaississement.

## ABSTRACT

Shear thickening in concentrated monodisperse dispersions is usually allotted to the modification of the particle spatial arrangement, described as an "order - disorder" transition.

In this work we studied rheological behaviour of polydisperse concentrated suspensions of silica particles. This study is divided into two parts : The first one concerns the effect of solid concentration on the viscosity of flocculated and deflocculated suspensions, the second one, the effect of the continuous phase pH on the suspension viscosity.

The results obtained permit us to describe effects of solid concentration and particle interactions on the shear thickening phenomena.

## INTRODUCTION

Depuis le début du siècle la rhéologie des dispersions concentrées a fait l'objet de recherches poussées, aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Une grande partie de ces travaux a été consacrée à la description et la compréhension du phénomène de rhéoépaississement (dilatance).

Le rhéoépaississement a été défini par "The British Standard Rheological Nomenclature" comme étant l'augmentation de la viscosité ( $\eta$ ) en fonction du gradient de vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ). Ce comportement étant différent du phénomène de rhéopexie qui représente l'augmentation de la viscosité en fonction du temps.

Plusieurs auteurs pensent que le rhéoépaississement représente un vrai problème, pour l'industrie, qu'il faut en général éviter ou du moins minimiser. Dans ce cas la connaissance et la maîtrise des différents paramètres physiques et physico-chimiques mis en jeu (forme, taille et

Mots clés : Dispersions, concentrées, silice broyée. Polydispersité, rhéoépaississement.

distribution de taille des particules, interaction particule - particule, fraction volumique, viscosité de la phase suspendante) semblent essentielles.

Le comportement des suspensions rhéoépaississantes se traduit par une viscosité qui augmente à partir d'un gradient de vitesse critique  $\dot{\gamma}_c$ . En fonction de la valeur des différents paramètres, physiques et physico-chimiques contrôlant le comportement rhéoépaississant, l'augmentation de la viscosité peut être suivie soit d'un plateau newtonien soit d'une discontinuité. Pour plusieurs suspensions il a été possible d'observer une décroissance de la viscosité après le plateau newtonien, aussi bien qu'après la discontinuité.

Pour décrire le mécanisme responsable du phénomène de rhéoépaississement plusieurs explications ont été proposées. L'une des plus convaincantes est celle invoquée par Hoffman et basée sur des observations directes de la structure. En tenant compte des différentes forces interparticulaires (attractives, répulsives et hydrodynamiques) mises en jeu et en se basant sur les images de diffraction de la lumière, il a supposé :

- qu'à faible  $\dot{\gamma}$ , la suspension est structurée en plans à empilement hexagonal glissant les uns sur les autres.

- pour  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_c$ , les forces hydrodynamiques deviennent très importantes ce qui rend la structure en plan parallèles instable et provoque une forte augmentation de la viscosité.

Ces observations ont permis de relier la discontinuité de la viscosité à une transition ordre - désordre.

Le but de cette étude est de proposer une description du comportement rhéologique de suspensions polydispersées de particules fines de silice broyée. Cette silice étant utilisée dans le domaine du bâtiment, des peintures, etc., nous nous proposons dans ce cas d'étudier l'effet, sur la viscosité, de la variation de deux paramètres jouant un rôle important dans le comportement rhéologique : la fraction massique  $\phi_m$  et le pH. En effet, une étude récente a permis de voir que pour ce type de silice une variation de pH pouvait faire passer le système d'un comportement rhéofluidifiant classique à un comportement rhéologique complexe.

## MATERIELS ET METHODES

### SYSTEME ETUDIE : SILICE SIKRON C800.

Les suspensions étudiées ont été préparées à partir de particules de silice fine broyée type Sikron C800 (Société SIFRACO, usine de Compiègne), très polydispersée. La taille des particules, mesurée à l'aide d'un compteur Coulter, varie de 0,1  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$ , le diamètre moyen a une valeur  $D_m = 1.5 \mu\text{m}$ . Le point de charge nulle (PCN) de cette Silice est à  $\text{pH} = 2$  et sa densité  $\rho$ , est égale à 2,65.

### PROTOCOLE DE PREPARATION DES SUSPENSIONS.

La préparation des suspensions a été faite de la manière suivante :

Nous ajustons, à l'aide de solutions de soude ou d'acide chlorhydrique, le pH du fluide suspendant (eau distillée), ensuite nous mettons la Silice en suspension tout en agitant, à l'aide d'un agitateur à pale, durant un temps  $t_{\text{mes}}$  de l'ordre de 10 mn. Enfin nous mesurons le pH de la suspension.

Une fois le protocole de préparation établi, nous avons pu faire varier les deux paramètres qui nous intéressaient : la fraction massique (en ajustant le pH de la suspension à une valeur choisie), et le pH du fluide suspendant (en maintenant la fraction massique constante).

### APPAREILLAGE

Les mesures effectuées ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée CarriMed CS100. La fenêtre de gradient de vitesse de cisaillement accessible est liée à la géométrie de mesure choisie, dans ce cas nous avons utilisé :

une géométrie cylindres coaxiaux de rayons intérieur,  $R_i = 15$  mm, et extérieur,  $R_e = 13,83$  mm (le cylindre intérieur ayant une partie inférieure conique) pour laquelle le gradient de vitesse de cisaillement maximum est  $\dot{\gamma}_{MAX} = 555,3 \text{ s}^{-1}$  Et une géométrie cône plan, avec un cône de diamètre  $D = 4$  cm, et d'angle de 1 degré. Dans ce cas le gradient de vitesse de cisaillement maximum est  $\dot{\gamma}_{MAX} = 2578 \text{ s}^{-1}$ .

### INERTIE DU RHEOMETRE

La réponse à une sollicitation de très courte durée, représente la superposition de la réponse de l'échantillon et des effets d'inertie de l'appareil de mesure. Pour pouvoir négliger ces effets d'inertie, il est nécessaire de choisir des temps de mesure suffisamment longs, au minimum trois secondes par point de mesure ce qui nous donne un temps de mesure minimum acceptable de vingt minutes (10 mn "Montée" - 10 mn "Descente") pour des rampes de contrainte.

### SEDIMENTATION

Les particules de silice étudiées ont un diamètre moyen de  $1,5 \mu\text{m}$  et une distribution de tailles allant de  $0,1 \mu\text{m}$  à  $8 \mu\text{m}$ , elles sont donc soumises aux effets de sédimentation. Pour essayer de minimiser ces effets sur la mesure de viscosité, nous avons cherché à déterminer un ordre de grandeur du temps maximum de mesure en appliquant un palier de contrainte à deux échantillons (le moins concentré et le plus concentré). Le choix des échantillons nous a permis de déterminer le temps de mesure :

Pour la suspension à  $\phi_m = 50\%$ , et pour toutes les suspensions où nous chercherons à mettre en évidence l'effet de la fraction massique (toutes les suspensions préparées sont plus concentrées : de 58 à 64%) le temps de mesure doit vérifier l'inégalité :  $t_{mes} \leq 2\text{h}$ .

La mesure effectuée sur la suspension à  $\phi_m = 64\%$  nous a permis de déterminer le temps de mesure ( $t_m \leq 10\text{h}$ ) pour toutes les suspensions où nous chercherons à mettre en évidence l'effet du pH en maintenant la fraction massique constante.

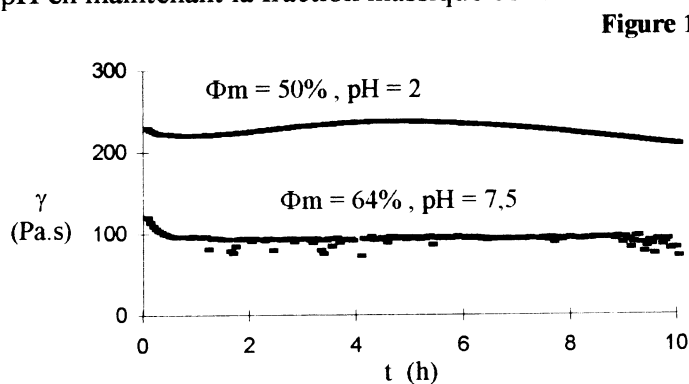


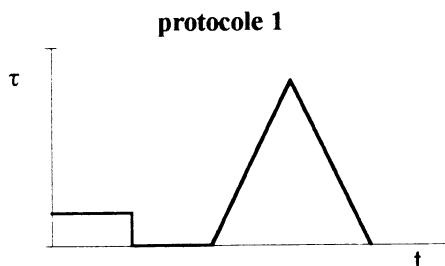
Figure 1 : viscosité en fonction du temps pour deux suspensions de silice :

- à  $\text{pH} = 2$  et  $\phi_m = 50\%$  (soumise à un palier de contrainte de 4 Pa).
- à  $\text{pH} = 7,5$  et  $\phi_m = 64\%$  (soumise à un palier de contrainte de 10 Pa).

### PROTOCOLES DE MESURES

Les protocoles de mesures que nous avons utilisé satisfont à la double inégalité imposée par la nécessité de négliger les effets d'inertie et les effets de sédimentation :  $20 \text{ mn} \leq t_{mes} \leq 2 \text{ h}$ .

Ces protocoles sont les suivants :

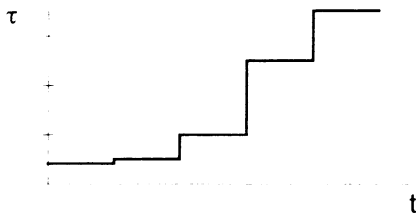


Après un pré-cisaillement à contrainte imposée et un temps de repos  $t_r$ , nous appliquons un rampe de contrainte :

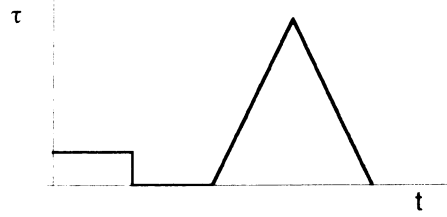
- une montée de la contrainte de 0 à  $\tau_{max}$  pendant un temps  $t_m$
- une descente de la contrainte de  $\tau_{max}$  à 0 pendant un temps  $t_d$  avec  $t_m = t_d$

Pour pouvoir comparer plusieurs mesures faites selon le protocole 1, nous avons choisi de fixer le rapport contrainte / temps, c'est à dire imposer la vitesse de variation de la contrainte. Le rapport choisi est de 10 Pa par minute aussi bien pour les montées que pour les descentes de contrainte, ce qui a permis, pour les différents échantillons à différentes fractions massiques et à pH constant, d'explorer approximativement les mêmes gammes de gradients de vitesse avec un seul et même protocole de mesure.

**Protocole 2 : Chaînage de paliers de contrainte avec un temps de palier  $t_p$ .**



**Protocole 3 : Chaînage de rampes avec un temps de repos,  $t_r$ , entre deux rampes.**

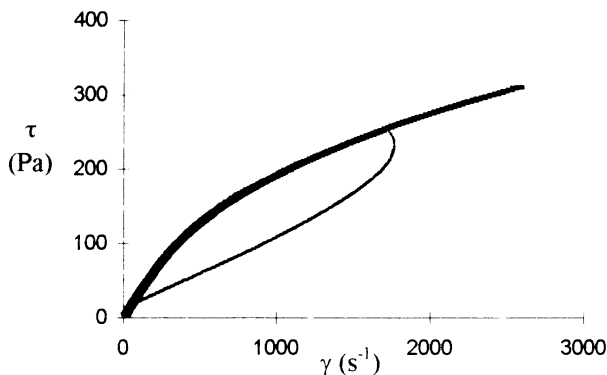


Les protocoles 2 et 3 ont été utilisés, avec des valeurs de  $\tau_{\max}$  et  $t_{\max}$  constantes, pour les suspensions à fraction massique fixée et différents pH.

### REPRODUCTIBILITE.

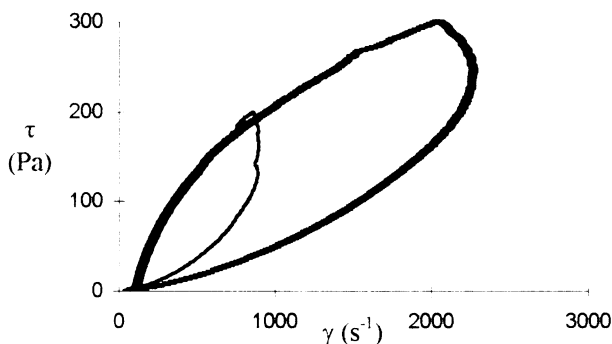
Nous avons pu vérifier la reproductibilité des mesures en utilisant le protocole 1 et en considérant deux suspensions à  $\phi_m = 60\%$  et pH = 2 et  $\phi_m = 60\%$  et pH = 7 (figures 2 et 3).

**Figure 2 :** Cycles d'hystérèses de deux suspensions préparées à  $\phi_m = 60\%$  et pH = 2 et soumises a deux échelons de contrainte.



Les échantillons sont soumis à deux échelons de contrainte : l'un de 250 Pa sur 25 mn l'autre de 300 Pa sur 30 mn. il existe une portion de la montée (les 25 premières minutes) sur laquelle les deux protocoles sont strictement identiques.

**Figure 3 :** Cycles d'hystérèses de deux suspensions préparées à  $\phi_m = 60\%$  et pH = 7.5



Les échantillons sont soumis à deux échelons de contrainte : l'un de 200 Pa sur 20 mn l'autre de 300 Pa sur 30 mn. Il existe une portion de la montée (les 20 premières minutes) sur laquelle les deux protocoles sont strictement identiques.

La figure 2 représente, les courbes de viscosité d'une même silice (60% en fraction massique et pH = 2) soumise, soit à une montée en contrainte linéaire jusqu'à  $\tau_{\max} = 350$  Pa en 35 mn. soit à une montée jusqu'à  $\tau_{\max} = 250$  Pa en 25 mn. Durant les 25 premières minutes les deux produits sont soumis exactement au même protocole et on constate sur cette région un comportement identique. Le même raisonnement est valable pour la figure 3. On peut conclure que les protocoles choisis nous permettent vérifier la reproductibilité des mesures.

# RESULTATS EXPERIMENTAUX

## EFFET DE LA FRACTION MASSIQUE

Quand on modifie la valeur du pH du fluide suspensand, on modifie la charge de surface des particules. Dans ce cas les pH choisis sont  $\text{pH} = 2$  et  $\text{pH} = 7.5$ , correspondant respectivement à des potentiels d'interaction attractifs et répulsifs entre les particules. Les suspensions obtenues ont un pH différent des valeurs voulues, nous avons donc ajusté ces valeurs en utilisant des solutions extrêmement concentrées de soude et d'acide chlorhydrique. Dans ce cas les suspensions obtenues sont dites floculées (à  $\text{pH} = 2$ ) et défloculées (à  $\text{pH} = 7.5$ ), et les mesures correspondantes ont été effectuées à l'aide du protocole de mesure n°1.

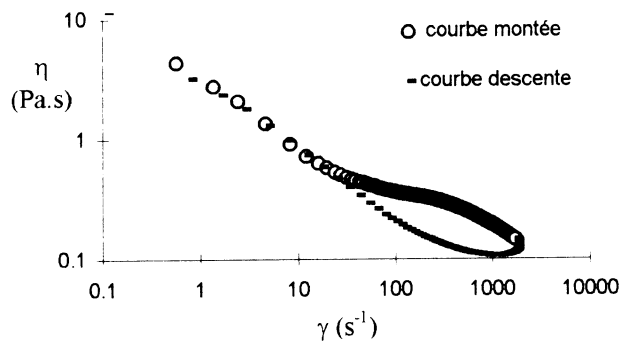
### $\text{pH} = 2$ (SUSPENSIONS FLOCULEES)

Les suspensions de silice ont été préparées aux fractions massiques suivantes :

$\phi_m = 58\%$ ,  $60\%$ ,  $62\%$ , et  $64\%$ .

Nous avons représenté sur la figure 4, une boucle d'hystérèse représentant la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement pour la suspension à  $\phi_m = 60\%$ .

Figure 4 :



Cette baisse de viscosité sous écoulement, peut être expliquée par la destruction (et éventuellement la déformation) des unités structurales sous l'effet du cisaillement.

Ces changements de structure entraînent la libération d'une partie du fluide suspensand et donc une diminution de la viscosité de la suspension.

Sur la figure 5 nous avons représenté la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement pour les courbes montées des différentes suspensions correspondant aux fractions massiques  $\phi_m = 58\%$ ,  $60\%$ ,  $62\%$  et  $64\%$ .

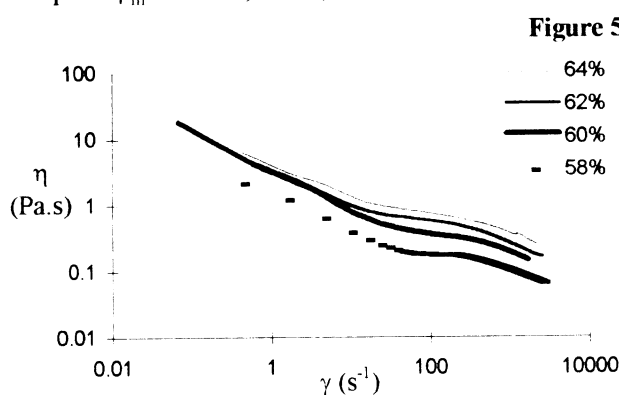


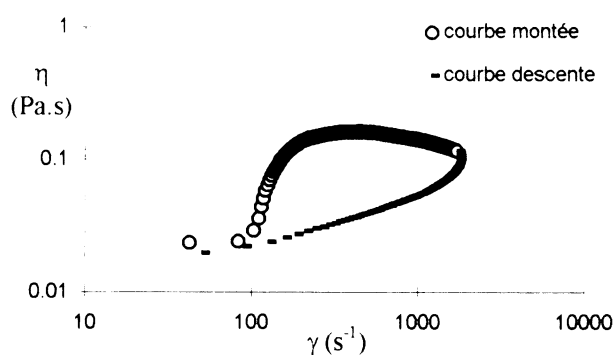
Figure 5 : Viscosité des suspensions floculées en fonction du gradient de vitesse de cisaillement et de la fraction massique (courbes montées).

Ces résultats nous permettent de voir que les comportements de ces suspensions sous cisaillement sont tous rhéofluidifiants, et que naturellement les viscosités des suspensions sont d'autant plus fortes que la concentration massique en particules est élevée.

### $\text{pH} = 7,5$ (SUSPENSIONS DEFLOCULEES)

Avec les protocoles de mesures choisis, nous ne pouvons pas avoir accès aux très faibles gradients de vitesse de cisaillement, ce qui ne nous permet pas d'observer le comportement rhéofluidifiant (s'il existe) dans cette région.

Figure 6 :

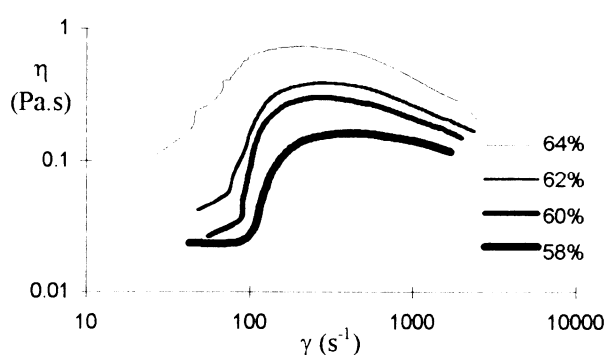


La figure 6 représente la viscosité d'une suspension défloculée ( $\text{pH} = 7.5$ ) à  $\phi = 58\%$  en fonction du gradient de vitesse de cisaillement.

Par contre nous observons le comportement rhéoépaississant à partir d'un certain gradient de vitesse critique ( $\dot{\gamma}_c$  autour de  $100\text{s}^{-1}$ ), au delà la viscosité atteint un plateau puis diminue.

Par la suite, pour l'effet de la fraction massique, nous ne présenterons que les courbes montées.

Figure 7 :



Sur la figure 7 nous avons représenté la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les courbes montées des différentes suspensions correspondant aux fractions massiques  $\phi_m = 58\%$ ,  $60\%$ ,  $62\%$  et  $64\%$ .

Cette figure nous permet de voir une diminution du gradient de vitesse critique  $\dot{\gamma}_c$ , quand la fraction massique augmente. Ce résultat est tout à fait cohérent avec les variations publiées dans la littérature.

Du fait de la polydispersité du système étudié, nous ne pouvons rien affirmer sur la structure exacte des suspensions en écoulement lors du rhéoépaississement. Pour les suspensions polydispersées, la question reste posée de la validité de l'explication invoquée pour les systèmes monodispersés par Hoffman.

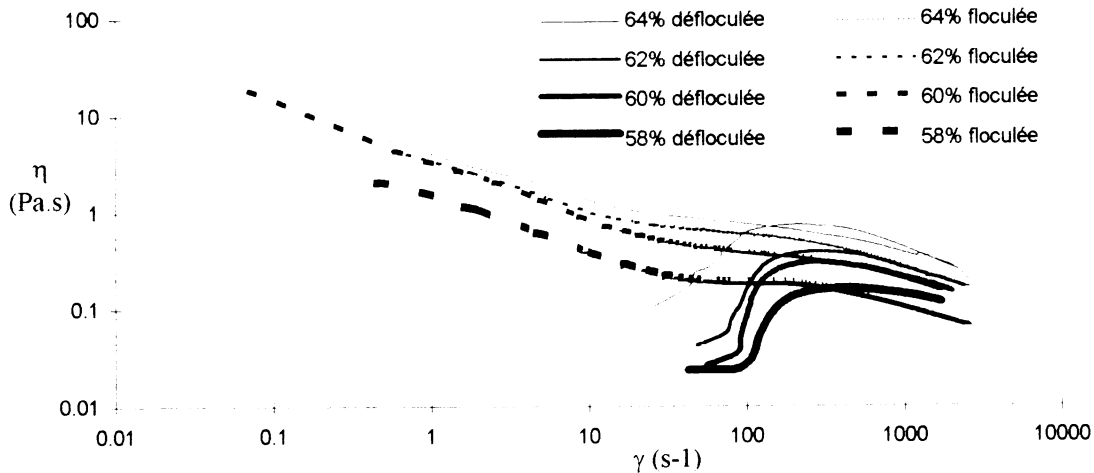
## COMPARAISON DES SUSPENSIONS FLOCULEES ET DEFLOCULEES

La structure d'une suspension de particules polydispersées sous écoulement lors de l'effet du rhéoépaississement est assez mal connue. Pour ces suspensions à pH fixé aux deux valeurs 2 et 7.5, les particules de Silice des deux suspensions (floculées et défloculées) sont identiques, seules les interactions entre particules sont différentes.

Il semble intéressant de comparer leurs deux comportements sous écoulement, lorsque les interactions hydrodynamiques augmentent.

En plaçant sur une même figure les courbes de viscosité des suspensions floculées et défloculées, on observe d'abord que, grossièrement, la viscosité des particules défloculées atteint une valeur comparable à celle des particules floculées, puis les deux silices développent une tendance rhéofluidifiante similaire (figure 8).

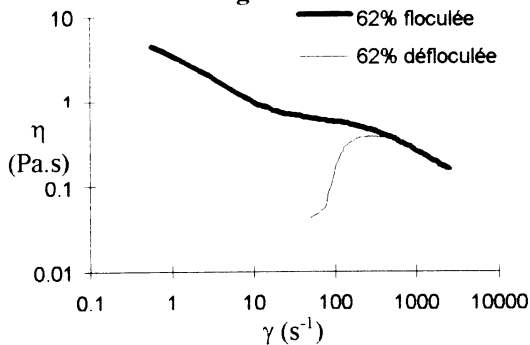
Figure 8 :



viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement des suspensions floculées et défloculées aux différentes fractions massiques : 58%, 60%, 62%, et 64% (courbes de montée).

Une observation plus fine des comportements des deux Silices à fort cisaillement, montre que la similarité de leurs comportements est fonction de la concentration.

Figure 9 :



La figure 9 représente la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement pour une suspension floculée et une suspensions défloculée, toutes les deux préparées à  $\phi_m = 62\%$ .

Elle permet de constater qu'à partir d'un gradient de l'ordre de  $200s^{-1}$  les deux comportements rhéologiques deviennent identiques, les deux courbes se superposent presque parfaitement et ceci sur une grande gamme de gradient de vitesse, approximativement de  $200 s^{-1}$  à  $2400 s^{-1}$ .

Deux comportements rhéologiques identiques ne signifient pas obligatoirement une même structure interne, néanmoins, lorsque le cisaillement augmente, les interactions hydrodynamiques entre particules augmentent alors que les autres interactions (de Van der Waals et Coulombiennes) sont supposées inchangées. Nous pouvons supposer dans ce cas qu'il peut y avoir, pour deux suspensions différentes, la formation de structures ayant des volumes effectifs et, éventuellement, une cinétique d'évolution de ces structures, comparables. Ce qui peut être une explication de l'identité des deux comportements à fort cisaillement.

Pour les fractions massiques inférieures à 62%, les comportements des deux types de suspensions ne se superposent plus, elles se croisent et la suspension défloculée devient plus visqueuse que la suspension floculée.

Pour la fraction massique supérieure à 62%, ( $= 64\%$ ), là encore les deux comportements rhéologiques des deux états de la suspension ne sont plus superposés et la viscosité de la suspension défloculée dépasse celle de la suspension floculée puis s'en rapproche progressivement au lieu de s'en éloigner comme pour les fractions massiques inférieures à 62%.

Il semble donc y avoir une progression régulière de l'évolution de la viscosité des suspensions floculées et défloculées les unes par rapport aux autres en fonction de la fraction massique en particules et du cisaillement imposé. Avec, pour une fraction massique particulière ( $62\%$ ) à partir d'un certain gradient de vitesse ( $200 s^{-1}$ ), une superposition des évolutions de la viscosité de la suspension floculée et de la suspension défloculée. Cette superposition des deux courbes sur une grande plage de gradient implique non seulement une valeur de la viscosité

identique pour les deux suspensions à un certain gradient mais aussi une variation identique de la viscosité des deux suspensions à partir de ce gradient.

### EFFET DU pH DU FLUIDE SUSPENDANT

Dans cette partie nous avons modifié le pH du fluide suspendant ( $pH_f$ ) et mesuré celui de la suspension ( $pH_s$ ). Les valeurs ajustées et celles mesurées sont reportées sur le tableau suivant :

$pH_f$	4.5	6	8.4	9.7
$pH_s$	7	7.5	7.3	7.2

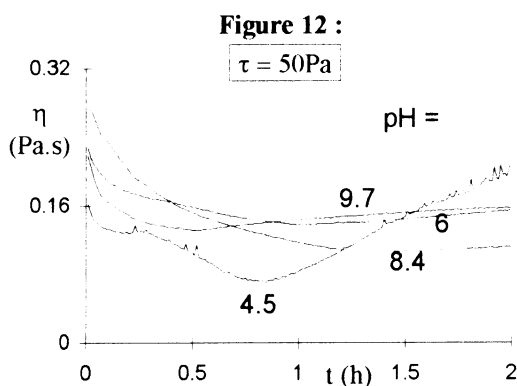
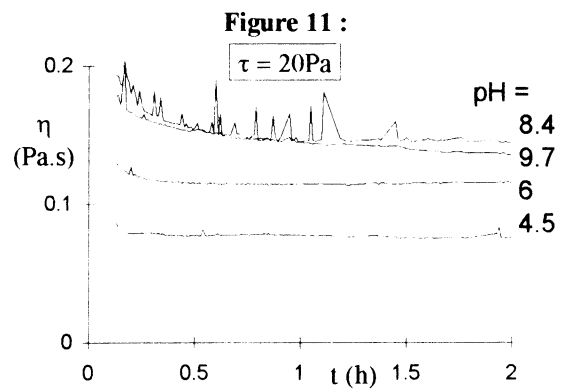
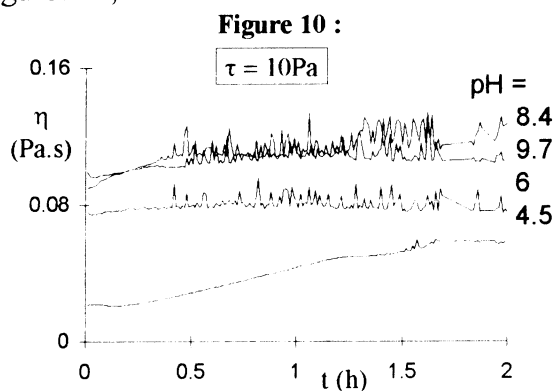
toutes les suspensions ont été préparées à une fraction massique de 64%.

Il est intéressant de constater le rôle tampon de cette silice dans une large gamme de  $pH_f$ . Ce tableau nous montre un maximum de  $pH_s$  en fonction de  $pH_f$ , qui serait situé entre "6" et "8.4". Nous allons voir si les mesures de viscosité vont dans ce sens, c'est à dire si nous obtenons un maximum de viscosité pour ce maximum de pH, qui devrait correspondre au point de charge maximale.

Les mesures de viscosité ont été effectuées suivant les protocoles 2 et 3, avec les mêmes contraintes maximales et les mêmes temps de mesures pour les différentes suspensions.

#### Mesures en échelons de contraintes

Pour ces mesures, chaque suspension a subi un chaînage d'échelons de contraintes (protocole 2). Les valeurs des contraintes choisies sont : 10 Pa, 20 Pa et 50 Pa, ce qui nous a permis de pouvoir explorer la zone de rhéoépaississement. Les courbes obtenues sont représentées sur les figures 10, 11 et 12.



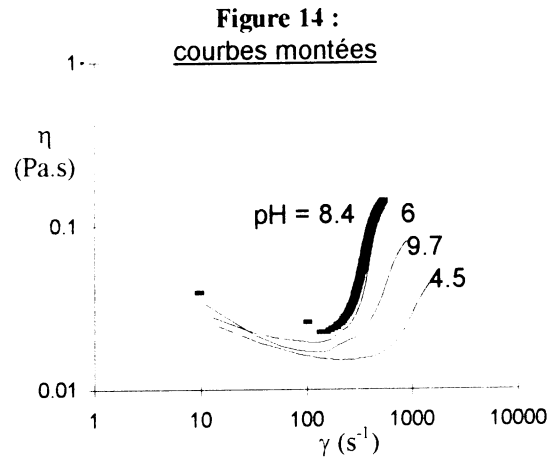
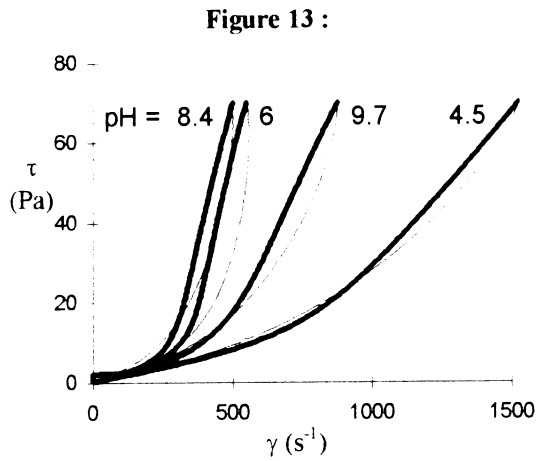
Ces courbes nous permettent de constater :

- une oscillation des données pour  $pH_f = 6, 8.4$  et  $9.7$  à  $\tau = 10 Pa$ , qui s'atténue quand  $\tau$  augmente.
- La variation de la viscosité en fonction du  $pH_f$  pour  $\tau = 10 Pa$  et  $20 Pa$ , va dans le même sens que celle du  $pH_s$ . C'est à dire que nous avons là aussi un maximum, celui de la viscosité, autour du pH correspondant au point de charge maximale.
- Nous reparlerons plus loin des résultats à  $\tau = 50 Pa$ .

#### Mesures en rampes de contraintes

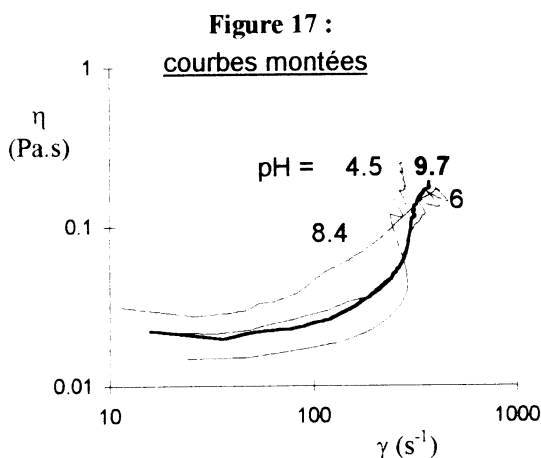
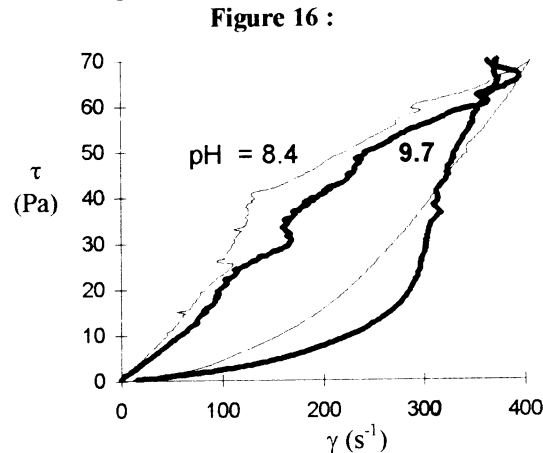
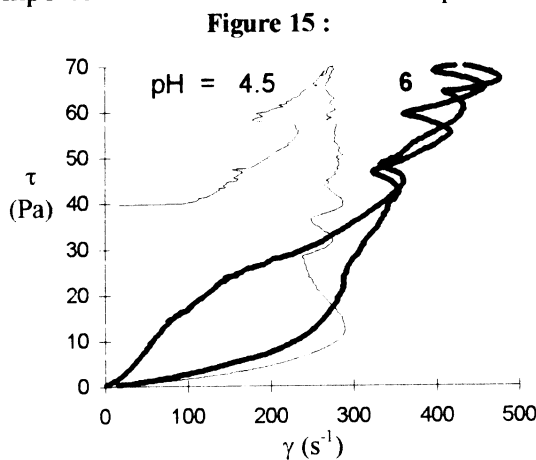
Dans ce cas les suspensions ont subi un chaînage de deux cycles (Montée - Descente) pour une contrainte maximale de 70 Pa, la première rampe a duré 20 mn (10 mn - 10 mn, figures 13 et 14) et la seconde a duré 8h (4 h - 4 h, figures 15, 16 et 17).





Les figures 13 et 14 permettent de constater :

- le même type de variation que pour les paliers, c'est à dire une augmentation de la viscosité en fonction du pH du fluide suspendant, avec un maximum autour de pH = 8.4.
- Le  $\dot{\gamma}_c$  varie lui aussi en passant par un minimum, résultat tout à fait prévisible vu qu'il est lié aux variations des interactions (plus les répulsions sont importantes, plus le  $\dot{\gamma}_c$  est petit).
- Comme nous avons accès aux faibles gradients de vitesse de cisaillement, nous observons le comportement rhéofluidifiant des suspensions dans cette région.



En augmentant le temps de mesure (figures 15, 16 et 17) nous voulions obtenir la courbe stationnaire pour tenter une modélisation. Mais nous avons obtenu une boucle d'hystérèse beaucoup plus grande avec des oscillations qui pourraient être interprétées comme le phénomène de "stick - slip". Ce comportement est nettement plus prononcé pour la suspension à  $pH_f = 4.5$ , est surtout il se produit pour des contraintes plus faibles.

Si nous revenons à la figure 12 ( $\tau = 50$  Pa) nous remarquons la variation importante de la

viscosité de la suspension à pH = 4.5 par rapport aux autres suspensions, les deux mesures vont donc dans le même sens.

## CONCLUSION

Nous avons observé des comportements rhéologiques très différents pour des suspensions de particules de Silice quand le potentiel d'interaction entre les particules est modifié à travers le choix de la valeur du pH du fluide suspendant.

La première partie de ce travail a porté sur l'effet de la fraction massique pour deux états de la suspensions l'un floculé, l'autre défloculé. A l'état floculé la viscosité diminue avec le cisaillement, alors qu'à l'état défloculé elle présente d'abord une forte augmentation (rhéoépaississement) puis une diminution.

La comparaison des comportements sous écoulement des suspensions aux états floculé et défloculé en fonction de la concentration a montré qu'il existe une valeur de la concentration (62%) pour laquelle, à partir d'un certain gradient de vitesse de cisaillement, les courbes de viscosité se superposent sur une assez grande gamme de gradient. Dans ce cas il serait très intéressant de raisonner en volume effectif.

L'intérêt de la deuxième partie est de voir l'effet du pH du fluide suspendant sur la viscosité des suspensions, et ce dans un intervalle de pH beaucoup plus large. Nous avons pu voir le rôle tampon que joue cette silice ainsi que les variations de la viscosité et du gradient de vitesse de cisaillement critique en fonction du pH.

La suite de ce travail consistera à développer la modélisation des comportements rhéologiques observés.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] ACKERSON B.J. (1990). *J. Rheol.* **34**, 553-589
- [2] BARNES H.A. (1989). *J. Rheol.* **33**, 329-366
- [3] BOERSMA W.H., LAVEN J. & STEIN H.N. (1990). *AIChE J.* **36**, 321-332
- [4] COSTIL V., CHAPPUIS J. (1994). *Les Cahiers De Rhéologie.* **XIII**, 61-70
- [5] HOAREAU C., GUINOT D. ET CHAPPUIS J. (1992). *Cr Acad. Sci.* **314**, 1111-1117
- [6] HOFFMAN R.L. (1972). *Trans. Soc. Rheol.* **16**, 155-173
- [7] HOFFMAN R.L. (1974). *J. Colloid Interface Sc.* **46**, 491-506
- [8] KELLER D.S. & KELLER, JR D.V. (1991). *J.Rheol.* **35**, 1583-1607
- [9] KELLER D.S. & KELLER, JR D.V. (1990). *J.Rheol.* **34**, 1267-1291
- [10] LAUN H.M., BUNG R., KAHN K., HADICKE E., HINGMANN R., SCHMID T. F., HESS S., LOOSE W., HESS O. & LINDER P. (1992). *J.Rheol.* **36**, 743-785
- [11] QUEMADA D (1982). *Lect. Notes in Phys.* **164**, 210-247

# LE REARRANGEMENT, UN MODELE PERMETTANT D'EXPLIQUER LES DIFFERENCES DE COMPACITE ET DES PROPRIETES RHEOMETRIQUES DES SUSPENSIONS FLOCULEES

S. DUCERF\* et J. M. PIAU

Laboratoire de Rhéologie, Université de Grenoble (UJF et INPG), associé au CNRS  
(URA 1510), Domaine Universitaire, BP53X, 38041 Grenoble, France

## **Résumé :**

Quand la force entre particules, au sein d'une suspension est attractive, des agrégats se forment et la suspension est floculée. Quand trois particules forment un agrégat, dans certaines conditions géométriques déterminées, deux d'entre elles peuvent pivoter autour de la troisième et former un floc plus compact. Ce phénomène est appelé réarrangement et est semblable au modèle du réajustement, à la différence que le moteur de la compaction est la force attractive et non l'inertie et s'applique aux particules et non aux agrégats. La concentration en particules critique, délimitant deux domaines dans lesquels le réarrangement est important ou non, est calculée théoriquement et vérifiée expérimentalement par la mesure du seuil d'écoulement de suspensions microniques d'alumine, au point isoélectrique, en fonction de la concentration.

Une expérience en deux dimensions permet de visualiser directement ce phénomène.

## **Abstract :**

An attractive force between particles leads to a flocculated suspension, formed by clusters. For a cluster, made with three particles, two of them can rotate around the other, in some geometrical conditions, to form a more compact cluster. This phenomenon is similar to the re-adjustment model with the differences that the compaction is carried out by the attractive force and not by inertial effects and is applied to individual particles and not to clusters. This phenomenon depends on solid concentration.

A critical solid concentration, theoretically calculated, determines two areas where the re-arrangement is important or not. This critical concentration is experimentally confirmed in this work, by the measure of yield stress versus solid concentration of aqueous alumina suspensions, initially dispersed by ultrasonic waves, at the isoelectric point.

A two dimensional experiment allows the visualization of the rearrangement due to the attractive capillary force.

**Mots clés :** Rhéométrie, suspensions, floculées, microstructure, Réarrangement.

\* LAFARGE - Laboratoire Central de Recherche, BP15, 38291 Saint Quentin Fallavier cedex, France.

## **I- INTRODUCTION.**

Si la force interparticulaire est attractive, dans une suspension, les particules sont regroupées dans des agrégats, **Zeichner et Schowalter, 1979**. Quand la concentration en particules augmente, un seuil d'écoulement apparaît, traduisant l'existence d'un réseau continu de particules, les suspensions ont alors un comportement de fluide à seuil.

Cependant, quand la force entre particules est attractive, certains auteurs ont remarqué que les particules pouvaient s'organiser en structure compacte, **Richetti et al, 1984**, sur des suspensions colloïdales de latex et **Cloître, 1989**, sur des suspensions de sphères flottant sur un liquide.

Pour simuler ce phénomène, **Meakin et Julien, 1985 et 1989**, considèrent que la compaction des agrégats est causée par l'inertie des floccs lors de leur rencontre. Ainsi deux agrégats peuvent pivoter autour des deux particules en contact, jusqu'au moment où aucune rotation n'est possible. La prise en compte de ces rotations augmente la dimension fractale des agrégats construit par le modèle Cl-Cl, dominé essentiellement par le mouvement brownien.

Lorsque la constante de Hamaker ( $A$ ) est supérieure à l'énergie brownienne ( $kT$ ) et que les particules ont une taille suffisamment grande pour négliger le mouvement brownien, le déplacement des particules est causé par la force de Van der Waals.

L'agrégation suivant cette force sera donc détaillée d'un point de vue purement théorique et d'un point de vue expérimental, pour des suspensions aqueuses d'alumine et pour des suspensions bidimensionnelles de particules flottant à la surface d'un liquide.

## **II- SYSTEMES ETUDIÉS.**

Les alumines étudiées sont fournies par la société Péchiney. Les répartitions granulométriques des alumines P772SB et P152SB, mesurées avec un Mastersizer X Malvern, sont respectivement :  $d_{10} = 0,43 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 0,72 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 1,21 \mu\text{m}$  et  $d_{10} = 0,87 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 2,9 \mu\text{m}$ . La concentration maximale calculée par la formule d'**Ouchiyaama et Tanaka, 1984**, est 0,65 pour les deux alumines.

Le point isoélectrique est obtenu pour un pH de 8,5, **Jacquet, 1995**.

La constante de Hamaker, calculée à partir de la formule de Lifschitz est égale à  $4,5 \cdot 10^{-20}$  J ( $11kT$ ).

Les billes utilisées pour les expériences en deux dimensions seront décrites dans le chapitre V-1.

### III- THEORIE DU REARRANGEMENT.

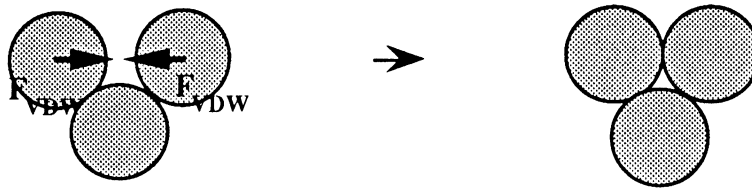
**Meakin et Julien, 1985**, considèrent que lors d'une agrégation dominée par le mouvement brownien, lorsque deux agrégats arrivent en contact, grâce à leur inertie, ceux-ci pivotent pour former des agrégats plus compacts.

Dans notre étude,  $A/kT$  est supérieur à 1, le moteur de la compaction des agrégats n'est donc pas l'inertie de ceux-ci lors de leur rencontre, mais la force de Van der Waals qui s'exerce sur les particules d'un même agrégat, à l'intérieur de celui-ci, indépendamment du mouvement d'ensemble de l'agrégat.

#### III-1- Principe.

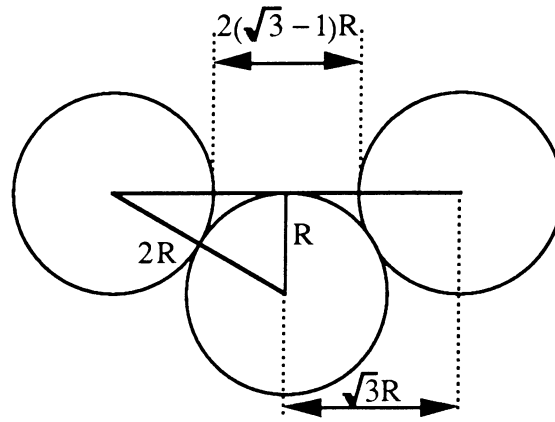
Quand la suspension est préparée, les particules sont initialement séparées et réparties aléatoirement dans le liquide suspendant. Elles vont par la suite, si la suspension est au repos macroscopique, se regrouper sous forme d'agrégats et former une structure les reliant toutes. En effet, au repos, les particules sont soumises uniquement à la force attractive de Van der Waals, car au point isoélectrique, la force électrostatique répulsive est nulle. Le temps de rapprochement de deux particules sphériques est uniquement dépendant de la distance initiale les séparant, **Ducerf, 1995** (l'inertie est négligeable).

La répartition des particules dans l'espace est aléatoire, des agrégats vont donc se former rapidement. Quand un agrégat se forme à partir de trois particules, celles-ci peuvent pivoter les unes par rapport aux autres, sous l'action de la force de Van der Waals, voir Fig.1. Ce phénomène sera appelé, par la suite, *réarrangement*.



*Fig.1*

Dans un agrégat de trois particules, deux particules peuvent se réarranger tant que la droite joignant les centres de gravité de celles-ci ne coupe pas la troisième particule. En effet, la force de Van der Waals s'applique au centre de gravité des particules et s'estompe quand une particule est placée entre les centres de gravité de ces deux particules.



*Fig.2*

La distance limite maximale d'attraction pour deux particules d'un agrégat, voir Fig.2, est donc :  $h_{lim} = 2(\sqrt{3} - 1)R$ .

Les agrégats se réarrangeront quand la distance entre particules sera comprise entre 0 et  $h_{lim}$ . La distance moyenne entre les particules pouvant se réarranger sera donc  $\frac{h_{lim}}{2}$ .

Cette distance est géométrique, donc fixe, quelle que soit la valeur de la concentration volumique en particules. Par contre la distance moyenne,  $\bar{\lambda}$ , entre particules dans une suspension, de concentration volumique  $\phi_v$ , de particules sphériques de diamètre D, dispersées, est :

$$\bar{\lambda} = 2R \left[ \left( \frac{\phi_v^M}{\phi_v} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]$$

$\phi_v^M$  étant la concentration volumique maximale en particules, cette concentration étant égale à 0,619, Nielsen, 1977, pour des systèmes de particules sphériques, monodisperses et réparties aléatoirement.

### III-2- Concentration critique

Il existe donc deux phénomènes : L'attraction des particules d'agrégats différents (diffusion) et l'attraction entre les particules d'un même agrégat.

Cependant la nature du mouvement est identique.

- Quand les particules sont éloignées, en moyenne, les unes des autres, les agrégats qui vont se former auront le temps de se réarranger avant que d'autres particules viennent s'y fixer.
- Quand les particules sont proches les unes des autres, les agrégats formés n'auront pas le temps de se réarranger car d'autres particules viendront bloquer ce mouvement interne.

La transition entre des suspensions où le réarrangement est important et des suspensions dans lesquelles il est faible se produira donc pour une concentration critique.

Pour cette concentration, la distance moyenne entre particules, initialement séparées, sera égale à la distance moyenne entre particules pouvant se réarranger dans les agrégats (temps de rapprochement entre particules d'agrégats différents égal au temps moyen de rapprochement des particules dans l'agrégat).

Pour cette concentration, les particules pourront donc venir se fixer sur les agrégats et bloquer le réarrangement.

Donc quand  $\phi_v = \phi_v^C$ , la distance moyenne entre particules,  $\bar{\lambda}$ , sera :

$$\bar{\lambda} = \frac{h_{lim}}{2} = (\sqrt{3} - 1)R$$

Soit :

$$\phi_v^C = \left( \frac{2}{\sqrt{3} + 1} \right)^3 \phi_v^M$$

En choisissant, comme dans la littérature,  $\phi_v^M = 0,619$ , il vient :

$$\phi_v^C \approx 0,243$$

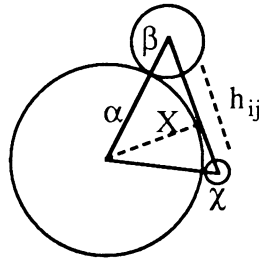
### III-3- Effet de la répartition granulométrique.

Quand les particules ont des tailles différentes, la concentration maximale en particules augmente par rapport à celle où les particules ont une taille identique, **Brodnyan, 1968, Lee, 1970, Chong et al, 1971, Metzner, 1985, Poslinski et al, 1988**. On peut calculer cette concentration maximale par la formule d'**Ouchiyama et Tanaka, 1980, 1981 et 1984** qui a été vérifiée expérimentalement par **Poslinski et al, 1988** entre autre.

La distance moyenne,  $\bar{\lambda}$ , entre particules,  $\langle R \rangle$  étant le rayon moyen en nombre, est :

$$\bar{\lambda} = 2\langle R \rangle \left[ \left( \frac{\phi_v^M}{\phi_v} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]$$

La distance moyenne du réarrangement va elle, également changer. Considérons trois particules de rayons différents  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi$  en contact, Fig.3.



**Fig.3**

La condition limite d'attraction s'écrit :

$$(h_{ij})_{\text{lim}} = \beta \left( \sqrt{1 + 2 \frac{\alpha}{\beta}} - 1 \right) + \chi \left( \sqrt{1 + 2 \frac{\alpha}{\chi}} - 1 \right)$$

Le calcul de la moyenne de  $(h_{ij})_{\text{lim}}$  se limite au calcul de la quantité  $\left\langle R \sqrt{1 + 2 \frac{r}{R}} \right\rangle$ , la distance moyenne de réarrangement étant  $\frac{h_{\text{lim}}}{2} = \left\langle R \sqrt{1 + 2 \frac{r}{R}} \right\rangle - \langle R \rangle$ .

Si la distribution en taille des particules est peu étendue, nous supposons que  $\left\langle R \sqrt{1 + 2 \frac{r}{R}} \right\rangle = \sqrt{3} \langle R \rangle$ .

Cependant, quand la répartition granulométrique est idéale, la concentration volumique maximale en particules vaut 1, la concentration critique maximale est donc, toujours en supposant que  $\left\langle R \sqrt{1 + 2 \frac{r}{R}} \right\rangle = \sqrt{3} \langle R \rangle$  :

$$(\phi_v^C)^M = \left( \frac{2}{\sqrt{3} + 1} \right)^3$$

Soit :  $(\phi_v^C)^M \approx 0,392$



#### IV- EXPERIENCES.

##### IV-1- Courbes d'écoulement.

Nous avons tracé, Fig.4, les courbes d'écoulement de suspensions d'alumine P152SB ( $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ ), au point isoélectrique ( $\text{pH}=8,5$ ), en fonction de la concentration volumique en particules ( $0,175 \leq \phi_v \leq 0,400$ ).

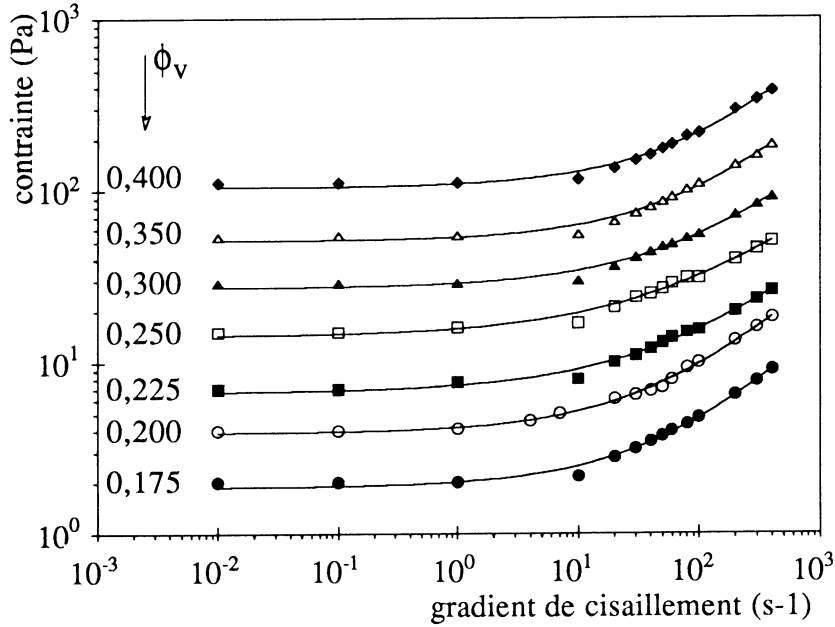


Fig.4

Nous avons tracé, Fig.5, les courbes d'écoulement de suspensions d'alumine P772SB ( $d_{50} = 0,72 \mu\text{m}$ ), au point isoélectrique ( $\text{pH}=8,5$ ), en fonction de la concentration volumique en particules ( $0,11 \leq \phi_v \leq 0,367$ ).

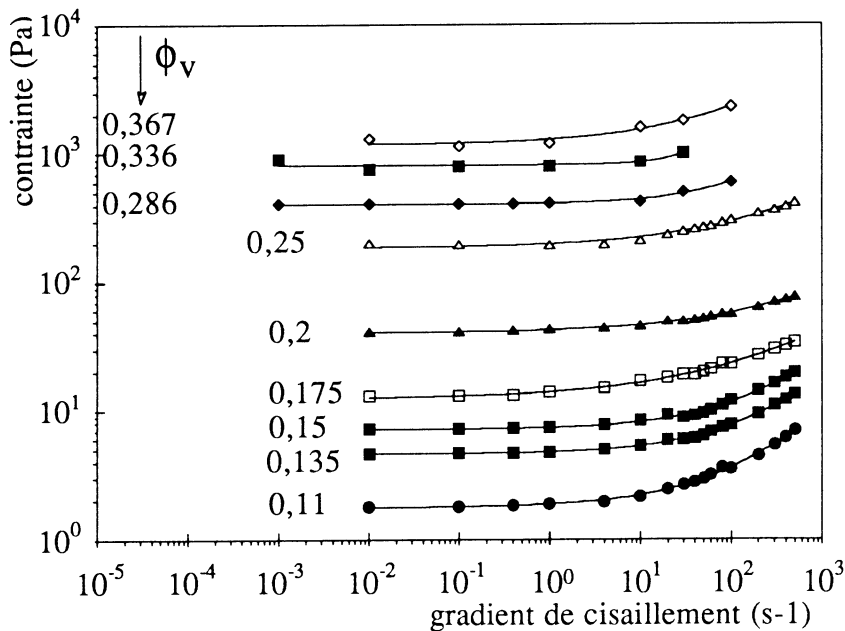
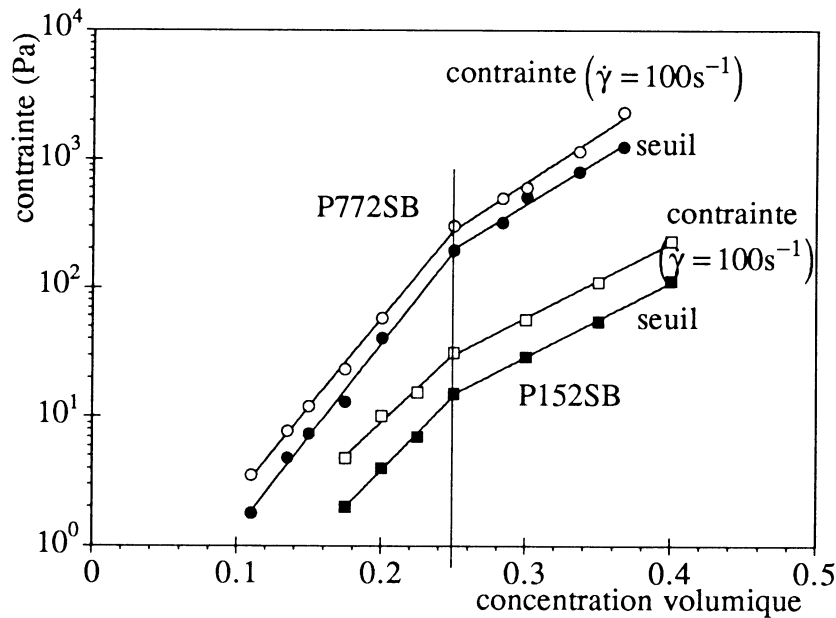


Fig.5

#### IV-2- Variation des grandeurs mécaniques.

Nous avons tracé, Fig.6, la variation du seuil d'écoulement et de la contrainte pour un gradient de  $100\text{s}^{-1}$ , pour les deux minéraux étudiés.



**Fig.6**

La loi de variation, pour ces deux minéraux, du seuil et de la contrainte pour des gradients inférieurs à  $100\text{s}^{-1}$ , mis à part les ruptures de pente, est :

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_0(\dot{\gamma}) \exp[K(\dot{\gamma}) \cdot \phi_v]$$

Les paramètres  $\sigma_0$  et  $K$  dépendent du gradient de cisaillement.

Le seuil d'écoulement traduit l'agrégation des particules. Il est donc normal de trouver des lois de même type pour la contrainte à différents gradients, puisque on casse partiellement cette structure. En effet, les objets en écoulement, à un gradient de cisaillement, sont définis par le mode d'agrégation des particules.

Comme prévu, la rupture de pente est obtenue pour  $\phi_v^C = \left(\frac{2}{\sqrt{3}+1}\right)^3 \phi_v^M = 0,25$ . De même, les pentes du seuil et de la contrainte à  $100 \text{ s}^{-1}$  diminuent après  $\phi_v^C$ , car la compacité des agrégats est de plus en plus faible, car le réarrangement des particules est bloqué.

## **V- EXPERIENCE EN DEUX DIMENSIONS.**

Le réarrangement, tel qu'il est expliqué ne dépend pas de la force interparticulaire, dans la mesure où celle-ci est attractive, quelle que soit la distance entre particules. Il ne dépend donc que du rapport entre la distance moyenne entre particules et de la distance limite de réarrangement dans l'agrégat.

Pour des suspensions, dans un espace à trois dimensions, la distance maximale de réarrangement est  $h_{lim} = 2(\sqrt{3} - 1)R$ , Fig.2. Dans un espace à deux dimensions, la distance limite de réarrangement est identique. On peut donc modéliser le phénomène du réarrangement par une suspension à deux dimensions.

### **V-1- Principe.**

Choisissons des billes de diamètre  $D$  et de densité  $d_b$  et un liquide de densité  $d_l$ . Si la densité des billes est inférieure à celle du liquide, les billes flottent à la surface.

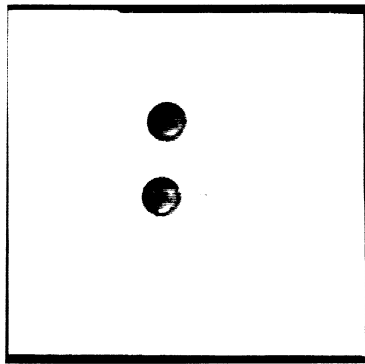
Les billes sont en polypropylène (fournies par la société CIMAP), de diamètre 3,175mm (1/8 de pouce), de densité  $d_b=0,91$  et le liquide est un mélange de 75% en masse d'eau et de 25% d'éthanol. Ce liquide mouille les billes, la force entre particules est donc attractive.

### **V-2- Résultats.**

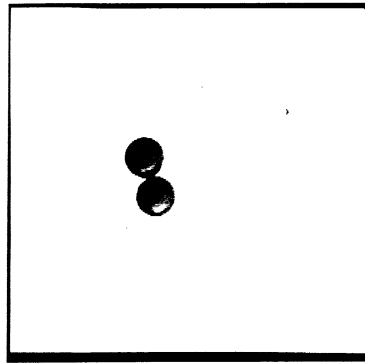
Nous avons tout d'abord vérifié que deux billes placées à la surface du liquide s'attiraient sous l'action des forces capillaires. Les clichés 1 et 2, montrent le rapprochement de deux billes initialement immobiles et séparées d'une distance de 3mm (environ un diamètre). Les billes se collent en un temps de 4s, environ.

Sur le cliché 3, l'attraction entre un agrégat et une particule conduit à un agrégat de trois particules qui ne sont pas alignées. Si on trace la ligne joignant les centres d'inertie des deux particules les plus éloignées, cette droite coupe légèrement la troisième particule. Conformément à la théorie, cet agrégat reste stable et ne se réarrange pas (temps d'observation égal à 2 min), cliché 4.

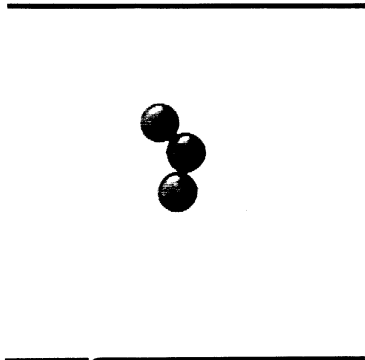
Par contre, les particules d'un autre agrégat formé par trois particules plus proches, sur le cliché 5, se collent en un temps de 4 s environ, alors que la distance initiale est de l'ordre de un diamètre, clichés 6 et 7. Le temps de déplacement de deux particules ne dépend donc uniquement que de la distance entre particules (particules isolées ou à l'intérieur d'un agrégat).



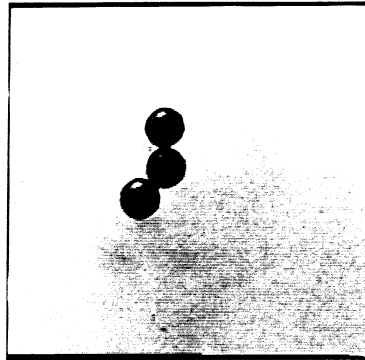
Cliché 1



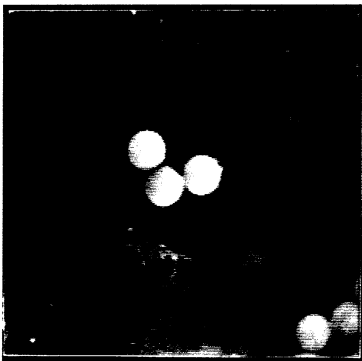
Cliché 2



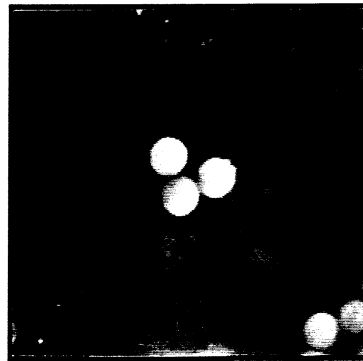
Cliché 3



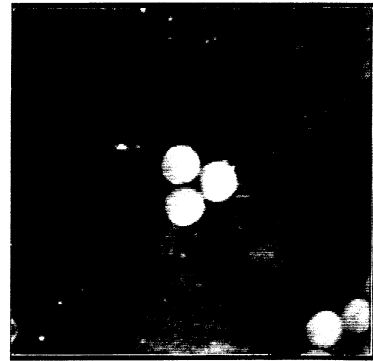
Cliché 4



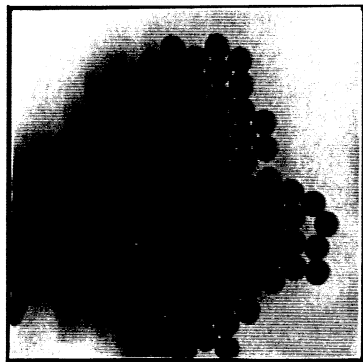
Cliché 5



Cliché 6



Cliché 7



Cliché 8

Sur le cliché 8, nous avons construit une structure hexagonale compacte en amenant à une distance égale au diamètre des particules, les particules une par une et en laissant le temps à la structure de se réarranger.

Par contre, les quatre dernières particules, sur la droite ont été lâchées en même temps. On s'aperçoit que les particules peuvent bloquer le réarrangement et que ces formes d'agrégats sont stables dans le temps (cliché pris 2 min après la création de la structure).

## VII- CONCLUSION.

Le mécanisme d'un phénomène, à l'échelle microscopique, affectant fortement la structure des suspensions est proposé.

Les particules, lorsqu'elles s'agrègent, peuvent pivoter les unes par rapport aux autres et forment des flocs plus compacts. Ce phénomène est appelé **réarrangement** et se produit pour des concentrations inférieures à une concentration critique, calculée théoriquement, dépendant uniquement de la répartition granulométrique. Cette concentration varie entre 0,243 et 0,392.

Ce réarrangement microscopique influe fortement sur les propriétés rhéométriques macroscopiques. Si la contrainte, pour un gradient de cisaillement fixe, augmente suivant une loi exponentielle, en fonction de la concentration volumique en particules, quand le réarrangement est possible, la pente de cette loi est supérieure à celle obtenue quand celui-ci ne se produit pas.

Pour prouver ces mécanismes de compaction d'agrégats sous l'action d'une force attractive, quelle que soit sa nature, des expériences très simples ont été menées sur des suspensions bidimensionnelles de particules flottant à la surface d'un liquide. Ces expériences permettent de voir nettement les mécanismes d'agrégation et de compaction qui sont ceux décrits dans notre modèle et que l'inertie des particules est négligeable dans de tels mouvements.

## **BIBLIOGRAPHIE**

**BRODNYAN J. G.**, "The dependance of synthetic latex viscosity on particle size and size distribution", *Trans. Rheol.*, No. 12, 357-362, **1968**.

**CLOITRE M.**, "Phénomènes d'agrégation de particules sur une interface, induits par interaction capillaire, à deux dimensions", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, **1989**.

**COUSSOT P. and PIAU J. M.**, "On the behavior of fine mud suspensions", *Rheologica Acta*, Vol. 33, 175-184, **1994**.

**DUCERF S.**, "Etude des propriétés rhéométriques de suspensions aqueuses minérales microniques denses, en fonction de leurs propriétés structurales", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Grenoble, **1995**.

**JACQUET A.**, "Corrélation entre les propriétés électrochimiques et rhéologiques de suspensions minérales modèles en milieu aqueux.", thèse, Université de Franche-Comté, **1995**.

**LEE D. I.**, "Packing of spheres and its effect on the viscosity of suspensions", *J. Paint Technol.*, No. 42, 579-587, **1970**.

**MEAKIN P., JULLIEN R.**, "Structural readjustment effects in cluster-cluster aggregation", *Physics Abstract*, Vol.46, No. 9, 1543-1552, **1985**.

**METZNER A. B.**, "Rheology of suspensions in polymeric liquids", *Journal of Rheology*, No. 29, 739-775, **1985**.

**NIELSEN L. E.**, "Polymer Rheology", Marcel Dekker, New York, Chap. 7, **1977**.

**OUCHIYAMA N., TANAKA T.**, "Estimation of the average number of contacts between randomly mixed solid particles", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 19, No. 4, 338-340, **1980**.

**OUCHIYAMA N., TANAKA T.**, "Porosity estimation for random packings of spherical particles", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 23, 490-493, **1984**.

**OUCHIYAMA N., TANAKA T.**, "Porosity of a mass of solid particles having a range of sizes", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 20, No. 1, 66-71, **1981**.

**POSLINSKI A. J., RYAN M. E., GUPTA R. K., SESHADRI S. G., FRECHETTE F. J.**, "Rheological behavior of polymeric systems. II- The effect of a bimodal size distribution of particulates", *Journal of Rheology*, Vol. 32, No. 8, 751-771, **1988**.

**RICHETTI P., PROST J. & BAROIS P.**, "Two dimensional aggregation and crystallization of a colloidal suspension of latex spheres", *J. Physique Lett.*, Vol. 45, L-1137-1143, **1984**.

**ZEICHNER G. R. and SCHOWALTER W. R.**, "Effects of hydrodynamic and colloidal forces on the coagulation of dispersions", *J. Colloid Interface Science*, Vol.71, No. 2, 237-253, **1979**.

# MODIFICATION DE LA STRUCTURE DES SUSPENSIONS DE FIBRES A L'APPARITION DES TOURBILLONS DE TAYLOR

B. NSOM

Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels - Institut de Mécanique de Grenoble (CNRS-UJF-INPG) BP 53X 38041 GRENOBLE Cedex

## Résumé

Nous présentons une étude théorique de la structure des suspensions de fibres à la transition laminaire-tourbillons de Taylor. Les fibres considérées sont des bâtonnets rigides de longueur  $L$  et de diamètre  $D$ , ayant un grand rapport d'aspect  $\zeta = \frac{L}{D}$ . Le fluide porteur est l'eau et l'appareillage est un dispositif de 2 cylindres coaxiaux infiniment longs, le rapport  $\beta$  de leurs rayons étant arbitraire. Pour les suspensions diluées et semi-concentrées, nous établissons une formule simple et efficace de la réduction de frottement. Pour celles qui sont concentrées, nous élaborons un modèle de Mécanique Interne donnant le profil de concentration dans l'entrefer.

## Abstract

We present a theoretical study of the structure of fiber suspensions at the laminar-Taylor vortex flow transition. The fibers which are considered here are rigid rods with a large aspect ratio  $\zeta = \frac{L}{D}$ ,  $L$  denoting the fiber length and  $D$  the diameter. The liquid is water and the container is a wide-gap system of 2 coaxial infinitely long cylinders, the ratio  $\beta$  of their radii being arbitrary. For the dilute and the semi-concentrated suspensions, we build a simple but accurate formula for the drag reduction. For the concentrated suspensions, we derive the transversal distribution of the rods, from a model based on the Internal Mechanics ideas.

## I - Introduction

De nombreux procédés industriels sont réalisés avec des fluides diphasiques en régime turbulent. Les 2 principales causes de difficulté pour étudier ces écoulements sont les suivantes:

---

*Mots-clés:* Suspensions de fibres, Structure, Réduction de frottement, Phénomènes migratoires, Instabilités de Taylor

- La 1ère est qu'à l'heure actuelle, le calcul du régime turbulent n'est pas acquis. Pour cela, dans la présente étude, nous le représentons par le régime transitoire de l'écoulement généré par la rotation d'un cylindre de rayon  $R_1$ , à l'intérieur d'un autre cylindre de rayon  $R_2$  et de même axe, mais maintenu fixe (écoulement de Couette-Taylor). A bas Reynolds, on obtient un écoulement tangentiel de Couette. Augmentons progressivement la vitesse de rotation  $\Omega_1$  du cylindre intérieur. A partir d'une valeur critique de cette vitesse, il se superpose à l'écoulement principal précédent, un mouvement secondaire confiné dans des cellules toroïdales contrarotatives et limitées plans transversaux équidistants. C'est le régime des tourbillons de Taylor. Augmentons encore  $\Omega_1$ . A partir d'une 2nde valeur critique, les cellules horizontales précédentes prennent une forme ondulée. C'est le régime des tourbillons ondulants de Taylor. En fait, il est possible de mettre en évidence d'autres bifurcations (tourbillons ondulants modulés ...), mais rapidement, l'écoulement devient turbulent (Chandrasekhar, 1961).

- La 2nde cause est que l'écoulement des fluides diphasiques peut générer des phénomènes en relation directe avec la phase dispersée (réduction de frottement, migration latérale, coalescence, aggrégation ...). Dans le présent travail, nous considérons le cas des suspensions de fibres dans de l'eau qui peut trouver des applications dans le génie papetier ou dans le traitement des eaux. La structure de ces suspensions peut être modifiée à l'apparition des tourbillons de Taylor par les phénomènes de réduction de frottement (suspensions diluées et semi-concentrées) et de migration latérale (suspensions concentrées) dont nous proposons ci-dessous un calcul numérique.

## II - Réduction de frottement

L'introduction d'une petite quantité d'une matière appropriée dans un liquide en régime turbulent peut diminuer le coefficient de frottement (Lumley, 1969). Cette propriété se mesure à l'aide de la réduction de frottement (Drag Reduction, DR)

$$DR = \frac{f_e - f_s}{f_e} \quad (1)$$

Dans cette relation,  $f$  désigne le coefficient de frottement, les indices  $e$  et  $s$ , les valeurs dans l'eau et dans la suspension.

La réduction de frottement dans des solutions diluées de polymères est traitée abondamment dans la littérature. La plupart des modèles connus attribuent ce phénomène à une modification de la structure du fluide.



Ainsi Virk (1971) propose une modification du profil de vitesse dans les conduites en introduisant une sous-couche élastique entre la sous-couche visqueuse Newtonienne et le profil de vitesse logarithmique. A mesure que la sous-couche croît, le profil logarithmique décroît et la DR tend vers sa valeur maximale.

Cox et al. (1974) notent la présence d'agrégats dans des solutions fraîchement préparée; les auteurs attribuent le phénomène de réduction de frottement à la destruction de ces agrégats.

A ce jour, la modélisation du régime turbulent n'est pas totalement satisfaisante. Aussi, le régime transitoire de l'écoulement de Couette-Taylor est généralement utilisé pour représenter le régime turbulent.

Dans les solutions diluées de polymères, la méthode énergétique de Stuart (1964) a été la plus utilisée dans la littérature. Elle consiste à construire une intégrale représentant l'énergie cinétique  $K$  du mouvement secondaire dans une cellule de Taylor. En supposant que la perturbation est stationnaire ainsi qu'il est observé expérimentalement, la dérivée temporelle de l'expression de  $K$  est alors la différence entre les termes d'inertie et ceux de dissipation.

Une hypothèse appropriée sur la forme de la vitesse sous-jacente permet alors d'exprimer  $DR$ , (différence relative du couple dans le solvant et dans la suspension pour une même vitesse angulaire du cylindre intérieur, par définition), sous la forme d'une fonction linéaire de  $\frac{(T_c)_0}{(T_c)_s}$ . Ainsi le calcul de la réduction de frottement se ramène à celui du nombre de Taylor critique dans la suspension  $(T_c)_s$  et à la représentation de son rapport au Taylor critique dans le solvant  $(T_c)_0$ .

Cette méthode est efficace sur un fluide du 2nd ordre.

Lorsque la densité en nombre des fibres est telle que et que la concentration est comprise entre et , les suspensions sont dites semi-concentrées et les interactions "fibre-fibre" et "fibre-paroi" ne peuvent plus être négligées. Shaqfeh et al. (1991) les ont sommées et prises en compte pour l'élaboration de la loi de comportement de ces suspensions. Ils ont établi les principaux résultats suivants:

Les suspensions sont dites diluées lorsque le mouvement du fluide autour d'une fibre donnée n'est pas affecté par les autres fibres. On montre qu'alors, la concentration volumique  $c$  est inférieure à  $\frac{1}{\zeta^2}$  et

la densité en nombre  $nL^3$  de ces suspensions est très faible ( $n$  désigne le nombre de fibres par unité de volume). La loi de comportement anisotropique (Ericksen,1960)

$$\sigma = -p \delta + 2 \eta_0 \dot{\epsilon} + \eta_2 \dot{\epsilon} \text{ dddd} \quad (2)$$

Dans cette équation,  $\sigma$  désigne le tenseur des contraintes,  $\dot{\epsilon}$  celui des taux de déformation et  $\mathbf{d}$  un vecteur unitaire pris selon la longueur de la fibre.  $\eta_0$  est la viscosité dynamique de l'eau,  $\delta$  le tenseur unité et  $p$  la pression. A concentration donnée, la relation suivante donne le paramètre rhéologique  $\eta_2$

$$\eta_2 = \frac{\zeta^2 \eta_0}{\ln(\zeta)} \quad (3)$$

Lorsque la densité en nombre des fibres est élevée et que la concentration est comprise entre  $\frac{1}{\zeta^2}$  et  $\frac{1}{\zeta}$ , les suspensions sont dites

semi-concentrées et les interactions "fibre-fibre" et "fibre-paroi" ne peuvent plus être négligées. Shaqfeh et al. (1991) les ont sommées et prises en compte pour l'élaboration de la loi de comportement de ces suspensions. Ils ont établi les principaux résultats suivants:

- Les interactions "fibre-paroi" sont négligeables devant celles "fibre-fibre"
- L'équation rhéologique d'Ericksen (éq.1) reste valable mais  $\eta_2$  la forme suivante

$$\eta_2 = 3\pi(nL^3)\eta_0[\ln(1/c) + \ln(1/c) + E] \quad (4)$$

Dans cette relation,  $E$  est une constante ayant pour valeur 0.16 (hypothèse d'alignement des fibres le long des lignes de courant, Papanastasiou et Alexandriou, 1987).

Afin de calculer la DR, la méthode énergétique décrite ci-dessus s'avère dissuasive. En effet, la présence du vecteur d'orientation dans cette loi de comportement rend fastidieuse, la méthode énergétique. Aussi, nous avons proposé d'utiliser directement la formule de définition de la réduction de frottement. Le coefficient de frottement est calculé à partir de la contrainte (de cisaillement) à la paroi par la relation suivante

$$f = \frac{\tau}{\left(\frac{1}{2}\right)\rho V^2} \quad (5)$$

où  $V$  est la vitesse moyenne de l'écoulement et  $\rho$ , la masse volumique de l'eau. La contrainte quant à elle est donnée par la loi constitutive d'Ericksen.

Après quelques transformations mathématiques simples, nous avons établi la relation suivante pour la réduction de frottement à une vitesse de rotation correspondant au nombre de Taylor  $T_1$

$$DR = \frac{\sqrt{1 - (T_c)_s / T_1}}{\sqrt{1 - (T_c)_0 / T_1}} \quad (6)$$

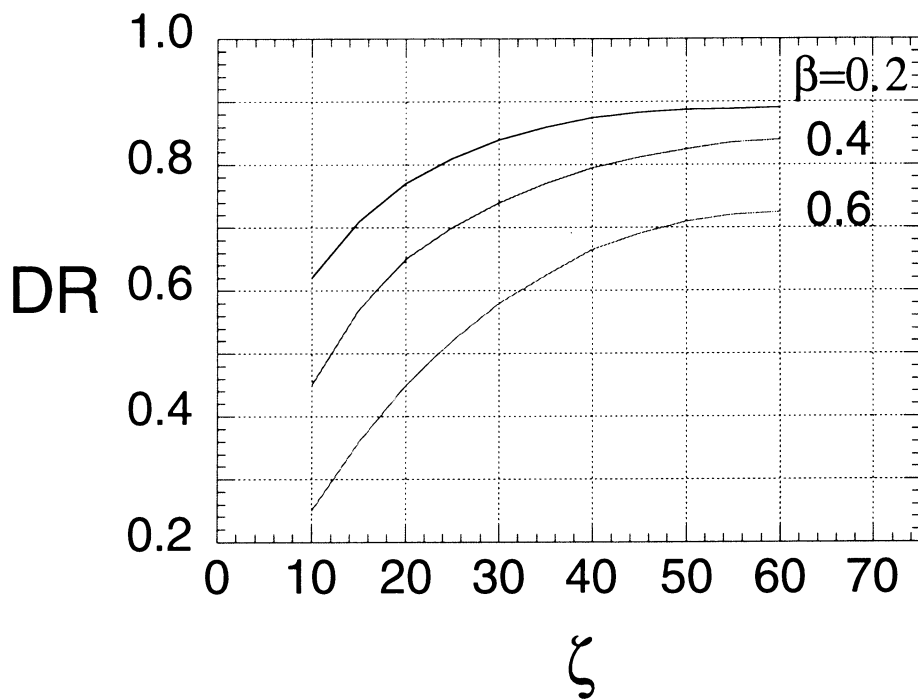


Fig.1: Variation de DR avec le rapport d'aspect des fibres pour une suspension diluée

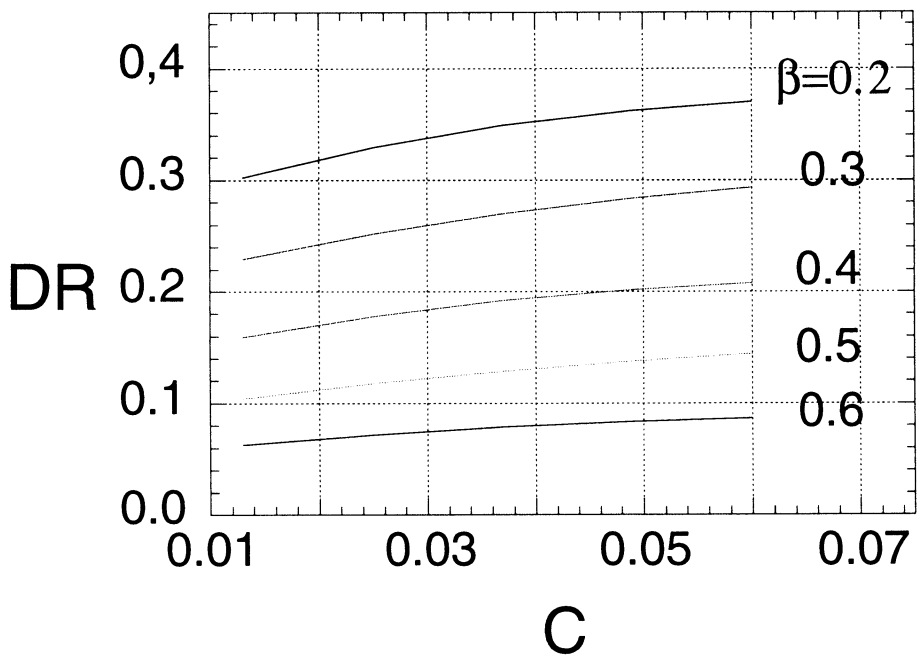


Fig.2: Variation de DR avec la concentration des fibres pour une suspension semi-concentrée ( $nL^3 = 45$ )

Nos résultats donnent une croissance de DR avec le rapport d'aspect des fibres pour une concentration fixée (fig.1), en accord avec les résultats expérimentaux de Kerekes et Douglas (1972) . De même, nous avons obtenu une croissance de DR avec la concentration des fibres pour un rapport d'aspect fixé (fig.2), en accord avec les résultats expérimentaux d'Arranaga (1970).

Des résultats complémentaires peuvent être consultés dans un article récent (Nsom, 1994).

## II - MIGRATION LATÉRALE DES BATONNETS

De nombreux travaux expérimentaux établissent l'apparition d'un profil de concentration non uniforme dans des suspensions concentrées sous cisaillement (Nasr El Dinh et al., 1987; Abbott et al., 1991). Batchelor (1974) analyse ce phénomène et dégage les principaux paramètres qui le produisent.

Le modèle bidimensionnel que nous avons construit pour le calculer est issu des théories de la Mécanique interne (Gosiewski, 1980). L'agrégation y est considérée comme le stade final d'une migration latérale (une sorte de dérive) des fibres dans l'écoulement.

On considère que le milieu est homogène et composé de cellules identiques (fig.4). Chacune d'elles est délimitée par 2 fibres voisines CD et C\*D\* en migration lente autour d'une inclusion AB. L'écoulement du fluide dans la cellule est déterminé par l'interaction hydrodynamique entre l'écoulement sous-jacent du liquide porteur et les fibres.

Avec les notations de la fig.3, calculons les champs de vitesse et de pression dans les 2 couches apparaissant de part et d'autre de l'inclusion. Pour ce faire, nous écrivons l'équation de continuité et celles de Stokes ainsi que la condition de glissement sur les particules:

$$\nabla p = \eta_0 \Delta v \quad (7)$$

$$u=U_0, v=0 \text{ pour } y=r \text{ et } u^*=U_0, v^*=0 \text{ pour } y^*=-r \quad (8)$$

$$u = U, v = -U \operatorname{tg}(\alpha) \text{ pour } y = r + H_0 + \alpha (L - x) \quad (9)$$

$$u^* = U^*, v^* = -U^* \operatorname{tg}(\alpha^*) \text{ pour } y^* = r + H_0^* + \alpha^* (L - x^*) \quad (10)$$

Ces équations sont mises sous forme adimensionnelle à l'aide des changements de variables suivants dans la couche supérieure:

$$\bar{x} = \frac{\alpha (L - x) + H_0}{L}, \quad \bar{y} = \frac{y - r}{\alpha (L - x) + H_0} \quad (11)$$

$$\bar{u} = \frac{u - U_0}{U - U_0} \quad , \quad \bar{v} = \frac{v}{U - U_0} \quad , \quad \bar{p} = \frac{pL}{\eta_0 (U - U_0)} \quad (12)$$

Et, dans la couche inférieure, nous utiliserons les suivants:

$$\bar{x}^* = \frac{-\alpha^*(L - x^*) + H_0^*}{L} \quad , \quad \bar{y}^* = \frac{y^* - r}{\alpha^*(L - x^*) + H_0^*} \quad (13)$$

$$\bar{u}^* = \frac{u^* - U_0}{U^* - U_0} \quad , \quad \bar{v}^* = \frac{v^*}{U^* - U_0} \quad , \quad \bar{p}^* = \frac{p^* L}{h_0 (U^* - U_0)} \quad (14)$$

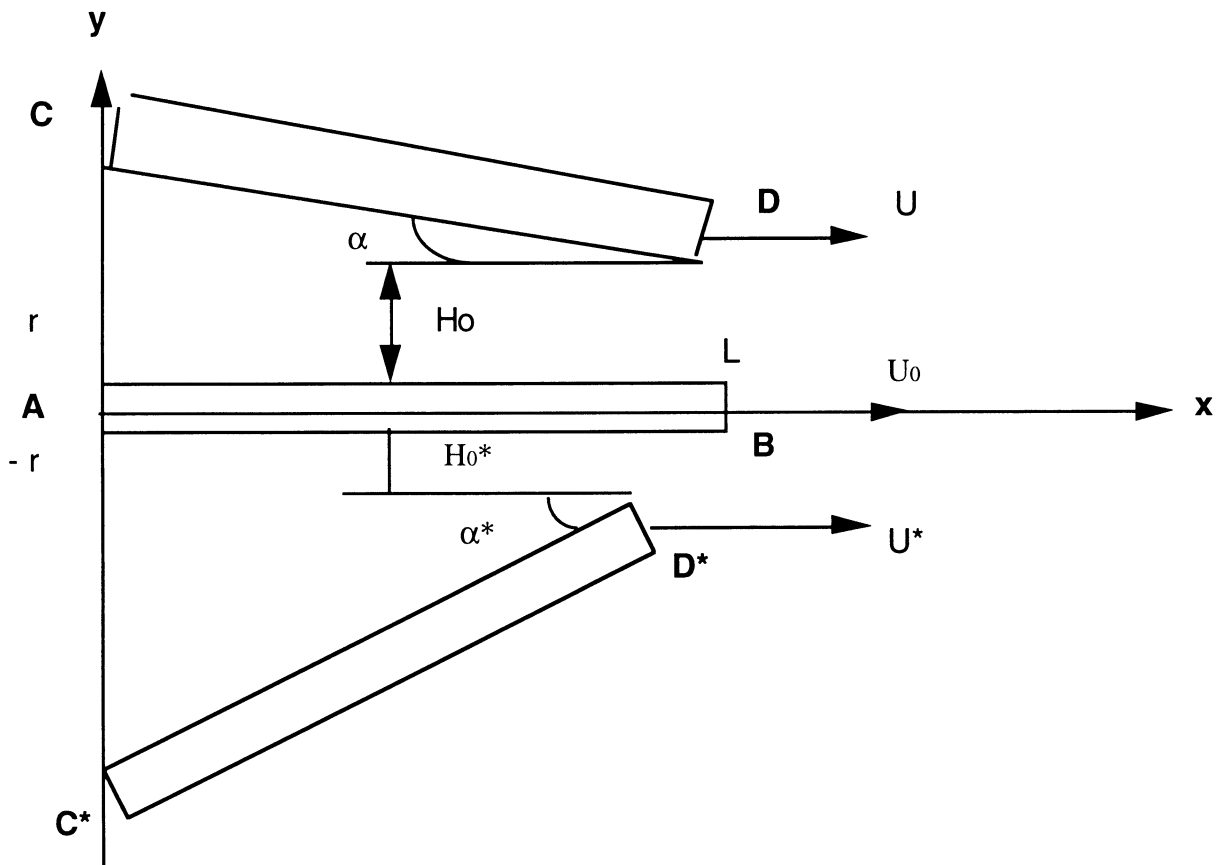


Fig.3: Cellule délimitée par 2 fibres CD et C\*D\* en migration lente vers une inclusion AB

Nous avons résolu les équations du mouvement et les conditions aux limites avec ces nouvelles variables.

Nous avons ensuite imposé à l'inclusion de subir une translation uniforme par la seule interaction hydrodynamique: nullité de la résultante générale des forces de pression et de viscosité et du couple résultant

$$\int_0^L (p-p^*) dx = 0 \quad , \quad \int_0^L (\sigma_{12} - \sigma_{12}^*) dx = 0 \quad (15)$$

$$\int_0^L x (p-p^*) dx = \int_0^L r (\sigma_{12} - \sigma_{12}^*) dx \quad (16)$$

où  $\sigma_{12}$  et  $\sigma_{12}^*$  désignent la contrainte tangentielle dans les couches supérieure et inférieure, respectivement.

En définissant la concentration volumique  $c$  des fibres par

$$c = \frac{2r}{2r + \frac{1}{2L} \int_0^L h(x) dx} \quad (17)$$

l'intégration des conditions (15-16) conduit à l'équation algébrique du 2nd degré suivante qui détermine la distribution de la concentration des bâtonnets le long de l'axe transverse d'une section droite de l'écoulement

$$E_1 c^2 + E_2 c + E_3 = 0 \quad (18)$$

$$E_1 = \frac{L\eta_0}{\alpha} + (L + \frac{H_0}{\alpha}) 4Lr\eta_0 + 4Lr^2 F_1 F_2 \quad (19)$$

$$E_2 = -\frac{L\eta_0}{\alpha} - 2(L + \frac{H_0}{\alpha}) 4Lr\eta_0 + 4Lr^2 F_1 F_2 \quad , \quad E_3 = (L + \frac{H_0}{\alpha}) 4Lr\eta_0 + 4Lr^2 F_1 F_2 \quad (20)$$

$$F_1 = (U - U_0) \frac{C_1}{\alpha} - (U^* - U_0) \frac{C_1^*}{\alpha^*} \quad (21)$$

$$F_2 = (U - U_0) (C_1 + 2C_2) - (U^* - U_0) (C_1^* + 2C_2^*) \quad (22)$$

L'équation (18) détermine le profil de concentration des fibres dans l'entrefer. Les détails du calcul ainsi que les expressions des constantes d'intégration  $C_i$  et  $C_i^*$  peuvent être consultés dans un article publié récemment (Nsom, 1995).

Elle montre que la distribution des fibres dépend ne dépend que du nombre de Reynolds. Elle ne dépend en revanche ni de la valeur numérique de leur concentration (pourvu que cette dernière appartienne à la gamme définissant les suspensions concentrées), ni de la viscosité du fluide porteur.

Nous avons appliqué cette équation au régime circulaire de Couette. Elle a conduit à un pic au voisinage du cylindre extérieur, résultat

analogue à celui obtenu par Abbott et al. (1991) sur des suspensions colloïdales.

Nous l'avons ensuite appliquée au régime des tourbillons de Taylor. Elle a conduit à 2 maxima locaux de concentration à des abscisses égales à  $\frac{2}{5}(R_2-R_1)$  et  $\frac{3}{5}(R_2-R_1)$ . Ce dédoublement des pics de concentration peut être relié à la brisure de symétrie de l'écoulement en z.

### Références

- ABBOTT J.R., TETLOW N., GRAHAM A.L., ALTOBELLI S.A., FUKUSHIMA E., MONDY L.A. et STEPHENS T.S. (1991) *Jour. Rheol.* **35(5)**, 773-795
- ARRANAGA A.B. (1970) *Nature*, **225**, 447
- BATCHELOR G.K. (1974) *Ann. Rev. Fluid Mech.* , **6**, 227, 255
- CHANDRASEKHAR S. (1961) "*Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*" Dover Publications inc. eds., New-York
- COX L.R., DUNLOP E.H. and NORTH A.M. (1974) *Nature* **249**, 243-245
- ERICKSEN J.L. (1960) *Z. Kolloid*, **173**, 117-122
- GOSIEWSKI W.P (1980) dans "*Problèmes non linéaires de Mécanique*", p.209-218, eds. Nowacki, Varsovie (Pologne)
- KEREKES R.J.E. and DOUGLAS W.J.M. (1972) *Can. J. Chem. Engng.*, **50**, 228-231
- LUMLEY J.L. (1969) *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1, 367-384
- NASR-EL-DINH H., SHOOK C.A. and COLWELL J. (1987) *Int. J; Multiph. Flow*, **13(5)**, 661
- NSOM B. (1994) *Fluid Dyn. Res.*, 14, 275-288
- NSOM B. (1995) *Mech. Res. Comm.*, **22(1)**, 15-24
- PAPANASTASIOU T.C. and ALEXANDRIOU A.N. (1987) *J. Non Newt. Fluid Mech.* , **25**, 313-328
- SHAQFEH E.S.G. and FREDRICKSON G.H. (1990) *Phys. Fluids*, **A2**, 7-23
- STUART J.T. (1958) *J. Fluid Mech.* , **4**, 1-21
- VIRK P.S. (1971) *J. Fluid Mech.*, **45**, 417-440





## RHEOLOGIE DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES RENFORCES DE FIBRES COURTES

B.Souloumiac M.Vincent  
Centre de Mise en forme des Matériaux  
URA CNRS 1374  
Ecole des Mines de Paris  
BP 207  
06904 Sophia-Antipolis Cedex

### RESUME

Dans la première partie nous étudions en rhéométrie capillaire et en rhéométrie plan-plan, le comportement rhéologique de plusieurs suspensions de fibres dans différentes matrices (polyéthylène, polyamide, huile silicone). L'influence de la fraction volumique de fibre est étudiée ainsi que celle, en rhéométrie plan-plan, de la distribution d'orientation initiale des fibres. La deuxième partie est consacrée à une nouvelle loi de comportement qui prend en compte l'aspect pseudoplastique de la matrice. Elle est ensuite confrontée aux expériences.

### ABSTRACT

First we determine the rheological behaviour of several matrices (polyéthylène, polyamide, silicone oil) filled with short fibers, using a capillary or parallel plates rheometer. The variation of viscosity with the volume fraction of fibers is presented. For the parallel plates rheometry, the influence of the initial orientation distribution on the torque is investigated. Second, a new constitutive equation taking into account the shear-thinning behaviour of thermoplastics is introduced to simulate fiber reinforced polymer flows. Third, theoretical and experimental results are compared.

Mots clé : polymères renforcés, fibres, rhéologie, orientation, loi de comportement

## INTRODUCTION

Les polymères thermoplastiques chargés de fibres courtes présentent le double avantage de pouvoir être mis en forme par les mêmes procédés que les thermoplastiques non chargés, tout en ayant une résistance mécanique très supérieure. Cette augmentation des propriétés sera d'autant plus appréciable que l'on est capable de maîtriser l'orientation des fibres dans la pièce finale, compte tenu des directions principales de sollicitation qu'elle supporte en service. Or l'orientation des fibres est déterminée par l'écoulement dans les outillages de mise en forme (moules, filières). Leur conception nécessite de comprendre puis de simuler le comportement rhéologique de ces matériaux. Ce comportement est particulier. L'écoulement induit l'orientation de la population de fibres. Le composite devient anisotrope, et l'orientation, à son tour, influence l'écoulement. Les deux mécanismes sont indissociables.

Le but est de mettre en évidence les comportements caractéristiques de suspensions polymère-fibres, puis de construire un modèle capable de prédire ces comportements. Dans une première partie nous étudions l'influence des fibres sur la viscosité en cisaillement, sur les pertes de charge dans un écoulement convergent, et sur le couple mesuré en rhéométrie plan-plan. La deuxième partie présente une nouvelle loi de comportement anisotrope qui tient compte de la pseudoplasticité des polymères. La troisième partie confronte cette loi aux mesures expérimentales.

## ETUDE RHEOMETRIQUE

### **Fluides utilisés**

Nous avons utilisé plusieurs produits aux comportements rhéologiques nettement différents :

- Un polyéthylène haute densité (Solvay) non chargé et chargé à 20% en masse de fibres de verre (soit de l'ordre de 8% en volume). En mélangeant les deux lots, nous avons pu faire des mesures à des taux intermédiaires. La longueur des fibres, mesurée à la sortie du capillaire, suit une distribution grossièrement Gaussienne de moyenne 500  $\mu\text{m}$ . Leur diamètre est de 15  $\mu\text{m}$ .
- Un polyamide (BASF), sans fibres, et chargé à 30 % et 50 % en masse de fibres de verre, dont les longueurs moyennes en sortie de rhéomètre capillaire sont respectivement de 163 et 194  $\mu\text{m}$ .

- Une huile silicone, de viscosité 10 Pa s, chargée de fibres de polyamide. Ce mélange présente plusieurs avantages. On peut l'utiliser à température ambiante. De plus, l'huile silicone a un comportement élastique très peu marqué. Enfin, il est possible d'y mélanger des fibres dont la distribution de longueur est plus étroite que celle des mélanges commerciaux. Cette huile a été chargée à 1%, 4% et 8% en volume avec des fibres de longueur 660  $\mu\text{m}$  et de diamètre 18  $\mu\text{m}$ .

### Rhéométrie capillaire

Nous avons utilisé un rhéomètre capillaire particulier, le Rhéoplast. Dans sa partie supérieure et avant la mesure proprement dite, cet appareil donne la possibilité de précisailier le matériau dans des conditions choisies par l'utilisateur.

La grandeur mesurée est la pression totale, somme de la perte de charge dans le convergent et de la perte de charge dans le capillaire, à débit imposé. Nous effectuons un dépouillement classique. Les corrections de Bagley permettent de séparer les deux composantes de la pression totale. La perte de charge dans le capillaire donne la cisssion en paroi. L'analyse de Rabinowitch permet d'obtenir le taux de cisaillement à la paroi. La viscosité est le rapport de ces deux grandeurs.

La figure 1 montre l'évolution de la viscosité du polyéthylène avec le taux de cisaillement ainsi mesurée, complétée par des mesures à bas taux de cisaillement en cône-plan continu.

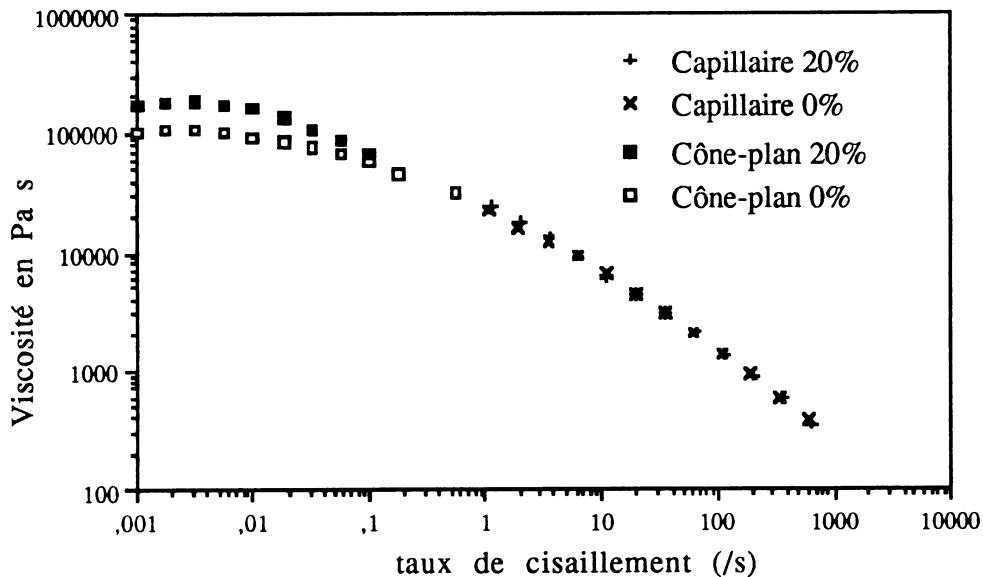


Figure 1 : Viscosité du polyéthylène à 220°C

Pour un taux de cisaillement supérieur à  $5 \text{ s}^{-1}$ , la perte de charge dans le capillaire et la viscosité qui en découle ne sont pas affectées par le pourcentage de fibres. Par contre, pour un taux de cisaillement inférieur à  $0,02 \text{ s}^{-1}$  (mesures au rhéomètre cone-plan) il existe un plateau newtonien dont le niveau dépend du taux de fibres. Ce fait a déjà été signalé par Czarnecki et White [4].

La figure 2 montre, pour le polyamide, que la viscosité augmente avec la fraction volumique de fibres, contrairement à ce qui a été observé sur le polyéthylène, pour la gamme de taux de cisaillement atteinte en rhéométrie capillaire.

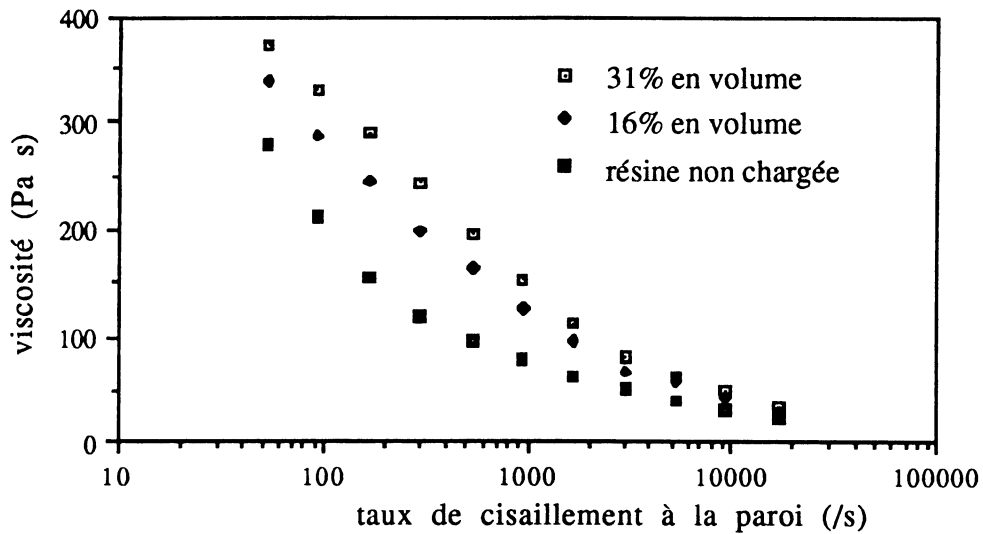


Figure 2 : Viscosité à 270°C du polyamide

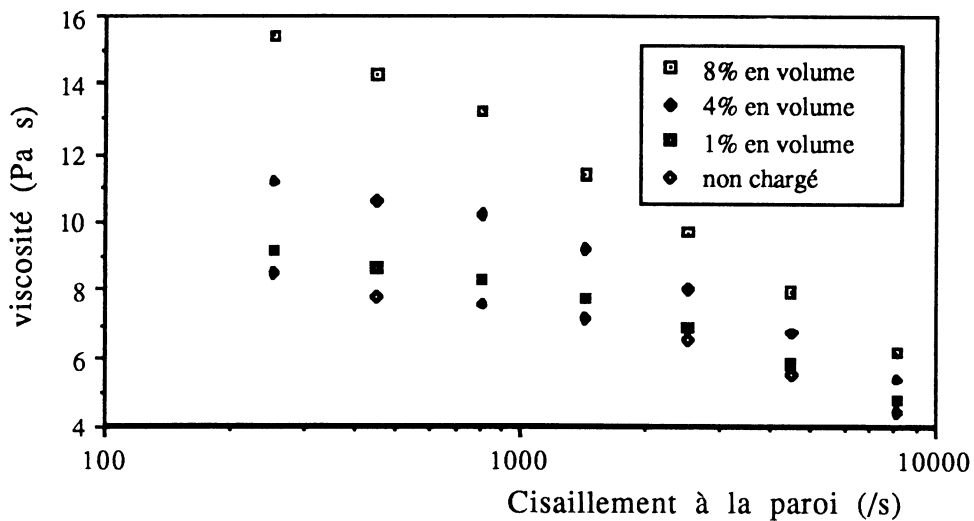


Figure 3 : Viscosité de l'huile silicone

La figure 3 montre que la viscosité de l'huile silicone chargée dépend quasi-linéairement du taux de fibre.

Pour tous les produits, même le polyéthylène, la perte de charge dans le convergent est très dépendante de la fraction volumique de fibre, comme le montre la figure 4. On sait en effet que dans ce type de géométrie, les fibres s'orientent dans la direction de l'écoulement. Le polymère subit des déformations élongationnelles, qui sont perturbées par la rigidité des fibres. Dans le capillaire, l'incidence des fibres est plus faible. Ceci provient sans doute du fait que dans cette géométrie, les fibres sont majoritairement orientées dans la direction de l'écoulement. Elles ont alors une contribution au champ de contrainte faible.

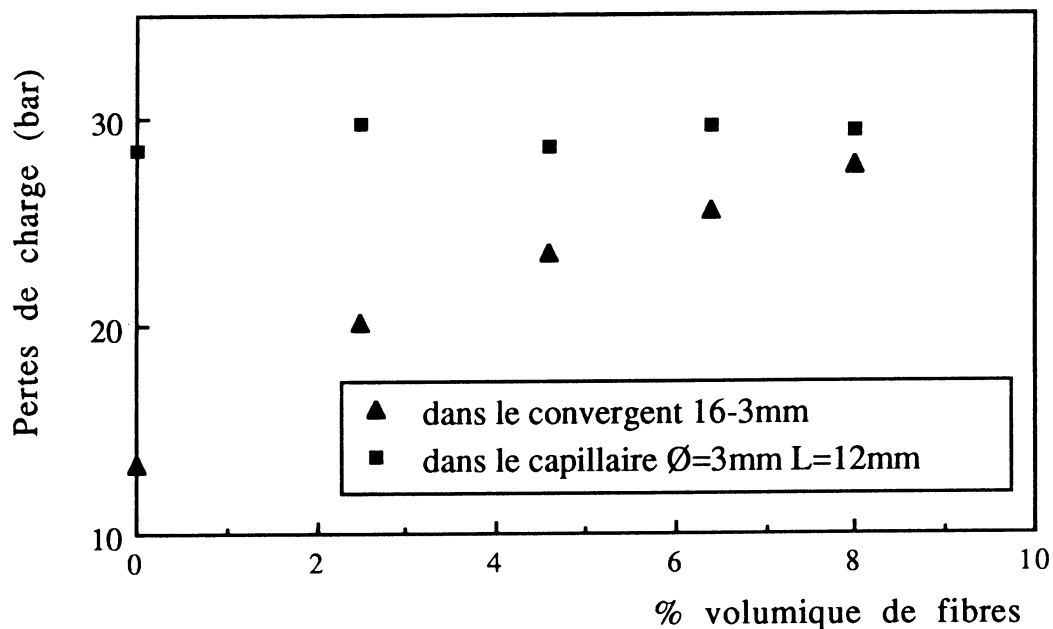


Figure 4 : Comparaison des pertes de charge dans un capillaire et dans un convergent, pour un même débit. Polyéthylène, 220°C.

### Rhéométrie plan-plan

L'appareil utilisé est une RMS 800, en mode continu. Les mesures ont été effectuées sur les différents lots de polyéthylène, à 220°C, et à des taux de cisaillement compris dans la zone du plateau newtonien (voir Fig. 1). Les échantillons, de forme cylindrique ont été fabriqués de trois façons différentes afin d'obtenir des distributions d'orientation initiales différentes (orientation isotrope, orientation unidirectionnelle

suivant l'axe de rotation du dispositif, et une orientation intermédiaire). La figure 5 montre l'importance de la distribution d'orientation initiale.

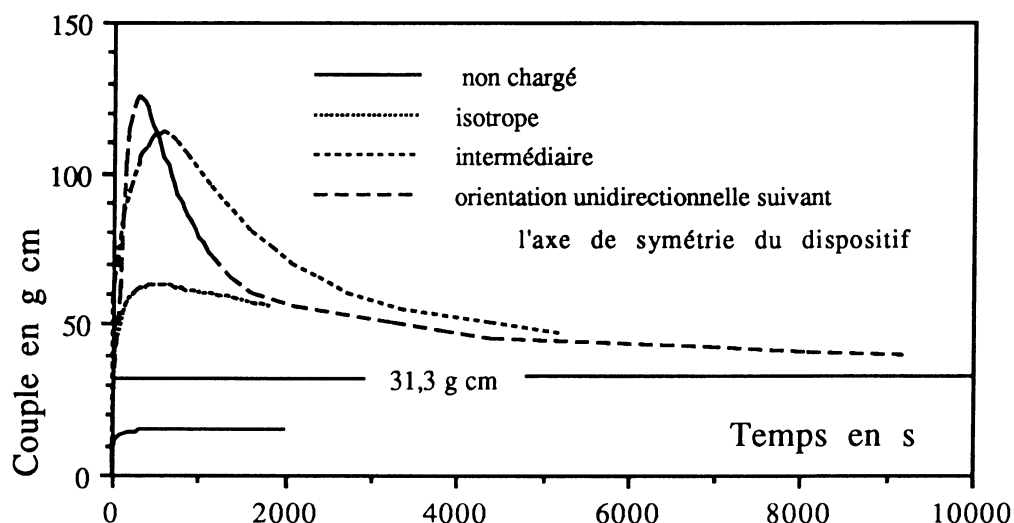


Figure 5 : Couple en fonction du temps pour différentes orientations initiales. Polyéthylène, 220°C, 8% en volume de fibres,  $\dot{\gamma} = 0,005 \text{ s}^{-1}$ .

Le couple passe par un maximum puis décroît jusqu'à stabilisation. En fin d'essai les fibres sont très majoritairement orientées dans la direction de l'écoulement, quelle que soit la distribution initiale. Le pic de couple, caractéristique de la présence de fibres, est très sensible à la distribution d'orientation initiale. De plus, la hauteur du pic augmente avec le taux de cisaillement, et la fraction volumique de fibres. Le régime stationnaire en fin de mesure, donne des valeurs de viscosité en accord avec celles obtenues en rhéométrie cône-plan.

#### LOI DE COMPORTEMENT D'UN POLYMERE CHARGE DE FIBRES COURTES

Les lois les plus fréquemment rencontrées respectent les hypothèses suivantes. La matrice est incompressible et newtonienne. Les interactions fibre-fibre et fibre-paroi sont négligées. La forme des fibres est supposée ellipsoïdale [10-12] ou de diamètre négligeable par rapport à la longueur [7]. Le gradient du champ de vitesse est constant à l'échelle de la fibre [1]. Les lois sont toujours composées de deux

types d'équations, d'une part, une expression du champ de contrainte qui dépend de la distribution d'orientation, d'autre part, une équation d'évolution de cette distribution d'orientation.

### Evolution de l'orientation d'une fibre

Jeffery [10] calcule le mouvement d'un ellipsoïde de révolution (longueur L, diamètre D) dans un fluide Newtonien et obtient la dérivée particulaire de p, vecteur unitaire porté par la particule :

$$\frac{Dp}{Dt} = \dot{p} = [\Omega] p + \lambda \{ [\dot{\epsilon}] p - [\dot{\epsilon}] : [p \otimes p] p \} \quad (1)$$

$[\Omega]$  est le tenseur des vitesses de rotation,  $[\dot{\epsilon}]$  le tenseur des vitesses de déformation,  $\otimes$  désigne le produit tensoriel,  $\lambda = (\beta^2 - 1) / (\beta^2 + 1)$  avec  $\beta = L/D$

### Expression du champ de contrainte

Batchelor [1], Lipscomb et al [12], Dinh et Armstrong [7] écrivent des équations du champs de contrainte  $\sigma$  qui supposent la matrice Newtonienne. Pour introduire la pseudoplasticité, nous supposons que la matrice suit une loi puissance, avec une consistance K et un indice de pseudoplasticité m. En utilisant un modèle cellulaire, nous calculons le champs de vitesse puis le champs de contrainte autour d'une fibre. Par homogénéisation spatiale, on obtient l'expression :

$$\sigma = -P' [I] + 2K |2I_2|^{m-1} [\dot{\epsilon}] + \frac{\Phi K \beta^{m+1}}{m+2} \left( \frac{(1-m)}{m \left( 1 - \left( \frac{\Phi}{\pi} \right)^{1-m} \right)^{2m}} \right)^m \int_P \Psi(p,t) |\nabla u : [p \otimes p]|^{m-1} (\nabla u : [p \otimes p]) p \otimes p dp \quad (2)$$

où  $P'$  est une pression arbitraire,  $I_2$  le second invariant de  $[\dot{\epsilon}]$ ,  $\Phi$  la fraction volumique de fibres,  $\Psi(p,t)$  la fonction de distribution d'orientation.

Quand m tend vers 1 on retrouve exactement la formule de Dinh et Armstrong [7]. Si m est différent de 1, il n'est pas possible de faire apparaître le tenseur d'orientation du quatrième ordre  $a_4$  et d'utiliser la technique classique des approximations de fermeture [3,8,9,12,14,15]. La méthode que nous utilisons consiste à approcher  $\Psi$  par une somme de distributions de Dirac dont on calcule l'évolution par l'intermédiaire du tenseur de déformation de Cauchy [7,12,13]. L'équation d'évolution de ce tenseur est déduite de l'Eq. 1.

## CONFRONTATION DE LA LOI DE COMPORTEMENT AUX MESURES EXPERIMENTALES

**Viscosité mesurée en rhéométrie capillaire :** La viscosité théorique, calculée pour  $\lambda \neq 1$  et à partir de (2), varie quasi-linéairement en fonction de  $\Phi$ . Ce résultat est en bon accord avec les mesures effectuées sur l'huile silicone chargée, dont les caractéristiques s'approchent le plus des hypothèses choisies pour notre loi de comportement. Pour les polymères fondus, l'accord est qualitativement correct.

**Exploitation des pertes de charge dans un convergent :** Nous avons construit un code de calcul par éléments finis bidimensionnel isotherme stationnaire capable de simuler l'écoulement à l'aide de l'Eq. 2. Ce logiciel est appliqué à la géométrie conique. Aucun paramètre n'est ajusté : les paramètres rhéologiques de la matrice ont été mesurés sur les produits non chargés, et ceux concernant les fibres ont été déterminés par des observations microscopiques.

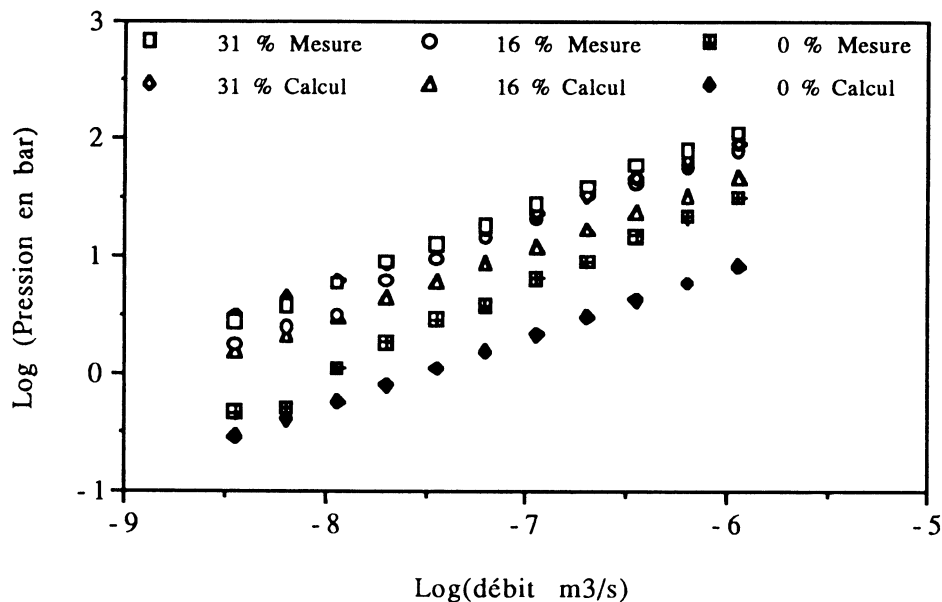


Figure 6 : Confrontation entre pertes de charge calculées et mesurées dans un écoulement convergent conique. Polyamide chargé de fibres courtes. (les pourcentages indiqués sont volumiques)

La figure 6 montre que l'écart entre perte de charge dans le convergent calculée et mesurée diminue quand le taux de fibre



augmente. A 0% de fibre, l'écart entre mesure et calcul est probablement dû à la forte viscosité élongationnelle des polymères liée à leur comportement viscoélastique, responsable d'une part importante de la perte de charge [5,6], ignorée par notre modèle purement visqueux. Mais les fibres accroissent elles aussi la viscosité élongationnelle, et compensent la défaillance du modèle purement visqueux dès que leur proportion est suffisamment importante.

### Prédiction du couple en rhéométrie plan-plan

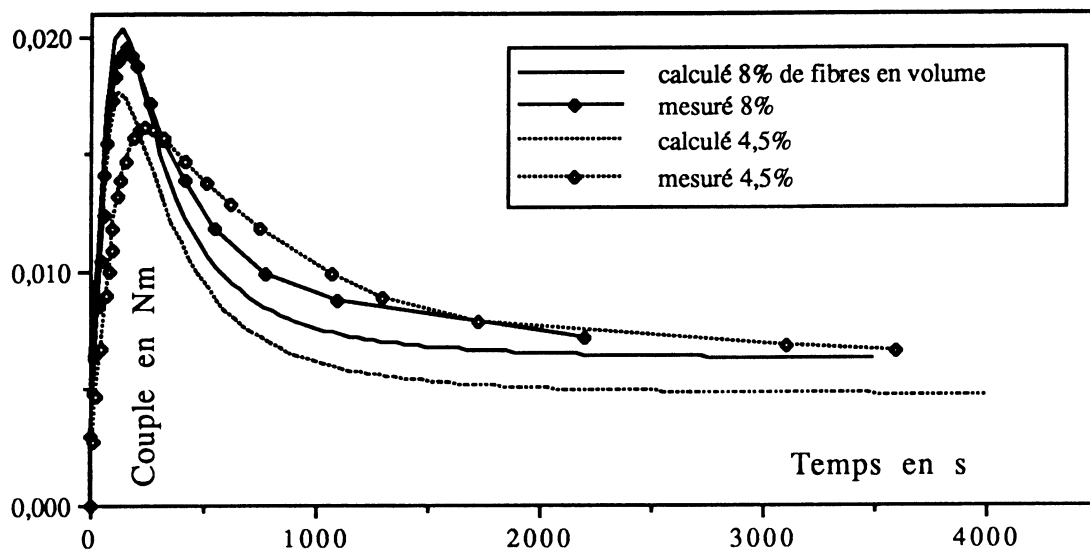


Figure 7 : Couple mesuré et calculé pour deux taux de fibres  $\dot{\gamma}=0,01$  /s.

Sans ajustement des paramètres, l'allure des courbes est bien prédite par le modèle (Figure 7).

### CONCLUSION

Dans un écoulement stationnaire, la présence des fibres n'augmente pas systématiquement la viscosité en cisaillement (cela dépend de la nature du polymère et du taux de cisaillement), mais affecte toujours le comportement dans les situations où il existe une composante élongationnelle. La rhéométrie plan-plan donne un exemple de régime transitoire fortement influencé par les fibres courtes.

Le modèle utilisé prédit convenablement le comportement rhéologique, sauf pour l'écoulement dans un convergent d'un polymère

non chargé ou faiblement chargé. Dans ce dernier cas la prise en compte des propriétés viscoélastiques semble indispensable. De toute façon l'introduction de la pseudoplasticité constitue un progrès.

### REMERCIEMENTS

Nous remercions Solvay et la Commission des Communautés Européennes pour leurs soutiens financiers.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Batchelor G.K. J.Fluid Mech. 41, 545 (1970)
- [2] Bonhome G. et Brouwer T. "Etude de l'orientation des fibres courtes lors de la mise en oeuvre des matériaux composites", mémoire, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1990)
- [3] Cintra J.S. et Tucker C.L. "Orthotropic Closure Approximations for Flow-Induced Fiber Orientation", soumis à J. Rheol.
- [4] Czarnecki L. et White J.L. J. Appl. Polym. Sci. 25, 1217 (1980)
- [5] Cogswell F.N. Rheol Acta 8(2), 187 (1969)
- [6] Cogswell F.N. Polym. Eng. Sci. 12(1), 64 (1972)
- [7] Dinh S.M. et Armstrong R.C. , J. Rheol. 28, 207 (1984)
- [8] Hand G.L. J. Fluid Mech 13, 33 (1962)
- [9] Hinch E.J. et Leal L.G. J. Fluid Mech. 71, 481 (1975)
- [10] Jeffery G.B. Proc. Roy. Soc, London A102, 161 (1922)
- [11] Lipscomb G.G. "Analysis of suspension rheology in complex flow", Ph. D. Dissertation, University of California, Berkeley (1986)
- [12] Lipscomb G.G., Denn M.M., Hur D.U. et Boger D.V. J. Non-Newt. Fluid Mech. 26, 297 (1988)
- [13] Papanastasiou T.C. et Alexandrou A.N. J. Non-Newt. Fluid Mech. 25, 313 (1987)
- [14] Tucker C.L. J. Non-Newt. Fluid Mech. 39, 239 (1991)
- [15] Verley V., Couniot A. et Dupret F. "Prediction of Fiber Orientation in Injection Molded Parts", ICCM-9, Ninth International Conference on Composite Materials, Madrid, Espagne, 12-16 Juillet 1993.

# RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FRACTURING FLUIDS AND THEIR EFFECT ON PARTICLE MIGRATION<sup>1</sup>

M.A. TEHRANI

Schlumberger Cambridge Research, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0EL,  
England

## Abstract

Hydraulic fracturing is an oilfield operation which produces a long, thin crack in the rock to increase the production rate of low permeability hydrocarbon reservoirs. The process uses viscoelastic gels to deliver proppant (*e.g.* sand) to the fracture to prevent its closure after pumping has stopped. The rheological properties of fracturing fluids are designed to optimise the transport and deposition of proppant in the fracture. However, the fluid rheology can promote cross-stream particle migration which may cause poor distribution of proppant in the fracture. This paper examines the rheology of these fluids and its effect on particle migration.

## Résumé

La fracturation hydraulique est une technique utilisée dans l'industrie pétrolière pour augmenter le taux de production de réservoirs de faible perméabilité. Durant une opération de fracturation hydraulique, une fracture longue et fine est créée à l'intérieur de la roche. Des gels visco-élastiques sont utilisés pour transporter un agent de soutènement, par exemple du sable, à l'intérieur de la fracture; ce dernier empêchera la fracture de se refermer après l'arrêt du pompage. Les propriétés des fluides utilisés sont optimisées pour assurer le transport et le dépôt de l'agent de soutènement. Néanmoins, la rhéologie de ces fluides peut favoriser la migration des particules, qui peut induire une distribution médiocre de l'agent de soutènement dans la fracture. Cet article examine le rhéologie de tels fluides, ainsi que son effet sur la migration des particules transportées.

## 1 Introduction

In hydraulic fracturing, a polymeric gel is pumped downhole to create a long thin fracture in the rock, Figure 1. The gel is used to pack proppant particles (*e.g.* sand) into the fracture in order to prevent its complete closure when pumping pressure is removed at the surface. Fracturing improves the permeability of the formation rock, thus increasing the production rate of the hydrocarbon reservoir.

Fracturing gels are water-soluble polymers such as guar or hydroxypropyl guar (HPG), crosslinked with inorganic metal ions. Guar is a naturally occurring polysaccharide with

---

<sup>1</sup>Keywords: guar, hpg, polymer gel, hydraulic fracturing, particle migration

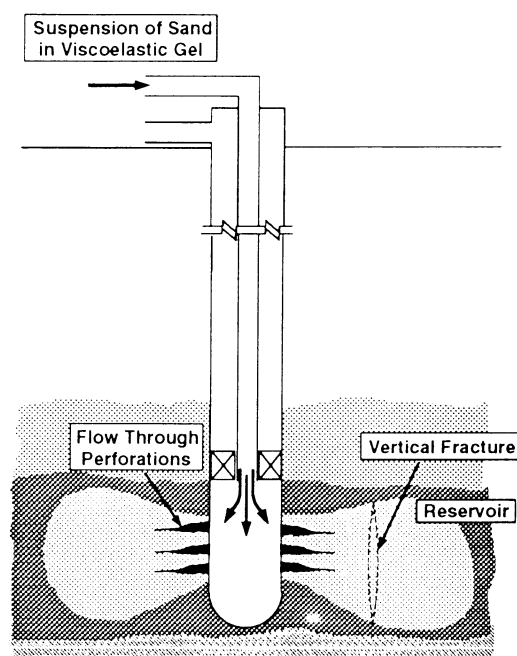


Figure 1: Hydraulic fracturing uses a viscoelastic gel to create a long thin crack in the formation rock.

a molecular weight of about  $2 \times 10^6$ . Its derivative HPG contains much less insoluble cell debris than guar and is more suitable for experimental studies. HPG is crosslinked by sodium borate (borax) to form borate-crosslinked gel. There is a large body of work reported on the complex rheology of crosslinked polymer gels [1-4]. Prud'homme and co-workers [1, 2] were able to analyse the gelation kinetics of HPG by means of dynamic oscillatory and steady shear measurements. The occurrence of slip in viscometric flows of HPG gels has also been studied extensively [1, 4].

The rheological properties of crosslinked gels depend on the degree of crosslinking and are, therefore, affected by the concentrations of the polymer and crosslinker and pH of the medium, as well as temperature and the shear history. The crosslinking reactions occur to any appreciable extent only at pH above 8.0. The viscous properties of fracturing gels facilitate the transport of proppant to the fracture. However, the final distribution of proppant in the fracture, which determines the success of a fracturing operation, may be adversely affected by cross-stream particle migration caused by the elasticity of the gels. Mason and co-workers [6-8] observed that in slow flow of a viscoelastic fluid, particles migrated across shearing planes from regions of high shear rates to regions of lower shear rates. This was in contrast to migration in pseudoplastic and Newtonian fluids where particles moved, in the former, to regions of higher shear rate [6] and, in the latter [12], to an equilibrium position between the highest and lowest shear rate regions. Leal [9] attributed this behaviour to the existence of a shear rate gradient across the particle which produces an imbalance of forces acting on the particle (due to "hoop" stresses), with the net force coming from the side of the particle with highest shear rate. Such migration is distinct from that caused by particle interactions in a concentrated suspension under non-uniform shear. For particle interactions to be effective in producing migration, volume concentrations above 40% are required [10]. In fracturing operations, proppant loadings rarely exceed 35 – 40%.

The severity of migration in fracturing fluids is by no means clear as there are no reports in the literature on migration in such fluids. This paper discusses the rheological properties of

HPG gels and gives examples of the effect of rheology on particle migration in such fluids.

## 2 Rheological properties of HPG gels

The formulation for HPG gels consisted of 0.48% (wt) polymer, 0.12% borax crosslinker and 99.4% water. A small quantity of glutaraldehyde (0.125 ml of a 25% aqueous solution per litre of gel) was also added to delay bacterial degradation of the polymer in solution. After initial mixing under high shear, the solution was stirred by a paddle mixer for about five hours to hydrate the polymer and dissolve the crosslinker. During this time, the pH of the solution was maintained at about 6.5 (by adding sufficient quantities of 1M hydrochloric acid) to prevent premature crosslinking of the polymer. The degree of crosslinking and, hence, the rheology were controlled by adjusting the pH over the range pH 6.9 – 8.75. This was achieved by adding small quantities of 1M NaOH solution. We refrained from using higher pH values in order to avoid inhomogeneities which often result at higher levels of crosslinking.

Steady shear and dynamic oscillatory measurements were performed on a Bohlin VOR rheometer, using the Couette and cone-plate geometries. Measurements of  $N_1$  were made with a normal force transducer on the VOR, using a parallel plates geometry. The transducer was capable of measuring forces up to 250 g. All measurements were conducted at 24°C.

### 2.1 Steady shear measurements

At low degrees of crosslinking, up to pH 8.1, the gels behave like polymer solutions, with a Newtonian plateau at low shear rates followed by significant shear-thinning properties at higher rates. The viscosity data for several of the fluids in this range are plotted in Figure 2. The rheology of the uncrosslinked fluid is best represented by the Carreau model,

$$\frac{\mu_{app} - \mu_{\infty}}{\mu_0 - \mu_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2}, \quad (1)$$

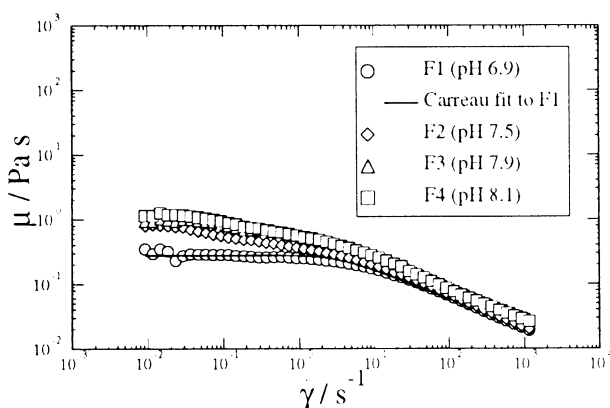


Figure 2: Viscosity data for HPG test fluids crosslinked at  $\text{pH} \leq 8.1$ , at 24°C.

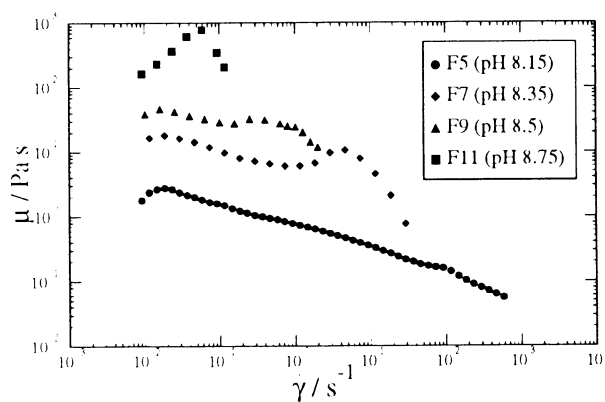


Figure 3: Viscosity data for HPG test fluids crosslinked at  $\text{pH} > 8.1$ , at 24°C.

where  $\mu_{app}$ ,  $\mu_0$  and  $\mu_\infty$  are the apparent, zero-shear rate and high-shear rate viscosities, respectively,  $\dot{\gamma}$  is the shear rate,  $\lambda$  is a relaxation time of the fluid and  $n$  is the equivalent of the flow index in power law model. Since  $\mu_\infty$  is often much smaller than  $\mu_{app}$  and  $\mu_0$ , it may be ignored, reducing the equation to a three parameter model. For fluid F1 in Figure 2 (polymer solution), a three parameter fit gives  $\mu_0 = 0.28$  Pa s,  $\lambda = 0.4$  s and  $n = 0.55$ . In oilfield application, a simpler power law fit is used to approximate the viscosity data.

HPG gels with  $\text{pH} > 8.1$  appear to undergo appreciable crosslinking and show significant differences in viscosity as the pH is increased. Figure 3 shows the viscosity data for gels in the pH range 8.1 – 8.75. At lower pH values, a first Newtonian plateau is followed by a shear-thinning region. With increasing shear rate the gels become shear-thickening and then slip at the wall. Slip is identified from the presence of an interval over which shear stress remains constant despite an increase in the shear rate. The shear rate at which slip occurs decreases with increasing degree of crosslinking or pH. Fluid F5 slips at around  $100 \text{ s}^{-1}$ , whereas F7 undergoes slip at a much lower shear rate of about  $1.6 \text{ s}^{-1}$ . F9 and F11 slip at correspondingly lower shear rates. This suggests that the degree of cross-linking increases significantly as the pH is raised from 8.15 to 8.35 and indicates the link between slip and a critical shear stress.

The presence of slip is linked to the relaxation characteristics of the gels. When the shear rate exceeds a critical value, the deformation process becomes too fast for the polymer to relax and the gel begins to slip at the solid boundary. Slip in viscometric flows of crosslinked HPG gels has been reported by others [1, 2, 4]. Prud'homme and co-workers [2] presented an analysis of slip in crosslinked HPG gels by making measurements in a reciprocating capillary viscometer. Metzner and co-workers [4] suggested that it is very likely that slip also occurs under industrial flow conditions.

By using a delayed crosslinker, fracturing operations take advantage of the strong shear-thinning properties of low crosslinked gels, thereby reducing the pumping requirements during downflow in the tubulars where shear rates of around  $10^4 \text{ s}^{-1}$  are encountered. Once the gels are crosslinked to a high level near the fractured zone, their large low-shear rate viscosity is relied upon to reduce sedimentation during transport of proppant along the fracture where the mean shear rate may be below  $100 \text{ s}^{-1}$ .

In oilfield engineering calculations, the effect of solids concentration on the viscosity of the suspensions is often ignored. However, evidence suggests that the solids (proppant) loading can have a significant effect on the viscous properties of the gels. Shah [11] used a slot flow apparatus to obtain viscosity data for suspensions of sand in (uncrosslinked) HPG solutions. His measurements showed an increase in the apparent viscosity with the addition of sand. He also found that the suspensions became more shear-thinning as the solids volume fraction increased. For the uncrosslinked HPG solution, Figure 4 shows that the solids concentration has a significant effect on the viscosity, particularly at lower shear rates. The data of Figure 4 were obtained by using spherical acrylic particles (Diakon MG102, supplied by ICI, UK) of mean diameter  $650 \mu\text{m}$  (a typical proppant size for hydraulic fracturing), in a pumped-cup rheometer similar to that described by Meeten and Pafitis [5].

For fluids with  $\text{pH} > 8.1$ , the range of shear rates over which valid measurements can be made is often limited by the occurrence of slip and rod climb (or the Weissenberg effect). HPG gels produce strong rod climb due to high normal stresses. This results in the fluid sample climbing out of the measuring geometry. Due to a sensitivity limitation of the normal force transducer used in our measurements, the low shear rate data for  $N_1$  of the uncrosslinked,

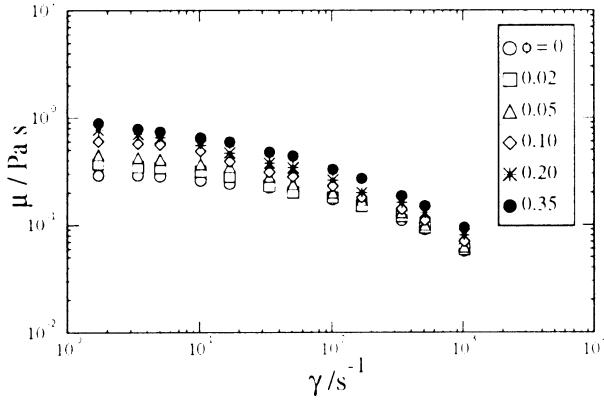


Figure 4: Effect of solids concentration on the viscosity of uncrosslinked HPG suspensions.

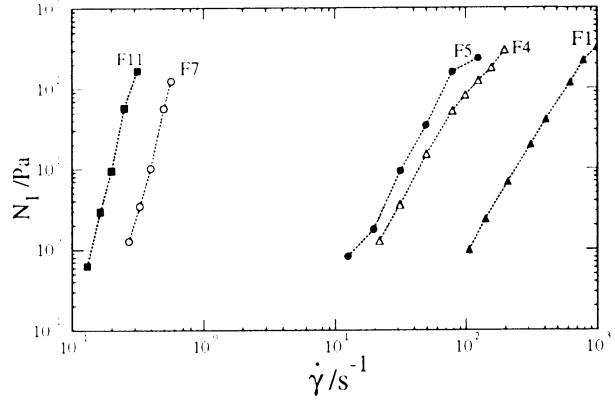


Figure 5: Normal stress data for some of the HPG test fluids at 24°C

or weakly crosslinked, fluids were not reliable. In Figure 5 we have eliminated the normal force data below 5% of the full scale measurable by the transducer. The upper limit of shear rates where valid measurements of  $N_1$  could be made (the cut-off point in Figure 5) was the shear rate at which  $N_1$  showed a sudden decrease due to the Weissenberg effect. The data of Figure 5 show that the normal stress increases significantly at higher levels of crosslinking. Fluids F1 – F5 show a quadratic dependence of  $N_1$  on  $\dot{\gamma}$ , as expected in polymeric solutions. In contrast, HPG gels F7 and F11 exhibit a dependence stronger than the second power of shear rate. The average slope of each line in Figure 5 gives the exponent  $m$  in  $N_1 = \Psi \dot{\gamma}^m$ . Values of  $m$  calculated from our measurements varied in the range 2.0 – 2.9.

## 2.2 Dynamic oscillatory measurements

Prud'homme and co-workers [2] showed that the reduced moduli data of HPG gels (obtained by subtracting the solution moduli from the gel moduli) follow a single time constant Maxwell model. To simplify comparison of the behaviour of the gels under dynamic oscillatory conditions, we use the frequency at which the moduli  $G'$  and  $G''$  become equal, to give a characteristic relaxation time  $\lambda_c$  for the fluids. Our measurements show that  $\lambda_c$  increases with the degree of crosslinking, varying from  $\sim 0.2$  s for fluid F1 to about 100 s for F11. Figure 6 illustrates the shift in the crossover frequency with pH, for fluids F3 (pH 7.9) and F9 (pH 8.5). Here we note that the decrease in the shear rate at which slip occurs correlates with the increase in relaxation time at higher pH values. Table 1 compares the moduli  $G'$  and  $G''$  at a frequency of 1 Hz and emphasizes the structural difference between fluids F1 - F5 and F7 - F11. At this frequency, F1 – F5 have  $G' < G''$ , are more fluid-like but show progressively more elasticity. Fluids F7 - F11 have  $G' > G''$ , are more solid-like and exhibit much longer relaxation times. This significant change in rheological behaviour occurs over the pH range 8.15 - 8.35. It is also interesting to note that there is little change in the value of  $G''$ , whereas  $G'$  increases significantly for F7 and higher gels.

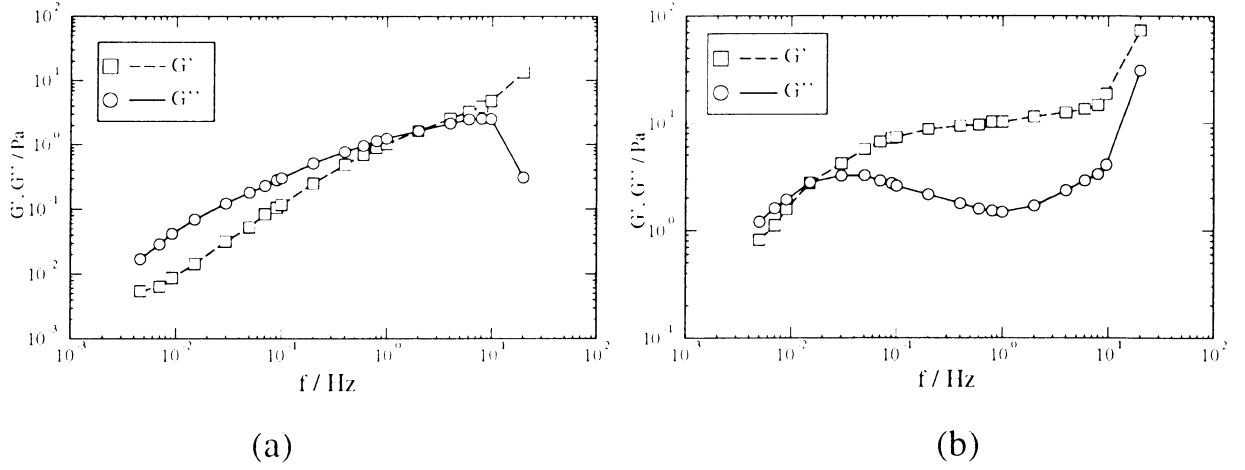


Figure 6: Dynamic oscillatory plots for; (a) F3 (pH 7.9), (b) F10 (pH 8.5).

Fluid	pH	$\lambda_c$ (s)	$G'$ at 1 Hz (Pa)	$G''$ at 1 Hz (Pa)
F1	6.9	0.2	0.6	1.1
F2	7.5	0.2	0.7	1.1
F3	7.9	0.5	1.0	1.25
F5	8.15	0.7	1.2	1.35
F7	8.35	30	7.2	1.5
F9	8.5	67	10.2	1.5
F11	8.75	100	8.7	1.3

Table 1: Dynamic Oscillatory data for HPG test fluids.

### 2.3 Particle migration in HPG gels

As pointed out earlier, the elastic properties of HPG gels may cause particle migration in an inhomogeneous shear field. In this section, we look at examples of particle migration in HPG gels with different degrees of crosslinking.

Migration experiments were conducted in a 6 mm ID x 1.5 m long vertical Perspex tube. The ID of the tube provided a channel with width similar to that of a fracture. The suspending fluids were HPG gels of different pH level. For the solid phase of the suspensions, we used Diakon MG102 acrylic particles. The fluid and solid phase densities were 1.0 and 1.18 g/cm<sup>3</sup>, respectively. The settling velocity resulting from the density difference between the phases was very small due to the relatively high viscosities of the fluids. The suspension were prepared in 25 litre batches according to the basic formulation given earlier. Solids volume fraction  $\phi$  was in the range 0.05-0.15. The suspensions were pumped up or down through the tube. The examples given here are for migration in upward flow. The primary variables in the tests were the rheological properties of the suspending gels and the strength of the shear field in the tube. These were controlled by altering the pH of the gels and the volume flow rate through the tube, respectively. In the following, we use a mean shear rate  $\dot{\gamma}_m$  to indicate the strength of the shear field. This is defined as  $\dot{\gamma}_m = 6\bar{V}/D$ , where  $\bar{V}$  is the mean flow velocity and  $D$  is the tube diameter. Axial position along the tube is given by  $L/D$  where  $L$



is the distance from the entrance.

Flow visualization provided a qualitative assessment of radial migration during the flow of suspensions through the tube. A simple image analysis technique was used for estimating the extent of migration in various gels. This method utilized pixel intensity profiles which were extracted from digitized images of the flow field at different positions along the tube. The intensity profiles were used to produce normalized concentration profiles showing the radial distribution of solids.

At low shear rates, uncrosslinked HPG (F1) has dominant viscous properties with very low normal stresses. It produces some migration towards the tube wall. This is consistent with the observations of Mason and co-workers [6-8] that in pseudoplastic fluids, particles migrate towards regions of higher shear rates. Figure 7 shows the concentration profiles at three axial positions. Note that the profiles terminate about one particle radius from the tube wall. Uncrosslinked fluids at higher shear rates and crosslinked gels below pH 8.35 cause migration to the tube axis. Figure 8 shows the concentration profiles at four axial positions for migration in F6 at a mean shear rate of  $\dot{\gamma}_m = 83 \text{ s}^{-1}$ . Normal stresses cause radial migration of particles to the tube axis. Migration results in a gradual build up of particles near the tube axis and a depletion in the near wall region. The centreline concentration near the exit of the tube has increased sixfold to around 30%. Migration in this case is fast and occurs over a short distance along the flow path.

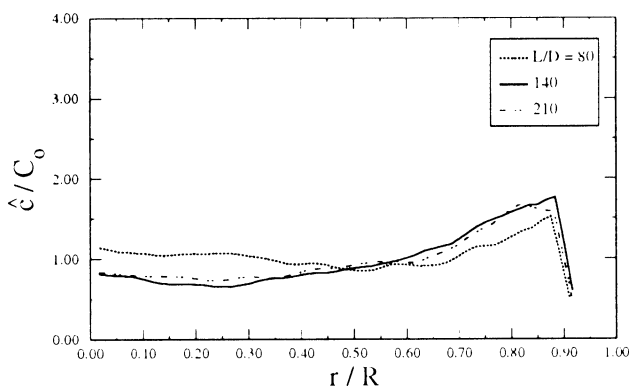


Figure 7: Particle distribution in tube flow of suspension in uncrosslinked HPG; fluid F1 (pH 6.9),  $\phi = 0.05$ ,  $\dot{\gamma}_m = 14.6 \text{ s}^{-1}$ .

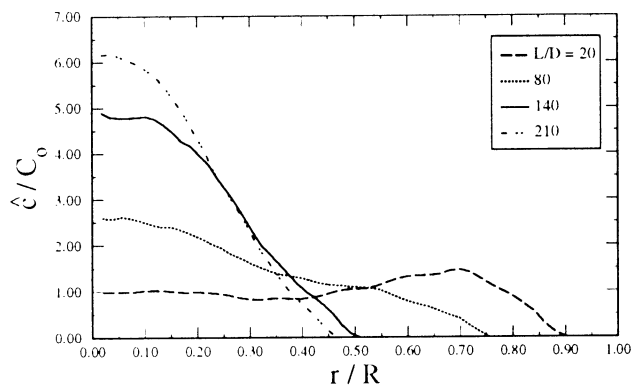


Figure 8: Particle distribution in tube flow of suspension in crosslinked HPG; fluid F6 (pH 8.2),  $\phi = 0.05$ ,  $\dot{\gamma}_m = 83 \text{ s}^{-1}$ .

In a higher crosslinked gel, we observe that after an initial migration away from the wall, the solids-rich region near the tube axis moved as a plug, with no evidence of shearing within the core. This is illustrated in Figure 9 for a suspension containing 12% solids in F9 (pH 8.5) flowing at a mean shear rate of  $\dot{\gamma}_m = 27 \text{ s}^{-1}$ . We see that after an initially fast migration, the rate of migration declines significantly, resulting in a more or less uniform solids distribution within the core. We believe this is mainly due to a high low-shear rate viscosity (about 45 Pa s) which increases the viscous forces resisting migration.

HPG gels which exhibit shear-thickening properties at low shear rates in viscometric flows, are prone to slip in tube flow. In such cases, there is little or no shearing in the fluid across the tube. The absence of a shear rate gradient in the bulk of the suspension reduces the driving force for radial motion of the particles and produces little or no migration. Figure 10

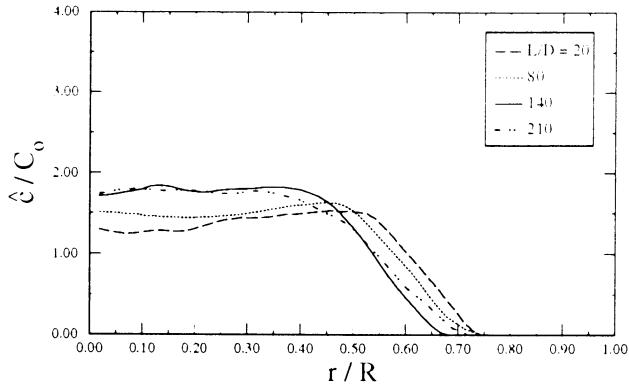


Figure 9: Occurrence of plug flow in the solids-rich central region of the tube limits the extent of particle migration in higher crosslinked gels; fluid F9 (pH 8.5),  $\dot{\gamma}_m = 28 \text{ s}^{-1}$ ,  $\phi = 0.12$ .

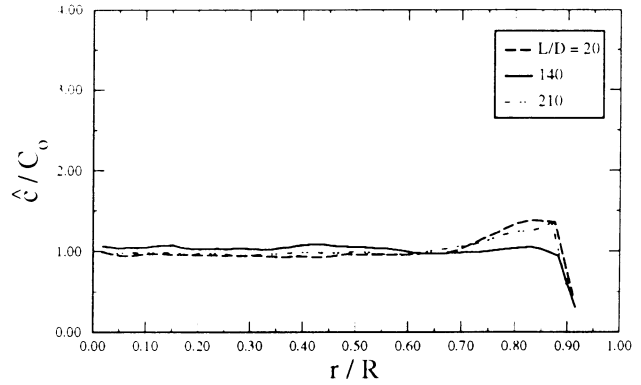


Figure 10: No migration occurs in higher cross-linked gels; fluid F10 (pH 8.65),  $\dot{\gamma}_m = 44 \text{ s}^{-1}$ ,  $\phi = 0.12$ .

shows an example of this for a suspension containing 12% solids in F10 (pH 8.65).

The examples given above indicate that particle migration in HPG gels is governed primarily by the rheological properties of the suspending fluid. In some circumstances the particles can undergo rapid migration to regions of lower shear rate. In a hydraulic fracture, this phenomenon may lead to an accumulation of the proppant particles in the centre of the fracture and result in increased sedimentation due to formation of a compacted sheet of particles. Recently, Unwin and Hammond [13] reported a numerical study of the effect of migration on sedimentation under fracture flow conditions. They predicted that particle migration to the centre of the fracture can significantly increase the sedimentation rate of the proppant.

### 3 Conclusions

The rheology of crosslinked polymer gels used in hydraulic fracturing operations has a significant effect on their transport properties. The viscous properties of the gels facilitate the transport of proppant to the fracture. The elastic properties of the gels increase significantly with the degree of crosslinking. Under certain conditions, this may produce rapid particle migration during flow which results in the accumulation of particles in the centre of the channel. Such cross-stream migration may have an adverse effect on the final distribution of proppant in the fracture.

### 4 Acknowledgements

I thank colleagues Paul Hammond and Tessa Unwin for their theoretical input and useful discussions. I am also grateful to Kathrine Scurreh, Steve Hollands, Marina Neophytou, Ruth Farrington and Steve Temple, Industrial Placement students from UK universities, who performed most of the rheological and other measurements.

## References

- [1] R.K. Prud'homme, A. Chu and J. Kramer, "Rheology and gelation kinetics of guar gels", *Paper presented at National AIChE Meeting, Anaheim CA, May 20-23 (1984)*.
- [2] S. Kesavan and R.K. Prud'homme, "Crosslinked borate HPG equilibria and rheological characterization", *SPE 25205, paper presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, March 2-5 (1993)*.
- [3] S. Kesavan and R.K. Prud'homme, "Rheology of guar and HPG crosslinked by Borate", *Macromolecules* **25**, 2026-2032 (1992).
- [4] T.Q. Jiang, A.C. Young and A.B. Metzner, "The rheological characterization of HPG gels: Measurement of slip velocities in capillary tubes", *Rheol. Acta* **25**, 397-404 (1986).
- [5] G.H. Meeten and D.G. Pafitis, "Granular fluids rheometry", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **289**, 239-244 (1993).
- [6] F. Gauthier, H.L. Goldsmith and S.G. Mason, "Particle motions in non-Newtonian media. II. Poiseuille Flow.", *Trans. Soc. Rheol.* **15**(2), 297 (1971).
- [7] K. Karnis and S.G. Mason, "Particle motions in sheared suspensions. XIX. Viscoelastic media.", *Trans. Soc. Rheol.* **10**(2), 571 (1966).
- [8] F. Gauthier, H.L. Goldsmith and S.G. Mason, "Particle motions in non-Newtonian media. I: Couette flow", *Rheol. Acta* **10**, 344-364 (1971).
- [9] L.G. Leal, "The motion of small particles in non-Newtonian fluids", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **5**, 33 (1979).
- [10] D. Leighton and A. Acrivos, "The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions", *J. Fluid Mech.* **181**, 415-439 (1987).
- [11] S.N. Shah, "Rheological properties of hydroxypropyl guar (HPG) slurries", *AIChE J.* **39**(2), 207-214 (1993).
- [12] G. Segre and A. Silberberg, "Non-Newtonian behaviour of dilute suspensions of macroscopic spheres in a capillary viscometer." *J. Colloid Sci.* **18**, 312 (1963).
- [13] A.T. Unwin and P.S. Hammond, "Computer simulations of proppant transport in a hydraulic fracture." *SPE 29649, paper presented at the Western Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers, Bakersfield, CA, U.S.A., 8-10 March (1995)*.



## APPORT DE LA RHEOLOGIE A LA CONNAISSANCE DES PATES D'IMPRESSION TEXTILE

C. Vu<sup>1</sup>, P. Lombardin<sup>2</sup>, J.L. Grossiord<sup>2</sup>, I. Fietier<sup>1</sup>, A. Blanc<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Société Française Hoechst, Centre de Recherches et d'Applications.  
64, av. Gaston Monmousseau 93240 Stains.

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique Pharmaceutique, Faculté de Pharmacie (Paris XI).  
5, rue Jean-Baptiste Clément 92296 Châtenay-Malabry Cedex.

---

*L'impression pigmentaire textile concerne plus de la moitié des tissus imprimés dans le monde. Elle permet de réaliser directement des motifs en plusieurs couleurs par application de pâtes pigmentées sur le tissu. L'application est réalisée par passage de la pâte au travers d'un tamis partiellement obstrué par une laque. On distingue dès lors le rôle primordial des propriétés rhéologiques des pâtes sur la qualité et la mise en oeuvre de l'impression textile.*

*Trois types d'épaississants en solution aqueuse ont été étudiés. Nous décrivons les interactions susceptibles d'intervenir entre l'épaississant et les autres constituants d'une pâte d'impression (liant, électrolytes).*

*Nous tentons également de corréler l'augmentation de la qualité d'impression observée lors de la post addition de tensioactif non-ionique à une pâte d'impression (opération industrielle couramment effectuée) aux propriétés de surface et aux caractéristiques rhéologiques des pâtes.*

---

*Serigraphy is certainly the most used process in the textile printing industry, whether on rotary or on flat bed printing machines. The colour paste, pressured through well designed screens, is distributed evenly over the fabric and fixed upon it on drying. Smooth application on fast running machines and printing quality depend on the colour chemistry and rheology.*

*The action of three different thickeners used in the textile printing industry is discussed in this paper. The interaction between the thickener and the latex binder is commented.*

*The paper also deals with the commonly used modification of printing properties with end-adding non ionic surfactants to the colour paste. We found the printing more influenced by the colour rheology than its surface property.*

---

Mots clé : Impression textile, épaississants, interactions épaississant-liant, rhéologie, mouillage.

## **I. Matériel et méthodes**

### A. Formulation

#### A.1. Les composantes de la pâte d'impression

La pâte d'impression ou couleur est principalement constituée d'un liant polymère mélangé à une faible quantité de pigment minéral ou organique. La rhéologie est réglée par l'ajout d'un ou plusieurs épaississants.

Le contrôle de la rhéologie de la pâte confère une bonne applicabilité et une bonne qualité de l'impression. Parmi les nombreux types d'épaississants commerciaux utilisés en impression pigmentaire, on citera les dérivés cellulosiques, acryliques et uréthanes [1].

#### *Epaississant*

Dans cette étude, on retiendra pour illustration trois types d'épaississants commerciaux de la gamme IMPERON de HOECHST :

- Acrylate réticulé gonflable (émulsion eau dans huile, 0.3 $\mu$ m, 40% sec) noté « EG »,
- Associatif modifié hydrophobe (émulsion aqueuse 0.1 $\mu$ m, 30% sec) noté « EAH »,
- Associatif éthoxylé modifié hydrophobe (émulsion aqueuse, 0.1 $\mu$ m, 30% sec) noté « EAEH ».

#### *Liant*

Les liants sont des polymères en émulsion dans l'eau thermoréticulables à base de styrène/butadiène, de styrène/acrylique ou d'acrylique. Le rôle du liant est de fixer le pigment sur le tissu et de résister au lavage. Le liant assure également une souplesse au tissu.

Le liant utilisé dans ce travail est une émulsion acrylique de la gamme IMPERON notée « LIANT » (0.3 $\mu$ m, 45% sec, Tg=-20°C).

#### *Pigment*

Le pigment utilisé est un pigment bleu minéral de la gamme Hoechst (0.13 $\mu$ m).

#### *Tensioactif*

Des tensioactifs non-ioniques de la famille des oléates de sorbitan oxyéthylénés (HLB de 1.8 à 15, ICI) sont utilisés en post addition.

## A.2. Mode de préparation

### a. Pâtes d'impression

A partir d'une même pâte d'impression standard (tab.1) est préparée une série de 5 échantillons complétés par des oléates de sorbitan oxyéthylénés d'HLB variables (1% final w/w).

**Tab.1** : Composition de la pâte d'impression

<b>Epaississant</b>	EG
<b>Liant</b>	LIANT
<b>Pigment</b>	bleu
<b>Antimousse</b>	10%
<b>Agent de neutralisation</b>	Ammoniaque 15%
<b>Eau</b>	qsp

Viscosité ajustée à 5900 mPa.s-1

### b. Solutions aqueuses d'épaississants

On prépare dans l'eau distillée des solutions à 2% en EG, 1.25% en EAH, 3.5% en EAEH (quantités usuellement utilisées pour la préparation des pâtes). Afin d'évaluer le comportement des différents épaississants en présence d'additif, on rajoute à chacune de ces solutions le LIANT à une proportion épaississant/liant de 1/5, puis 0.2% de NaCl.

## B. Méthodes

### B.1. Impression pigmentaire

#### a. Procédés d'impression

L'impression pigmentaire concerne de nombreuses applications textiles : vêtements, étoffes, tissus d'ameublement... Il s'agit d'une impression sérigraphique réalisée sur des fibres naturelles ou synthétiques tissées. Elle consiste donc en un cisaillement forcé à travers les trous d'un pochoir.

Deux procédés d'impression distincts peuvent être mis en oeuvre :

- *Sur cadre plat* : Le tissu est collé à ses extrémités sur une bande de caoutchouc tendue ; un pochoir est posé à plat dessus ; une barre métallique de section circulaire est plaquée sur l'ensemble grâce à un aimant placé en dessous du dispositif ; la pâte d'impression est déposée à proximité de la barre. Cette dernière est alors immédiatement mise en mouvement par le déplacement de l'aimant et étale la pâte sur le tissu au travers du pochoir.
- *Sur Cadre rotatif* : La pâte colorée est introduite au centre d'un rouleau et est appliquée par l'intermédiaire d'une racle au travers du pochoir sur le tissu en mouvement.

Le gradient de cisaillement mis en oeuvre peut-être estimé entre  $10^{-3}s^{-1}$  et  $10^{-5}s^{-1}$  compte tenu de la géométrie du système et de la vitesse d'étalement.

Le tissu est ensuite séché dans un four à 100°C ; le liant est finalement réticulé dans un four à 130°C.

### b. Evaluation de la qualité d'impression

L'impression pigmentaire doit concilier qualité et efficacité : la netteté du coloris ainsi qu'une parfaite définition des contours du dessin doivent être assurées tout en minimisant la quantité de produit utilisé.

Nous avons évalué la qualité de l'impression pigmentaire par colorimétrie. L'appareil utilisé (Datacolor) mesure la force colorante (intensité de la coloration) à la surface du tissu par combinaison chromatique d'une échelle de gris et de couleurs spectralement pures. Deux grandeurs caractéristiques de la qualité d'impression textile sont déterminées :

- *Le rendement coloristique R* qui rend compte du pouvoir garnissant de la pâte d'impression sur le tissu. La mesure est faite sur la face imprimée.
- *Le transpercement T* qui rend compte du passage de la pâte au travers du tissu. La mesure est faite sur l'envers du tissu.

Ces deux grandeurs prennent comme référence une impression témoin réalisée sur le même tissu. Le témoin présente ainsi un rendement coloristique et un transpercement de 100%. L'amélioration de la qualité d'impression par rapport au témoin est caractérisée par  $T < 100\%$  et  $R > 100\%$ .

Les 5 pâtes d'impression complétées en tensioactif ainsi que la pâte sans tensioactif sont imprimées en une seule fois sur une popeline de coton selon le procédé du cadre plat. Les 6 bandes obtenues sont analysées au Datacolor pour déterminer le rendement coloristique et le transpercement, la bande sans tensioactif servant de blanc.

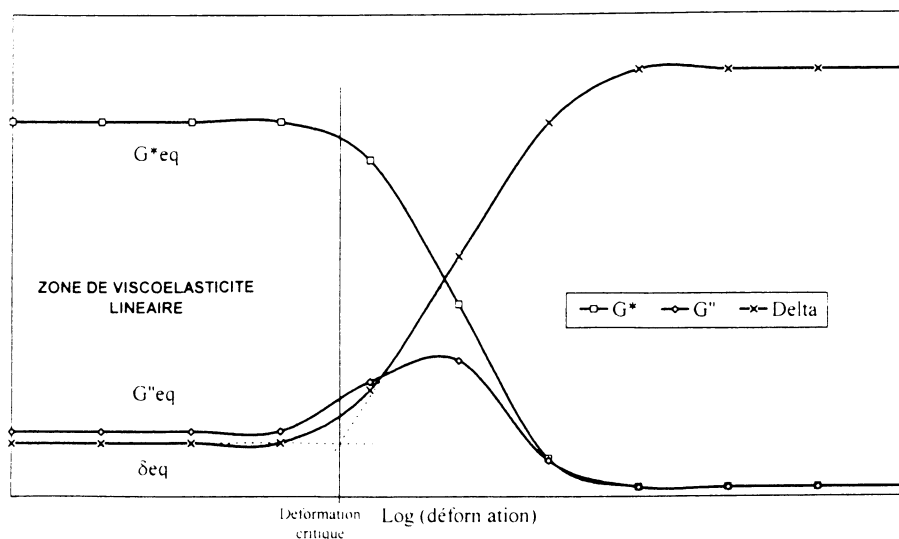
### B.2. La rhéologie

Le comportement rhéologique des pâtes d'impression (complétées ou non en tensioactif) et des solutions d'épaississants (complétées ou non en liant et NaCl) a été étudié au rhéomètre Bolhin Vor à 25°C avec une géométrie de type Couette (cylindres coaxiaux à simple entrefer : C25HS).

Nous avons adopté un chaînage de protocoles qui nous garantit la reproductibilité des mesures. Il comprend successivement :

- a. Un cisaillement à  $1170\text{s}^{-1}$  pendant 300s qui permet d'annuler « l'histoire rhéologique » des pâtes.
- b. Un test de reprise de thixotropie rapide pendant lequel on suit l'évolution au cours du temps des propriétés viscoélastiques de l'échantillon sous faible déformation ( $4.15 \times 10^{-3}$ ), à 20Hz, pendant 0.5s puis à 1Hz, pendant 1000s. L'analyse rapide à 20Hz permet une meilleure caractérisation du début de la reprise par l'acquisition plus rapide des données. On parvient finalement en deux temps à un pseudo-équilibre que l'on caractérisera lors des étapes suivantes.
- c. Un balayage en déformation de  $1.66 \times 10^{-3}$  à  $489 \times 10^{-3}$  qui permet de mesurer la valeur de la déformation critique au delà de laquelle la pâte voit ses propriétés chuter de façon draconienne. On détermine dans la zone de linéarité les modules et déphasage à l'équilibre ( $G^*_{eq}$ ,  $G'_{eq}$ ,  $G''_{eq}$  et  $\delta_{eq}$ ) (fig.1).





**Fig.1** : Balayage déformation en oscillation

Seules seront exploitées les données déterminées à partir du chaînon « c. ».

Les viscosités dynamiques des solutions aqueuses d'épaississant à différentes concentrations sont déterminées sur le même système en écoulement à gradient de cisaillement constant ( $5.89s^{-1}$ ).

### B.3. Evaluation de la mouillabilité : La méthode de Wilhelmy

La mouillabilité du tissu sur les pâtes complétées en tensioactif à HLB variable est mesurée par angle de contact dynamique selon Wilhelmy [2]. En faisant pénétrer un rectangle de tissu (0.5 mm X 10 mm X 30 mm) perpendiculairement à la pâte étudiée, on enregistre sur un tensiomètre Krüss K121 les forces exercées sur celui-ci : mouillage, absorption capillaire, poussée d'Archimède. L'absorption capillaire dans notre étude est négligeable étant donné la forte viscosité de nos produits.

Nous déterminons l'angle de contact dynamique à l'entrée  $\theta_a$ , plutôt que l'angle de contact au retrait  $\theta_r$ , car lui seul caractérise la mouillabilité de la pâte envers le tissu non recouvert de pâte. Le calcul se fait par la relation suivante :

$$\cos(\theta_a) = F_{wa} / \gamma \cdot L$$

$F_{wa}$  : Force de Wilhelmy à l'entrée.

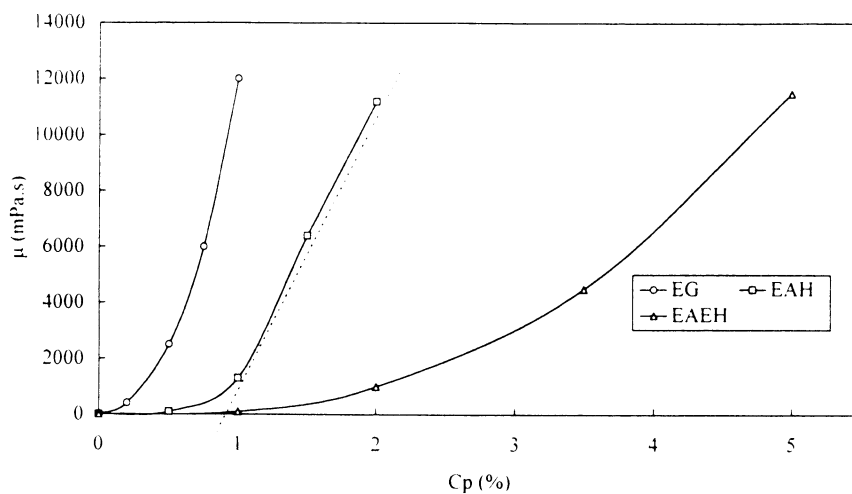
$\gamma$  : Tension superficielle.

$L$  : Périmètre du rectangle de tissu

On mesure  $L$  en appliquant la relation précédente sur du tissu plongé dans un solvant le mouillant totalement ( $\theta_a=0$ ,  $\gamma=18.43mN/m$ ). La tension superficielle des pâtes est mesurée expérimentalement par la méthode à l'anneau.

## II. Résultats - Discussion

### A. Interactions épaississant-liant-(sel)



**Fig.2** : Viscosités dynamiques à  $5.89s^{-1} = f(Cp)$

**Tab.2** : Modules et déphasages à l'équilibre

		Epaississant seul	Epaississant - liant	Epaississant - liant - NaCl
EG	$G^*_{eq}$ (Pa)	840	460	400
	$G'_{eq}$ (Pa)	820	430	380
	$G''_{eq}$ (Pa)	170	150	120
	$\delta_{eq}$ (°)	12	19	17
EAH	$G^*_{eq}$ (Pa)	8	8,5	8,5
	$G'_{eq}$ (Pa)	7,0	7,0	7,0
	$G''_{eq}$ (Pa)	4,0	4,5	5,0
	$\delta_{eq}$ (°)	31	32	34
EAEH	$G^*_{eq}$ (Pa)	13	75	76
	$G'_{eq}$ (Pa)	6,0	58,5	58,0
	$G''_{eq}$ (Pa)	11,5	47,0	49,0
	$\delta_{eq}$ (°)	61	39	40

### A.1. Épaississant EG

Ce polymère, à base d'acrylate réticulé absorbe jusqu'à 150 fois son propre poids en eau. Le gonflement, résulte d'un équilibre entre les forces de diffusion osmotique, de répulsion électrostatique et de rappel élastique du réseau réticulé [3]. On maîtrise ce gonflement, donc la viscosité en jouant sur la densité des noeuds de réticulation [4,5].

Dans l'eau pure, cette famille d'épaississant à effet viscosifiant très important (fig.2) est utilisée aussi bien dans le textile [6], le papier [7] ou les cosmétiques. Il est cependant sensible aux espèces ioniques présentes dans le liant (tampons, amorceurs, tensioactifs ioniques) et aux électrolytes (tab.2). En effet ceux-ci écrantent partiellement les centres chargés du polyélectrolyte et limitent les forces de répulsion responsables de l'effet viscosifiant. On limite cette chute en viscosité en modifiant chimiquement l'épaississant ou surtout en ajoutant des co-épaississants associatifs.

### A.2. Les épaississants associatifs

L'incorporation de chaînes hydrophobes dans les polyélectrolytes ont donné naissance à un nouveau concept : épaississement par association hydrophobe [1,8,9].

Le profil rhéologique est modifié par rapport à l'effet rhéofluidifiant observé avec les épaississants classiques [10,11,12,13]. En présence d'électrolytes, les interactions hydrophobes sont renforcées et conduisent à une forte augmentation en viscosité [14,15]. Les interactions sont également sensibles aux tensioactifs [15,16,17] et solvants, aux autres produits souvent présent industriellement comme les liants [18,19,20] ou pigments [21,22].

#### a. Cas du EAH

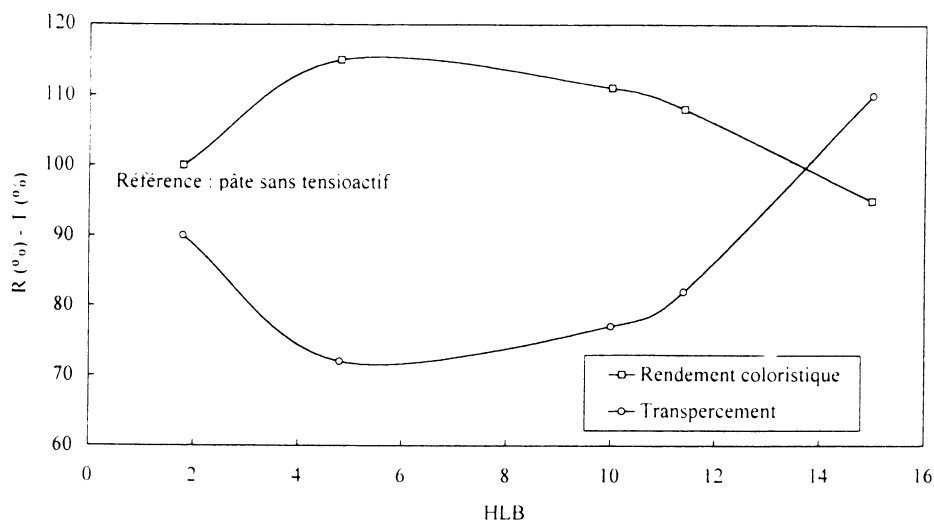
Le produit est obtenu par polymérisation en émulsion d'un acide carboxylique avec un acrylate à chaîne grasse. Dilué en milieu basique, le polymère induit une augmentation brutale de la viscosité au delà d'une concentration critique (fig.2,  $C_{pcEAH}=0.9\%$ ). Ce comportement résulte de la formation d'un réseau constitué par l'association interchaîne des groupement hydrophobes qui se regroupent en microdomaines [15]. Les ajouts du liant ainsi que du NaCl ne modifient pas les propriétés viscoélastiques (tab.2), le liant est exclu du domaine associatif et ne participe pas au réseau.

#### b. Cas du EAEH

Ce polymère, également obtenu par polymérisation en émulsion, est de nature très proche du EAH sauf la présence d'un macromonomère éthoxylé à chaîne grasse. Dilué dans l'eau, ce produit n'offre qu'un épaississement modéré (fig.2). Une augmentation significative des propriétés viscoélastiques du mélange épaississant-liant est cependant détectée (tab.2). Ce phénomène résulte très probablement d'une interaction entre les groupements hydrophobes du EAEH (ester et macromère) avec la surface hydrophobe du liant ou bien par l'intermédiaire des tensioactifs hydrophobes adsorbés pour former des micelles mixtes [17].

## B. Effet de l'ajout de tensioactif à une pâte d'impression pigmentaire

### B.1. Effet sur la qualité d'impression (fig.3)



**Fig.3** : Rendement coloristique et Transpercement = f(HLB)

Les différentes valeurs de R et T obtenues pour chaque bande sont représentées en fonction du HLB, nous constatons ainsi que :

- T et R varient en sens inverse : la pâte qui transperce le tissu ne reste pas à la surface et ne participe donc pas au pouvoir couvrant.
- L'ajout de tensioactif augmente R et diminue T de façon significative pour un HLB que nous qualifierons d'optimal car il correspond à une amélioration de la qualité d'impression.
- Le HLB optimal se situe dans un intervalle compris entre 5 et 10.
- L'ajout d'un tensioactif très hydrophobe n'a aucun effet sur la qualité d'impression. L'ajout d'un tensioactif très hydrophile altère la qualité d'impression.

L'opération qui consiste à compléter une pâte d'impression en tensioactif améliore les caractéristiques de l'impression à condition d'utiliser un tensioactif d'HLB médian. Les tensioactifs trop hydrophobes et surtout trop hydrophiles sont à proscrire. Des études réalisées avec d'autres pâtes et d'autres familles de tensioactifs nous amènent aux mêmes conclusions.

## B.2. Interprétation

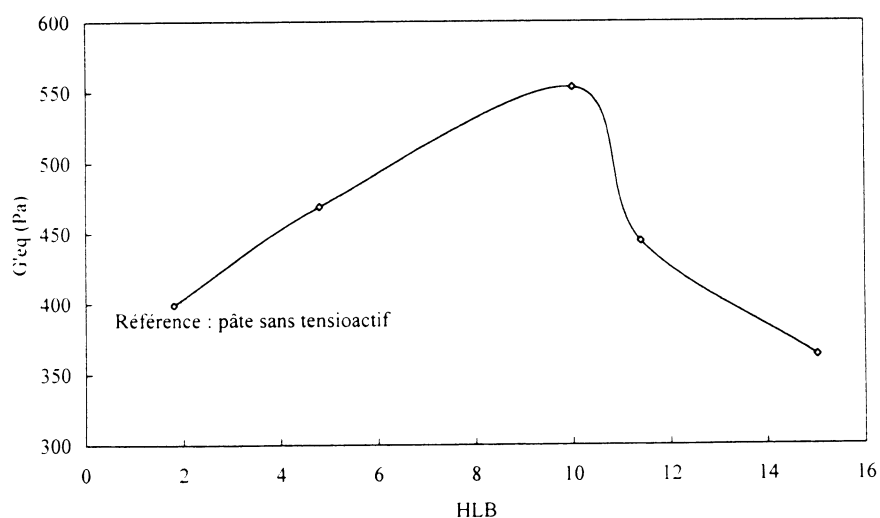
### *a. Implication des phénomènes de surface (tab.3)*

**Tab.3** : Tension superficielle et angle de contact dynamique à l'entrée

HLB	$\gamma$ (mN/m)	$\theta_a$ (°)
1.8	40,1	65
4.8	42,2	68
10	41,1	66
11,4	41,9	67
15	38,1	55
Pâte sans tensioactif	41,0	66

Hormis le cas du Tween 80 (HLB=15), il n'apparaît pas de différence significative au niveau des angles de contact et des tensions superficielles entre les pâtes complétées en tensioactif et la pâte témoin sans tensioactif. L'ajout de tensioactif (à une concentration finale de 1%) ne modifie pas les propriétés de surface des pâtes d'impression et ne permet donc pas d'expliquer les modifications de qualité d'impression textile précédemment observées.

### *b. Implication de la rhéologie (tab.4, fig.4)*



**Fig.4** : Modules élastiques à l'équilibre =  $f(\text{HLB})$

**Tab.4** : Modules et déphasages à l'équilibre

HLB	G*eq (Pa)	G'eq (Pa)	G''eq (Pa)	δeq (°)
1,8	405	400	70	10
4,8	480	470	100	12
10	560	555	90	9
11,4	455	445	85	11
15	370	365	70	11
Pâte sans tensioactif	400	395	60	9

L'ajout de tensioactif d'HLB médian (5-10) augmente de façon significative les modules complexes et élastiques. L'effet est inversé pour des HLB élevés. Il n'y a pas de changement du caractère viscoélastique lors de l'ajout d'un tensioactif de faible HLB.

Etant donné l'importance du comportement viscoélastique d'une pâte sur ses qualités d'impression, il apparaît évident que ces modifications de rhéologie inhérentes à l'ajout de tensioactif soient responsables des modifications de qualité d'impression : l'ajout d'un tensioactif trop hydrophobe n'a pas d'effet sur la rhéologie, il n'en n'a pas non plus sur la qualité d'impression ; l'ajout d'un tensioactif d'HLB médian (5-10) provoque l'augmentation du caractère élastique de la pâte, à l'origine d'une augmentation de la qualité d'impression ; l'ajout de tensioactif trop hydrophile diminue le caractère élastique de la pâte altérant par conséquent les qualités d'impression.

### B.3. Conclusion

L'ajout d'un tensioactif d'HLB médian permet d'augmenter la qualité d'impression. Le tensioactif n'agit cependant pas comme agent mouillant mais comme modificateur de rhéologie en augmentant le caractère élastique de la pâte. L'ajout de tensioactif constitue un moyen simple et rapide d'améliorer la qualité d'impression par apport à la démarche classique qui consiste à optimiser la formulation.

### **Conclusions**

Les propriétés des épaississants utilisés dans l'industrie textile diffèrent par leur nature physicochimique et par leur mode de synthèse. Les produits étudiés ont un mode d'action qui leur est propre aussi bien en solution qu'en présence d'additifs. Utilisés en mélange de façon optimale, ces produits contribuent à réaliser industriellement une impression de qualité.

Nous avons également montré que la rhéologie des pâtes et la qualité de l'impression peut être améliorée par post addition d'un tensioactif non-ionique d'HLB médian.

## Bibliographie

- [1] Shay G.D. dans « Polymer in aqueous media : performance through association ». Ed. Glass J.E., Advances in Chemistry Series 222, American chemical Society, Washington, 1989, Ch. 25.
- [2] Morra M., Occhiello E., Garbassi F., J. Adhesion Sci., 1992, 6 (6), 653.
- [3] Schosseler F., Mallo P., Cretenot C., Candau S., J. Disp. Sci., 1990, 8 (4), 321.
- [4] Vu C., Trouve C., Tappi Coat. Conf. Proc., 1993, 41.
- [5] Masson P., Mémoire CNAM, Paris, 1992.
- [6] Mallo P., Brevet Européen EP325065 et EP645429.
- [7] Trouve C., Brevet US USP5219619.
- [8] Landoll L.M., J. Polym. Sci. : Polym. Chem., 1982, 20, 443.
- [9] Glass J.E., Am. Paint Coat. J., 1984, 45.
- [10] Goodwin J.W., Hugues R.W., Lam C.K., Miles J.A., Warren B.C.H. dans « Polymer in aqueous media : performance through association », Ed. Glass J.E., Advances in Chemistry Series 222, American chemical Society, Washington, 1989, Ch. 19, 365.
- [11] Vallint P.L., Bock J., Macromolecules, 1988, 21, 175.
- [12] Fonnum G., Bakke J., Hansen F.K., Coll. Olym. Sci., 1993, 271, 380.
- [13] Young T.K., Fu E., Tappi Coat. Conf., 1990, 365.
- [14] Wang T.K., Iliopoulos I., Audebert R. dans « Water soluble polymers : synthesis, solution properties and applications », Ed. Shalaby S.W., Mc Cormick C.L., Butler G.B., ACS Symposium Series 467, Ch. 14, 218.
- [15] Magny B., Thèse, Paris 1992.
- [16] Biggs, Selb J., Candau F., Langmuir, 1992, 8, 838.
- [17] Tanaka R., Meadows J., Williams P.A., Phillips G.O., Macromolecules, 1992, 25, 1304.
- [18] Lungberg D.J., Alahapperuma K., Fernando R.H., Glass J.E., Tappi Coat. Conf., 1990, 479.
- [19] Fernando R.H., Glass J.E., Oil Col. Chem. Assoc., 1984, 67 (11), 279.
- [20] Turrel D., Grossiord J.L., Vu C., Cahier de rhéologie, 1992, 10, 1.
- [21] Husband J.C., Adams J.M., Tappi Coat. Conf., 1993, 207.
- [22] Fadat G., Nordic Pulp and Paper Res. J., 1993, 1, 191.





**ANALYSES RHEOLOGIQUES OSCILLATOIRES D'EMULSIONS  
CONCENTREES EAU/HUILE. CORRELATION  
AVEC LA MICROSTRUCTURE.**

**N. Jager-Lezer<sup>1</sup>, J-F. Tranchant<sup>2</sup>, V. Alard<sup>2</sup> et J.L. Grossiord<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique Pharmaceutique, Centre de Châtenay-Malabry, Université Paris XI.

<sup>2</sup>Laboratoire de Physico-Chimie, Parfums Christian DIOR, Saint Jean de Braye.

**RESUME :**

Les émulsions simples à phase continue huileuse de haute fraction volumique constituent des formes cosmétiques très utilisées. La rhéologie se présente comme une méthode d'étude indispensable pour analyser le comportement de ces crèmes sous l'effet du cisaillement, en relation avec leur microstructure.

La présente étude se propose de réaliser une caractérisation rhéologique très complète d'émulsions de fraction volumique variable (entre 60% et 85%), faisant appel plus particulièrement aux méthodes d'analyse oscillatoire mais aussi aux tests d'écoulement permanent. Les résultats de ces tests ont fourni une description de la structure microscopique au repos et de son comportement sous l'effet d'un cisaillement pouvant simuler des conditions d'application cosmétique.

Cette étude a été complétée par des études de caractérisation interfaciale et microscopique, qui ont permis de parachever l'interprétation et de la corrélérer avec des modèles théoriques de microstructure.

Mots clés : émulsion H/L concentrée, analyse rhéologique oscillatoire, mesure à l'équilibre en écoulement, microstructure.

**ABSTRACT :**

The simple lipophilic emulsions which contain a high dispersed volume fraction are very used cosmetic forms. Rheology appears as an essential study method to analyse the behaviour of these creams under shear, in relation with the microstructure.

The aim of this work is to realize a full rheological characterization of emulsions with variable volume fraction (between 60 and 85 per cent), using particularly dynamic analysis methods and permanent flow tests.

The results of these tests provide a description of the microscopic structure at rest and its behaviour under shear which can simulate cosmetic application conditions.

This study has been completed by studies, which allow to finish the interpretation and to compare it with theoretical microstructure models.

## **INTRODUCTION**

Les émulsions concentrées ont déjà fait l'objet de nombreuses études, tant expérimentales que théoriques (1-13). Leurs propriétés viscoélastiques dépendent du diamètre moyen des particules dispersées, de leur polydispersité, de la tension interfaciale, mais aussi et tout spécialement, de la fraction volumique dispersée.

Les auteurs s'accordent sur l'existence d'une fraction volumique critique au delà de laquelle les propriétés rhéologiques sont profondément modifiées.

En effet, au delà de cette fraction critique, les particules s'organisent selon une répartition compacte qui leur confère un comportement rhéologique de liquide plastique:

En dessous du seuil d'écoulement, les déformations des particules sont insuffisantes pour permettre un écoulement d'ensemble, si bien que le comportement élastique prédomine. Au dessus de ce seuil, les déformations sont suffisantes pour induire un écoulement qui se traduit par la prépondérance des effets visqueux.

L'objectif de cette étude consiste principalement en une analyse viscoélastique d'émulsions concentrées huileuses, largement représentées dans l'industrie cosmétique, pour différentes fractions volumiques variant dans un intervalle suffisamment étendu pour inclure la fraction volumique critique. Une originalité de cette étude réside dans la méthodologie retenue, qui est principalement celle de l'analyse viscoélastique oscillatoire en balayage contrainte, particulièrement adaptée à l'étude des structures dispersées concentrées et des transitions qu'elles subissent entre un état élastique et un état visqueux. Des analyses en écoulement seront également utilisées pour élargir la description des propriétés rhéologiques.

Cette étude a été complétée par des études de caractérisation interfaciale et microscopique qui ont permis de préciser certaines interprétations. Les résultats des analyses ont été d'autre part confrontés aux modèles théoriques de la littérature.

## **MATERIELS ET METHODES**

### **MATERIELS**

Par souci de confidentialité, les matières premières, la composition pondérale et le procédé de fabrication ne sont pas présentées.

La formule de base possède une fraction volumique dispersée égale à 85%.

Des émulsions concentrées Eau/Huile de fractions volumiques variables ont été obtenues, par dilution à partir de la formule de base. On dispose de 8 formules différentes de fractions volumiques  $\phi$  égales à 60%, 65%, 70%, 73%, 74%, 75%, 80% et 85%.

La formule constitue une référence pour de nombreux produits (lait, crème) rencontrés couramment dans l'industrie cosmétique.

## METHODES

De façon à établir une caractérisation complète des différentes émulsions huileuses concentrées, nous avons mis en oeuvre des analyses microscopiques, de tensions interfaciales et rhéologiques.

### 1. Analyses microscopiques

#### □ *microscopie optique*

Cette analyse est mise en oeuvre sur des échantillons dilués ou non, à l'aide d'un microscope optique (OLYMPUS), grossissement  $\times 125$ , muni d'une caméra et d'un dispositif photographique.

#### □ *microscopie électronique par cryofracture*

Les échantillons sont d'abord congelés dans de l'azote liquide ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), pour être ensuite fracturés avec une lame de couteau. Après ombrage au platine des surfaces de fracture obtenues, l'échantillon est dissout. Les répliques obtenues sont, ensuite, observées au microscope électronique par transmission.

### 2. Analyse de tension interfaciale

Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un tensiomètre K10 (KRÜSS) par la méthode d'arrachement de la lame de platine. Avant chaque mesure, la verrerie est placée dans l'acide sulfochromique. Les mesures sont réalisées à  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Chaque essai, répété 3 fois, est établi après un temps d'équilibre de 1 heure.

Ces analyses vont permettre de déterminer :

- la concentration critique de formation des micelles (CCFM),
- la valeur de la tension interfaciale à saturation,
- l'aire occupée par une molécule de tensioactif à l'interface saturée.

### 3. Analyses rhéologiques

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre HAAKE RS100, à contrainte imposée (RHÉO, Champlan). La géométrie de cisaillement employée possède la symétrie cône/plateau, de diamètre 2cm, d'angle du cône  $4^{\circ}$ . Les mesures sont effectuées à  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Différents types d'analyses rhéologiques sont mis en oeuvre.

### □ analyse viscoélastique oscillatoire

Elle consiste à imposer à l'échantillon un cisaillement harmonique pour lequel la contrainte  $\tau(t)$  et la déformation  $\epsilon(t)$  varient de façon sinusoïdale avec une pulsation  $\omega$ . La contrainte  $\tau(t)$  et la déformation  $\gamma(t)$  de cisaillement sont définies respectivement par :

$$\tau(t) = \tau_0 \cos \omega t \qquad \gamma(t) = \gamma_0 \cos (\omega t - \delta).$$

Le balayage en contrainte fournit l'évolution des grandeurs dynamiques en fonction de l'amplitude maximale de la contrainte  $\tau_0$ .

### □ analyse en régime d'écoulement à l'équilibre

Ce test consiste à soumettre à partir d'un instant donné, un échantillon à une contrainte  $\tau$  instantanée, maintenue constante pendant un temps  $t$  (*temps d'attente* choisi de façon à ce que le régime permanent soit atteint). Simultanément, on suit l'évolution au cours du temps de la déformation de cisaillement correspondante  $\gamma$ , et on enregistre le gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  lorsque l'équilibre est atteint.

Ce type d'analyse permet à la fois la mesure de coefficients de viscosité extrêmement élevés, mais également la détermination des seuils d'écoulement  $\tau_c$  en analysant la courbe  $\gamma = f(\tau)$  (figure 1) : la valeur de la contrainte critique  $\tau_c$  pourra être déterminée précisément par le point d'intersection des portions linéaires de la courbe.

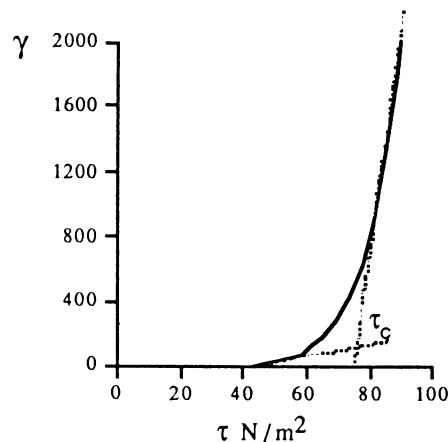


Figure 1 : Détermination de  $\tau_c$  à partir de  $\gamma = f(\tau)$ .

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 1 - Caractérisations microscopique et interfaciale des émulsions

Les analyses en microscopie optique ou par cryofracture ont permis de montrer que tous les systèmes étudiés sont polydisperses: la taille des globules est comprise entre  $0,1\mu\text{m}$  et  $10\mu\text{m}$ . Les clichés de cryofracture, réalisés sur des émulsions de fraction volumique élevée ( $\phi=85\%$ ) témoignent d'un réseau compact mais sans présenter une structure polyhédrique comme ce serait le cas pour une émulsion monodisperse au delà d'une fraction volumique de 74%. L'origine de cette différence réside dans la grande polydispersité des tailles.

Les analyses de tension interfaciale ont permis d'établir que la CCFM du tensioactif est égale à  $7.10^{-3}$  mol/L et que l'aire moléculaire occupé par le tensioactif à l'interface est égale à  $44\text{\AA}^2$ . On en déduit que la concentration interfaciale de saturation est voisine de  $9.10^{-3}$  mol/L (pour un rayon  $r$  des particules égale à  $1\mu\text{m}$ ). Et par conséquent, la concentration de l'agent de surface utilisée (égale à  $10^{-2}$  mol/L dans la formule de base) est suffisante pour assurer une adsorption saturée de tensioactif à l'interface pour chacune des 8 formules. La valeur de la tension interfaciale sur le plateau, nécessaire pour la corrélation des modèles théoriques avec nos résultats expérimentaux, correspond à  $3\text{mN/m}$ .

## 2 - Influence de la fraction volumique sur les caractéristiques rhéologiques des émulsions huileuses concentrées

Des analyses viscoélastiques oscillatoires sont mises en oeuvre à partir d'émulsions inverses de fractions volumiques  $\phi$  variables. Au cours d'un balayage en contrainte, les principales grandeurs rhéologiques, à savoir le module  $G^*$ , le déphasage  $\delta$  et le module de perte  $G''$  sont enregistrées pour des valeurs variables (croissantes ou décroissantes) de l'amplitude de la contrainte  $\tau_0$ .

### □ Courbes Aller

La figure 2a présente l'évolution de  $G^*$  en fonction de la contrainte croissante  $\tau_0$  (courbe Aller).

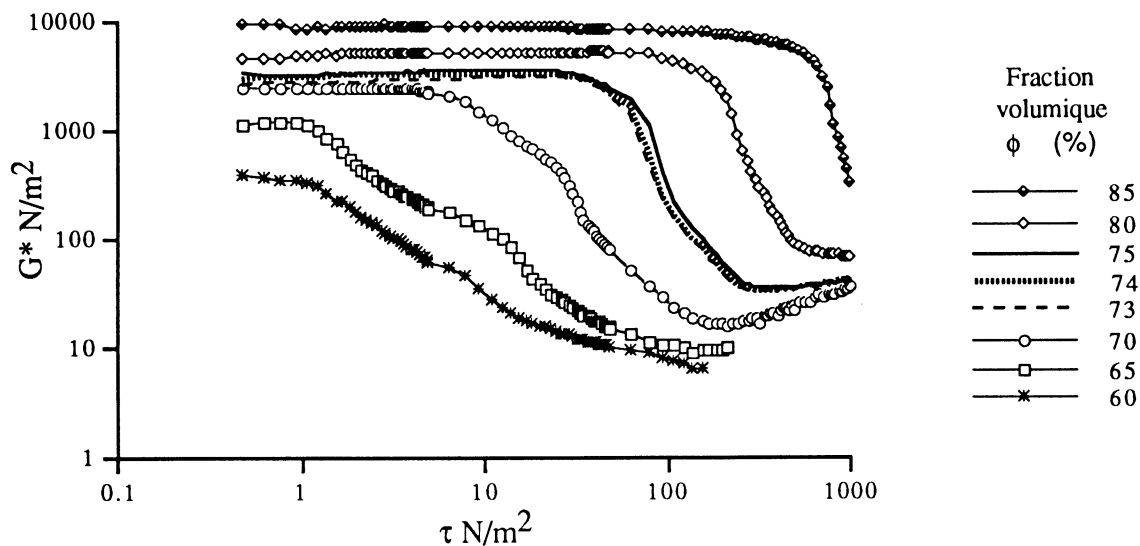


Figure 2a : Evolution de  $G^*$  en fonction de la contrainte pour différentes émulsions

On observe :

- que pour les faibles contraintes, le graphe comporte une zone de réponse constante (*zone plateau*), qui traduit une structure inchangée, non modifiée par le cisaillement. Dans cette zone linéaire, les déformations mises en jeu sont très faibles, les particules restent

emboîtées les unes dans les autres : ceci définit le **domaine élastique**. Pour des valeurs plus élevées de la contrainte, une diminution de  $G^*$ , et une augmentation de  $\delta$  sont observées, les déformations mises en jeu sont suffisantes pour permettre aux particules de se déplacer les unes par rapport aux autres et provoquer une transition vers le **domaine d'écoulement visqueux**. Ce passage d'un domaine à l'autre peut être défini précisément en repérant la contrainte pour laquelle  $G''$  passe par un maximum (figure 2b): cette contrainte critique  $(\tau_0)_c$  a la signification d'un seuil d'écoulement.

- que la zone plateau apparaît quelle que soit la fraction volumique étudiée (figures 2) : réduite pour  $\phi < 70\%$ , elle devient très étendue pour des fractions volumiques plus élevées. En outre, l'enregistrement des principaux paramètres viscoélastiques ( $G^*$ ,  $\delta$ ) (tableau I) sur la zone plateau montre une chute de  $G^*$  et un accroissement de  $\delta$  lorsque la fraction volumique diminue. Ceci reflète la perte du caractère élastique de ces systèmes due à une modification structurale des particules en un réseau de moins en moins compact. Ce comportement dû principalement à une diminution de la fraction volumique est amplifié par un phénomène de grossissement de la taille des particules lorsque le taux de dilution augmente : les observations microscopiques des émulsions le démontrent.

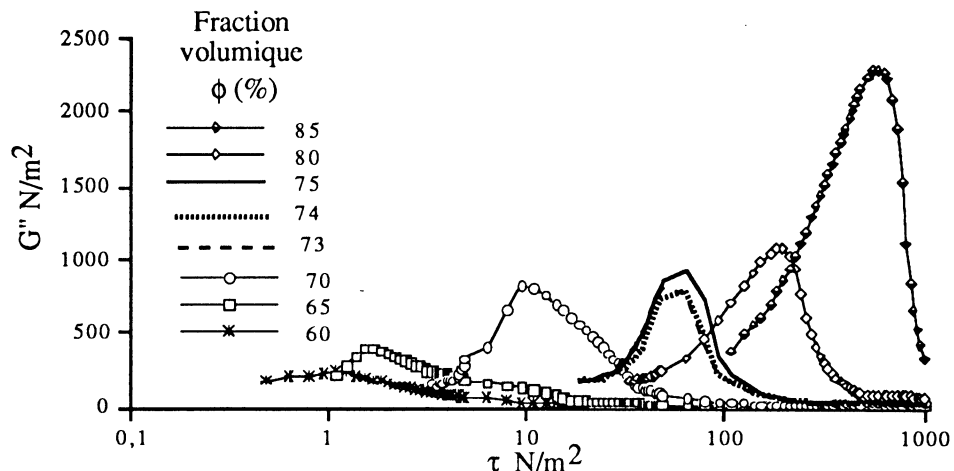


Figure 2b : Evolution de  $G''$  en fonction de la contrainte pur différentes fractions volumiques.

Tableau I : Valeurs moyennes de  $G^*$  et  $\delta$  sur la zone plateau pour des émulsions de fractions volumiques variables.

$\phi$ (%)	85	80	75	74	73	70	65	60
$G^*$ ( $N/m^2$ )	8800	5000	3300	3200	2800	2500	900	400
$\delta$ (degré)	1	1	2	3	3	4	14	32

De la même façon, le caractère plus ou moins brutal de la transition du domaine élastique vers le domaine d'écoulement visqueux dépend de

façon critique de la fraction volumique. Elle est d'autant plus marquée que  $\phi$  est élevée. En outre, la contrainte qu'il sera nécessaire d'appliquer pour permettre l'écoulement des particules (contrainte critique) sera d'autant plus importante que le système sera plus compact et donc que  $\phi$  sera plus élevée (Tableau II).

Tableau II : Valeurs de la contrainte critique.

$\phi$ (%)	85	80	75	74	73	70	65	60
$(\tau_0)_c$ (N/m <sup>2</sup> )	592	183	63	63	48	9	1	1

Au vu de ces résultats, il apparaît donc que la diminution de la fraction volumique s'accompagne d'une diminution de l'élasticité traduisant une organisation moins compacte des particules, spécialement lorsque  $\phi < 70\%$ . En effet, bien que présentant qualitativement le même comportement que les émulsions de fraction volumique  $\phi > 70\%$  (zone plateau, seuil d'écoulement), les émulsions dont la fraction volumique est comprise entre 60% et 70% présentent une différence de comportement quantitatif assez net, qui se traduit par des variations très rapides de  $G^*$ ,  $\delta$  et  $(\tau_0)_c$  avec la fraction volumique (en particulier dans l'intervalle 70%-65%). Ce comportement est sans doute caractéristique d'une structure de plus en plus lâche mais qui conserve cependant un caractère plastique. L'existence d'une structure tridimensionnelle qui subsiste pour des fractions volumiques sensiblement inférieures à 74% (jusqu'à 60%) est en accord avec plusieurs études théoriques et expérimentales portant sur les dispersions concentrées (10,13).

#### □ *Courbes Retour*

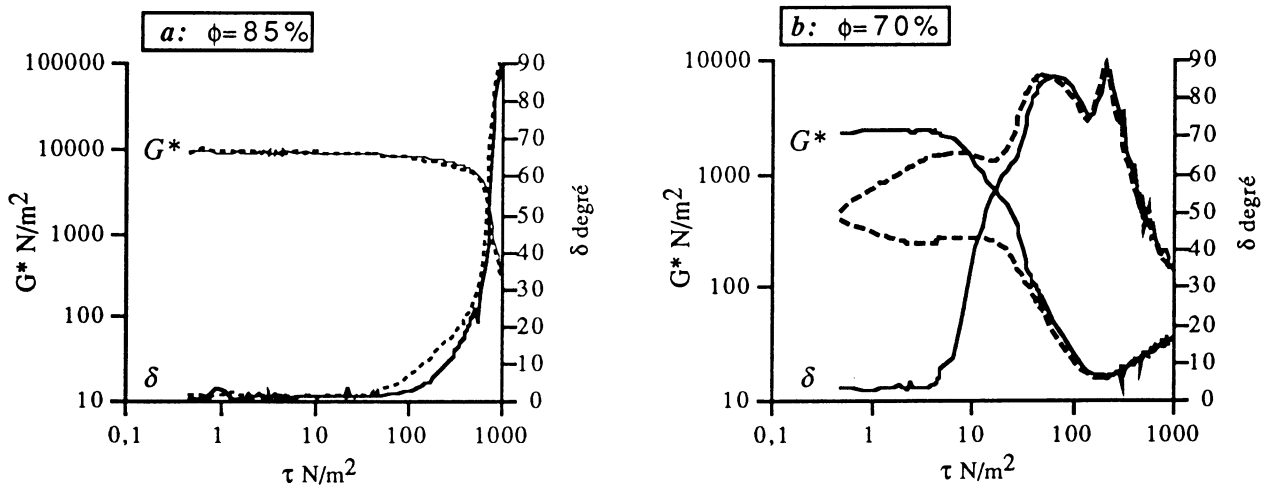
En soumettant un échantillon à un balayage croissant (Aller) et décroissant (Retour) en contrainte, il est possible de s'assurer que ces changements de structure sont réversibles ou non.

Lors du balayage Aller-Retour en contrainte, les courbes aller et retour sont pratiquement confondues pour  $73\% < \phi < 85\%$  (figure 4a), reflétant que la structure des émulsions est inchangée et donc qu'elle n'a pas été modifiée par le cisaillement. En revanche, lorsque  $70\% < \phi < 73\%$  (figure 4b) les courbes ne sont plus confondues au niveau du plateau. En deçà de 70%, les courbes retour ne présentent plus de palier.

Il semble donc que le cisaillement ne modifie pas la structure des émulsions lorsque celle-ci présente une organisation compacte sous forme de réseau organisé. Les clichés obtenus au microscope optique à partir d'échantillons cisailés ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ ) ou non confirment que pour  $\phi$  élevée, le cisaillement ne modifie pas de façon notable la taille des gouttes.

En revanche, pour des fractions volumiques plus diluées  $70\% > \phi > 60\%$ , lorsque l'organisation des particules devient lâche, les clichés attestent d'une augmentation de la taille mais aussi de la polydispersité des

gouttes amplifiée par l'effet du cisaillement. Ce renforcement du caractère polydisperse de l'échantillon est sans doute à l'origine de la disparition d'une structure élastique.



Figures 4 : Evolution de  $G^*$ ,  $\delta$  lors d'un balayage en contrainte aller(—) et retour (----) pour des émulsions de forte (a:  $\phi=85\%$ ) et faible fractions volumiques (b:  $\phi=70\%$ )

Parallèlement aux analyses dynamiques, des analyses en régime d'écoulement à l'équilibre ont été entreprises. Les résultats (figure 5) montrent que les émulsions ont toutes un **comportement de liquide plastique**. Le meilleur modèle d'ajustement des résultats expérimentaux est celui de **HERSCHEL-BULKLEY** défini par:  $\tau = K\dot{\gamma}^n + \tau_c$  avec  $\tau_c$ : seuil d'écoulement,

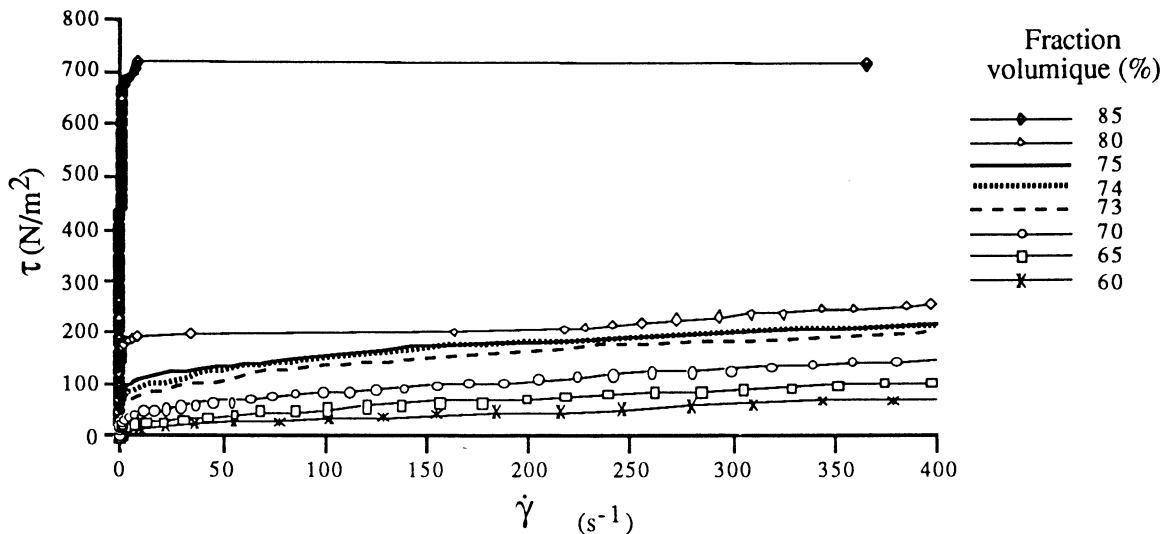


Figure 5 :  $\tau=f(\dot{\gamma})$  pour de émulsions de fractions volumiques différentes

Pour des émulsions dont la fraction volumique est comprise entre 60% et 75% (tableau III), on observe une bonne corrélation théorie/expérience ( $\sigma < 20\%$ ) et on peut établir que l'exposant  $n$  est voisin de 0,5. En revanche, pour  $\phi > 75\%$ , il n'a pas été possible d'effectuer un

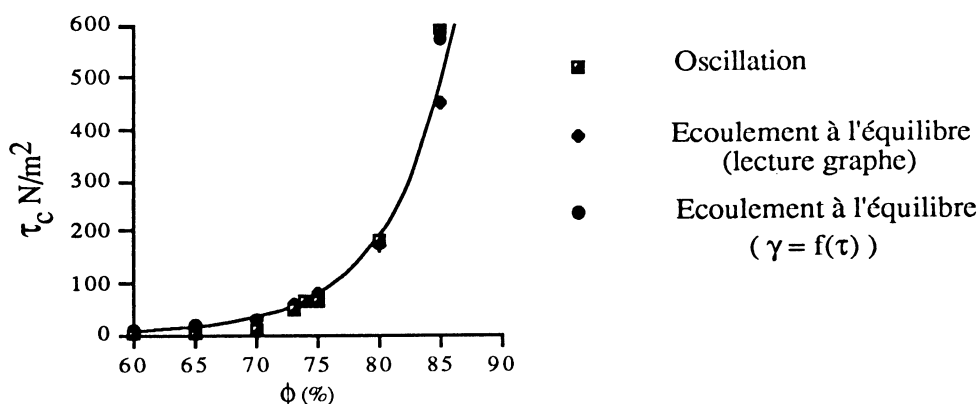


ajustement de la courbe d'écoulement, faute d'un nombre suffisant de points : lorsque les émulsions sont organisées en réseau compact, la contrainte nécessaire pour permettre le décrochement est telle que, lorsqu'elle est atteinte, celui-ci a lieu brutalement provoquant presque instantanément un excès de vitesse.

**Tableau III :** Détermination des paramètres de modélisation ( $\tau_c$ ,  $n$ ) à partir des différentes émulsions.

$\phi$ (%)	85	80	75	74	73	70	65	60
$\tau_c$ (N/m <sup>2</sup> )	450	180	82	65	60	25	11	5
$n$	-	-	0.54	0.51	0.56	0.53	0.60	0.50
$\sigma$ (%)	-	-	20	10	10	6	4	4

En comparant les valeurs de la contrainte critique mesurées par l'analyse oscillatoire et en écoulement à l'équilibre (soit graphiquement, soit par représentation  $\gamma=f(\tau)$ ), on constate qu'il y a une bonne corrélation entre les différentes méthodes de détermination du seuil d'écoulement (figure 6).



**Figure 6 :** Comparaison des valeurs de  $\tau_c$  établies par différentes méthodes en fonction de la fraction volumique.

### 3- Corrélation avec les modèles théoriques décrits dans la littérature

Différents modèles théoriques des propriétés rhéologiques des émulsions concentrées ont été proposés depuis quelques années (3-9, 11). Le modèle le plus complet est dû à Princen (3-9). Il montre que la rhéologie de ces systèmes est contrôlée principalement, au delà d'une fraction volumique critique  $\phi_c$ , par les grandeurs suivantes :

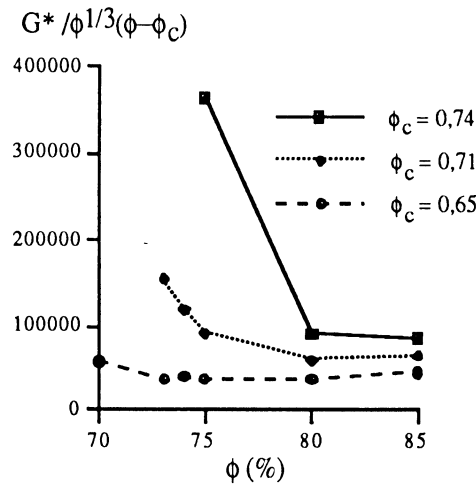
- le module de cisaillement : 
$$G^* = \frac{\sigma}{R_{32}} \phi^{1/3} (\phi - \phi_c) \quad (1)$$

- la viscosité plastique : pour  $\tau > \tau_c$  
$$\mu_p = \frac{\tau - \tau_c}{\dot{\gamma}} = 32 (\phi - \phi_c) \left( \frac{\mu_0}{R_{32}} \right)^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (2)$$

avec  $\sigma$ : tension interfaciale  
 $\Phi_c$ : fraction volumique critique  
 $R_{32}$ : rayon de Sauter (volume-surface)  
 $\mu_0$  viscosité de la phase continue

D'après (1), l'évolution de  $G^*$  est principalement dépendant de la fraction volumique critique ( $\sigma/R_{32}$  étant considéré constant quelque soit les émulsions). L'analyse du graphe de la fonction  $G^*/\phi^{1/3}(\phi-\phi_c)$  (figure 8) pour différentes valeurs de  $\phi_c$  montre que la fraction volumique critique qui réalise le meilleur ajustement de ces résultats expérimentaux avec le modèle de PRINCEN est voisin de 0,65, ce qui confirme les analyses précédentes.

D'après (2), il apparaît que la viscosité plastique varie selon une loi en  $\dot{\gamma}^{1/2}$ , ce que nous avons vérifié par le modèle d'ajustement de HERSCHEL-BULKLEY (avec n voisin de 0,5).



**Figure 8** : Evolution du module de cisaillement en fonction de la fraction volumique pour différentes fractions volumiques critiques.

L'ensemble de ces résultats constitue une vérification indirecte mais relativement complète du modèle de PRINCEN ainsi qu'une confirmation des résultats de l'ensemble de l'étude.

## CONCLUSION

Utilisées dans de nombreuses applications cosmétiques, les émulsions huileuses concentrées, de fractions volumiques variables, ont fait l'objet d'une caractérisation rhéologique complète faisant appel plus particulièrement à des analyses viscoélastiques oscillatoires en balayage contrainte, mais aussi à des études en écoulement permanent.

Il a été possible de montrer qu'une diminution de la fraction volumique s'accompagne d'une chute du caractère élastique (plateau de moins en moins bien défini) reflétant une organisation des particules en réseau de plus en plus lâche. De même, la transition du domaine élastique vers le

domaine d'écoulement visqueux dépend étroitement de la fraction volumique : elle est d'autant plus marquée que  $\phi$  est élevée.

D'autre part, on a pu établir que les systèmes compacts ( $\phi > 73\%$ ) ne sont pas modifiés par le cisaillement, alors qu'ils le sont pour des systèmes plus dilués.

Des analyses microscopiques associées aux études rhéologiques ont montré que le cisaillement accélère la coalescence des gouttes, initiée par la dilution, pour augmenter la polydispersité des systèmes et entraîner la perte des propriétés élastiques.

Il a été possible de vérifier l'ensemble de nos résultats avec le modèle de PRINCEN, et on a pu ainsi établir que la fraction volumique critique  $\phi_c$  de nos systèmes est voisine de 0,65.

## **REFERENCES**

1. BIBETTE J. Stability of thin films in concentrated emulsions. *Langmuir* 1992;8:3178-3182.
2. REINELT D.A. and KRAYNIK A.M. Large elastic deformations of three-dimensional foams and highly concentrated emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 1993;159:460-470.
3. PRINCEN H.M. and KISS A.D. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. III- Static shear modulus. *Journal of Colloid and Interface Science* 1986;112:427-437.
4. PRINCEN H.M. and KISS A.D. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. IV- An experimental study of the viscosity and yield stress of concentrated emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 1989;128:176-187.
5. PRINCEN H.M. Highly concentrated emulsions- I. Cylindrical systems. *Journal of colloid and interface Science* 1979;71:55-66.
6. PRINCEN H.M. Highly concentrated emulsion- II. Real systems. The effect of film thickness and contact angle on the volume fraction in creamed emulsions. *Journal of Colloid and interface Science* 1980;75:246-270.
7. PRINCEN H.M. Rheology of foams and highly concentrated emulsions- I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system. *Journal of Colloid and Interface Science* 1982;91:160-175.
8. PRINCEN H.M. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. II- Experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions. *J. of Colloid and Interface Science* 1985;105:150-171.
9. PRINCEN H.M. Pressure/Volume/Surface area relationships in foams and highly concentrated emulsions: Role of volume fraction. *Langmuir* 1988;4:164-169.
10. OTSUBO Y. and PRUD'HOMME R.K. Rheology of oil-in-water emulsions. *Rheologica Acta* 1994;33:29-37.
11. QUEMADA D. An overview of recent results on rheology of concentrated colloid dispersions. *Progress in Colloid & Polymer Science* 1989;79:112-119.
12. KHAN S.A. and ARMSTRONG R.C. Rheology of foams. I- Theory for dry foams. *J. Non-Newt Fluid Mech* 1986;22:1-22.
13. VAN DER WERFF J.C. and DE KRUIF C.G. Hard-sphere colloidal dispersions: The scaling of rheological properties with particle size, volume fraction and shear rate. *J. of Rheology* 1989;33:421-454.



# CARACTERISATION RHEOLOGIQUE APPLIQUEE A LA MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT DU CAOUTCHOUC LORS DE SA TRANSFORMATION

Marie-Françoise BOUBE, Anne de LAMY, Pascal OLIVIER  
Hutchinson Centre de Recherche, BP31, 45120 CHALETTE/LOING, FRANCE.

## Résumé

La simulation numérique est un moyen pouvant contribuer efficacement à l'optimisation des procédés de mise en forme des mélanges de caoutchouc. Cependant, en raison de leur composition, ces matériaux présentent des propriétés d'écoulement complexes. L'une des difficultés consiste à établir les lois de comportement qu'il est nécessaire d'introduire dans les modélisations. Moyennant l'utilisation de lois de comportement validées, il est possible d'effectuer des calculs de simulation valables dans de nombreux problèmes concrets. Les exemples d'un cas de moulage par injection et d'un cas d'extrusion sont présentés ici. Les études se poursuivent, en particulier pour comprendre les propriétés d'écoulement de certains mélanges qui sont difficiles à caractériser.

## Abstract

Numerical simulation is able to contribute efficiently to rubber processes optimization. However, due to their composition, flow properties of rubber compounds are complex. Using validated constitutive equations, it is possible to run predictable calculations for many practical cases. Two examples are given here, one concerning injection moulding and one dealing with extrusion. Anyway, research continues in order to understand cases where flow characteristics are difficult to measure or to interpret.

## 1. Introduction

En pratique, le terme caoutchouc désigne un mélange composé d'un ou plusieurs élastomère(s) avec différents ingrédients : agents de vulcanisation, charges minérales ou organiques, plastifiants, adjuvants divers. A l'issue de la préparation de ces mélanges, différents procédés de transformation tels que l'extrusion, le moulage ou le calandrage, sont utilisés pour leur mise en forme avant vulcanisation.

L'optimisation des procédés de mise en forme est un enjeu permanent pour tout industriel. La modélisation numérique est aujourd'hui l'un des moyens pouvant y contribuer efficacement. Il existe en effet des codes de calcul adaptés aux problèmes de mécanique des fluides non-newtoniens, et les équipements informatiques ont atteint des niveaux de performance tels qu'il devient possible de traiter ce type de problème moyennant des temps de calcul raisonnables.

---

Mots-clés: caoutchouc, modélisation, extrusion, moulage, rhéologie.

Toutefois, afin d'utiliser cet outil valablement, il est nécessaire de caractériser convenablement les propriétés d'écoulement du caoutchouc non vulcanisé qui s'avèrent être complexes. Des mesures sont réalisées avec des équipements appropriés et les lois de comportement les mieux adaptées sont alors définies.

La simulation numérique permet de valider la cohérence des hypothèses et des modèles utilisés. Les lois validées sont ensuite appliquées dans des modélisations de problèmes de procédés. Un exemple de modélisation appliquée au cas du moulage par injection et un exemple appliqué au cas de l'extrusion sont présentés ici.

## 2. La composition des mélanges

**Les élastomères** : ce sont des polymères le plus souvent amorphes, de masse moléculaire très élevée (plus de  $10^6$  g/mol).

Le terme caoutchouc a longtemps été utilisé pour désigner un élastomère naturel, le polyisoprène, tiré de l'*Hévéa Brasiliensis*. Il existe aujourd'hui de nombreux types d'élastomères synthétiques tels que les copolymères butadiène-styrène (SBR), les polybutadiènes (BR), les copolymères butadiène-acrylonitrile (NBR); les terpolymères d'éthylène, de propylène et d'un monomère diénique (EPDM)...

**Les agents de vulcanisation** sont des ingrédients essentiels: sous l'action de la chaleur, ils provoquent des réactions de pontage entre les chaînes d'élastomère, formant ainsi des réseaux tri-dimensionnels qui permettent au matériau d'acquies les caractéristiques de l'état élastique.

Les systèmes de vulcanisation utilisés dans la plupart des cas sont à base de soufre ou de peroxyde organique.

D'autres ingrédients sont ajoutés aux élastomères afin d'améliorer certaines de leurs propriétés mécaniques et chimiques:

- **des charges** renforçantes telles que des noirs de carbone ou des silices
- **des plastifiants**, huiles minérales ou synthétiques, qui diminuent la viscosité des mélanges non vulcanisés.
- **des agents de mise en oeuvre** destinés à faciliter les opérations de transformation par leur action de lubrifiant interne ou externe. Ce sont des cires de polyéthylènes, des savons, des acides gras, ...
- **des adjuvants divers** : agents de protection (antioxygène, antiozone, ...), colorants, ignifugeants, ...

La composition du mélange, nature et proportion des ingrédients, est établie en fonction des propriétés requises pour le produit fini et du procédé de mise en forme utilisé.

## 3. La caractérisation et la modélisation des propriétés d'écoulement des mélanges

Lors de leur mise en forme, les mélanges sont soumis à des températures et des taux de cisaillement très différents selon le procédé utilisé. Dans le cas de l'extrusion, les températures sont le plus souvent comprises entre 60 et 120°C et il est généralement admis que les taux de cisaillement se situent entre 10 et 2000  $s^{-1}$ . La gamme de températures correspondant au moulage par injection peut s'étendre de 60 à 200°C et les taux de cisaillement peuvent atteindre 10 000  $s^{-1}$ , voire plus. Le domaine de températures et de taux de cisaillement pour lequel la caractérisation rhéologique est effectuée est défini en fonction du type de problème que l'on se propose de modéliser (extrusion ou moulage).

### La détermination des courbes d'écoulement :

La rhéométrie capillaire est la technique utilisée car elle permet de balayer une gamme étendue de taux de cisaillement et de températures.

Les courbes d'écoulement sont obtenues à partir de mesures réalisées avec des filières capillaires de diamètres différents et de plusieurs longueurs. Les taux de cisaillement apparents  $\gamma_a$  sont imposés et les contraintes de cisaillement à la paroi  $\tau_c$  sont calculées à partir des valeurs de pression mesurées à l'entrée des filières. L'évolution de la pression en fonction du temps est enregistrée en continu, pour chaque valeur de débit, de façon à vérifier la stabilité de l'écoulement. Les contraintes de cisaillement sont corrigées afin de tenir compte des effets d'entrée. Cette correction est généralement effectuée en utilisant les valeurs de perte de charge mesurées à travers des filières de longueur quasiment nulle.

La plupart du temps, les courbes d'écoulement obtenues avec les mélanges font apparaître plusieurs régimes, ce qui rend leur interprétation et leur modélisation délicates.

Les exemples suivants ont pour but d'illustrer des cas fréquemment rencontrés et concernent des mélanges à base d'élastomère EPDM, très utilisés pour réaliser des pièces pour véhicules automobiles. Les formules simplifiées de ces mélanges sont données dans le tableau 1. Les différences tiennent aux proportions des ingrédients ainsi qu'aux caractéristiques de l'élastomère EPDM, du noir de carbone, de l'huile et des agents de mise en oeuvre utilisés dans chaque formule.

	<i>Mélange A</i>	<i>Mélange B</i>	<i>Mélange C</i>
<i>Ingrédients</i>	Proportion *	Proportion *	Proportion *
Elastomère EPDM	100	100	100
Noir de carbone	60	110	100
Huile paraffinique	10	50	65
Agents de mise en oeuvre	2	3.5	3.5
Agents de protection	1	1	1
Agents de vulcanisation	16 (type peroxyde)	10 (type peroxyde)	18 (type soufre)

\* les proportions s'expriment en grammes pour 100 g d'élastomère

*Tableau 1 : Formulations simplifiées de 3 mélanges*

A noter que les mélanges utilisés pour effectuer les mesures de caractérisation ne contiennent généralement pas tous les agents de vulcanisation afin d'éviter que la réaction ne se produise dans le rhéomètre à capillaire. Cette modification de la composition est dans la plupart des cas sans effet notable sur les propriétés d'écoulement des mélanges.

#### **Le mélange A :**

Les courbes d'écoulement obtenues à 100°C avec des filières capillaires de diamètres différents (0,5 , 1 et 2 mm) sont données en figure 1.

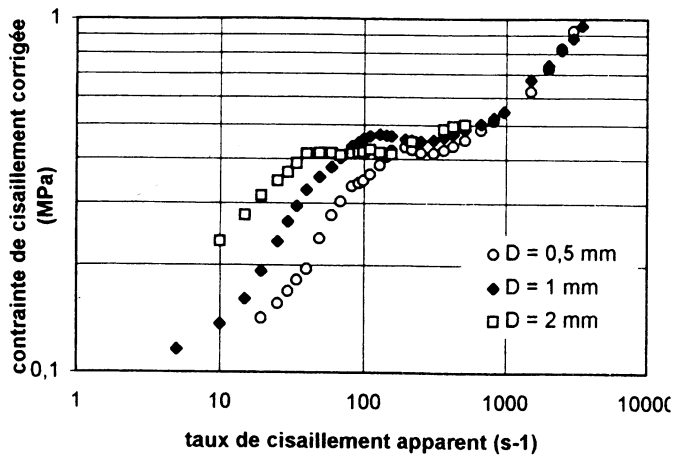


Figure 1

Mélange A à 100°C

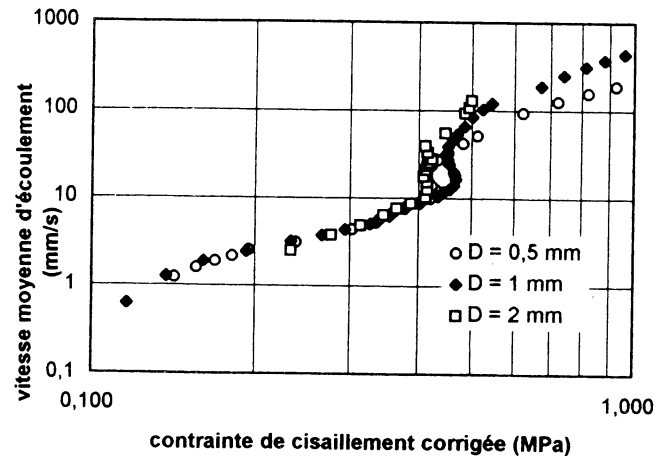


Figure 2

Aux faibles taux de cisaillement, les 3 courbes sont distinctes. A partir d'une certaine valeur de taux de cisaillement propre à chaque diamètre de filière, un changement de régime survient et est caractérisé par des instabilités d'écoulement qui se traduisent par des oscillations régulières de pression. Les valeurs de contraintes calculées dans ce domaine de taux de cisaillement proviennent d'une valeur moyenne des pressions; bien qu'elles n'aient pas véritablement de sens physique, elles permettent de situer l'ordre de grandeur d'un seuil de contrainte évalué à 0,43 MPa. Au delà de ce seuil, les courbes d'écoulement se superposent assez bien, en particulier à partir de 1000 s<sup>-1</sup>.

Le tracé de la vitesse moyenne  $V_m$  dans les capillaires en fonction de la contrainte de cisaillement corrigée (figure 2), fait apparaître une courbe maîtresse pour les valeurs de contraintes inférieures au seuil. Cette observation suggère que l'écoulement se fait uniquement par glissement comme l'ont décrit plusieurs auteurs [1,2].

Par ailleurs, l'application de la méthode proposée par Mooney [3] a permis de calculer des vitesses de glissement qui sont pratiquement égales aux vitesses moyennes d'écoulement et des taux de cisaillement nuls ou extrêmement faibles.

Il est donc raisonnable de penser que le régime d'écoulement avant le seuil correspond à un écoulement bouchon où le mélange se comporte comme un solide glissant sur les parois de l'outillage.

Au delà du seuil de contrainte, l'unicité de la courbe  $\tau_c(\gamma_a)$  conduit à faire l'hypothèse d'un écoulement avec contact collant. Il est donc envisageable de modéliser le comportement d'un tel mélange en utilisant une loi à seuil de type Herschel Bulkley ( $\tau_c = \tau_{\text{seuil}} + K \cdot \gamma^n$ ) et d'introduire une loi de glissement pour prendre en compte le régime d'écoulement correspondant aux valeurs de contraintes inférieures à celle du seuil.

### Le mélange B :

Il est intéressant d'examiner les courbes d'écoulement obtenues avec des filières capillaires de diamètre 1 mm et de longueur 5, 10 et 15 mm. Les capillaires de longueur 5 et 15 mm ne présentent pas le même état de surface que celui de 10 mm en raison de différences de fabrication. Les courbes obtenues à 80°C (figure 3), font apparaître un seuil de contrainte se situant à 0,36 MPa environ; pour les valeurs de contraintes inférieures à celle-ci, la courbe obtenue avec le capillaire de longueur 10 mm se distingue de celles correspondant



aux longueurs 5 et 15 mm. Le fait que les courbes soient distinctes semble être lié à l'état de surface des filières, ce qui paraît cohérent avec l'hypothèse d'un écoulement avec glissement. Par contre, au delà de la contrainte seuil, une courbe maîtresse est obtenue, ce qui suggère que l'hypothèse d'un écoulement avec contact collant est réaliste. Pour ce régime d'écoulement, l'utilisation d'une loi de puissance représente correctement la relation entre contrainte et taux de cisaillement.

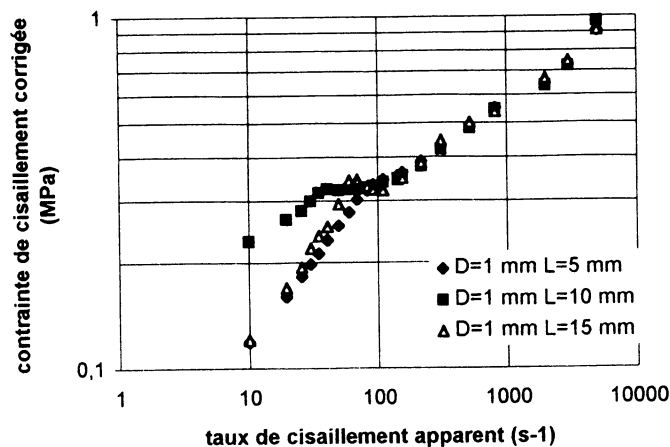


Figure 3: Mélange B à 80°C

### Le mélange C :

Les courbes d'écoulement ont été déterminées à 60, 100 et 180°C avec des filières de diamètre 1 et 2 mm : voir figure 4. A chaque température, pour les faibles taux de cisaillement, on constate que la courbe d'écoulement obtenue avec des capillaires de diamètre 2 mm, est distincte de celle obtenue avec des capillaires de diamètre 1 mm, surtout à 100°C. Au-delà d'une certaine valeur de contrainte, elles se superposent. A 100 °C, le point de convergence correspond à un changement de pente des courbes, qui est moins net à 60 et 180°C.

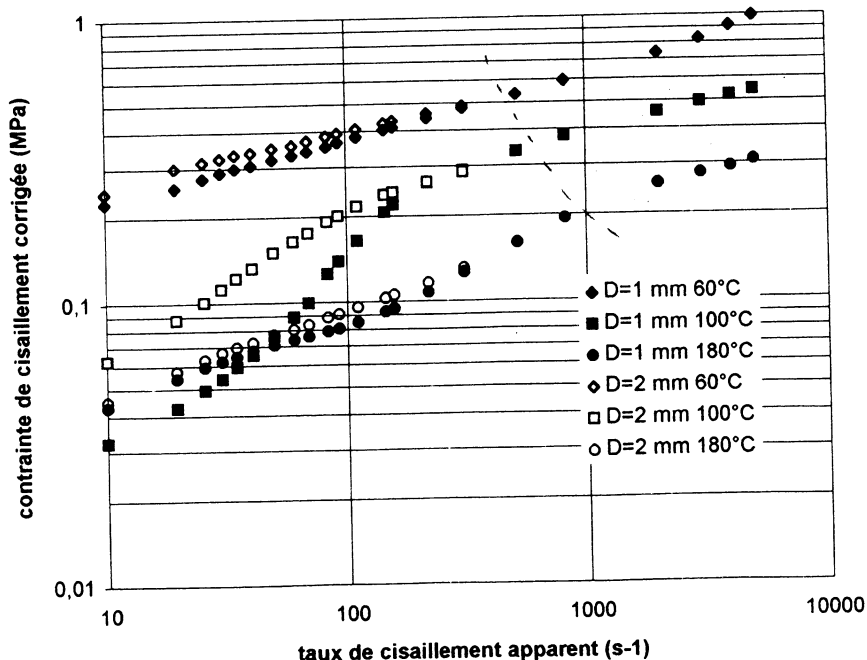


Figure 4: Mélange C à 60, 100 et 180°C

Nous avons retenu l'hypothèse d'un écoulement avec contact collant pour les valeurs de contrainte supérieures à celles obtenues au point de convergence (zone ombrée sur la figure 4). L'évolution de la viscosité en fonction de la température et du taux de cisaillement est modélisée par une loi de puissance associée à une fonction de type Arrhénius:

$$\tau_c = K \cdot \exp(C.T) \gamma^n$$

, T étant la température et K, n et C des constantes.

Ces quelques exemples montrent que les courbes d'écoulement des caoutchoucs, obtenues dans des capillaires, sont relativement difficiles à interpréter. Les phénomènes observés sont liés à la composition de ces mélanges, en particulier au taux de charges élevé, à la présence d'agents de mise en oeuvre jouant le rôle de lubrifiant externe [4,5,6], mais sont aussi très dépendants des caractéristiques des constituants de base du mélange: types d'EPDM, de noir de carbone...

Outre la compréhension des mécanismes régissant l'écoulement des mélanges, notre objectif est de déterminer des lois de comportement utilisables valablement dans des calculs de simulation de procédés. Le domaine de taux de cisaillement correspondant au problème à traiter (cas d'extrusion ou de moulage) permet d'évaluer le type de conditions aux limites qu'il convient d'appliquer aux parois: contact collant ou glissant. En fonction de cela, des lois de comportement reliant contrainte et vitesse de glissement et/ou contrainte et taux de cisaillement, sont établies.

### La validation des lois de comportement :

Nous vérifions la validité des lois de comportement déterminées à l'issue du travail de caractérisation avant de les utiliser dans des simulations de procédés. La méthode retenue consiste à modéliser l'écoulement dans le rhéomètre à capillaire en imposant les conditions aux limites correspondant aux hypothèses qui sont faites lors de l'analyse des courbes d'écoulement et en utilisant les lois de comportement qui en sont déduites.

Le modèle utilisé est présenté en figure 5. Les calculs sont faits en imposant un débit identique à celui des conditions d'essais et la pression calculée au niveau de l'emplacement du capteur de pression est comparée à la mesure. Cette vérification permet de s'assurer que les lois de comportement sont représentatives de l'écoulement des mélanges dans des conditions données. Elle permet, en outre, de savoir si la loi est prédictive, en ce sens qu'une loi déterminée avec des mesures provenant d'une filière capillaire d'une géométrie donnée doit permettre de calculer correctement des valeurs de pression mesurées par ailleurs dans d'autres géométries.

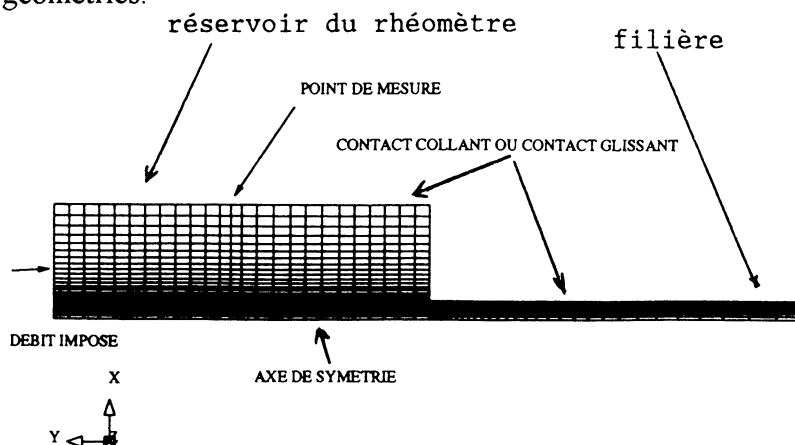


Figure 5: Modélisation du rhéomètre à capillaire

Deux exemples de résultats obtenus avec le mélange C sont présentés en figures 6 et 7. Les calculs ont été effectués avec l'hypothèse d'un contact collant en utilisant une loi de puissance pour décrire la relation entre contrainte et taux de cisaillement. Les coefficients de cette loi sont déterminés à 60, 100 et 180°C à partir du modèle intégrant la thermodépendance par une fonction de type Arrhénius.

Ces figures montrent que les pressions calculées dans le rhéomètre à capillaire sont en accord avec les valeurs mesurées, dans le domaine de taux de cisaillement où l'hypothèse d'un contact collant est retenue.

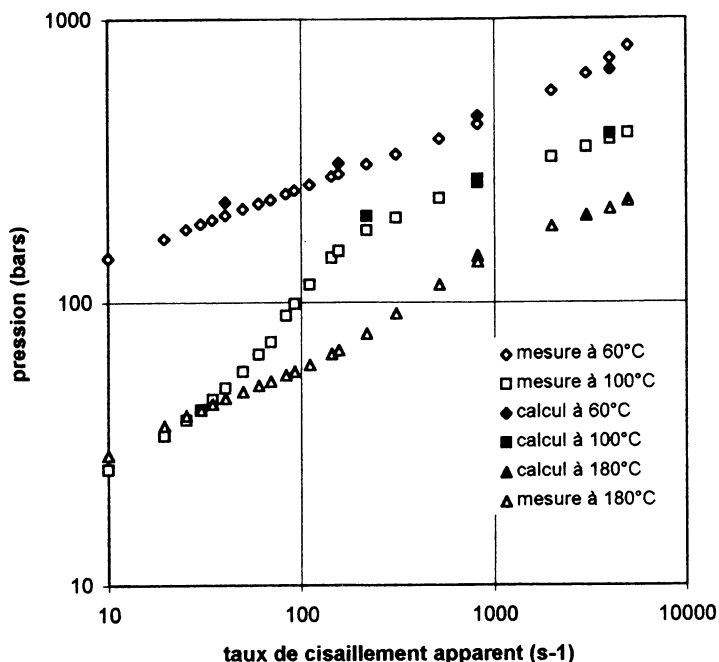


Figure 6: Comparaison entre calcul et essai - Mélange C - Capillaire 15/1

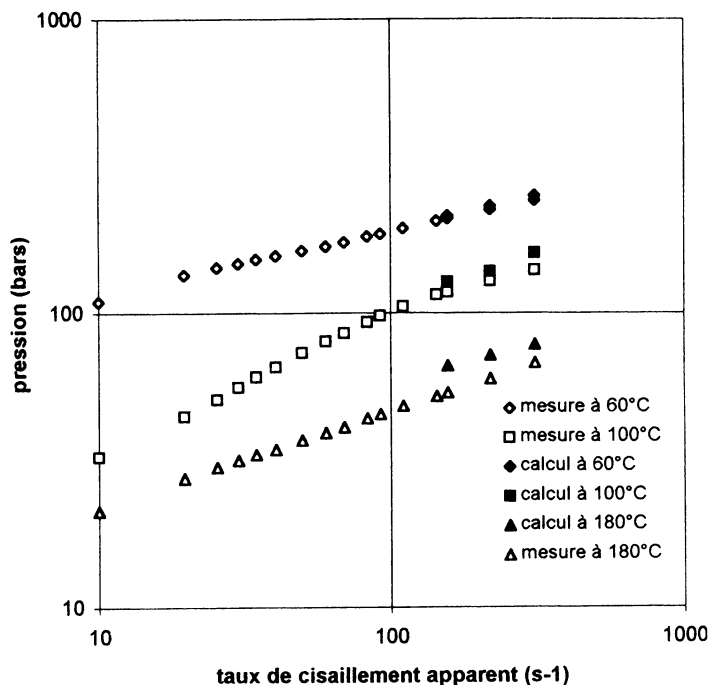


Figure 7: Comparaison entre calcul et essai - Mélange C - Capillaire 20/2

En fonction des besoins, la validation porte sur la loi de comportement en cisaillement seule ou également sur la loi de comportement en glissement qui est généralement une fonction puissance.

#### 4. L'application à la simulation de procédés

##### La simulation du moulage par injection

Ces calculs, effectués par éléments finis, reposent sur l'application des hypothèses de Hele-Shaw. Ils permettent d'obtenir un certain nombre d'informations utiles pour la conception des outillages ainsi que pour l'optimisation des conditions de moulage.

L'utilisation de matériel - presse et moules d'étude instrumentés - a permis de générer des données expérimentales comparables aux résultats de la simulation afin d'évaluer sa validité. Ces résultats apportent une bonne illustration de l'influence des caractéristiques rhéologiques d'un mélange sur son écoulement au cours du remplissage d'un moule.

L'exemple présenté ici concerne un moule d'étude composé d'une plaque d'épaisseur constante, sauf au niveau d'une restriction, et alimenté de façon non symétrique. Des capteurs de pression sont implantés dans ce moule de manière à suivre l'évolution des profils de pression au cours du remplissage ainsi que l'avancement du front de matière, repéré aux instants de passage sur les capteurs. Le modèle éléments finis, sur lequel est reportée la position de deux capteurs est donné en figure 8.

Les essais ont été réalisés avec le mélange C et un autre caoutchouc, à base d'élastomère NBR, (mélange D) présentant des caractéristiques rhéologiques différentes, en particulier un niveau de viscosité plus élevé. Les calculs ont été réalisés dans les mêmes conditions que les essais, avec l'hypothèse d'un contact collant à la paroi.

La comparaison entre les profils de pression mesurés, et calculés à l'endroit de la mesure, est présentée sur la figure 9. Les résultats obtenus par calcul sont satisfaisants: les instants de passage du front de matière au niveau des capteurs sont prévus correctement, l'allure des profils de pression correspond à celle qui a été mesurée et les ordres de grandeur de pression sont cohérents avec les essais.

Cet exemple montre que les lois de comportement déterminées dans ce cas permettent d'effectuer des calculs de simulation de moulage valables.

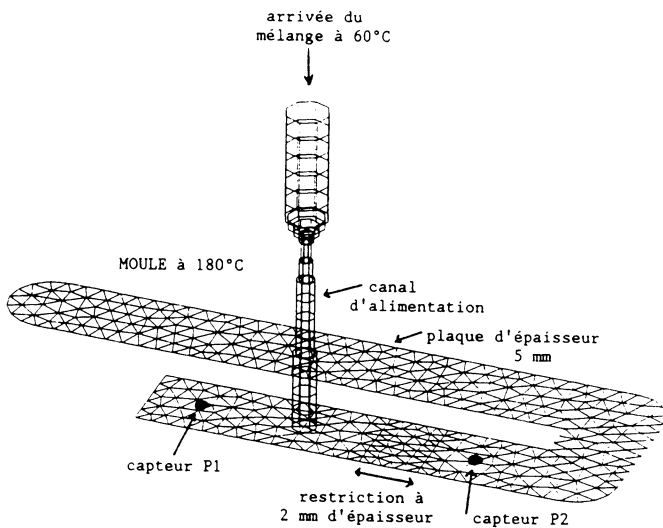


Figure 8: Modèle du moule d'étude

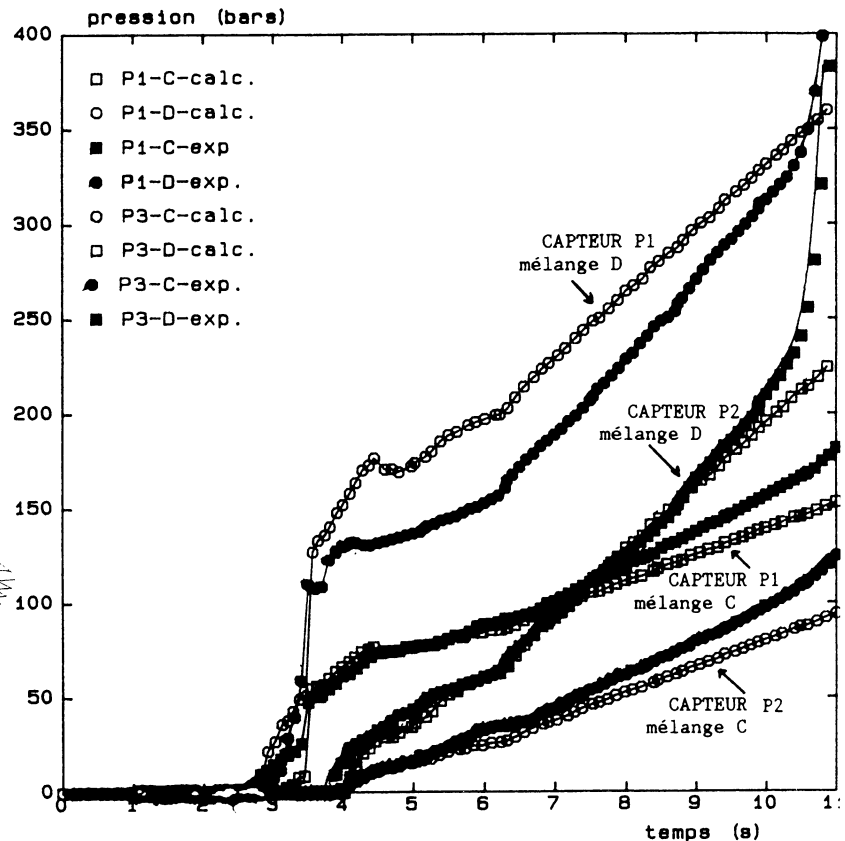


Figure 9: Profils de pression dans le moule

### La simulation de l'extrusion:

Afin d'illustrer l'intérêt des calculs d'extrusion pour l'optimisation des outillages et des conditions d'extrusion, on présente ici un exemple concernant le problème du recouvrement d'un tube en caoutchouc par un caoutchouc d'une nature différente. En pratique, cette opération est réalisée en utilisant une extrudeuse dite « à tête d'équerre ». La figure 10 illustre ce type de montage [7]: le tube à recouvrir est guidé à travers une filière au niveau de laquelle s'effectue le dépôt de recouvrement. Le caoutchouc est apporté par une extrudeuse montée perpendiculairement à la direction de défilement du tube.

A la sortie de l'extrudeuse, le caoutchouc s'écoule dans un répartiteur permettant au flux de matière d'arriver axisymétriquement à l'entrée de la filière. L'optimisation peut concerner la géométrie des répartiteurs ou celle des filières, ou bien les réglages de la ligne (vitesses, débits d'extrusion...). L'objectif est d'obtenir un recouvrement d'épaisseur constante ainsi qu'une pression de contact suffisante pour qu'il y ait une bonne adhérence du recouvrement sur le tube.

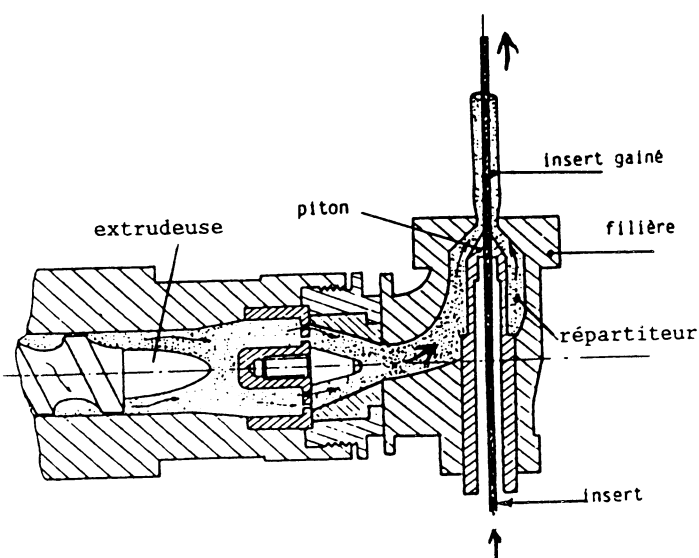


Figure 10: Extrusion en tête d'équerre

La figure 11 schématise le passage du caoutchouc au niveau de la filière tel qu'il a été modélisé. Les conditions aux limites appliquées dans ces calculs sont précisées sur cette figure. Le caoutchouc utilisé est le mélange B dont le comportement visqueux est décrit par une loi de puissance. Compte-tenu des taux de cisaillement mis en jeu dans ce cas d'extrusion, l'hypothèse d'un contact collant à la paroi des outillages a été retenue.

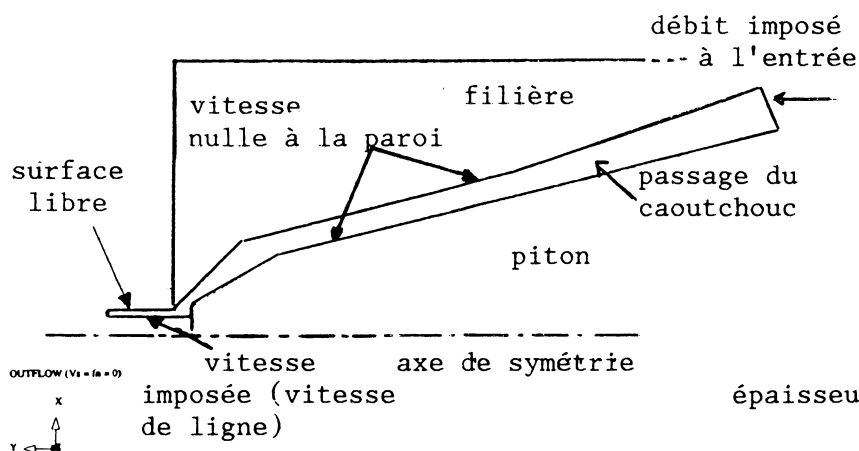


Figure 11: Modélisation de l'outillage

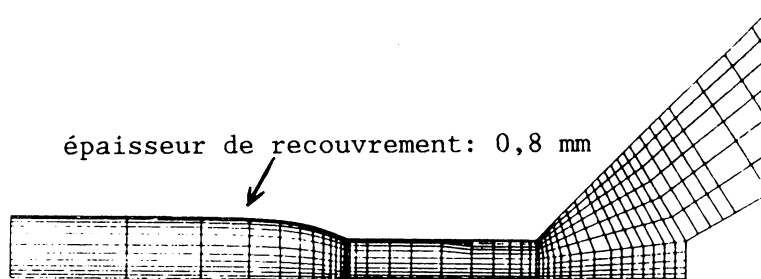
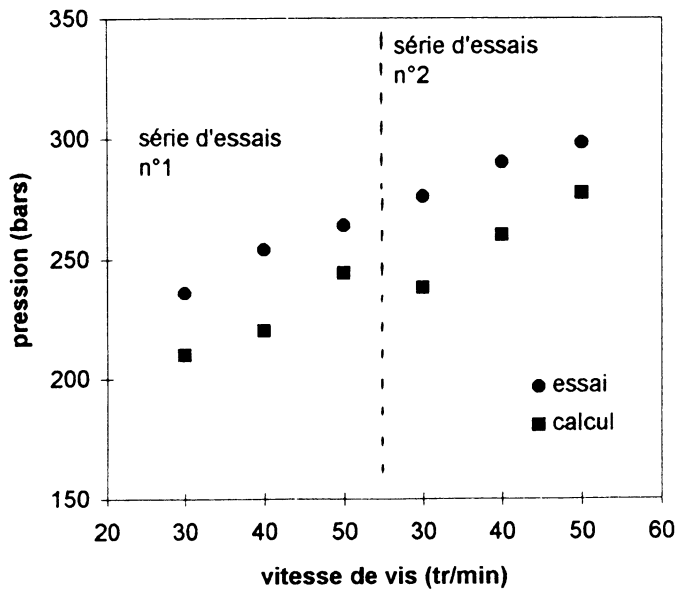


Figure 12: Calcul du recouvrement

Plusieurs simulations ont été réalisées en faisant varier la géométrie des outillages ainsi que les conditions de réglage de la ligne. Les niveaux de pression dans la filière et l'épaisseur du recouvrement sont les résultats utilisés pour comparer les différents cas. L'épaisseur de recouvrement est obtenue par un calcul de déformée de surface libre comme le montre l'exemple donné en figure 12. La validité de la modélisation a pu être évaluée par comparaison avec les données expérimentales disponibles. La comparaison entre les pressions calculées à l'entrée de la filière et les valeurs mesurées dans la tête de l'extrudeuse (figure 13) montre que les ordres de grandeur et les tendances prévus par la simulation sont cohérents avec l'expérience. L'évolution de l'épaisseur du recouvrement pour différentes conditions d'extrusion est également prévue correctement par le calcul, avec cependant une sous-

estimation des épaisseurs probablement due au fait que la modélisation a été effectuée sans prendre en compte le caractère viscoélastique du caoutchouc.



Cet exemple montre que malgré l'utilisation d'hypothèses a priori pénalisantes (fluide visqueux en particulier), la modélisation permet dans ce cas d'apporter des éléments concrets pour l'optimisation du procédé d'extrusion. L'utilisation de lois de comportement plus complètes permettra d'améliorer la précision des prévisions de la simulation.

Figure 13: Pression d'extrusion

### Conclusions

L'expérience montre que la simulation numérique donne des résultats valables lorsque le domaine de taux de cisaillement du problème traité correspond à celui pour lequel les lois de comportement ont été établies. Dans de nombreux cas, l'utilisation de lois dont la validité est restreinte à un domaine identifié de taux de cisaillement, et établies dans l'hypothèse d'un contact collant à la paroi, semble suffisante.

Cependant, lors de certaines transformations, les mélanges sont soumis à des taux de cisaillement dont l'étendue est telle qu'un modèle de comportement général pour le glissement, plus difficile à mettre en oeuvre, serait mieux adapté. Une autre difficulté provient du matériau lui-même du fait de la complexité des élastomères de base et de la diversité des compositions de mélanges. Certains cas, en cours d'étude, posent le problème de caractéristiques d'écoulement difficiles à mesurer ou à interpréter.

### Références

1. G.V. VINOGRADOV et al., Rheol. acta, 23, 46 (1984)
2. N. EL KISSI, J.M. PIAU, J. Non-Newtonian Fluid Mec., 37, 55 (1990).
3. M. MOONEY, J. of Rheol., 2, 210 (1931).
4. K. GEIGER, Kunststoffe 42, 273 (1989).
5. S. WIEGREFFE, Kunststoffe 44, 216 (1991).
6. A. MEZRY, thèse (à paraître), Laboratoire de Rhéologie de Grenoble (1995).
7. J. CURCHOD, Synthèse, propriétés et technologie des élastomères, IFOCA (1984).

# LINEAR AND NON-LINEAR VISCOELASTICITY OF FOOD EMULSIONS CONTAINING A MIXTURE OF TWO EMULSIFIERS

C. Gallegos<sup>1</sup> and J.M. Franco<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Sevilla.  
c/ P. García González s/n, Sevilla 41012, Spain.

<sup>2</sup> Hijos de Ybarra S.A. Ctra. Isla Menor km 1.8, Dos Hermanas (Sevilla), Spain.

## SUMMARY

Dynamic viscoelasticity measurements were carried out to study the influences that the fraction of dispersed phase, sucrose stearate and egg yolk concentrations exert on the linear viscoelasticity of oil-in water emulsions similar in composition to commercial light mayonnaises, but using a mixture of sucrose ester and egg yolk as emulsifiers. Normalized dynamic master curves of the storage and loss moduli have been obtained as a function of these variables. The appearance of an entanglement region in the linear relaxation spectrum, due to extensive flocculation of the oil droplets, is enhanced by using a mixture of both emulsifiers. The non-linear relaxation modulus has been factorized into time and strain-dependent components. A modified Wagner model has been used to describe the transient flow of these emulsions.

## SOMMAIRE

Des mesures de viscoélasticité dynamique ont été mises en oeuvre pour étudier l'influence que la fraction de phase dispersée, pourcentage de sucrose ester et concentrations en jaune d'oeuf peuvent avoir sur l'élasticité d'emulsions d'huile dans de l'eau ayant une composition comparable à celle de mayonnaises "Light" commerciales, mais en utilisant un mélange de sucrose ester et de jaune d'oeuf comme émulsifiants. Les courbes maîtresses dynamiques normalisées des modules de conservation et de pertes ont été obtenues en fonction de ces variables.

L'apparition d'une zone d'enchevêtrements dans le spectre de relaxation linéaire dû à la floculation de gouttelettes d'huile est amplifiée en utilisant un mélange des deux émulsifiants.

Le module de relaxation non linéaire a été factorisé en fonction du temps et de la déformation.

Un modèle de Wagner modifié a été utilisé décrire les flux transitoires de ces émulsions.

Key words: emulsion, linear viscoelasticity, relaxation spectrum, transient flow, Wagner model.

## INTRODUCTION.

Many foods contain mixtures of macromolecular and low molecular weight emulsifiers (Clark et al., 1992). The use of low molecular weight emulsifiers such as sucrose esters in food emulsions, in addition to the traditional egg yolk, has the two fold advantage of decreasing the cholesterol content of these foodstuffs and utilizing products derived from surplus agricultural raw materials. The relative proportion of both emulsifiers in the emulsion influences the emulsion stability (Franco et al., 1995).

Stability is the most important factor to be considered in emulsion technology. Emulsion stability depends on droplet size distribution, rheology of the continuous phase and interparticle interactions (Melik and Fogler, 1988). In concentrated emulsions an extensive flocculation process which favours emulsion stability by forming a weak gel-like particulate network (Dickinson, 1989) may take place due to interactions between emulsifier molecules in different droplets. This aggregation process influences the bulk rheology of emulsions.

Previous work comparing dynamic and steady-state viscosities (Franco et al., 1995) demonstrated that a dramatic structural breakdown took place when an emulsion stabilized by a mixture of sucrose ester and egg yolk was submitted to steady-state shear.

The main objective of this work was to investigate the rheological properties of the unperturbed flocculated structure, by studying the influences that the oil weight fraction and emulsifier concentration exert on the linear viscoelasticity of food emulsions containing a mixture of egg yolk and sucrose ester as emulsifier. An increase in each of those concentrations generally produces smaller droplet sizes and lower polydispersity, yielding increased emulsion stability (Franco, 1995). A complementary objective was to confirm the applicability of a non-linear viscoelastic model to describe the transient flow of these emulsions as previously reported for commercial mayonnaise (Gallegos et al., 1992a) and model oil-in-water emulsions stabilized by using a sucrose stearate as the only emulsifier (Guerrero et al., 1994).

## EXPERIMENTAL

Different oil-in-water food emulsions having an oil concentration of between 45-55% wt were prepared. A mixture of sucrose stearate of high hydrophilic-lipophilic balance (HLB = 15) from Mitsubishi Food Corporation (Japan) and egg yolk from Hijos de Ybarra S.A. (Spain) was used as emulsifier. Sucrose ester and egg yolk concentrations were varied between 0-10% wt and 0-6% wt respectively. Others ingredients were: 0.4% salt, 4% sugar and 4% vinegar. The formulation was completed with the corresponding amount of water.



Emulsions were prepared using an "Ultra Turrax T-50" rotor-stator turbine from Ika (Germany) at 8000 rpm for 5 min. Emulsions were stored at 5°C.

Dynamic tests were carried out in a Bohlin CS-50 rheometer using a cone-plate sensor system (4°, 40 mm).

Transient and stress relaxation measurements were carried out in a RV100/CV100 rheometer from Haake (Germany) using a Mooney-Ewart sensor system with a radii ratio of 1.037. All measurements were taken at 25°C.

## RESULTS AND DISCUSSION

### A. LINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOUR.

The storage modulus ( $G'$ ) of these emulsions is always higher than the loss modulus ( $G''$ ) in the frequency range studied. This behaviour is similar to that shown by commercial mayonnaise and salad dressing (Gallegos et al., 1992b; Muñoz and Sherman, 1992). In all cases, the evolution of these functions shows three characteristic regions: a pseudo-terminal region at low frequencies where a tendency to a crossover of both viscoelastic functions can be observed, an intermediate plateau region and finally the beginning of the transition region at high frequencies.

Figure 1 shows the normalized dynamic master curves of the storage ( $G'/G_N^\circ$ ) and the loss ( $G''/G_N^\circ$ ) moduli for emulsions having different oil, sucrose ester and egg yolk concentrations respectively. The plateau modulus,  $G_N^\circ$ , has been calculated from the minimum in  $\tan \delta$  versus frequency as follows (Wu, 1989):

$$G_N^\circ = [G']_{\tan\delta\text{-minimum}} \quad (1)$$

The frequency dependence of  $G'$  and  $G''$  on oil concentration is practically the same so that they do not have to be horizontally shifted. However, a horizontal shift factor " $a_x$ " is needed for emulsions having different sucrose stearate or egg yolk concentrations because of a frequency displacement of the plateau region. Sucrose ester concentration below 5% wt cannot be included in the master curve because of a significant variation of the frequency dependence of the viscoelastic functions showing an almost non-existent plateau region. In other cases, egg yolk concentration does not modify the shape of  $G'$  and  $G''$  curves even though a crossover modulus ( $G_c = G' = G''$ ) is shown for the emulsion containing sucrose stearate as the only emulsifier, which makes the superposition at low frequencies less accurate.

$G'$  and  $G''$  values increase with oil and sucrose ester concentrations but decrease as egg yolk concentration increases. Similar results have been obtained

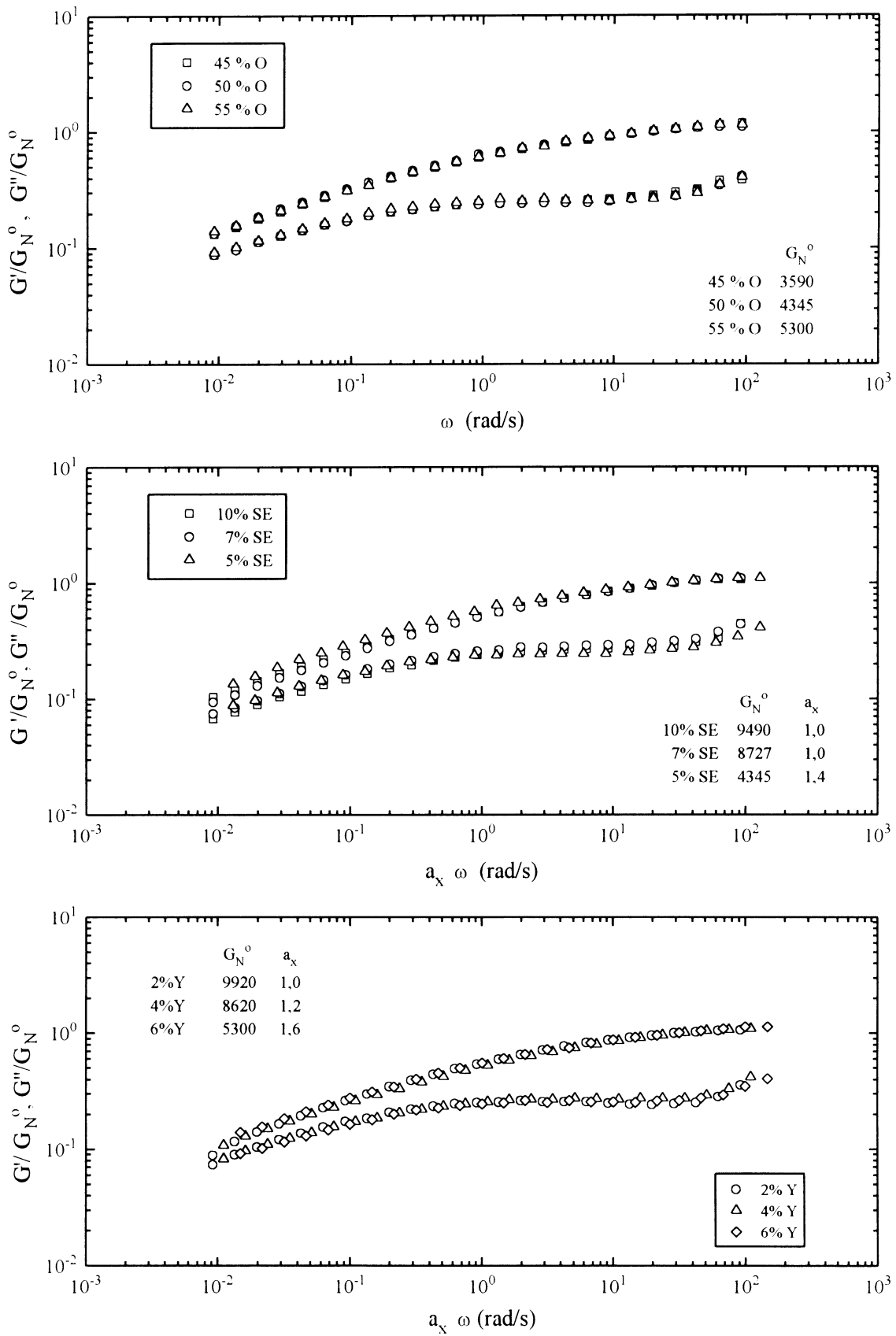


Figure 1. Evolution of the normalized dynamic curves of the storage and loss moduli with frequency as a function of a) oil concentration, b) sucrose stearate concentration and c) egg yolk concentration.

by analyzing the surface viscoelasticity of egg yolk films at an oil-water interface (Kiosseoglou and Sherman, 1983). Optimum viscoelasticity was achieved at monolayer saturation. It has been suggested that interfacial viscoelasticity decreases at higher protein concentrations because slip planes develop at the interface (Graham and Phillips, 1980).

The relaxation time spectra,  $H(\lambda)$ , have been calculated from the storage modulus using the first order approximation of Tschoegl (Tschoegl, 1989), although the Tikhonov regularization gives similar results (Franco, 1995). Figure 2 shows the evolution of  $H(\lambda)$  with the relaxation time as a function of oil, sucrose ester and egg yolk concentration. As can be observed, the above mentioned regions are clearly shown in the spectra.

Recently De Rosa and Winter (1994) have proposed an empirical model (BSW-CW) which may describe the emulsion relaxation spectra of these emulsions in the experimental frequency range studied:

$$H(\lambda) = \begin{cases} A \left[ \left( \frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^m + \left( \frac{\lambda}{\lambda_p} \right)^n \right] & \text{for } 0 < \lambda < \lambda_p \\ A \left( \frac{\lambda}{\lambda_p} \right)^c & \text{for } \lambda_p < \lambda < \infty \end{cases} \quad (2)$$

where  $\lambda_c$  and  $\lambda_p$  are the characteristic times for the onset of the plateau and pseudo-terminal regions,  $m$ ,  $n$  and  $c$  are the power law exponents for the three different regions and  $A$  is an empirical constant.

Some interesting remarks may be made analyzing the influences of oil and emulsifier concentrations on the highest relaxation time of the entanglement region,  $\lambda_p$ , and on the power law exponent for the same region,  $n$ .

Thus,  $\lambda_p$  shows maximum values for the systems with no egg yolk and 6% wt egg yolk (figure 2c), decreases slightly as sucrose ester concentration increases (figure 2b) and does not depend on oil concentration (figure 2a), thus confirming the tendency shown by the shift factor,  $a_x$ , with the above mentioned variables (figure 1).

However, the power law exponent for the entanglement region is influenced by both the oil and emulsifier concentrations. Thus, " $n$ " increases with oil concentration (figure 2a). Furthermore, an increase in sucrose ester concentration (3 to 5%) produces a significant increase in " $n$ ", changing from negative to positive values. On the contrary, further additions slightly decrease the power law exponents. Finally, an initial addition of egg yolk to the emulsion containing no macromolecular emulsifier produces an important increase in " $n$ ". Higher positive values of " $n$ " are indicative of an enhanced formation of entanglements among oil droplets.

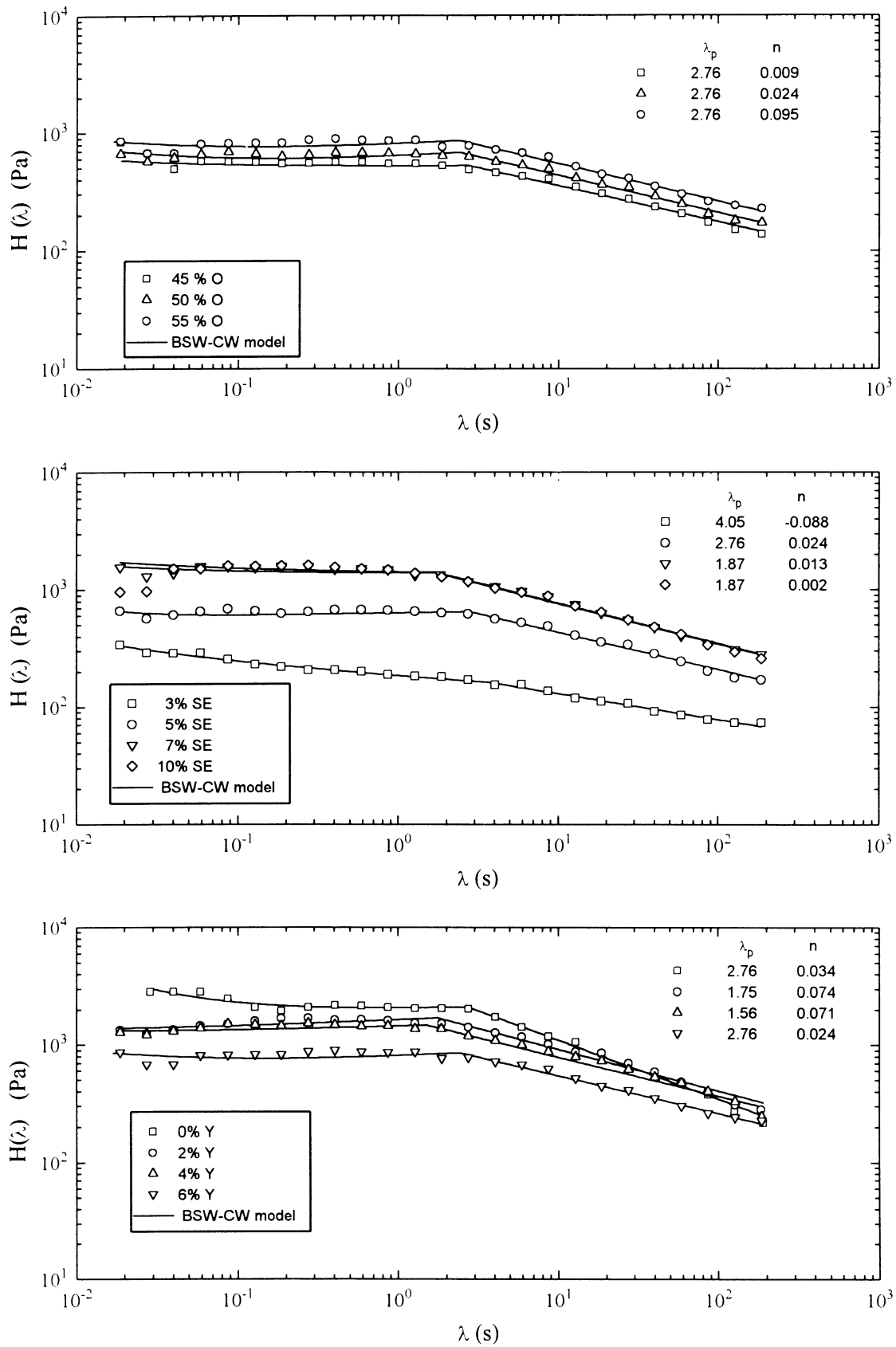


Figure 2. Relaxation time spectra of emulsions as a function of a) oil concentration, b) sucrose stearate concentration and c) egg yolk concentration.

## B. NON-LINEAR VISCOELASTICITY

### i) Stress relaxation tests

Figure 3 shows the non-linear relaxation modulus curves as a function of the time elapsed since a constant shear rate ( $0.6 \text{ s}^{-1}$ ) of variable duration was removed. The emulsion studied was 55% oil, 6% egg yolk and, 5% sucrose stearate and the temperature was  $25^\circ\text{C}$ . As can be observed, the relaxation modulus is clearly dependent on the total deformation imposed.

On the other hand, the linear relaxation modulus has been calculated from the relaxation spectrum using the BSW-CW model and it is also shown in the same figure. As can be seen,  $G(t-t')$  calculated from the BSW-CW model coincides with values obtained using the approximate method of Ninomiya and Ferry (Ferry, 1980). These values are significantly higher than those previously shown for  $G(\gamma, t-t')$ , and indicate a dramatic structural breakdown when a shear strain outside the linear region has been applied on the sample.

Linear and non-linear relaxation moduli curves show very similar slopes. Therefore, the linear relaxation modulus may be factorized into time and strain-dependent components:

$$G(\gamma, t-t') = G(t-t') \cdot h(\gamma) \quad (3)$$

The damping function values obtained from equation (3) fit the Soskey-Winter model fairly well (Soskey and Winter, 1984):

$$h(\gamma) = \frac{1}{1+a\gamma^b} \quad (4)$$

Table I shows the parameters of equation (4) as a function of the shear rate previously applied to the sample.

**Table I. Parameters of the Soskey-Winter equation as a function of the shear rate previously imposed on the sample.**

shear rate ( $\text{s}^{-1}$ )	a	b
0.6	460	1,15
1.2	393	1,15
3	357	1,10
6	295	1,10
15	172	1,10

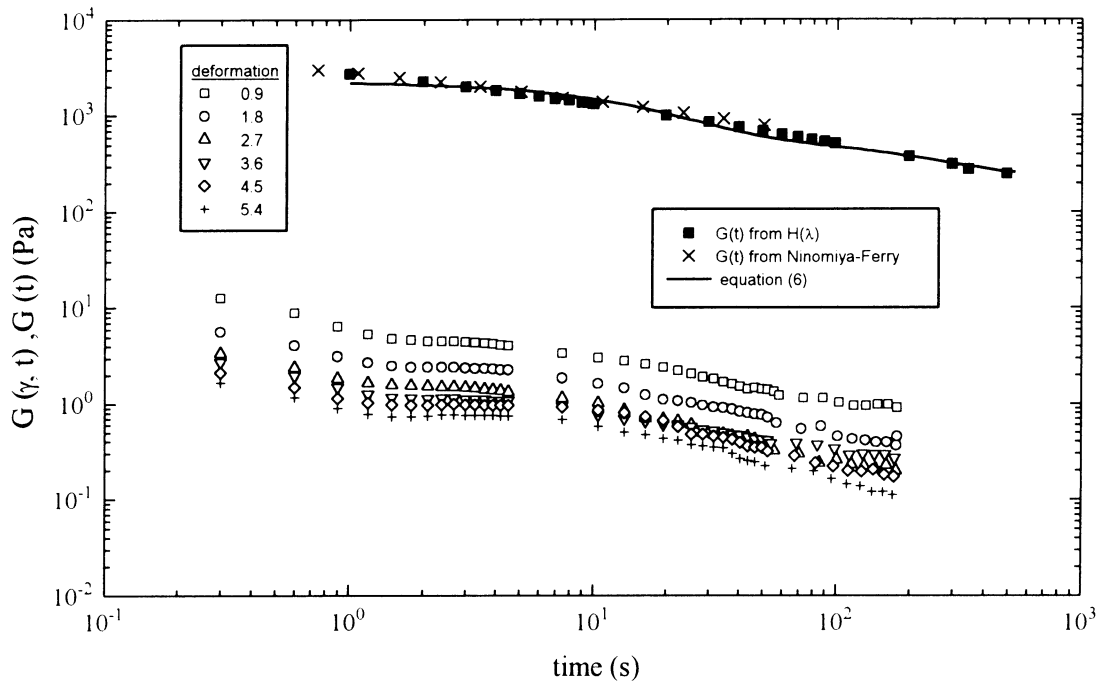


Figure 3. Linear and non-linear relaxation moduli for an emulsion containing 55% oil, 6% egg yolk and 5% sucrose stearate ( $\dot{\gamma}=0.6 \text{ s}^{-1}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

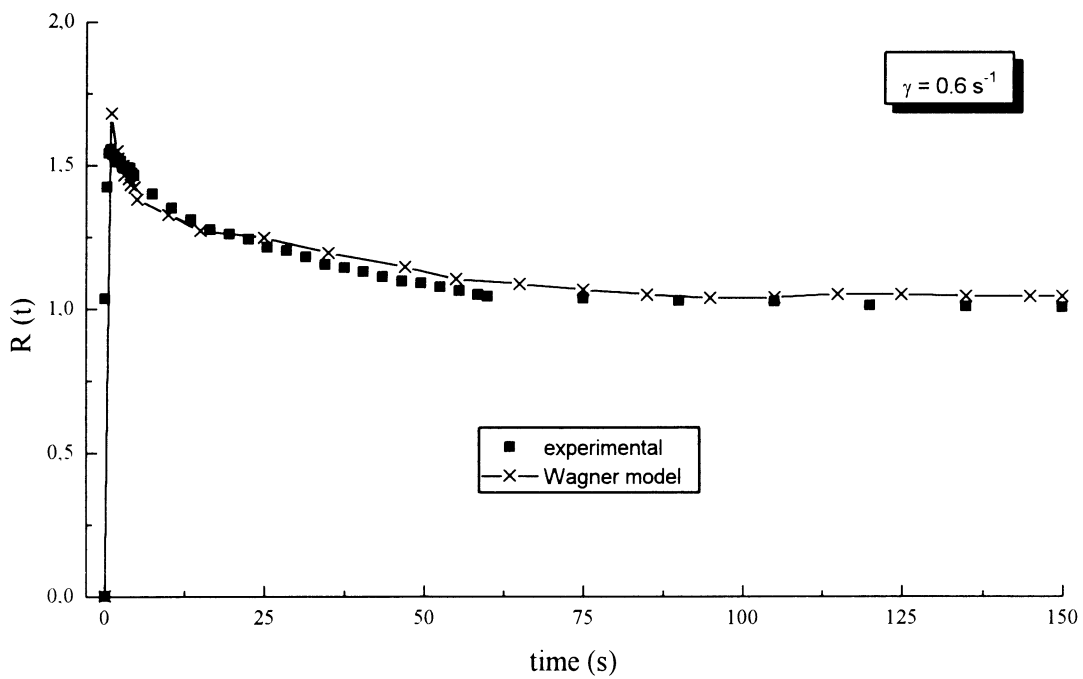


Figure 4. Relationship between transient and steady-state stress values ( $\dot{\gamma}=0.6 \text{ s}^{-1}$ ) as a function of shearing time for an emulsion containing 55% oil, 6% egg yolk and 5% sucrose stearate ( $\dot{\gamma}=0.6 \text{ s}^{-1}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

The values of the damping function are significantly lower than those shown by commercial mayonnaise using egg yolk as emulsifier (Gallegos et al., 1992b), thereby indicating a more important structural breakdown which is probably due to the very low viscosity of the continuous phase.

ii) Transient flow.

The transient flow of these emulsions reflects their non-linear viscoelastic behaviour. Thus, a stress overshoot followed by stress decay to an almost constant value when a constant shear rate is applied to the sample can be observed (figure 4).

Considering that the non-linear relaxation modulus can be factorized into time and strain-dependent components, a modified Wagner model may be used to describe the transient flow of these emulsions (Gallegos et al, 1992a). Thus, for simple shear:

$$\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dG(t-t')}{dt'} \cdot h(\gamma_{12}) \cdot \gamma_{12} dt' \quad (5)$$

The linear relaxation modulus (figure 3) may be described by a generalized Maxwell model with three elements:

$$G(t-t') = \sum_{i=1}^3 G_i e^{-\frac{(t-t')}{\lambda_i}} \quad (6)$$

where  $G_i$  and  $\lambda_i$  are the discrete spectra of modulus and relaxation time, respectively, for the material.

Consequently, the non-linear viscoelasticity equation in simple shear is given by:

$$\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{i=1}^3 \frac{G_i}{\lambda_i} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda_i}} \cdot \frac{\gamma}{1+a\gamma^b} dt' \quad (7)$$

The shear stress after instantaneous imposition of shear rate and the steady-state stress may be related as follows:

$$R(t) = \frac{\sigma_{12}(t)}{\sigma_{12}(\infty)} \quad (8)$$

where:

$$\sigma_{12}(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma_{12}(t) \quad (9)$$

Solving the integral for both situations, figure 4 shows the experimental and calculated values of  $R(t)$  for a transient flow test carried out at  $0.6 \text{ s}^{-1}$ . As can be observed the model fits the experimental results at low shear rates fairly well. Higher shear rates show increasing differences between experimental and calculated values for short shearing times, probably due to inertia effects.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work is part of two research projects ALI 90-0503 and PB92-0664 sponsored by the CICYT, Spain and by the Junta de Andalucía (Industrial Cooperation Programme); the authors gratefully acknowledge their financial support.

#### REFERENCES

- Clark, D.C., Wilde, P.J., Wilson, D.R., Wunsteck, R.C. (1992) *Food Hydrocoll.*, 6: 173-186.
- De Rosa, M.E., Winter, H.H. (1994) *Rheol. Acta*, 33: 220-237.
- Dickinson, E. (1989) *Colloids Surf.*, 42: 191-204.
- Ferry, J.D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons., New York.
- Franco, J.M. (1995) Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla.
- Franco, J.M., Berjano, M., Guerrero, A., Muñoz, J., Gallegos, C. (1995) *Food Hydrocoll.*, 9 (in press).
- Gallegos, C., Berjano, M., Guerrero, A., Muñoz, J., Flores, V. (1992a) *J. Texture Stud.*, 23: 153-168.
- Gallegos, C., Berjano, M., Choplin, L. (1992b) *J. Rheol.*, 36: 465-478.
- Graham, D.E., Phillips, M.C. (1980) *J. Colloid Interface Sci.*, 76: 240-250.
- Guerrero, A., Partal, P., Berjano, M., Flores, V., Gallegos, C. (1994) in: *Progress and Trends in Rheology, IV*, Gallegos, C. (ed.), Steinkopff, Darmstadt, p. 233-235.
- Kiosseoglou, V.D., Sherman, P. (1983) *Colloid & Polymer Sci.*, 261: 520-526.
- Melik, D.H., Fogler, H.S. (1988) in: *Encyclopedia of Emulsion Technology*, III, Becher, P. (ed.), Marcel Dekker, New York, p.3-78.
- Muñoz, J., Sherman, P. (1992) *J. Texture Stud.*, 21: 411-426.
- Soskey, P.R., Winter, H.H. (1984) *J. Rheol.*, 28: 625-645.
- Tschoegl, N.W. (1989) *The phenomenological theory of linear viscoelastic behaviour*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Wu, S. (1989) *J. Polym. Sci.*, 27: 723-741.



# UNE METHODE D'ANALYSE DE LA THIXOTROPIE DES FLUIDES COMPLEXES. APPLICATION AUX FLUIDES ALIMENTAIRES

C. BARAVIAN et D. QUEMADA

Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique,  
UNIVERSITE PARIS VII - 2 Place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05 - France

## Résumé

Nous décrivons ici une procédure permettant de modéliser la thixotropie. Nous exposons les protocoles expérimentaux et le traitement des données expérimentales nécessaires à la modélisation du comportement instationnaire d'un produit ne présentant pas d'effets élastiques. Nous montrons aussi comment s'applique notre méthode sur un épaississant de l'industrie alimentaire : le Iota-carraghénanne. Pour valider notre méthode, nous utilisons un certain type de mesures pour fixer les paramètres de notre modèle, et nous tentons ensuite de prédire les réponses à un autre type de sollicitation. Nous détaillons également les corrections apportées aux données expérimentales, et notamment celles résultant des effets d'inertie de l'appareillage.

## Abstract

Our aim in this paper is to describe clearly and briefly a procedure for modelling thixotropy. Hence, we outline the measurement procedure and the data treatment necessary to model the behaviour of a sample which does not show elastic effects. We also show how to validate the model by applying it to data from a typical food gelling agent, iota carrageenan. To check the validity of the model we predict the result of one type of measurement from setting up our model using another type of measurement. Particular care was taken for apparatus corrections, as inertia effects for instance.

## Introduction

Les propriétés d'écoulement des fluides alimentaires sont déterminantes pour leur traitement industriel et pour leur consommation. Choisir leur comportement permet d'éviter certains défauts, tels le crémage ou la sédimentation, et d'ajuster leur texture. La plupart de ces produits ont des dépendances temporelles, c'est à dire qu'ils sont thixotropes. Habituellement, la thixotropie est définie comme une variation de la viscosité avec le temps, indépendamment de la présence d'effets élastiques. La dépendance temporelle de l'écoulement peut en effet se diviser en deux classes :

- 1) Les effets viscoélastiques linéaires, qui concernent les faibles déformations, de sorte que la structure du produit testé n'est pas modifiée.
- 2) Les effets thixotropes, qui s'accompagnent de changements de structure du matériau, et apparaissent généralement plus lentement, c'est pourquoi ils peuvent souvent être séparés des

---

**Mots clés :** *Thixotropie; Fluides complexes; Cinétique de structure; Correction d'inertie; Modèle structurel*

effets élastiques. Néanmoins, certains systèmes montrent des changements rapides de leur structure, effets qui apparaissent alors simultanés aux effets élastiques: c'est la viscoélasticité non-linéaire (que l'on pourrait appeler thixo-élasticité). Cependant, les théories de la viscoélasticité non-linéaire sont complexes et difficiles à appliquer simplement. Notre approche consiste à définir une procédure permettant d'élaborer le modèle le plus simple possible pour décrire le comportement instationnaire d'un produit donné. C'est pourquoi nous adoptons un point de vue phénoménologique, sans faire aucune hypothèse sur les origines « moléculaires » des effets que nous observons. Nous mesurons leur évolution et nous tentons de les modéliser de manière cohérente.

## 1 Thixotropie et modèle structurel.

Parmi les modèles du comportement thixotrope, les modèles structurels supposent que la dépendance temporelle des propriétés rhéologiques est liée à une modification de la structure interne du produit. Ainsi, Cheng et Evans [1] définissent une seule variable structurelle  $\lambda$ , qui a la valeur 1 lorsque la structure est totalement construite et 0 quand la structure est entièrement détruite et écrivent les relations  $\sigma = F(\dot{\gamma}, \lambda) \cdot \dot{\gamma}$  et  $\dot{\lambda} = G(\lambda, \dot{\gamma})$ . La première, l'équation constitutive, relie la contrainte à la vitesse de cisaillement pour tout état de structure  $\lambda$  et la seconde est une équation cinétique du premier ordre, qui définit le taux de variation de  $\lambda$ ,  $\dot{\lambda}$ , comme une fonction de  $\lambda$  et de la vitesse de cisaillement. Dans l'ensemble de notre étude, nous considérerons, en cohérence avec nos expériences, que la contrainte est appliquée, et que nous mesurons la vitesse d'écoulement ou le gradient de vitesse. Il est à noter que l'ensemble du traitement est considéré parfaitement biunivoque par rapport à une étude à vitesse de cisaillement imposée. Si nous considérons la contrainte comme une variable connue, le comportement du système est alors décrit par les équations suivantes:

$$\dot{\gamma} = f(\sigma, \lambda) \quad (1)$$

$$\dot{\lambda} = g(\lambda, \sigma) \quad (2)$$

Des valeurs positives de  $\dot{\lambda}$ , donc de  $g$ , correspondent à une structuration du produit, et des valeurs négatives à une déstructuration. Lorsque  $\dot{\lambda}$  est nul, le matériau se trouve dans un état d'équilibre et l'équation (1) correspond à la courbe stationnaire  $\dot{\gamma}_{eq} = f(\sigma, \lambda_{eq})$  où  $\lambda_{eq}$  est solution de l'équation  $g(\lambda_{eq}, \sigma) = 0$ . Nous n'utilisons donc qu'un seul système d'équations pour modéliser le comportement stationnaire et instationnaire du produit.

De nombreux tests existent pour connaître la forme de l'équation constitutive, mais il en apparaît peu pour l'équation cinétique. Pour obtenir des informations sur l'équation cinétique, nous proposons d'utiliser une représentation  $(\dot{\lambda}, \lambda)$  pour une valeur constante de la contrainte. Nous utilisons donc des données correspondant à des échelons de contrainte, séparés par des périodes durant lesquelles nous attendons que la structure atteigne un état d'équilibre (dépendant de la contrainte appliquée). Les courbes expérimentales  $\lambda(t)$  obtenues pour une amplitude de contrainte appliquée sont différenciées par rapport au temps, et nous représentons  $\dot{\lambda}$  ainsi obtenu en fonction de  $\lambda$ . L'allure de la courbe obtenue montre directement la forme de l'équation (2). La figure suivante présente deux exemples. Si la structure se détruit ou se construit avec une cinétique du type relaxation, la représentation sera une ligne droite (figure 1a). Si par contre, les modifications structurelles résultent de l'addition d'unités structurelles (suivant une réaction cinétique du deuxième ordre), la représentation  $(\dot{\lambda}, \lambda)$  aura une allure parabolique (figure 1b). Ces deux exemples correspondent aux équations cinétiques suivantes :

a) pour une cinétique de relaxation :

$$\dot{\lambda} = \frac{1}{t_a} \left( 1 - \frac{\lambda}{\lambda_{eq}} \right) \quad (3)$$

b) pour une cinétique du deuxième ordre:

$$\dot{\lambda} = \kappa_a \left( 1 - \frac{\lambda}{\lambda_{eq}} \right)^2 \quad (4)$$

où  $t_a$  et  $\kappa_a^{-1}$  sont des temps caractéristiques de restructuration.

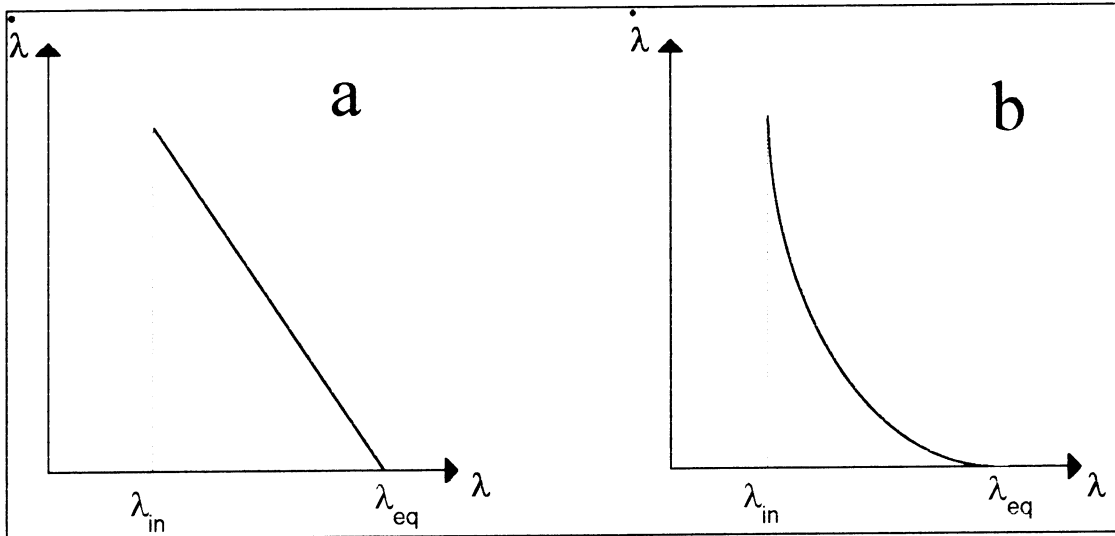


figure 1 : représentation  $(\dot{\lambda}, \lambda)$  après application d'un échelon de contrainte  $\sigma_2 = \sigma_1 - \delta\sigma$

Il n'est cependant pas facile d'accéder directement à la structure du matériau testé. C'est pourquoi nous utilisons une relation nous permettant de relier directement la viscosité  $\eta$  à la variable de structure  $\lambda$  [2]. Cette relation a été validée sur un grand nombre de dispersions, notamment le sang, en régimes stationnaire et instationnaire [3]. Elle fait intervenir les deux plateaux limites de viscosité  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  associés respectivement aux états totalement structuré ( $\lambda=1$ ) et déstructuré ( $\lambda=0$ ) du matériau.

$$\eta(\sigma, t) = \eta(\lambda) = \frac{\eta_\infty}{(1 - K\lambda)^2} \quad (5)$$

où

$$K = 1 - \left( \frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/2} \quad (5a)$$

alternativement, on peut écrire :

$$\lambda = \frac{1}{K} \left[ 1 - \left( \frac{\eta_\infty}{\eta} \right)^{1/2} \right] \quad (5b)$$

Nous notons qu'une fois connus les deux plateaux de viscosité, il est possible d'analyser les variations de la structure en comportements stationnaire et instationnaire. Le schéma de l'analyse expérimentale se fera donc comme suit :

- i) Une fois choisie la forme de l'équation constitutive, on détermine les deux plateaux limites de viscosité  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$ .
- ii) Nous pouvons alors convertir les données  $\eta(t)$  associées à des échelons de contrainte en variations de  $\lambda(t)$  à l'aide de la relation (5b).

iii) On représente  $\dot{\lambda} = \frac{d\lambda}{dt}$  en fonction de  $\lambda$  pour déterminer la forme de l'équation cinétique.

iv) Nous utilisons ensuite des échelons de contrainte d'amplitudes différentes pour caractériser la dépendance des paramètres intervenant dans l'équation cinétique avec la contrainte.

## 2 Construction du modèle instationnaire.

Nous allons illustrer notre méthodologie sur un produit alimentaire : le Iota-carraghénanne. La concentration utilisée est de 0.5 g pour 100 ml d'une solution de NaCl à 0.2 moles par litres. Les expériences sont effectuées à 20 °C, sur un rhéomètre Carrimed CS 100 utilisé en géométrie cylindrique. (Rayon intérieur de 13.34 mm, rayon extérieur de 15 mm).

### a) Equation constitutive et courbe de viscosité stationnaire.

Bien que le Iota-carraghénanne soit connu comme un matériau viscoélastique, nous nous sommes placés, pour simplifier l'étude, dans des conditions expérimentales nous permettant de n'observer que des effets de thixotropie.

Déformation (%)

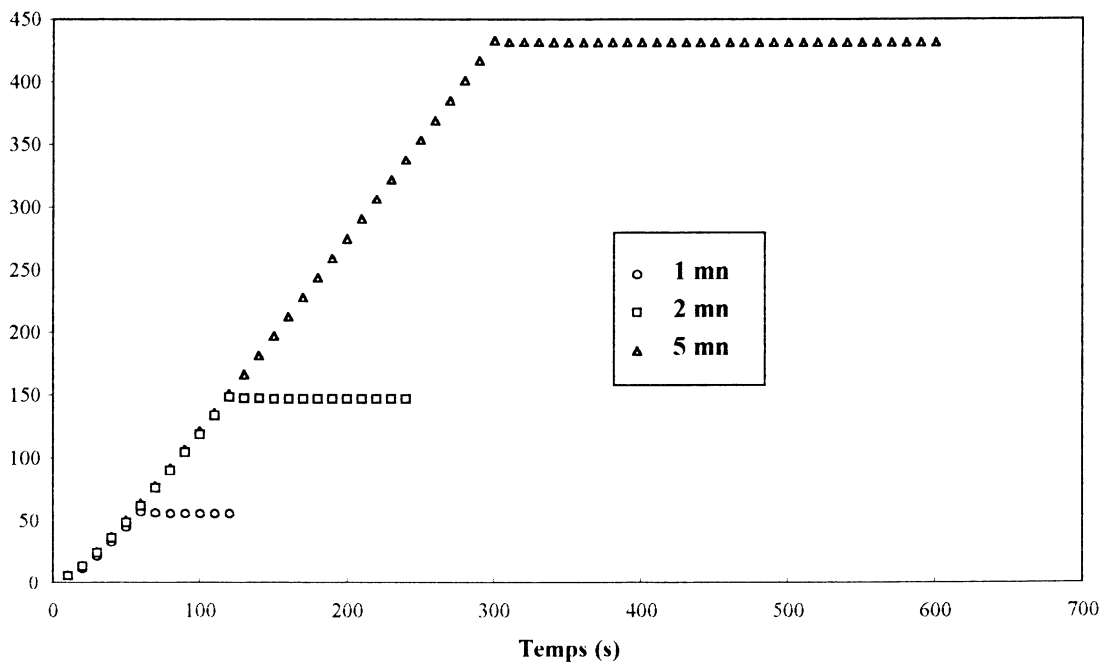


Figure 2 : Réponse en déformation à des échelons rectangulaires de contrainte de 5 Pa sur des durées différentes.

En effet, si l'on applique différents créneaux de contrainte de même amplitude et de durées différentes, on observe essentiellement une diminution de la viscosité au cours du temps. De plus, lorsque l'on arrête la sollicitation, nous constatons que le matériau a simplement flué (Figure 2), ce qui réduit l'équation constitutive à l'expression suivante :

$$\dot{\gamma} = \sigma / \eta(\lambda) \quad (6)$$

Pour obtenir les deux plateaux limites de viscosité, nous appliquons une très lente rampe de contrainte. En général, comme le plateau de viscosité correspondant aux contraintes les plus élevées n'est pas atteint, nous ajustons la courbe de viscosité stationnaire de l'équation (5), en nous donnant une loi d'évolution de la structure d'équilibre entre les deux plateaux :

$$\eta_{cq} = \eta(\lambda_{cq}), \text{ avec:}$$

$$\lambda_{eq}(\sigma) = (1 + \theta)^{-1}, \quad \theta = \left( \frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^p \quad (7)$$

Nous obtenons la courbe stationnaire en effectuant une rampe de contrainte sur 1 heure.

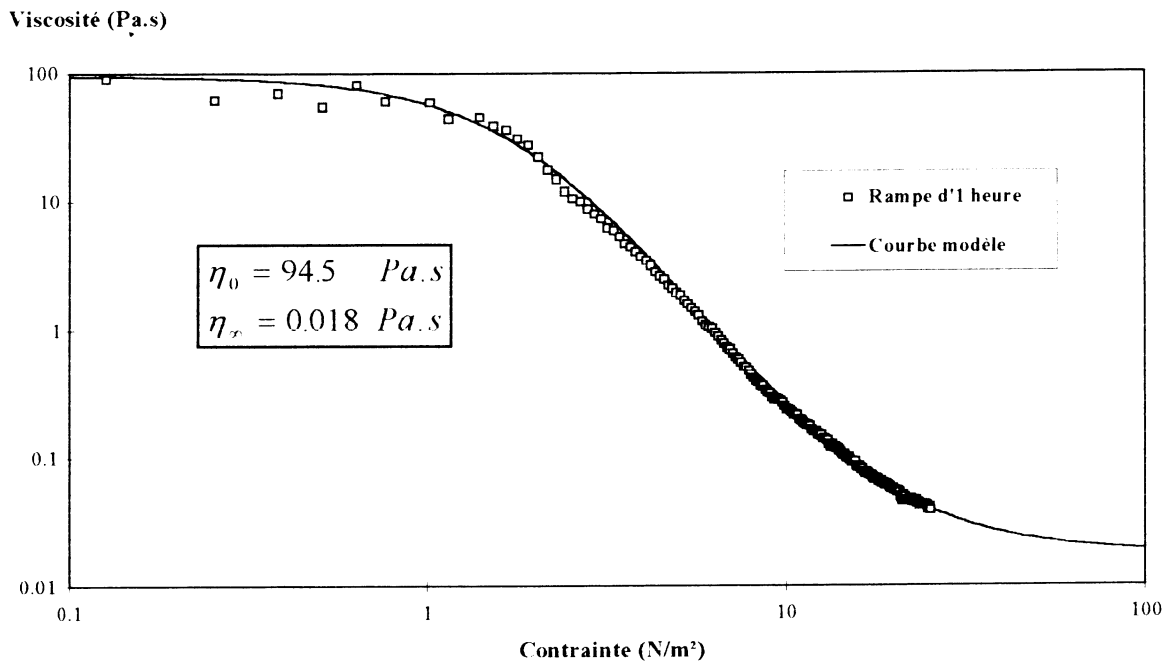


figure 3 : Courbe stationnaire. Iota-carraghenan à 0.5 g / 100 ml

Par ajustement sur la courbe précédente, nous obtenons :  $\sigma_c = 17.7 \text{ Pa}$  et  $p = 1.93$ .

Nous notons que cette courbe de viscosité stationnaire n'est pas la donnée expérimentale directe. En effet, l'importante amplitude de variation de la viscosité avec la contrainte nous a conduit à corriger le facteur de proportionnalité entre la vitesse angulaire et le gradient de vitesse en fonction de la contrainte appliquée. La méthode utilisée se réfère à celle proposée par Krieger et Maron [4]. Elle s'appuie sur un développement en loi de puissance du taux d'accroissement de la vitesse en fonction du couple appliqué exprimées en coordonnées logarithmiques. Elle détermine la variation du facteur de gradient en fonction de la contrainte. La correction est d'autant plus grande que la viscosité varie brutalement avec la contrainte. Pour notre produit, des écarts de l'ordre de 20 % sur la viscosité sont constatés entre la donnée expérimentale directe et la courbe corrigée.

### **b) Forme de l'équation cinétique**

Pour obtenir des informations sur la forme de l'équation cinétique, nous appliquons un échelon de contrainte d'amplitude 12 Pa. Une fois l'état stationnaire atteint, nous appliquons un échelon de 11 Pa. Le choix de ce différentiel de contrainte de 1 Pa n'est pas innocent, il est choisi de sorte que les effets d'inertie soient minimes par rapport à l'évolution temporelle du produit. La réponse, vitesse angulaire en fonction du temps  $\omega(t)$ , est exprimée en gradient de vitesse en fonction du temps via le facteur de gradient correspondant à la contrainte appliquée, comme nous l'avons vu précédemment. La courbe expérimentale  $\eta(t)$  est obtenue à l'aide de la relation (6). Nous pouvons alors déterminer la variation  $\lambda(t)$  par l'intermédiaire de l'équation (5b). Cette donnée est différenciée par la méthode des différences finies pour obtenir la courbe  $(\dot{\lambda}, \lambda)$  de la figure 4.

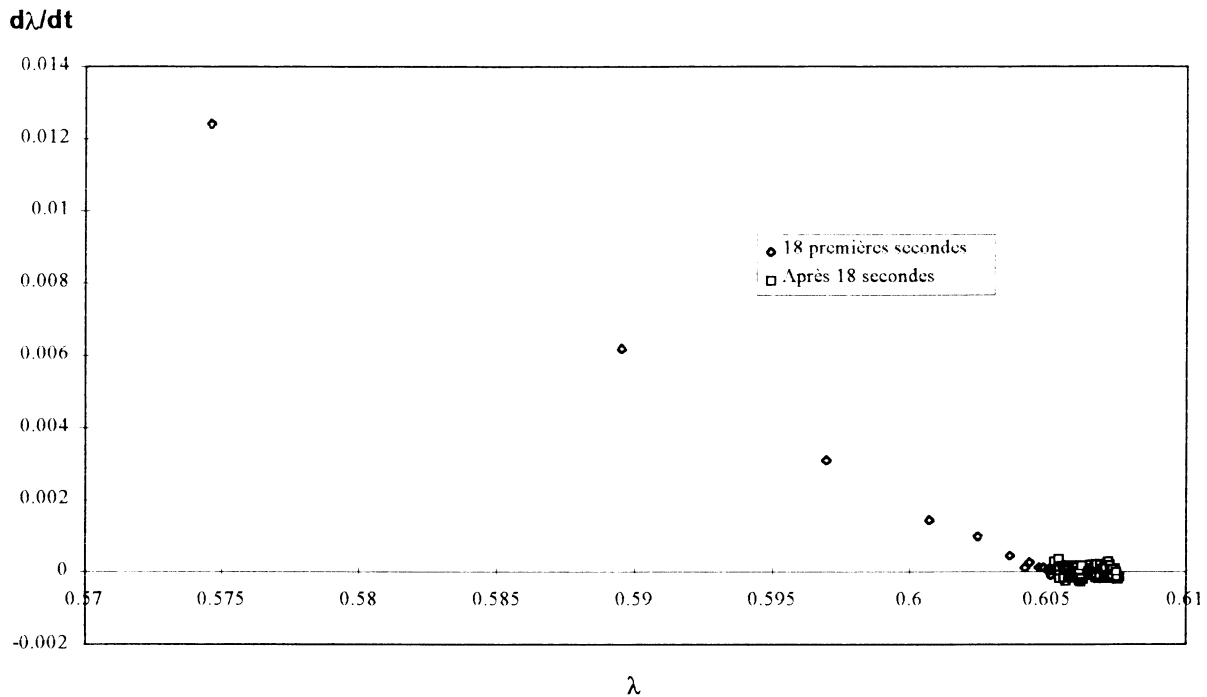


Figure 4 : Représentation  $(\dot{\lambda}, \lambda)$  de la variation  $\lambda(t)$  expérimentale.  
Réponse à un échelon de contrainte d'amplitude  $\sigma=(12-1)$  Pa.

La forme linéaire de la représentation  $(\dot{\lambda}, \lambda)$  obtenue pour le caraghénanne nous montre que la cinétique de structure est du type relaxation sur une durée d'environ 20 secondes, suivie d'une évolution beaucoup plus lente. (Dans la suite, seule cette cinétique rapide sera traitée). De telles dépendances linéaires sont obtenues pour l'ensemble des expériences effectuées à des amplitudes de contrainte différentes.

### c) Caractérisation du comportement instationnaire

La solution générale de la relation (3) associée à une cinétique de relaxation pour une contrainte constante est :

$$\lambda(t) = \lambda_{eq} + (\lambda_{in} - \lambda_{eq}) e^{-\frac{t}{t_a}} \quad (8)$$

L'ajustement de cette fonction à la courbe expérimentale  $\lambda(t)$  en donne les valeurs initiales et d'équilibre,  $\lambda_{in}$  et  $\lambda_{eq}$  respectivement. Nous déterminons aussi  $t_a$  à partir du temps de relaxation  $t_r = t_a \cdot \lambda_{eq}$ . Un tel ajustement des paramètres sur la courbe  $\lambda(t)$ , utilisée précédemment pour la représentation  $(\dot{\lambda}, \lambda)$ , est présenté sur la figure 5.

En effectuant cette modélisation sur des données obtenues à des amplitudes de contrainte différentes, nous obtenons des variations  $\lambda_{in}(\sigma)$ ,  $\lambda_{eq}(\sigma)$  et  $t_a(\sigma)$  représentées sur les figures 6 et 7. A chaque amplitude de contrainte sont associées deux expériences. L'une où l'état stationnaire initial correspond à un échelon de contrainte d'amplitude plus faible, l'autre plus élevé. On tend ainsi vers la valeur d'équilibre à partir d'un état plus ou moins structuré.

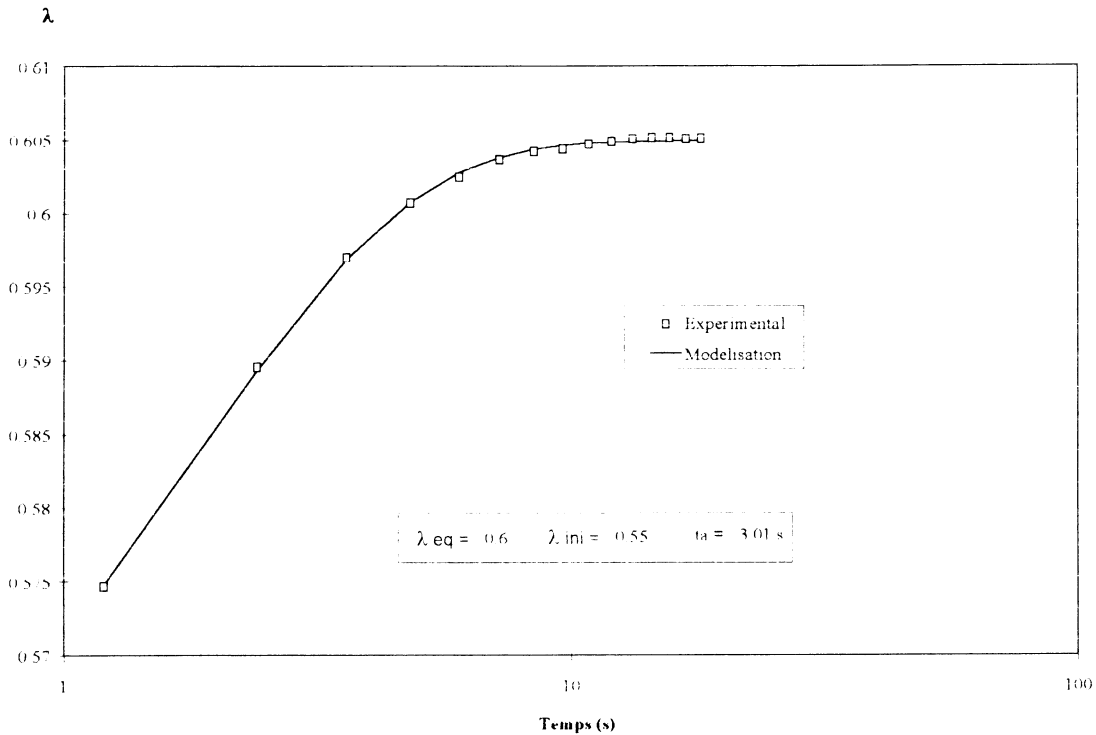


Figure 5 : Ajustement de l'équation (8) à la donnée  $\lambda(t)$  utilisée sur la figure 4. ( $\sigma=11$  Pa).

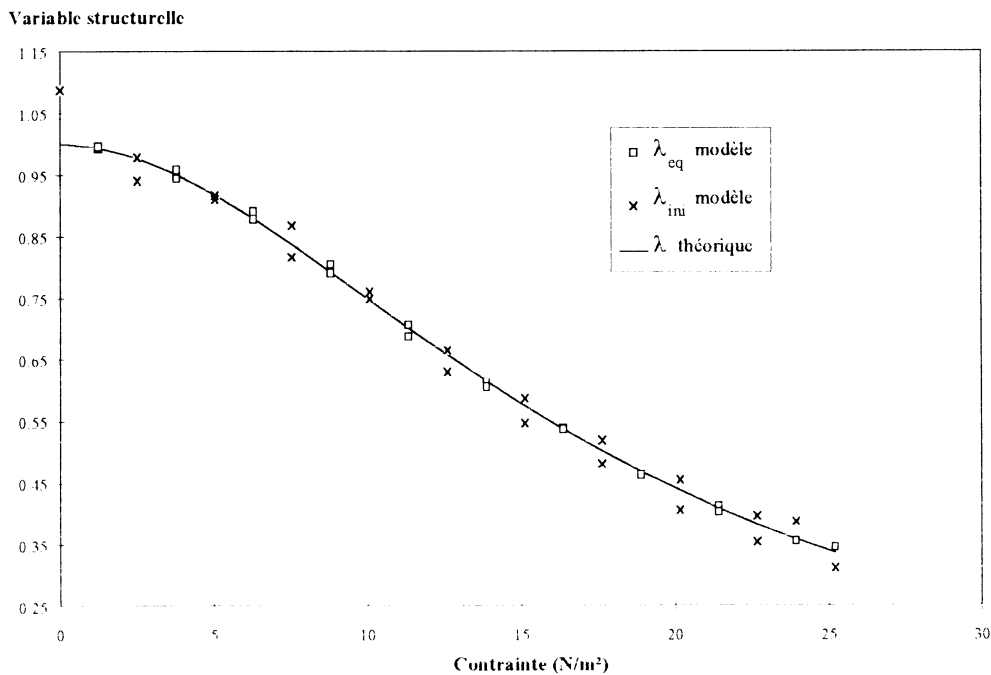


Figure 6 : Valeurs d'équilibre de la variable structurelle en fonction de la contrainte  $\lambda_{eq}(\sigma)$  et  $\lambda_{ini}(\sigma)$ . Comparaison avec les valeurs théoriques, équation (7).

La figure 6 montre différentes valeurs stationnaires de  $\lambda$  en fonction de la contrainte. Les états initiaux et d'équilibres obtenus par ajustement en condition instationnaire sur les différents échelons de contrainte sont comparés à ceux calculés à partir de la courbe de viscosité stationnaire et modélisés par la relation (7). La superposition de toutes ces données nous conforte dans l'hypothèse que  $\lambda$  est une fonction unique de la contrainte, que l'on soit en conditions stationnaire ou instationnaire. De plus, cela semble prouver que toutes les

dépendances en contrainte et en temps de la viscosité sont contenues dans les modifications de structure par l'intermédiaire de la fonction  $\eta(\lambda)$ .

**Temps caractéristique de restructuration  $t_a$**

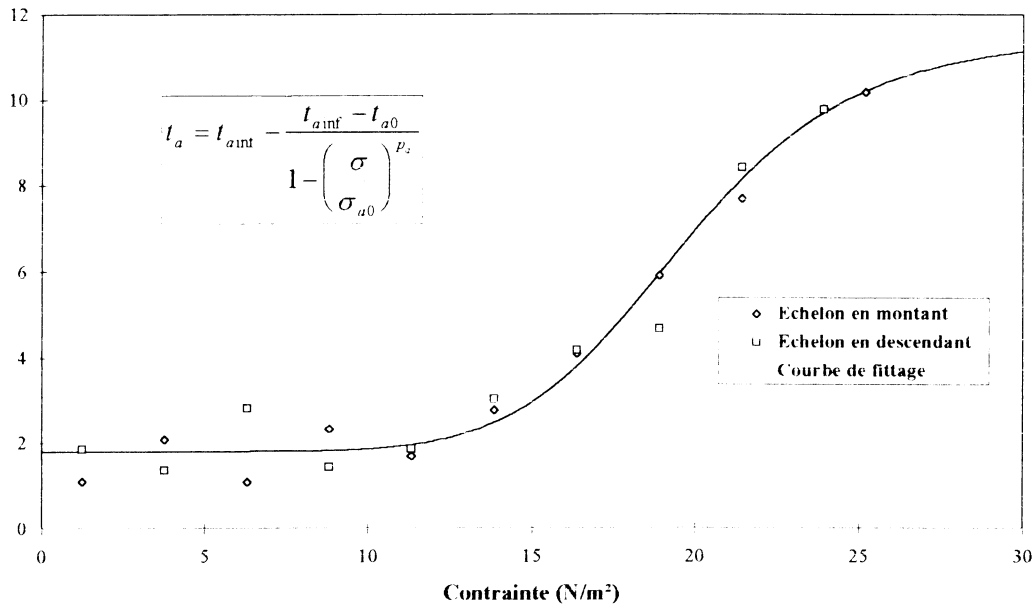


Figure 7 : Temps caractéristique de restructuration  $t_a(\sigma)$ .

(La courbe de fitage est purement empirique)

$$t_{a \text{ inf}} = 11.6 \quad t_{a0} = 1.8 \quad \sigma_{a0} = 11.7 \quad p_a = 7.4$$

Nous remarquons que le temps caractéristique de restructuration varie en fonction de la contrainte, comme nous le montre la figure 7. Ce résultat ne doit pas paraître surprenant. En effet, la cinétique de relaxation peut se définir comme une compétition entre la restructuration et la déstructuration :

$$\dot{\lambda} = \frac{1 - \lambda}{t_a} - \frac{\lambda}{t_d} \tag{9}$$

où  $t_a$  et  $t_d$  sont associés respectivement à la structuration et la déstructuration. L'équilibre se définit alors comme une compensation des deux phénomènes :

$$\lambda_{eq} = \frac{1}{1 + \frac{t_a}{t_d}} \tag{10}$$

Or pour un fluide non-newtonien,  $\lambda_{eq} = \lambda_{eq}(\sigma)$ . Les temps caractéristiques ainsi introduits doivent donc dépendre de la contrainte appliquée. Nous notons également que les temps caractéristiques obtenus sont semblables, que l'on tende vers l'état d'équilibre à partir d'une amplitude de contrainte plus élevée ou plus faible. La structuration semble donc ne dépendre que de la contrainte appliquée et non de l'état de structuration initial du matériau.

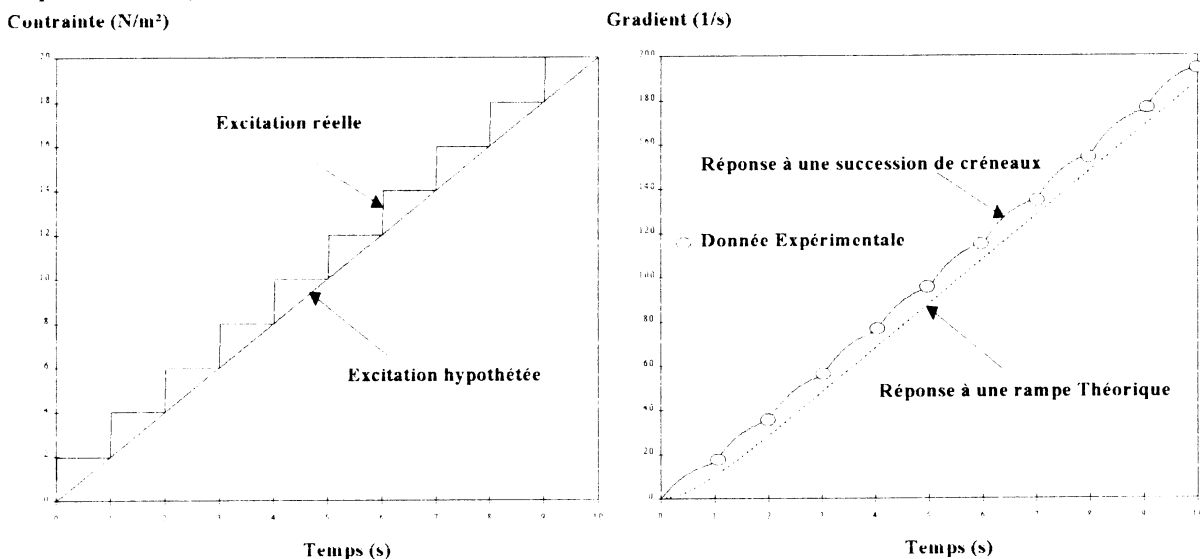
A présent, tous les paramètres du modèle sont connus. Nous devons donc être en mesure de prédire les réponses du matériau à d'autres types de sollicitations, comme des courbes de fluage ou des boucles d'hystérèse.



### 3 Validité du modèle et conclusion

Pour tester la validité de notre modélisation, nous allons analyser des réponses à des sollicitations triangulaires de contrainte. Nous sommes confrontés à deux problèmes pour pouvoir analyser correctement les données expérimentales.

En premier lieu, les temps de restructuration étant relativement courts, les effets thixotropes ne seront observables que si nous effectuons des sollicitations suffisamment rapides. Mais alors les effets liés à l'inertie de l'appareillage ne sont plus négligeables, et il faudra les prendre en compte. Lors de l'analyse des effets d'inertie d'appareil, nous avons noté que les sollicitations triangulaires sont en fait composées d'une succession d'échelons de contrainte. Bien que des rampes effectuées sur des temps longs soient formées par un nombre suffisamment important d'échelons pour que cet artefact puisse être négligé, il n'en va pas de même sur des temps plus courts. En effet, sur le rhéomètre utilisé, le nombre minimum d'échelons est conditionné par les durées de la rampe et de l'échelon. Comme chaque échelon de contrainte dure au moins 1 seconde, une rampe effectuée par exemple sur 10 secondes ne sera constituée que de 10 échelons. Il en résulte que la donnée expérimentale est une donnée discrète qui dans le cas le plus général n'est pas représentative de la réponse  $\omega(t)$  continue, ce qui limite la méthode de correction systématique proposée par I. Krieger [5], basée sur la différentiation de la donnée expérimentale  $\dot{\gamma}(t)$  associée et testée sur ce même appareillage.



**Figure 8 : Réponses à une rampe réelle et à la rampe théorique associée.**

**Fluide newtonien de viscosité 0.1 Pa.s. Facteur d'inertie  $\alpha = 0.06 \text{ N/m}^2/\text{s}^2$ .**

Le facteur d'inertie  $\alpha$  est défini comme le produit du moment d'inertie de la partie mobile de l'appareillage par le rapport des facteurs de contrainte et de gradient.

Nous avons vu que ce dernier (facteur de proportionnalité entre la vitesse angulaire et le gradient) n'est pas constant. Bien que nous puissions retrouver la loi rhéologique dans le cas d'un fluide non-newtonien en condition stationnaire, il n'existe pas de méthode de correction systématique pour les fluides thixotropes. En effet, pour le cas d'un tel fluide en conditions instationnaires, l'inertie de l'appareillage induit une différence entre la contrainte appliquée et celle, effective, vue par le matériau et dépendante de la loi rhéologique du produit testé. C'est pourquoi nous avons été amenés à résoudre numériquement l'évolution temporelle du profil de vitesse dans l'entrefer en géométrie cylindrique. Ceci n'a été possible que parce que nous avons préalablement complètement déterminé le modèle de viscosité en régimes stationnaire et instationnaire.

Sur la figure 9, nous comparons les réponses à un échelon effectué sur 10 secondes et la prédiction du modèle, utilisant les paramètres stationnaires et instationnaires précédemment déterminés. Un accord identique a été trouvé pour des sollicitations triangulaires de 20, 30 et 60 secondes.

Nous soulignons que cette prédiction est obtenue *sans ajout d'aucun nouveau paramètre d'ajustement*.

A titre de comparaison, nous présentons également le résultat de la modélisation ne prenant pas en compte les effets d'inertie de l'appareillage.

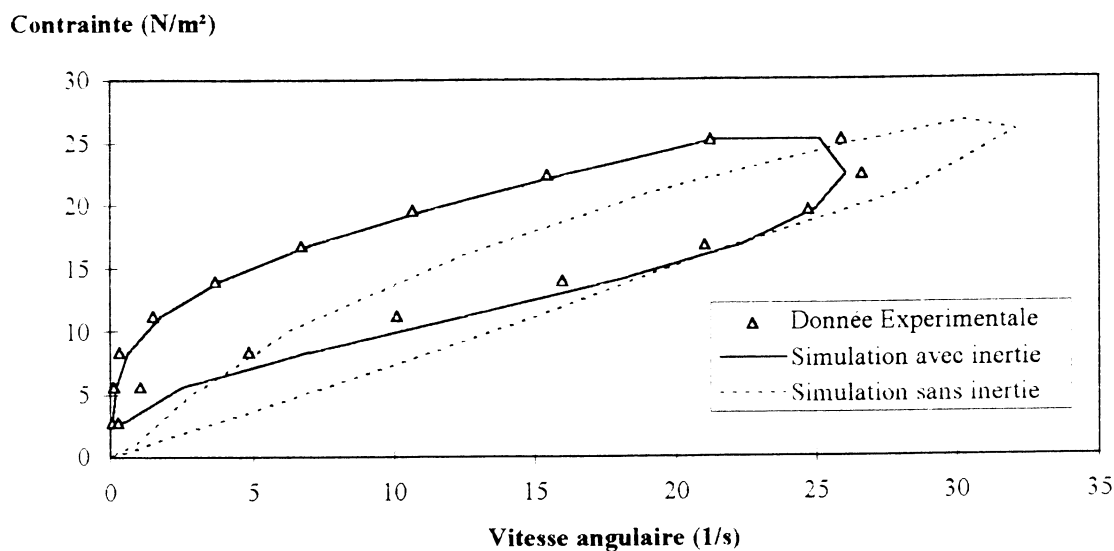


Figure 9 : Sollicitation triangulaire effectuée sur 10 secondes.

L'accord obtenu entre la prédiction et l'expérience est satisfaisant, étant données les difficultés que nous avons rencontrées pour effectuer cette confrontation. De plus, lors de l'application de ce type de sollicitation, les écarts entre le modèle et la réalité se cumulent tout au long de l'expérience.

Nous pouvons conclure qu'étant donné la complexité du comportement des produits thixotropes, il est difficile de définir des méthodes représentatives pour le contrôle-qualité. Ce problème fut l'une des motivations qui nous ont conduit à développer ce type de modélisation, permettant l'accès à un certain nombre d'informations utiles pour comprendre et prédire le comportement du produit à partir de tests simples.

Nous estimons que cette modélisation constitue un progrès notable en comparaison des expériences de caractérisation classiques. En particulier, nous avons vu que des boucles d'hystérèse ne sont pas suffisantes pour permettre de modéliser l'écoulement du produit, puisque le comportement instationnaire se superpose à la modification de la structure d'équilibre.

Enfin, la méthodologie présentée ne formulant aucune hypothèse qui ne se base sur une observation expérimentale, nous pensons que le modèle ainsi construit de proche en proche pourra s'appliquer à d'autres types de produits thixotropes.

#### Références :

- [1] D. C.-H. CHENG and F. EVANS, Brit J Apl Phys., Vol. 16, 1965.
- [2] D. QUEMADA, Lect. Notes in physics 164 210-247, 1982.
- [3] D. QUEMADA, Biorheol., 30, 253-265, 1993.
- [4] I. KRIEGER & H. MARON, J. Appl. Phys 25 72-75, 1954.
- [5] I. KRIEGER J. Rheol 34 471-483, 1990.

## CORRELATIONS ENTRE MESURES SENSORIELLES ET MESURES RHEOLOGIQUES DANS L'ETUDE DE LA TEXTURE DE PRODUITS ALIMENTAIRES.

Kesteloot R.\*, Stelios R.\*\*, Ben-Omar Z.\*.

\*Laboratoire Qualité des Aliments, Institut Supérieur d'Agriculture de Lille, 41 rue du port 59046 Lille Cedex France. \*\*T.E.I. School of Food Technology and Nutrition, P.O.Box 14561 GR,541 01 Thessaloniki, Greece.

### RESUME

Plusieurs marques commerciales de fromages blancs ont été testés par un jury qualifié pour évaluer leurs caractéristiques de texture. Les attributs sensoriels **épais**, **lisse** et **glissant** ont été retenus pour leur propriété discriminante. Les mesures de viscosité ont montré que, dans des conditions expérimentales parfaitement définies, l'**épais** est hautement corrélé ( $R > 0,95$ ) avec les contraintes de cisaillement obtenues dans une gamme limitée de vitesses de cisaillement (30 à 60  $s^{-1}$ ), tandis que l'aire délimitée par la première boucle d'hystérésis est corrélée négativement ( $R = -0,86$ ) avec le **glissant**.

### SUMMARY

A range of french acid type fresh cheeses of various commercial brands was tested by a trained sensory panel to assess their textural characteristics. Attributes such as in-mouth thickness, smoothness and slipperiness were found to be discriminant. Viscosity measurements showed that, under strictly controlled experimental conditions the perceived thickness of the samples was highly correlated ( $R > 0.95$ ) with the shear stress values obtained from limited range of shear rates (30 to 60  $s^{-1}$ ), while the surface area of the first hysteresis loop was negatively correlated ( $R = - 0.86$ ) to the slipperiness.

Mots clés : Fromage blanc, texture, sensorielle, corrélation, rhéologie.

## INTRODUCTION

Afin de décrire, contrôler et améliorer la qualité des produits alimentaires, les entreprises ont souvent recours aux panels de dégustation dont la mise en œuvre présente certains inconvénients comme le coût des séances d'analyse sensorielle, le temps qu'elles exigent ainsi que les fluctuations individuelles du jugement humain qui les fonde. Aussi, s'est exprimé le souci de s'en affranchir au profit de mesures instrumentales à même de fournir des réponses similaires. Le présent travail illustre cette démarche à propos du fromage blanc. Pour se faire, il convient d'établir des corrélations entre les mesures sensorielles et des mesures instrumentales.

Le fromage blanc est obtenu par coagulation lactique de lait écrémé pasteurisé suivi de l'élimination du lactosérum par centrifugation, le caillé ainsi recueilli étant, selon les cas, additionné ou non de crème pasteurisée. Un lissage peut-être effectué avant conditionnement. Il en résulte une pâte homogène semi solide plus ou moins consistante. C'est au début des années 60 qu'on relève les premiers travaux dans le domaine psychophysique, tentant de corréler les descripteurs sensoriels aux paramètres instrumentaux. Certaines équations ont été développées, en particulier par Stevens [1] :  $\psi = k \cdot S^n$  ( $\Psi$  est la réponse sensorielle à un stimulus S, k et n des constantes).

Concernant les produits alimentaires liquides et semi liquides, WOOD [2] relie la consistance en bouche à la viscosité, et démontre que la mastication correspond à un cisaillement de vitesse  $50 \text{ s}^{-1}$ . SHERMAN [3,4] propose une courbe universelle qui expose, en fonction de la viscosité, la vitesse de cisaillement correspondant à la mastication. Ainsi, pour les produits les plus visqueux, de  $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  et plus, cette vitesse est de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Les moins visqueux présentent des vitesses variables contrairement à la contrainte qui demeure quasiment constante à environ  $10 \text{ Pa}$ . MORRIS [5] constate que l'épaisseur en bouche des produits plutôt liquides est bien corrélée avec la viscosité pour une vitesse de cisaillement de  $10 \text{ s}^{-1}$ .

KOKINI [6] essaie de déterminer les forces impliquées lors de la mastication et les corrélations qu'elles présentent avec les attributs sensoriels. Il applique ensuite cette démarche aux produits laitiers, dont les caractéristiques sensorielles principales sont, pour les liquides, le **glissant**, le **lisse** et l'**épais**. Il utilise également le descripteur **crémeux**, qu'il explique par les descripteurs **Lisse** et **épais** [7]. KOKINI [8] avance que la viscosité évaluée oralement est plutôt corrélée à la mesure instrumentale de la contrainte. Cette approche se veut plus générale.

Les travaux portant spécialement sur le fromage blanc sont peu nombreux, et concernent surtout l'aspect rhéologique.

CORRIEU et LALANDE [9] mettent en évidence une corrélation entre la matière sèche du fromage maigre et la viscosité apparente. J. KOROLCZUK et M. MAHAUT [10] établissent deux équations, la première exprimant la

viscosité apparente comme une fonction de la vitesse et du temps de cisaillement, la seconde exprimant la viscosité apparente comme une fonction de la vitesse de cisaillement et de la température.

L'objectif du présent travail est de définir, pour le fromage blanc, les paramètres sensoriels qui en caractérisent la texture et de tenter de les corrélés avec des mesures instrumentales simples.

## **MATERIELS ET METHODES**

### Les produits.

Les fromages blancs sont achetés en supermarché. Deux échantillons de la même marque mais de DLV différentes sont estimés différents.

Les échantillons sont stockés à 4° C.

### Les mesures sensorielles.

Elles sont établies par un jury de 13 sujets, âgés de 25 à 50 ans. Il leur a été demandé de décrire la texture des fromages blancs avec autant de termes qu'ils le désirent. Une méthode de réduction des descripteurs similaire à celle décrite par ELEJALDE et KOKINI [8] a permis de sélectionner trois des trente descripteurs initialement proposés. Les noms et définitions sont comme suit :

**Épais** (thickness en anglais) : consistant en bouche, résistant à la pression de la langue contre le palais.

**Lisse** (smoothness en anglais) : se définit par ses contraires, à savoir râpeux et granuleux.

**Glissant** (slipperiness) : Enrobe les parois de la bouche, puis s'étale et s'écoule.

L'entraînement a consisté en une série de tests discriminatifs puis descriptifs.

Les résultats présentés sont issus d'épreuves hebdomadaires.

Les sujets dégustent en trois étapes. A chacune d'elles, un descripteur est évalué, à savoir **épais**, **lisse** et **glissant**.

Pour chaque évaluation, les sujets reçoivent quatre échantillons de fromages blancs et les deux références (A et B) relatives au descripteur à évaluer. Ils reportent leur réponse sur une échelle continue non structurée en traçant un segment de droite vertical à une distance des extrémités proportionnelle à l'intensité perçue.

Les références, A et B, matérialisent respectivement une expression faible et forte du descripteur et occupent arbitrairement les extrémités de l'échelle.

Ces références ont été conçues à partir de données bibliographiques [1,7] et d'expérimentations. Elles sont réalisées au laboratoire.

### Mesures rhéologiques.

Le matériel employé est le rhéomètre à vitesse imposée, HAAKE Rotovisko, Modèle RV20, muni du système de mesure à cylindres coaxiaux MV2.

L'étude rhéologique des fromages est composée de trois cycles de montée - descente de la vitesse de cisaillement de 0 à 451 s<sup>-1</sup>. Le temps

de montée et le temps de descente sont de cinq minutes. Une fois la valeur maximale atteinte, la vitesse de cisaillement diminue aussitôt sans pause. Par contre un arrêt de trois minutes est effectué entre chaque cycle. Toutes les expériences sont pratiquées à  $8,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . De chaque courbe d'écoulement est extrait un certain nombre de grandeurs:

- Des valeurs de contrainte sont en particulier relevées pour certaines vitesses de cisaillement, et notées  $\sigma_{\dot{\gamma}}$ ,  $\dot{\gamma}$  indiquant la vitesse de cisaillement en  $\text{s}^{-1}$ .

- L'aire à l'intérieur de la boucle décrite par le cycle de montée-descente en vitesse de cisaillement est mesurée, et notée  $A_h$ .

- La portion de courbe de montée comprise entre les vitesses  $9 \text{ s}^{-1}$  et  $86 \text{ s}^{-1}$  est décrite par le modèle dit de la loi en puissance de la forme :

$$\sigma = \kappa \cdot \dot{\gamma}^N$$

$\kappa$  est appelé indice de consistance et  $N$  indice de comportement.

#### Mesures chimiques et physico-chimiques

Les mesures du Calcium (Ca), des matières azotées totales (M.A.T.), de la matière sèche (M.S.), de la matière grasse (M.G.) et du pH ont été effectuées selon les méthodes officielles.

#### Logiciels utilisés

Le logiciel SPAD a été employé pour l'Analyse en Composantes Principales, les logiciels STATITCF et RATS pour les régressions linéaires, et le logiciel Kaleidagraph pour les représentations graphiques.

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Les caractéristiques sensorielles retenues par le panel pour traduire la texture des fromages blancs sont l'**épais**, le **lisse** et le **glissant**. La "note par sujet" correspond à la position à laquelle le sujet place l'échantillon sur l'échelle. La note de l'échantillon pour un descripteur est appelée "note moyenne" et s'obtient en calculant la moyenne des notes données par les 13 sujets du panel. (tableau 1)

Au tableau 1 sont également portées les teneurs en matière sèche (M.S.), matière azotée totale (M.A.T.), matière grasse (M.G.) et calcium (Ca).

Pour les mesures rhéologiques, la méthode qui consiste à changer continuellement de vitesse de cisaillement sans attendre que la contrainte trouve sa valeur d'équilibre, nous permet de nous rapprocher des conditions d'écoulement du fromage blanc lors d'une évaluation sensorielle. Pour ces mêmes raisons, les mesures rhéologiques sont effectuées à  $8^\circ\text{C}$ , température probable de dégustation.

Le fromage blanc présente un comportement rhéofluidifiant à caractère thixotrope semblable à celui du yaghourt brassé [12]. Après un repos suffisamment long, il présente les propriétés d'un gel fragile. Cette structure serait un réseau de micelles de caséines agrégées sous forme de chaînes ramifiées et de groupements grossiers. L'ensemble délimite

des compartiments de formes et de dimensions irrégulières.

Echantillons		Variables Sensorielles "notes moyennes" (mm)*			Variables chimiques (g/100g de produit)**			
Nom commercial	Code	Epais	Lisse	Glissant	M.S.	M.A.T.	M.G.	Ca
TAILLEFINE	J0	90	117	131	14.4	7.82	0.40	0.13
MATCH 0%	M0	107	128	115	14.6	8.22	0.40	0.12
WINNY 0%	W0	107	116	110	14.2	7.68	0.50	0.11
SILHOUETTE 0%	S0	132	103	88	14.5	8.01	0.40	0.12
DOULISSE 40%	D4	114	112	96	21.1	6.34	7.62	0.10
MATCH 40%	M4	86	133	134	20.7	6.78	7.12	0.10
JOCKEY 40%	J4	103	115	113	20.4	6.61	7.25	0.11
OPALINE 40%	O4	107	118	113	20.6	6.50	7.37	0.10
TAILLEFINE	J0B	74	114	131	14.2	7.48	0.40	0.13
MATCH 0%	M0B	122	105	89	14.5	8.16	0.40	0.11
MATCH 40%	M4B	71	124	124	19.9	6.45	7.00	0.10
DOULISSE 40%	D4B	115	108	85	20.1	6.16	7.50	0.10

TABLEAU N° 1  
PROPRIETES SENSORIELLES ET CHIMIQUES DES 12 ECHANTILLONS  
DE FROMAGE BLANC ETUDIES.

\*Distances moyennes mesurées sur une règle de 150 mm

exemple pour le descripteur épais: 0mm = très peu épais, 150mm = très épais

\*\*M.S.=Matière sèche, M.A.T.=Matière azotée totale, M.G.=Matière grasse, Ca=Calcium

L'aire entre les courbes de montée et descente doit être une mesure de la destructuration du fromage blanc lors du cycle de cisaillement. Cette aire, dite aire d'hystérésis, décroît au fur et à mesure des cycles, indiquant que l'essentiel de cette destructuration se situe lors du premier cycle.

Echantillons	VARIABLES RHEOLOGIQUES		
	Indice $\kappa$	Indice N	Aire $A_h$
J0	22.6	0.44	20.4
M0	17.2	0.54	29.2
W0	11.7	0.64	34.1
S0	23.3	0.53	40.2
D4	19.0	0.51	33.7
M4	25.0	0.35	18.1
J4	40.8	0.27	19.2
O4	29.7	0.35	23.6
J0B	19.9	0.38	14.5
M0B	19.3	0.53	28.1
M4B	20.4	0.38	18.0
D4B	14.8	0.60	39.6

TABLEAU 2  
LES VARIABLES RHEOLOGIQUES  $\kappa$ , N ET  $A_h$

$\kappa$  et N représentent les constantes de l'équation en puissance qui décrit le segment de la première courbe d'écoulement allant de  $9 \text{ s}^{-1}$  à  $86 \text{ s}^{-1}$ . L'aire d'hystérésis  $A_h$  représente la surface comprise à l'intérieur de la première boucle de montée-descente en vitesse de cisaillement.

Le comportement rhéofluidifiant de la première courbe de montée en vitesse de cisaillement obéit à une loi en puissance d'équation  $\sigma = \kappa \cdot \dot{\gamma}^N$ , pour le segment allant de 9 à 86 s<sup>-1</sup>. La constante  $\kappa$  est appelée indice de consistance, la constante  $N$  indice de comportement.

Le tableau 2 présente les valeurs de  $\kappa$  et  $N$  ainsi que de l'aire d'hystérésis pour les 12 échantillons de fromages blancs étudiés.

Enfin, nous référant à la littérature, nous avons utilisé comme quatrième variable la contrainte relevée sur la courbe de montée lors du premier cycle et correspondant à une vitesse de cisaillement proche de celle de la mastication. Plusieurs vitesses ont été testées pour la définir.

La mastication correspond à une vitesse de cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> pour des produits liquides [2] et de 10 s<sup>-1</sup> pour les semi-liquides [3,4]. Pour définir ce paramètre dans le cas particulier du fromage blanc, nous avons testé sur nos résultats les différents modèles communément rencontrés.

modèle linéaire (modèle 1)  $\psi = A + B(S)$  (équation 1)

modèle de Stevens (modèle 2)  $\text{Log}(\psi) = A + B \text{Log}(S)$  (équation 2)

modèle de Feckner (modèle 3)  $\psi = A + B \text{Log}(S)$  (équation 3)

où  $\psi$  représente la réponse sensorielle à un stimulus  $S$ ,  $A$  et  $B$  étant des constantes.

Le tableau 3 présente les coefficients de corrélation ( $R_i$ ) obtenus pour chacun de ces 3 modèles ( $i$ ) pour différentes vitesses de cisaillement.

Vitesse de cisaillement (s <sup>-1</sup> )	COEFFICIENTS DE CORRELATION		
	modèle 1 R <sub>1</sub>	modèle 2 R <sub>2</sub>	modèle 3 R <sub>3</sub>
9.0	0.697	0.729	0.734
22	0.909	0.913	0.919
27	0.963	0.967	0.971
32	0.965	0.967	0.971
40	0.950	0.953	0.960
45	0.946	0.951	0.958
58	0.933	0.941	0.951
72	0.927	0.935	0.946
85	0.923	0.931	0.943

TABLEAU 3

CORRELATIONS ENTRE LE DESCRIPTEUR EPAIS ET LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT.

Le tableau présente les coefficients de corrélation à différentes vitesses de cisaillement entre le descripteur épais et la contrainte de cisaillement ( $R_1$ ), entre le logarithme d'épais et le logarithme de la contrainte de cisaillement ( $R_2$ ), ainsi qu'entre épais et le logarithme de la contrainte de cisaillement ( $R_3$ ).

Comme on peut le remarquer quelque soit le modèle, la corrélation la plus élevée est obtenue pour une vitesse de cisaillement de 32 s<sup>-1</sup>.

Cependant, ces corrélations restent importantes pour des vitesses de cisaillement plus élevées, mais décroissent avec celles-ci. Il semble donc que la perception en bouche ne corresponde pas à une vitesse de cisaillement précise, mais à une gamme de vitesses s'étalant de moins de



30 s<sup>-1</sup> à plus de 60 s<sup>-1</sup>, en accord avec les travaux de SHERMAN [3,4] et de MORRIS [5]. L'emploi de notre méthode expérimentale se voit d'autant plus justifié qu'elle traduit également ce qui se passe dans l'étude sensorielle. En effet, nous n'avons pas demandé aux dégustateurs d'évaluer particulièrement leur première impression en bouche. Il est donc raisonnable de penser qu'après la mise en bouche, la réponse sensorielle résulte d'une évaluation non immédiate, mais s'étalant sur toute la durée qui précède l'ingurgitation.

Donc, dans le présent papier, nous adoptons la vitesse de 32 s<sup>-1</sup> comme vitesse de cisaillement correspondant à la mastication. La contrainte correspondante sur la courbe d'écoulement est notée  $\sigma_{32}$ .

Les résultats obtenus sont présentés au tableau 4.

Echantillons de fromage blanc	contrainte de cisaillement $\sigma_{32}$ (Pa)
J0	105
M0	124
W0	118
S0	153
D4	122
M4	86
J4	106
O4	106
J0B	79
M0B	132
M4B	79
D4B	126

TABLEAU 4

CONTRAINTES DE CISAILLEMENT  $\sigma_{32}$  A LA VITESSE DE CISAILLEMENT DE 32 s<sup>-1</sup>.

Les valeurs de contraintes présentées pour chaque fromage blanc sont mesurées sur les courbes d'écoulement, dans la partie ascendante du premier cycle à la vitesse de 32 s<sup>-1</sup>.

Une approche descriptive à pour objet de nous renseigner sur la qualité des descripteurs sensoriels retenus, autrement dit sur leur capacité à décrire de manière complémentaire les caractéristiques de texture des fromages blancs et à différencier les échantillons entre eux. Elle permet également de constater les liens plus ou moins étroits qui unissent les variables instrumentales aux variables sensorielles.

L'analyse en composantes principales est bien adaptée à ces objectifs.

L'essai porte sur 12 échantillons de fromages blancs décrits par les 3 variables sensorielles, les 4 variables rhéologiques et les 4 variables chimiques. Les variables actives sont constituées des 3 variables sensorielles, les autres étant illustratives.

L'analyse des axes montre que le premier axe renferme plus de 84 % de l'information, le second 12 % et le troisième moins de 4 %.

L'axe 1 oppose le caractère **épais** au caractère **glissant**, et dans une moindre mesure au caractère **lisse** (Tableau 5). Sur l'axe 2, **épais** et **lisse** se trouvent associés et se distinguent du **glissant**.

La dispersion dans le plan principal des trois descripteurs sensoriels

(graphe 1) montre qu'ils apportent chacun, au delà des liens qui existent entre eux, une contribution à la description de la texture des fromages blancs.

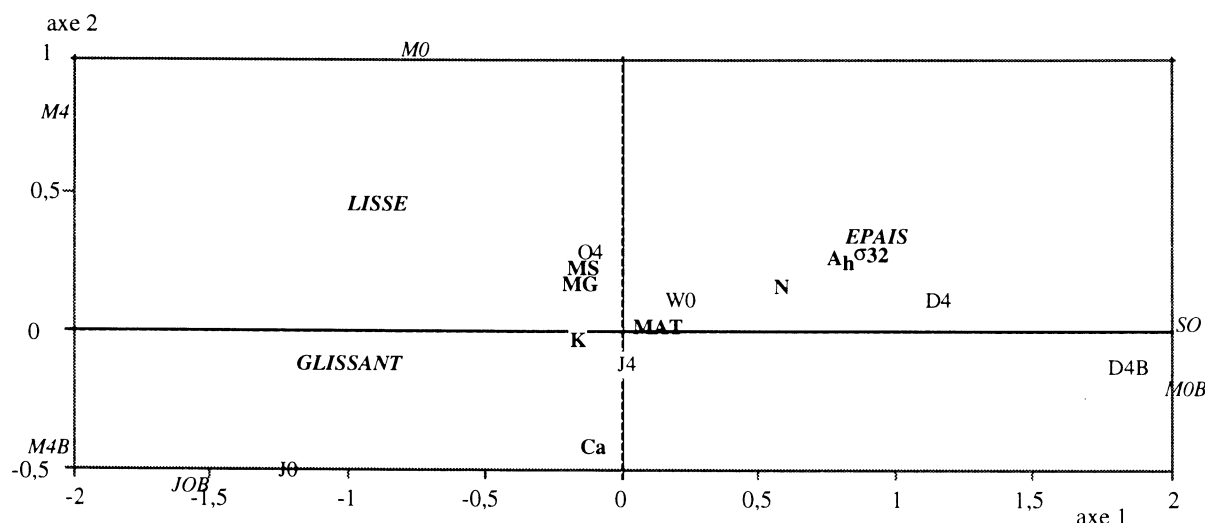
Variables	CORRELATIONS VARIABLE -FACTEUR		
	facteur 1	facteur 2	facteur 3
EPAIS	0.92	0.36	-0.18
LISSE	- 0.87	0.48	0.08
GLISSANT	-0.96	-0.10	-0.25
M.S.	-0.13	0.23	0.50
M.A.T.	0.14	0.04	-0.57
Ca	-0.10	-0.39	-0.63
M.G.	-0.13	0.18	0.53
$\kappa$	-0.15	-0.01	-0.33
N	0.58	0.18	0.14
A <sub>h</sub>	0.83	0.29	0.12
$\sigma_{32}$	0.90	0.30	-0.19

TABLEAU 5 :

ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES :  
TABLEAU DES CORRÉLATIONS VARIABLE-FACTEUR.

L'analyse en composantes principales porte sur 12 échantillons de fromages blancs décrits par trois variables sensorielles (épais, lisse et glissant) et 8 variables instrumentales (la matière sèche MS, la matière azotée totale MAT, le calcium Ca, la matière grasse MG, l'indice de consistance K, l'indice de comportement N, l'aire d'hystérésis A<sub>h</sub> et la contrainte à la vitesse de cisaillement de 32 s<sup>-1</sup>  $\sigma_{32}$ ). Les variables sensorielles sont les variables actives. Les corrélations variable-facteur fournissent les coordonnées des différentes variables sur les axes 1, 2 et 3, expliquant ainsi les axes respectifs. Plus la valeur attribuée à une variable est proche de 1 ou -1, plus cette dernière est explicative de l'axe correspondant.

Les variables  $\sigma_{32}$  et A<sub>h</sub> se distinguent par leurs corrélations élevées avec l'axe 1 (Tableau 5) expliquant donc fortement le caractère **épais**.



GRAPHE 1 :

ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES : PLAN PRINCIPAL (axe 1 - axe 2)

L'analyse en composantes principales de 12 fromages blancs est obtenue à partir des 3 variables actives EPAIS, LISSE et GLISSANT, et des 8 variables illustratives MS (matière sèche), MAT (matière azotée totale), Ca (calcium), MG (matière grasse), K (indice de consistance), N (indice de comportement), Ah (aire d'hystérésis) et  $\sigma_{32}$  (contrainte à la vitesse de 32 s<sup>-1</sup>). Les fromages blancs codés J0, M0, W0, S0, D4, M4, J4, O4, JOB, MOB, M4B et D4B se placent sur le plan principal constitué des axes 1 et 2 en fonction de leurs données sensorielles. Les échantillons situés à l'extérieur du cadre sont des points rapprochés. La signification des axes est présentée tableau 5.

La proximité de  $\sigma_{32}$ ,  $A_h$  et **épais** dans le plan principal (graphe 1) montre la liaison entre ces variables. On note également la contribution, mais plus faible de N à l'explication du descripteur **épais**. Par ailleurs,  $A_h$  comme  $\sigma_{32}$  sont opposés au **glissant**.

Les variables chimiques, comme l'indique le tableau des corrélations variable-facteur (tableau 5) vont surtout se rattacher aux axes 2 et 3 qui, par ailleurs, n'ont qu'une faible signification sur le plan sensoriel.

Les variables chimiques testées sont donc nettement moins liées aux descripteurs sensoriels que ne le sont les variables rhéologiques  $\sigma_{32}$ ,  $A_h$  et N.

La dispersion des échantillons dans le plan principal (graphe 1) permet d'apprécier le pouvoir discriminant des variables sensorielles. En effet, en tant que variables actives, les variables sensorielles sont seules responsables de la position des échantillons (ou individus) dans le plan principal. On peut constater que les individus se distribuent sur une large surface du plan.

Comme nous venons de le voir, il existe un lien fort entre les variables **épais**,  $\sigma_{32}$  et  $A_h$ . Il est cependant utile de le quantifier afin de mieux l'exploiter.

La régression linéaire multiple, progressive retient parmi toutes les variables explicatives proposées (ici les variables instrumentales rhéologiques et chimiques) celles qui décrivent le mieux la variable expliquée (ici le descripteur **épais**). Après identification de la variable la plus explicative, le recrutement de la seconde variable n'est autorisé que si cette dernière améliore significativement l'explication. Dans notre cas la méthode a retenu pour **épais** la variable  $\sigma_{32}$ . C'est par conséquent la contrainte  $\sigma_{32}$  qui explique le mieux le descripteur **épais**. L'aire d'hystérésis  $A_h$  n'apporte pas d'information supplémentaire.

Pour les trois modèles présentés, nous obtenons les trois équations suivantes,  $R^2$  étant leurs coefficients de détermination, au risque de 1 %, et F le test statistique de Fisher pour chacune des constantes.

Le modèle 1	(épais) = 13,08 + 0,80 ( $\sigma_{32}$ ) (F=2,78) (F=135)	$R^2 = 0,93$
Le modèle 2	log (épais) = 0,17 + 0,90 Log ( $\sigma_{32}$ ) (F=1,28) (F=143)	$R^2 = 0,93$
Le modèle 3	(épais) = - 306,67 + 200,69 log ( $\sigma_{32}$ ) (F=93) (F=166)	$R^2 = 0,94$

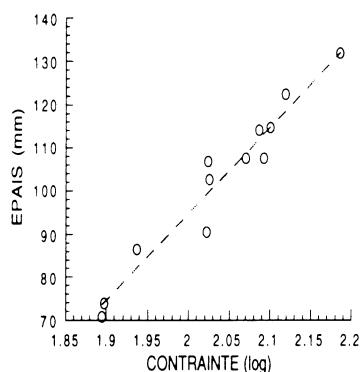
Compte tenu des statistiques observées (F) les termes constants des modèles 1 et 2 (13.08 et 0.17) ne sont pas significativement différents de 0. Le modèle de Feckner est illustré graphe 2.

Le descripteur **glissant** présente quant à lui un lien négatif très net avec les variables  $\sigma_{32}$  et  $A_h$ . Nous avons donc procédé, comme décrit précédemment, à une régression linéaire multiple progressive avec comme variable expliquée le descripteur **glissant** et comme variables explicatives les 7 variables instrumentales. En découle l'équation

suivante, illustrée graphe 2 :

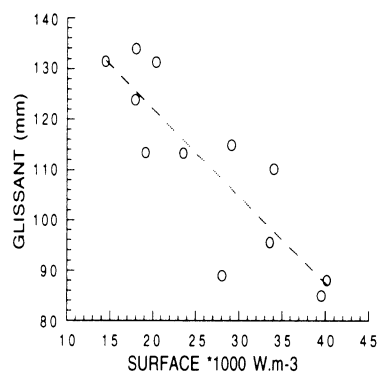
$$(\text{Glissant}) = 156,61 - 1,73 (A_h) \quad R^2 = 0,74$$

Seule l'aire d'hystérésis  $A_h$  a été retenue. La contrainte  $\sigma_{32}$  n'apporte donc pas d'explication supplémentaire concernant le **glissant**.



(a)

LIEN ENTRE EPAIS ET LA  
CONTRAINTÉ DE CISAILLEMENT  $\sigma_{32}$



(b)

LIEN ENTRE GLISSANT  
ET L'AIRES D'HYSTERESIS  $A_h$ .

## GRAPHE 2

(a) Modèle de FEKNER liant l'épais (mm) au logarithme de la contrainte  $\sigma_{32}$ .

(b) Modèle linéaire liant le glissant (mm) à l'aire d'hysteresis  $A_h$ .

Chaque point des graphes est issu de l'analyse d'un échantillon de fromage blanc comme décrit dans le chapitre matériels et méthodes.

## CONCLUSION

La texture des fromages blancs étudiés peut-être décrite convenablement par l'emploi des trois attributs sensoriels **épais**, **glissant** et **lisse**.

Le descripteur **épais** peut être facilement évalué par la mesure d'une contrainte nécessaire au cisaillement du produit.

Le descripteur **glissant** peut-être estimé de manière satisfaisante par l'aire d'hystérésis.

Les teneur des produits en matière sèche, en protéines et en matière grasse ne semblent pas traduire les différences sensorielles de texture existantes entre les différentes marques commerciales de fromage blanc testées.

Des essais de tests de préférences sur ces fromages blancs ont mis en évidence des différences significatives. Si la texture est un paramètre majeur dans le choix du consommateur, les variables rhéologiques qui lui sont associées d'après ce travail pourraient alors trouver de nouvelles applications.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] STEVENS S.S. (1960). The psychophysics of sensory fonction. American scientist 48 . 226-253
- [2] WOOD F.C. (1968). Psychophysical studies on the consistency of liquid Foods. SCI Monograph 27 . Rhéology and texture of food Stuffs 40-49
- [3] SHAMA F., PARKINSON C. and SHERMAN P. (1973 a). Identification of stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity (Non oral methods). Journal of Texture Studies 4 102-110
- [4] SHAMA F. and SHERMAN P. (1973 b). Identification of Stimuli controlling the sensory evaluation of viscosity (oral method). Journal of Texture Studies 4 111-118
- [5] CUTLER A.N, MORRIS E.R. and TAYLOR J. (1983). Oral perception of viscosity in fluid foods and Model systems. Journal of Texture Studies 14 377-395
- [6] KOKINI J.L., KADANE J.B. and CUSSLER E.L. (1977). Liquid texture perceived in the mouth. Journal of Texture studies 8 195-218
- [7] KOKINI J.L. and CUSSLER E.L. (1983). Predicting the texture of liquid and Melting semi solid Foods. Journal of Food Science 48 1221-1225
- [8] ELEJALDE C.C. and KOKINI J.L. (1992). The psychophysics of pouring, spreading and in month viscosity. Journal of Texture Studies 23 315-336
- [9] CORRIEU G., LALANDE M. and FISSETTE A. (1982). Correlation between the dry matter content of fat-free Cottage cheese and its on-line. measured apparent viscosity. Science des Aliments 2 41-54
- [10] KOROLCZUK J. and MAHAUT M. (1989). Viscosimetric studies on acid type cheese texture. Journal of Texture Studies 20 169-178
- [11] WOOD F.C. (1974). An approach to understanding Creaminess. Die Stärke 26 127-130
- [12] RAMASWAMY H.S. and BASAK S. (1991). Rheology of stirred yogurts. Journal of Texture Studies, 4 111-118

### Logiciels :

- PC RATS Version 3.10 distribué par Var économétrics
- SPAD.N Version 2 distribué par CISIA
- STATITCF Version 5 distribué par ITCF
- KALEIDAGRAPH Version 2.1.3 distribué par Synergy.



# INTRINSIC VISCOSITY AND MARK-HOUWINK PARAMETER OF LUPIN PROTEINS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Isabel M.N. Sousa\*, John R. Mitchell\*\*, Sandra E.Hill\*\* and Stephen E.Harding\*\*

\*Inst. Sup. Agronomia/Univ. Téc. Lisboa. Tapada da Ajuda 1399 Lisboa Codex. Portugal

\*\*ABFS Univ. Nottingham. Sutton Bonington Campus. Loughborough .LE12 5RD. U.K.

## ABSTRACT

Lupin is a plant, with seeds containing  $\pm 40\%$  and has the advantage of growing in marginal soils. Soy protein is successfully used as a functional food ingredient and increased the interest in study the functional properties of other legume proteins, including lupin. It was reported (Cerletti, 1983, Larsen *et al* 1994) that the lupin thermal gelling properties, an important aspect of protein functionality, are inferior to those of soy. To understand why two similar proteins should have different gelling properties, the intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) and the Mark Houwink parameter ("a") of the lupin and soy isolates were investigated. These results indicate that ( $[\eta]$ ) values were much higher for the soy isolate so the lupin isolate must have a more compact structure. The "a" exponents estimated for the soy and lupin isolates were 0.4 and 0.3 respectively. This may suggest that the protein systems consist of a mixture of coils and rigid particles.

## RÉSUMÉ

Le lupin est une plante avec des graines très riche en protéine ( $\pm 40\%$ ) et il pousse en sols pauvres. La protéine de soja a été utilisée avec succès comme ingrédient fonctionnel de l'aliment et a augmenté l'intérêt porté à l'étude d'autres légumineuses pour la même application, le lupin inclu. Cerletti (1983) et Larsen *et al* (1994) ont dit que les propriétés de gélification de la protéine du lupin sont inférieures à celles du soja. Pour comprendre pourquoi deux protéines similaires ont des comportement gélifiant différents, la viscosité intrinsèque et le paramètre de Mark -Houwink des isolats de lupin et de soja ont été étudiés. Les résultats ont indiqués que les valeurs des isolats du soja sont supérieures à celles du lupin, donc les protéines du lupin doivent avoir une structure plus compacte. La valeur estimée pour "a" dans le cas du soja a été de 0,4 et pour le lupin de 0,3. Cela pourrait suggérer que les deux systèmes protéiques sont un mélange de "coils" et particules rigides.

MOTS CLÉ: Lupin protein, intrinsic viscosity, Mark-Houwink parameter.

## INTRODUCTION

Soy is the legume protein that is used most extensively as a food ingredient (Morr, 1990). The success of the soy products as functional ingredients in the food industry has encouraged the study of other plant proteins for the same purpose (Wright and Bumstead, 1984). The lupins are legumes with relatively high protein content ( $\pm 40\%$ ) and are interesting from the agricultural point of view, specially in Australia, the South American and Mediterranean countries (López-Bellido, 1994; Nelson, 1994; Baer, 1994 and Jorge, 1994). The functional properties of the lupin proteins have been previously studied (Riccardi *et al.*, 1983; King *et al.*, 1985) and there is substantial evidence that the gelation and thickening properties of lupin proteins are inferior to soy (Riccardi *et al.*, 1983; King *et al.*, 1985; Larsen *et al.*, 1994). In this work the intrinsic viscosity of the lupin and soy protein isolates was determined to investigate the difference in the hydrodynamic volume of the two protein systems. An attempt to estimate the Mark-Houwink parameter, using a method previously suggested by Lefebvre (1982), was made to support the decision about the best model to describe the rheological behaviour of these proteins in solution. This information will help to understand why the thickening and gelling properties of the lupin isolate are different from the soy isolates.

## MATERIALS AND METHODS

### MATERIALS

Commercial soy grits were obtained from Iberol-Soc Ibérica de Oleaginosas S A and *Lupinus luteus* seeds from Gonçalves Fonseca C<sup>a</sup> Lda, both Portuguese suppliers. The water used was re-distilled and de-ionised. The other chemicals used were reagent grade.

### ISOLATION OF THE PROTEINS

A hammer mill with a sieve of 1.5 mm aperture diameter was used to reduce the particle size of both the soy grits and whole lupin seeds. The protein isolates were produced by solubilisation of the protein in distilled water (1:10) at pH 9.0 with NaOH and stirring for 2h at room temperature, centrifugation at 5000g for 15 min. with the residue discarded. This was followed by isoelectric precipitation of the protein at pH 4.5 with HCl, centrifugation at 5000g during 30 min., washing of the precipitate twice with warm distilled water, neutralisation with NaOH and freeze drying. The dimensions of the freeze dried isolates were reduced by using pestle and mortar and the powders obtained were kept at  $-12^{\circ}\text{C}$ .

The protein content of the materials was determined by the Kjeldhal method (the protein content of the soy and lupin isolates were  $(84.6 \pm 4.0) \%$  (N x 5.77) and  $(85.5 \pm 4.6) \%$  (N x 5.86), on a dry solids basis, respectively).

### METHODS

#### INTRINSIC VISCOSITY

The flow times were obtained using a precision Ostwald capillary viscometer (Schott-Gerate AVS 310) at  $(25.00 \pm 0.01)^{\circ}\text{C}$ . Measurements were made in a pH 7.0 phosphate buffer (I=0.01) buffer. The concentrations were sufficiently dilute ( $0.0120$  to  $0.0620 \pm 0.0001$  g/ml) to show Newtonian behaviour over a wide shear rate range. The intrinsic viscosity is calculated from the capillary viscosity data by fitting the Huggins and Kraemer equations (see *e.g.* Tanford, 1961 and Harding,



1995). The intrinsic viscosity was corrected for the density of the solutions (Tanford, 1955), which includes the density of the buffer  $\rho_0$  and the partial specific volume  $\bar{v}$  of the protein (equation 1):

$$[\eta] = [\eta]' + [(1 - \bar{v} \rho_0) / \rho_0] \quad (1)$$

where  $[\eta]'$  is the kinematic intrinsic viscosity and  $[\eta]$  the dynamic intrinsic viscosity.

The partial specific volume, *i.e.*, the volume increase when 1g of protein is added to an infinite volume of the solution, represents the reciprocal of the non-hydrated density of the particle. The  $\bar{v}$  values were calculated from the densities determined in an Anton Paar (Graz- Austria) Digital Precision Density Meter DMA 02C at  $(25.00 \pm 0.01)$  °C. The partial specific volume is related to the density of the solution ( $\rho$ ), the density of the solvent ( $\rho_0$ ) and the concentration of the macromolecule ( $c$ ) in g/ml, by the equation (Kratky *et al.* 1973):

$$\bar{v} = (1/\rho_0) \cdot (1 - \partial\rho/\partial c) \quad (2)$$

#### ESTIMATION OF THE MARK-HOUWINK PARAMETER

The Mark-Houwink "a" parameter comes from the Mark-Houwink equation that relates the molar mass (M) to the intrinsic viscosity  $[\eta]$  for a given macromolecule:

$$[\eta] = K M^a \quad (3)$$

This gives information on the shape and hydrodynamic behaviour of the polymer. Four different cases can be identified (see *e.g.* Mitchell, 1979, Harding, 1995):

i) the sphere - ' $a$ ' = 0,

*i.e.*, there is no dependence of the intrinsic viscosity on the molecular weight of the polymer for compact spherical particles.

ii) the random coil (equivalent sphere behaviour) - ' $a$ '  $\approx$  0.5 - 0.8,

*i.e.*,  $[\eta] = K M^{0.5-0.8}$

the exponent increases with solvent quality;

iii) the random free draining coil - ' $a$ '  $\approx$  1.0 - 1.2,

*i.e.*,  $[\eta] = K M^{1.0-1.2}$

where the exponent also increases with solvent affinity;

iv) the rigid rod - ' $a$ ' = 1.8,

*i.e.*,  $[\eta] = K M^{1.8}$ .

A method for determining the Mark-Houwink parameter 'a' was suggested by Lefebvre (1982). It is based on the Simha concept of the "effective intrinsic viscosity" that reflects the contraction of the coil volume above the critical concentration ( $c^*$ ) plus the calculation made by Graessley (1980) of the coil expansion coefficient in a given solvent. The equation given by Lefebvre (1982) can be written as:

$$\ln \eta_r = 2 a [\eta] c^* (c/c^*)^{1/2a} - (2 a - 1) [\eta] c^* \quad (4)$$

The 'a' value can be calculated if the parameters intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) and critical concentration ( $c^*$ ) are known.

The critical concentration,  $c^*$ , can be obtained using rotational viscometry. A Bohlin constant stress rheometer with concentric cylinder geometry (C14 and C25) was employed. Measurements were made at  $25.00 \pm 0.01$  °C in a shear rate range from 1 to  $80 \text{ s}^{-1}$ . The protein suspensions at

concentrations ranging from 0.05 to 0.44 g/ml were prepared with a low ionic strength phosphate buffer (0.01, pH=7.0) to ensure good protein solubility. The suspensions were stirred overnight and allowed to rest for 1h before testing. The zero shear viscosity was calculated by fitting the data to the Cross equation, using the software supplied with the rheometer:

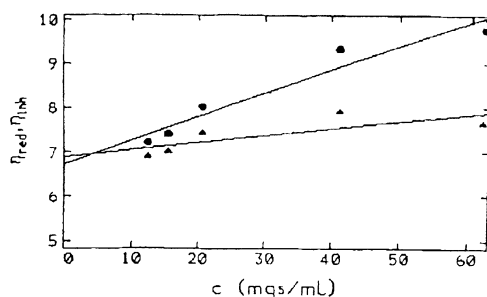
$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\tau \dot{\gamma})^m} \quad (6)$$

where  $\eta$  is the shear viscosity,  $\eta_0$  is the zero shear viscosity or the viscosity of the first Newtonian plateau,  $\eta_{\infty}$  is the infinite shear viscosity or the viscosity of the second Newtonian plateau,  $\tau$  is the Cross relaxation time,  $\dot{\gamma}$  is the shear rate and "m" is an exponent which is related to the power law index "n" by the approximate relationship:  $m \cong n - 1$ . The  $\eta_0$  values were accepted only when the fit of the data to the Cross equation gave  $R^2$  values above 80%.

## RESULTS AND DISCUSSION

### INTRINSIC VISCOSITY

The intrinsic viscosity was obtained from the fitting of the Huggins and Kraemer equations to the capillary viscometer data, for several solutions at different concentrations as shown in fig. 1.



**Figure 1** Fitting of the Huggins (circles) and Kraemer (triangles) relationships to the lupin isolate capillary viscometer data.

The values of the intrinsic viscosity, Huggins and Kraemer constants for the different studied materials are listed in Table 1.

The Kraemer equation always gave higher values for the standard error but the values obtained using this and the Huggins equation were very similar.

For the lupin isolate the intrinsic viscosities were  $7.03 \pm 0.18$  and  $7.47 \pm 1.80$  ml/g, using the Huggins and the Kraemer equations respectively. As the intrinsic viscosity is a measure of the hydrodynamic volume of the particles in solution, it is apparent from the respective values for the soy isolate ( $12.3 \pm 0.49$ ;  $13.8 \pm 0.66$  ml/g) that the hydrodynamic volume of the soy proteins in aqueous solutions is almost double that of the lupin. This will obviously have repercussions on the thickening ability of these isolates. The soy dispersions would be expected to show higher viscosities at all concentrations.

The calculated values for the intrinsic viscosity of the lupin proteins are not far from those reported as characteristic values for globular proteins (2.5 to 6 ml/g) by Rha and Pradipasena (1986). One explanation for the high values of the intrinsic viscosity of the soy proteins is the occurrence of partial denaturation. This probably happened during the industrial processing of the grits (as the samples are subjected to heat during solvent extraction and drying). In fact values of 13.6 and 17.4 ml/g were reported by Diep *et al.* (1982) for the soy 11S and 7S soy globulins in a 0.5  $\mu$ , pH 11.0 buffer, at high pH values (pH>9) the proteins would be expected to be denatured.

Table 1 Intrinsic viscosity of lupin and soy isolates.

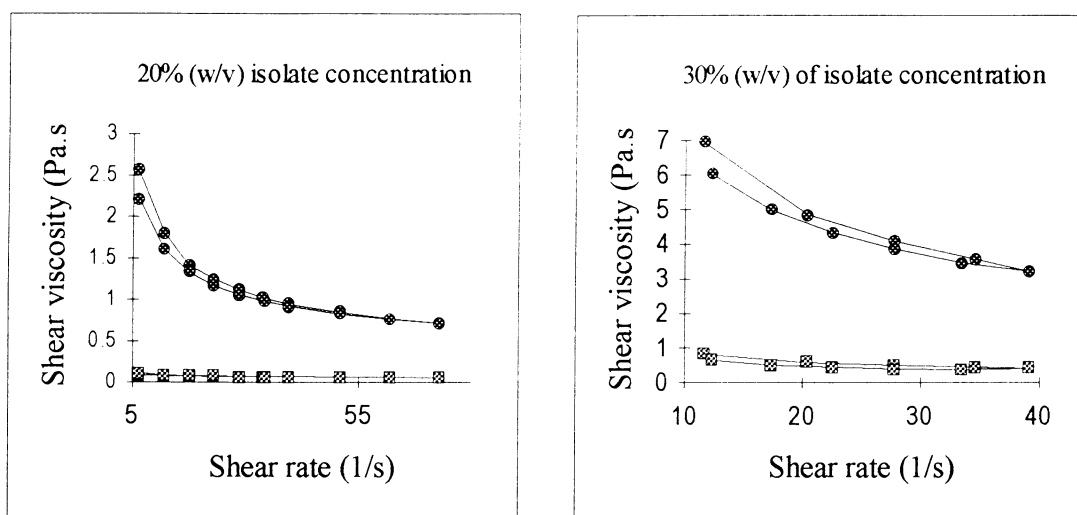
MATERIALS	DATA FROM HUGGINS' PLOT		DATA FROM KRAEMER PLOT	
	Huggins' $[\eta]$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Huggins' constant	Kraemer's $[\eta]$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Kraemer's constant
Lupin Isolate in 7.0, 0.01 buffer	7.03 $\pm$ 0.18	1.75	7.47 $\pm$ 1.80	0.52
Soy Isolate in 7.0, 0.01 buffer	12.30 $\pm$ 0.49	1.75	13.80 $\pm$ 0.66	0.31

The Huggins ( $k_H$ ) and Kraemer ( $k_K$ ) constants are theoretically related ( $k_H + k_K = 1/2$ ) but in practice this is often not the case and our results are another example of  $k_H + k_K \neq 1/2$ . Launay *et al.*, (1986) advise the use of both equations to verify that they lead to similar values of  $[\eta]$ . Our lupin protein intrinsic viscosity values, obtained from the two data, are not significantly different although for the soy proteins the difference is significant ( $0.02 < P < 0.05$ ). As the concentrations used in the determinations were comparable, this may reflect the shear dependence at the higher concentrations used for the soy suspensions as soy protein shows a hydrodynamic volume twice as high as the lupin protein.

#### ROTATIONAL VISCOSITY

The results (fig. 2.) showed that the viscosity of the soy dispersions were considerably higher than the viscosity of the lupin dispersions at the same concentration.

The soy isolate showed a higher thickening potential with a shear viscosity about 10 times higher than the lupin isolate dispersions. This is not surprising if the intrinsic viscosity values for the isolates are considered. The soy also exhibits a more pronounced shear thinning behaviour (a viscosity decrease with shear rate): the calculated values for the flow index ( $n$ ) were around 0.4 for the soy dispersions ( $R^2 = 0.97$  for the power law equation fit) and above 0.5 for the lupin ( $R^2 = 0.95$ ).



**A**

**B**

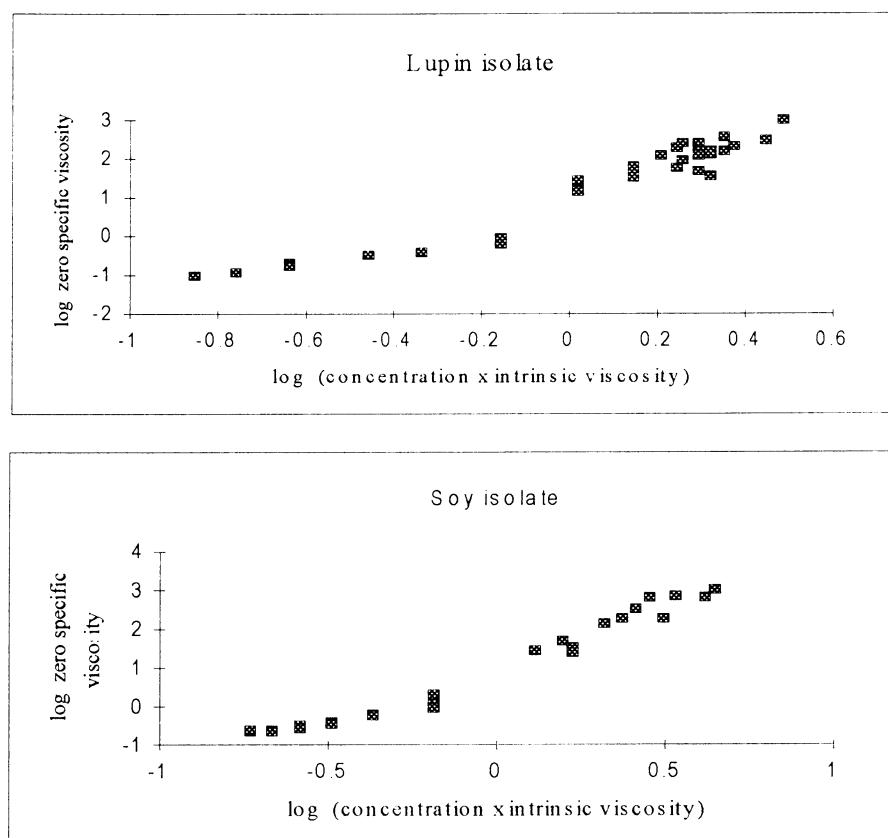
**Figure 2** Viscosity *versus* shear rate for lupin (squares) and soy (circles) isolates at 20% (A) and at 30% (B) concentration in pH 7.0/I=0.01 buffer dispersions.

#### MARK-HOUWINK PARAMETER

The critical concentration  $c^*$  of a polymer is the concentration above which there is a more pronounced increase in viscosity with concentration because the macromolecules in solution are close to each other and entanglements and other interactions make a major contribution to the viscosity.

If the equation 4 is to be used to determine the Mark-Houwink parameter ("a"), the values of the intrinsic viscosity  $[\eta]$  and critical concentration  $c^*$  of the polymer in the considered solvent needs to be known.

$c^*$  can be either obtained from the intrinsic viscosity using equation 5 or from a double logarithmic plot of the zero shear viscosity against (concentration  $\times$  intrinsic viscosity) the latter is shown for both protein systems in fig.2. The data can be approximated by two straight lines with  $R^2$  values greater than 0.90 for the soy but these values are lower for the lupin protein. The straight lines fit for the proteins are given below (Table 2). The slopes of the straight lines can be compared to those obtained by Morris *et al.* (1981) for a wide range of polysaccharides with slopes for the dilute concentrations  $\approx 1.4$  and for the higher concentrations  $\approx 3.3$  and transition from dilute to concentrated solution occurred at  $c [\eta] \approx 4$  and  $\eta_{sp} \approx 10$ .



**Figure 2.** Curves to estimate  $c^*$  for lupin and soy isolates in pH=7.0/I=0.01 phosphate buffer

**Table 2** Straight lines fitted to the double log plot (fig.2) obtained for lupin and soy systems.

Protein systems	First part of the curve $\log(c [\eta]) \leq -0.2$	Second part of the curve $\log(c [\eta]) > -0.2$
Lupin	$y = 0.352 + 1.72 x$ $R^2 = 0.85$	$y = 1.024 + 4.07 x$ $R^2 = 0.68$
Soy	$y = 0.236 + 1.27 x$ $R^2 = 0.98$	$y = 0.906 + 3.48 x$ $R^2 = 0.92$

Deviations from the Morris and co-workers slopes have been reported and Launay *et al.* (1986) reviewed the published data. Reported values for the first slope are within the range of 1.1 to 1.4 and for the second slope the range is between 2.7 and 5.1.

Our values for soy of 1.27 and 3.48 would seem to fit with the published polysaccharide data. The values obtained for lupin of 1.72 and 4.07 seem high, but the regression coefficients were not so good for this protein. This change in slope is thought to be due to polymer-polymer interaction, *i. e.*, entanglements and even polymer aggregation (Launay *et al.*, 1986).

The  $c^*$  values determined from fig.2 were 0.04 g/ml for soy and 0.07 g/ml for lupin. These values are slightly lower in both cases than those based on the equation 5 (0.09 and 0.05 g/ml, respectively).

The high concentration required for the lupin to reach the critical concentration, where the molecules begin to overlap, is of course the reason for the low viscosities recorded for this protein.

#### Calculated 'a' values

Using for  $c^*$  the values determined from fig.2, the Mark-Houwink parameter can be calculated using equation 4.. The estimated 'a' values were optimised by adjusting the calculated (equation 4)  $\eta_{rel}$  to the experimental  $\eta_{rel}$  at different concentrations by the least square method. The Mark-Houwink parameter for the soy protein was 0.4 and for the lupin protein was 0.3. These results fall between the 'a' values of the model of the compact sphere ( $a=0$ ) and of the equivalent sphere model ( $a=0.5 - 0.8$ ).

The simplest interpretation of these results is that the lupin and soy macromolecules have an approximately globular conformation as expected but are not compact spheres. An alternative interpretation is that we have a mixture of molecular species, *i. e.*, native protein obeying the compact sphere picture and denatured protein following the equivalent sphere model. The molecules may have a considerable amount of solvent entrapped inside the globular structure, and the soy protein may have more solvent bound, *i. e.*, is a less compact molecule than the lupin protein. This could be the reason the viscosity of the soy is higher than the lupin at equivalent concentrations.

### CONCLUSIONS

Measurements of intrinsic viscosity for the lupin and soy protein suspensions indicated much higher values for the soy isolate ( $\approx 13$  ml/g) compared to the lupin isolate ( $\approx 7$  ml/g). The higher values for the soy reflects a higher hydrodynamic volume of this protein in aqueous media, probably with a more random like conformation rather than a more compact globular conformation shown by the lupin.

Viscosity of dispersions of the soy and lupin at high concentrations again showed the better thickening properties of the soy. The shear viscosity of soy dispersions was about ten times higher than the lupin protein dispersions for concentrations around 0.2, 0.3 g/ml.

The critical concentration ( $c^*$ ), which denotes the concentration required for the particles to overlap and start to entangle, was obtained by two different approaches and both indicated that the soy values (0.04 - 0.05 g/ml) were considerably lower than those for the lupin (0.07 - 0.09 g/ml). The estimated values for "a" were 0.3 for the lupin and 0.4 for the soy proteins and this was interpreted as the isolates being composed of a mixture of molecular species, *i. e.*, native protein obeying the compact sphere picture and denatured protein following the equivalent sphere model. The soy protein may have more solvent bound, *i. e.*, is a less compact molecule than the lupin protein. This will have implications on the gelation behaviour of these protein systems, *i. e.*, lupin protein would be expected to gel at higher concentrations than soy protein as is observed.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially funded by an E.U. SCIENCE grant: JNICT BD 600 90 I.E.

## REFERENCES

- Baer von, E. (1994). Lupin development policy in South America. In "*Advances in Lupin Research*". Eds Neves Martins, J.M. e Beirão da Costa, M.L.. ISAPress: 577-580.
- Castelain, C., Doublier, J.L. and Lefebvre, J. (1987). A study of the viscosity of cellulose derivatives in aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, **7** : 17 - 33.
- Cerletti, P. (1983). Lupin seed proteins. In "Developments in Food Proteins-2". Hudson, B.J.F.. Applied Science Publ.. London : 133-171.
- Diep, O., Boulet, M. and Castaigne, F. (1982). Effect of extreme pH and salt concentration on intrinsic viscosity and Huggins' constant of 7S and 11S soybean globulins. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, **15** (4) : 316 - 318.
- Graessley, W.W. (1980). Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymer*, **21**: 258.
- Harding, S. E. (1995). On the hydrodynamic properties of macromolecules. *Biophys. Chem.* (in press).
- Jorge, R. F. (1994). Lupins as an alternative in the Portuguese Agricultural production systems. In "*Advances in Lupin Research*". Eds Neves Martins, J.M. e Beirão da Costa, M.L.. ISAPress: 543-550.
- King, J., Aguirre, C. and Pablo, S. (1985). Functional properties of lupin protein isolates. *J. Food Sci.*, **50** : 82 - 87.
- King, J., Aguirre, C. and Pablo, S. (1985). Functional properties of lupin protein isolates. *J. Food Sci.*, **50** : 82 - 87.
- Kratky, O., Leopold, A. and Stabinger, H. (1973). The determination of the specific volume of proteins by the mechanical oscillator technique. In "Methods in Enzymology". Hirs, C.H.W. and Timasheff, S.N. Eds. Academic Press. London : 98 - 110.
- Larsen, L.B.; Sousa, I.M.N. & Beirão da Costa, M.L. (1994). The use of the Maillard reaction to improve gelation of soy and lupin proteins. In "*Advances in Lupin Research*". Eds Neves Martins, J.M. e Beirão da Costa, M.L.. ISAPress: 524-528.
- Launay, B., Doublier, J.L. and Cuvelier, G. (1986). Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In "Functional Properties of Food Macromolecules". Mitchell, J.R. and Ledward, D.A. Eds. Elsevier Applied Science Publ.. London and New York : 1 - 78.
- Lefebvre, J. (1982). Viscosity of concentrated protein solutions. *Rheol. Acta*, **21** : 620 - 625.
- López-Bellido, L. (1994). The role of legume crops in sustainable agriculture. The case of lupin. In "*Advances in Lupin Research*". Eds Neves Martins, J.M. e Beirão da Costa, M.L.. ISAPress: 272-289.
- Mitchell, J.R. (1979). Rheology of polysaccharide solutions and gels. In "Polysaccharides in Food". Blanshard, J.M.V. and Mitchell, J.R. Eds. Butterworth. London : 51 - 72.
- Morr C V (1990) Current status of soy protein functionality in food systems. *J Am Oil Chemists Soc* **67** (5): 265-271.
- Morris, E.R., Cutler, A.N., Ross-Murphy, S.B. and Rees, D.A. (1981). Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, **1** : 5 - 21.

- Nelson, P. (1994). The development of the lupin industry in western Australia and its role in sustainable farming systems. In "*Advances in Lupin Research*". Eds Neves Martins, J.M. e Beirão da Costa, M.L.. ISAPress: 565-576.
- Rha, C. and Pradipasena, P. (1986). Viscosity of proteins. In "*Functional Properties of Food Macromolecules*". Mitchell, J.R. and Ledward, D.A. Eds. Elsevier Applied Science Publ.. London and New York : 79 - 120.
- Riccardi, A., Cerletti, P. and Bertolotti, G. (1983). Emulsifying and gelling properties of the proteins from lupin seed. In "*Perspectives for Peas and Lupins as Protein Crops*". Thompson, R. and Casey, R., Eds., Martinus Nijhoff Publ.. London 328 - 334.
- Tanford, C. (1961). *Physical Chemistry of Macromolecules*. John Wiley & Sons. London. xiv + 710p.
- Tanford, C. (1955). Intrinsic viscosity and kinematic viscosity. *J. Phys. Chem.*, **59**: 798-799.
- Wright, D.J. and Bumstead, M.R. (1984). Legume proteins in food technology. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* **304** : 381-393.



# ASSESSMENT OF ELONGATIONAL FLOW PROPERTIES OF POLYMER MELTS BY USE OF RHEOTENS-MASTERCURVES

Prof. Dr.-Ing. M.H. Wagner  
Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart  
Böblingerstr. 70, D-70199 Stuttgart

## Abstract

In a Rheotens experiment, the tensile force needed for elongation of an extruded filament is measured as a function of the draw ratio. For thermo-rheologically simple polymer melts, the existence of Rheotens-mastercurves is proved. Rheotens-mastercurves are invariant with respect to changes in melt temperature and changes in the average molar mass. It is shown by testing several polyethylenes with different molar mass distribution and different long-chain branching that Rheotens-mastercurves allow a direct and quantitative assessment of the drawability of polymer melts under actual processing conditions, i.e. under the action of a constant tensile force and including the effects of the rheological prehistory in the extrusion die.

## Résumé

Dans une expérience Rheotens, la force de traction nécessaire à l'allongement d'un filament extrudé est mesurée en fonction du taux d'étirage. Pour des polymères fondus dont le comportement thermo-rhéologique est simple, l'existence de courbes-maîtresses Rheotens a été démontrée. Ces courbes-maîtresses Rheotens sont invariantes en regard des différentes températures d'extrusion et des masses moléculaires moyennes. Il est montré en testant plusieurs polyéthylènes réticulés de polymolarités différentes, que les courbes-maîtresses Rheotens permettent d'évaluer directement et quantitativement l'étirabilité des polymères fondus dans les conditions actuelles de mise en forme, c'est-à-dire sous l'action d'une force de traction constante et en tenant compte de l'histoire rhéologique induite par la filière.

## Zusammenfassung

In einem Rheotens-Experiment wird die Abzugskraft als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit ermittelt. In diesem Beitrag wird gezeigt, daß für thermo-rheologisch einfache Polymerschmelzen temperaturunabhängige Rheotens-Masterkurven existieren. In entsprechender Weise läßt sich die Molmasse-Invarianz der Masterkurven beweisen. Umfangreiche Rheotens-Messungen an verzweigten Polyethylen-Schmelzen bei verschiedenen Verarbeitungstemperaturen belegen die Richtigkeit dieser Überlegungen.

---

Key Words: Melt Spinning, Rheotens, Drawability, Melt Strength, Mastercurve

## 1. Introduction

The drawability of polymer melts is of great importance for many polymer processes like fiber spinning, film blowing, and blow moulding. Drawability can be determined by use of an "extension diagramme", where the drawdown force needed for elongation of an extruded strand is measured as a function of drawdown speed. For this purpose, a tensile tester, the so-called "Rheotens", was developed by Meissner (1,2). It is well known that even small changes in polymer properties can lead to considerable changes in Rheotens diagrammes. Also, the method is easy to use, shows excellent reproducibility, and models industrial polymer processes like fiber spinning or film casting. Therefore, the Rheotens test has found wide-spread application.

In a Rheotens experiment, (uniaxial) elongation of the polymer melt is performed under the action of a constant tensile force, and not at a prescribed elongation rate. Therefore, a direct conversion of the tensile-force/drawdown-speed diagramme into a relation between elongational viscosity and elongation rate is not possible. For this, a rheological model is needed (3-5).

Investigations of the IUPAC Working Party on Structure and Properties of Commercial Polymers proved the sensitivity of the Rheotens test with respect to small changes of polymer properties (6), and found correlations of "melt strength" and "extensibility" with minimum film thickness and stability in film blowing operations (7). Wolf (8,9) assessed the suitability of the Rheotens test with respect to quality control. La Mantia und Acierno (10) reported on the influence of molecular mass on melt strength and extensibility of linear and branched polyethylenes. Ghijssels and coworkers investigated melt strength of polyethylenes (11), polyethylene blends (12), and polypropylenes (13).

All of these investigations were performed under conditions of constant mass flow rate, and due to the complex prehistory of the polymer melt in the extrusion die, only a qualitative interpretation of the Rheotens diagramme was possible so far; drawability of different melts was compared on the basis of "melt strength" and maximum "extensibility".

In the following, it is shown that for thermo-rheologically simple polymer melts, **temperature-invariant Rheotens-mastercurves** exist. Then the **invariance of Rheotens-mastercurves with respect to changes of the average molar mass** is proved. Rheotens measurements on branched polyethylene melts at different extrusion temperatures are presented, and it is demonstrated that Rheotens-mastercurves allow a direct and quantitative comparison of the drawability of polymer melts under processing conditions.

## 2. Experimental

The experimental data used are those of Wagner, Schulze and Göttfert (14). For extrusion of the polymer strand, an Extrusimeter (screw diameter  $D=25,4\text{mm}$  with a screw length of  $20D$ ) was used in combination with a gear pump and a Rheotens apparatus manufactured by Göttfert (Fig.1). The extrusion pressure was measured in front of the extrusion die (diameter  $d_0=2\text{mm}$ ,  $L/d_0=15$ , entrance angle  $50^\circ$ ), and was kept constant by a feed-back loop which controlled the gear pump. The length of the spinline,  $L_0$ , was constant and equal to  $100\text{mm}$ . Under these process conditions and with die exit velocities  $v_0$  of typically  $30\text{-}100\text{mm/s}$ , it can be assumed that cooling of the extruded strand in the spinline is small, and that the polymer melt is elongated under quasi-isothermal conditions.

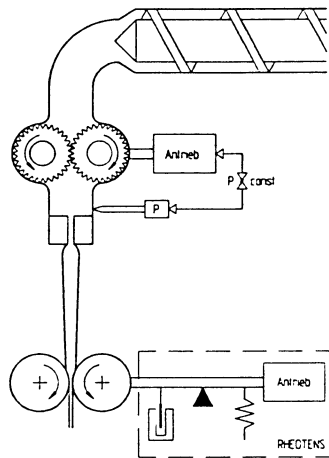


Fig.1: Experimental set-up for Rheotens measurements.

The Rheotens was operated in combination with the PC-programme EXTENS. This is a real-time data-acquisition programme, which displays and stores the measured data of tensile force and drawdown speed.

The Rheotens test was performed in the following way: at the beginning of the experiment, the take-up speed of the Rheotens wheels was adjusted to the velocity of the extruded polymer strand (tensile force "zero"): Then the experiment was started by slowly increasing the take-up speed of the Rheotens wheels until the polymer filament breaks. The acceleration of the wheels was small enough so that the tensile force was measured under quasi-steady conditions. Each experiment was repeated five times.

Long-chain branched polyethylenes (LDPE) of different molar mass and different density are considered here (table 1). Note that for branched polyethylenes, a lower density reflects a higher degree of long-chain branching. All polymers were also characterized by linear-viscoelastic cone-and-plate measurements (RMS 800 manufactured by Rheometrics), and from storage and loss modulus the steady-state shear viscosity was calculated according to the Cox-Merz rule.

Sample	Density (23 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	MFI (190/2,16)	$\eta_0$ (190 °C) [10 <sup>4</sup> Pa·s]	$M_w$ [10 <sup>3</sup> mol/g]	$M_n$ [10 <sup>3</sup> mol/g]	$M_w/M_n$	
LDPE	A18	0,918	1,46	1,0	300	17	17,6
	C18	0,918	0,507	2,7	380	18	21,1
	E24	0,924	3,98	0,35	200	18	11,1
	F24	0,924	0,744	2,1	300	19	15,8
	G30	0,930	3,74	0,34	180	18	10,0

**Table 1:** Characteristic properties of polyethylenes investigated

### 3. Rheotens-mastercurves at constant extrusion pressure

In general, the measured tensile force  $F$  depends on the properties of the polymer melt, the geometry of die entrance, die land and spinline, as well as the processing conditions (especially temperature  $T$ , extrusion pressure  $p$ , mass flow rate or die exit velocity  $v_0$ , and drawdown velocity  $v$ ):

$$F = F(\text{polymer, geometry, process conditions}) . \quad (1)$$

For quasi-isothermal melt spinning of a given polymer melt at fixed geometry, this functional dependence reduces to

$$F = F(De_i(p, T), V) . \quad (2)$$

The Deborah numbers  $De_i$  describe the ratio of the characteristic material times  $t_i$  to the characteristic process time  $t_{pz}$ . The material times  $t_i$  can be identified as the relaxation times  $\lambda_i(T)$  of the polymer melt, which depend in good approximation only on the temperature  $T$ . The characteristic process time  $t_{pz}$  is the time, it takes a polymer particle with the velocity  $v_0$  to pass through the spinline  $L_0$ . Note that  $v_0$  depends on  $p$  and  $T$ . Therefore we have:

$$De_i(p, T) = \frac{t_i}{t_{pz}} = \frac{\lambda_i(T)}{(L_0 / v_0(p, T))} . \quad (3)$$

$V$  is the draw ratio, i.e.

$$V = \frac{v}{v_0} . \quad (4)$$

Thermo-rheologically simple materials (14) show time-/temperature shifting, i.e. **all** relaxation times  $\lambda_i$  shift with respect to temperature by the **same** temperature shift

factor  $a_T$ , which for semi-crystalline polymers can be expressed by the well-known Arrhenius relation as

$$a_T = \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] . \quad (5)$$

(E is the activation energy, R the gas constant, and T and  $T_0$  absolute temperatures in Kelvin.) For the relaxation times at temperature T follows

$$\lambda_i(T) = a_T \lambda_i(T_0) , \quad (6)$$

i.e. the relaxation times decrease with increasing temperatures.

On the other hand, it is well known that mass flow rate or die exit velocity  $v_0$  are inversely proportional to  $a_T$  at constant extrusion pressure, i.e. increase with increasing temperature,

$$v_0(\rho, T) = a_T^{-1} v_0(\rho, T_0) . \quad (7)$$

Inserting eqs.(6) and (7) into eq.(3), it is obvious that the Deborah numbers  $De_i$  are **independent of temperature** and depend only on the extrusion pressure p,

$$De_i(\rho, T) = De_i(\rho, T_0) = De_i(\rho) . \quad (8)$$

Therefore, for quasi-isothermal melt spinning of thermo-rheologically simple materials at constant extrusion pressure p, a temperature-invariant mastercurve of the form

$$F = F(De_i(\rho), V) . \quad (9)$$

is expected. **Eq.(9) represents the Rheotens-mastercurve.**

In the following, validity of eq.(9) is demonstrated for a branched polyethylene, LDPE A18, which was extruded and elongated at constant extrusion pressure and temperatures from 170 to 220°C. Fig.2 shows the measured tensile force F as a function of drawdown speed v. Initially, the tensile force increases linearly with the drawdown speed, and reaches a nearly horizontal plateau at high draw ratios. The oscillations of the tensile force at high draw ratios are due to the well-known "draw-resonance" effect, which is a hydrodynamic instability. Beyond a critical draw ratio, the mass distribution in the spinline becomes unsteady und fluctuates periodically (see for example (15)).

If the same Rheotens curves are plotted as a function of draw ratio V according to eq.(9), all curves coincide on the same temperature-invariant Rheotens-mastercurve

(Fig.3). (The different extent of the draw-resonance effect has to be neglected in this comparison, because the magnitude of the draw resonance depends not only on the draw ratio, but also on the absolute velocity.)

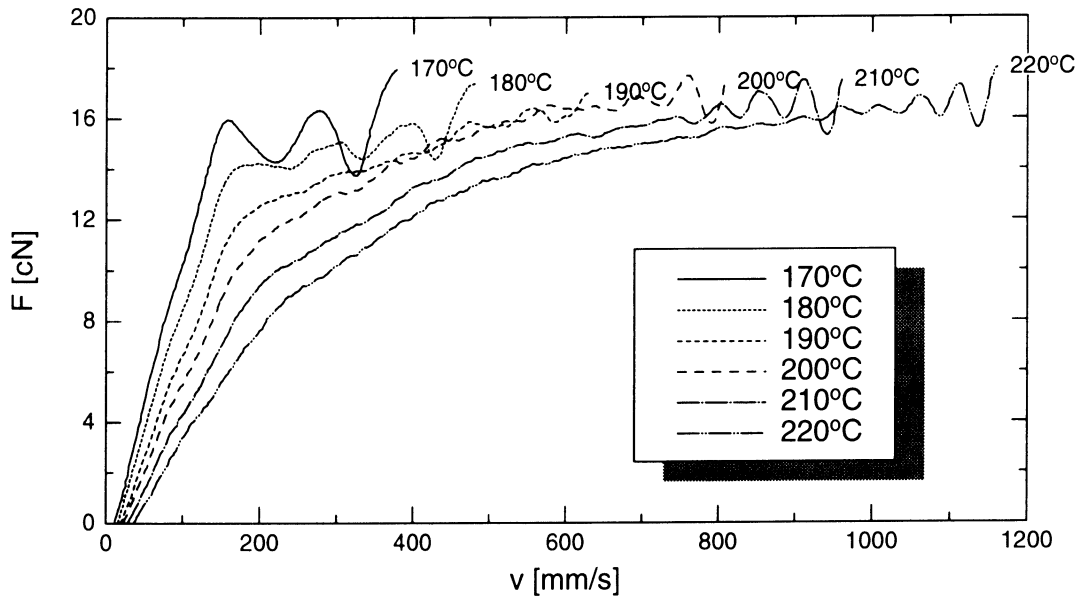


Fig.2: Drawdown force  $F$  measured by Rheotens for LDPE A18 as a function of drawdown speed  $v$  at constant extrusion pressure  $p=52\text{bar}$  and temperatures between 170 and 220°C.

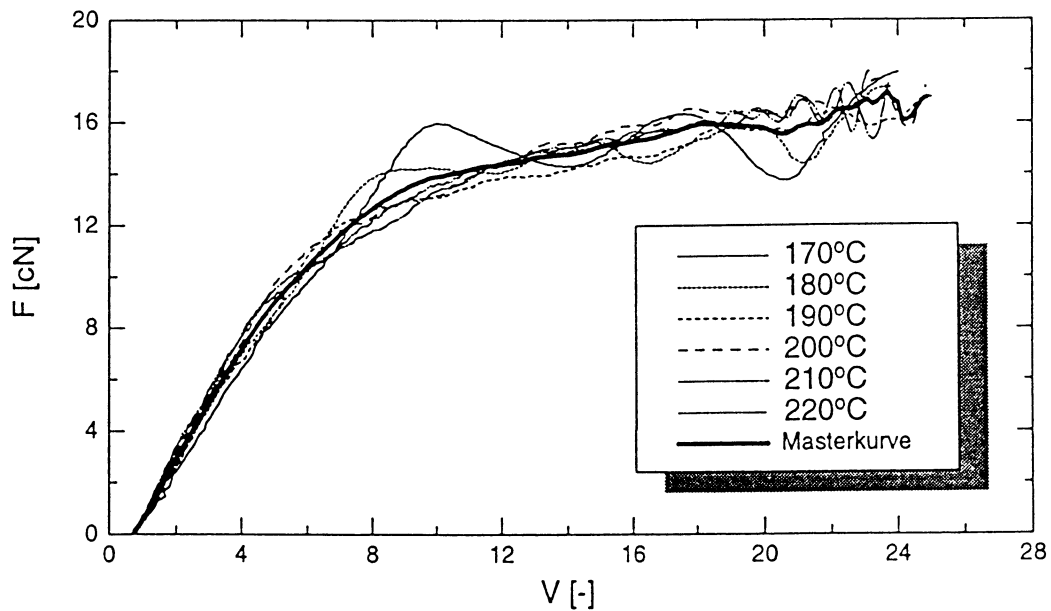


Fig.3: Drawdown force  $F$  from Fig.2 plotted as a function of draw ratio  $V$ , leads to temperature-invariant Rheotens-mastercurve.

Fig.4 shows the temperature shift factor  $a_T$ , which follows directly from the measurement of the extruded mass flow rate at constant pressure. For the branched polyethylene melt LDPE A18, we find a flow activation energy of 42kJ/mol at  $p=52$  bar corresponding to a wall shear stress in the die of  $6.23 \cdot 10^4$  Pa. This agrees favorably with what is found from flow curves for wall shear stresses between  $10^4$  and  $10^5$  Pa. (Note that strictly-speaking, long-chain branched polyethylene is not a thermo-rheologically simple polymer, as its activation energy depends on the state of stress - see for example Laun (16).)

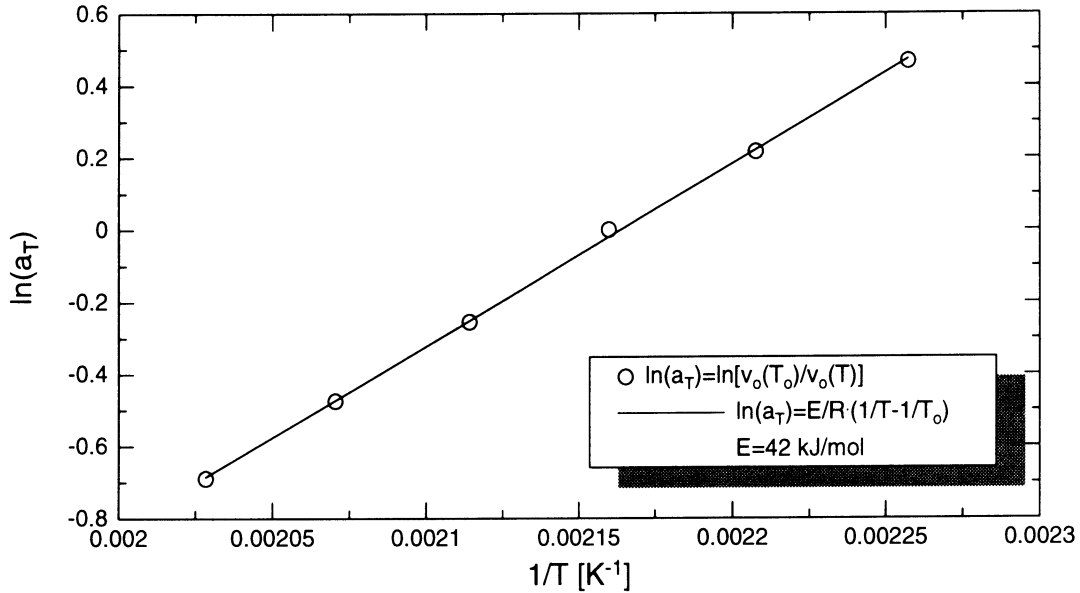


Fig.4: Temperature-shift factor  $a_T$  for LDPE A18 at extrusion pressure  $p=52$ bar (corresponding to a wall shear stress  $\tau_W=6,23 \cdot 10^4$  Pa).

Now the same arguments as above are used to prove the **invariance of Rheotens-mastercurvers with respect to changes of the average molar mass**. For different average molar mass  $M$ , but equal relative molar mass distribution  $MWD$ , all relaxation times of the terminal zone of the relaxation spectrum obey the following relationship:

$$\lambda_i(M, MWD) = a_M \lambda_i(M_0, MWD) . \tag{10}$$

The molar-mass shift factor  $a_M$  is given by

$$a_M = \frac{\eta_0(M, MWD)}{\eta_0(M_0, MWD)} = \left( \frac{M}{M_0} \right)^{3,4} . \tag{11}$$

$\eta_0$  is the Newtonian viscosity of the polymer melt, which for many homopolymers scales with the 3.4th power of the (mass average) molar mass  $M$ .

On the other hand, for constant extrusion pressure the die exit velocity  $v_0$  is again inversely proportional to  $a_M$ ,

$$v_0(\rho, M, MWD) = a_M^{-1} v_0(\rho, M_0, MWD) . \quad (12)$$

Therefore, according to eq.(3), the Deborah numbers  $De_i$  depend only on the relative molar mass distribution MWD, and do not depend on the average molar mass  $M$ ,

$$De_i(\rho, M, MWD) = De_i(\rho, M_0, MWD) = De_i(\rho, MWD) . \quad (13)$$

For constant extrusion pressure  $p$  and equal relative molar mass distribution MWD, **Rheotens-mastercurves are invariant with respect to changes of temperature and changes of average molar mass:**

$$F = F(De_i(\rho, MWD), V) . \quad (14)$$

**Comparing Rheotens curves measured at constant extrusion pressure and plotted as tensile force versus draw ratio, any impact of temperature or average molar mass is deleted. Differences of Rheotens-mastercurves for different polymer melts are therefore only related to different molar mass distributions (including effects of differences in the number and length of side chains). Note that the same is true for mastercurves of the shear viscosity function.**

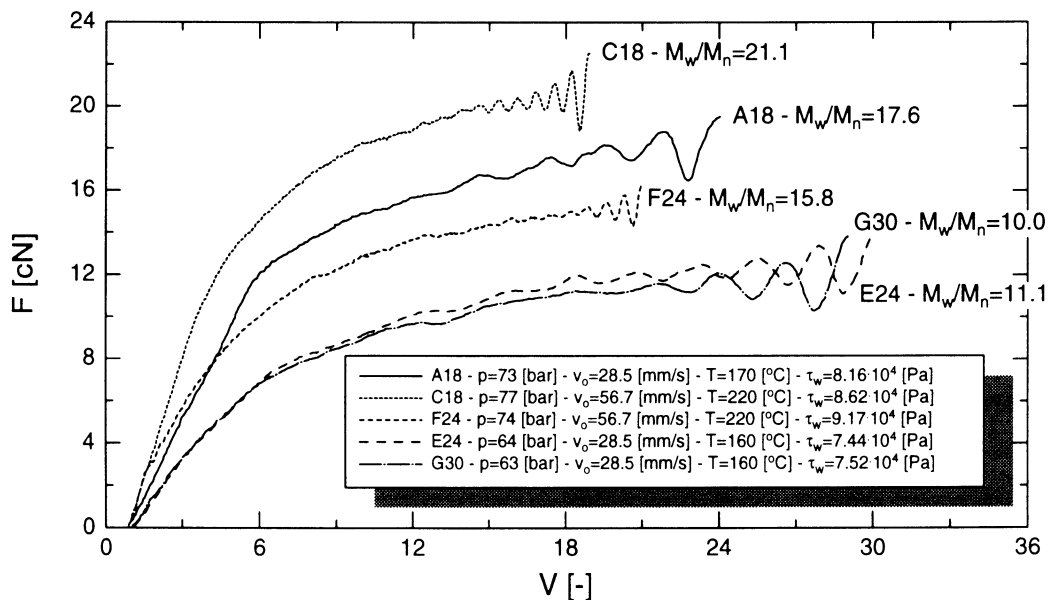


Fig.5: Rheotens-mastercurves of different LDPE melts measured at similar extrusion pressures  $p$ .

As an example, Fig.5 shows Rheotens curves of different branched polyethylene melts measured at nearly the same extrusion pressure. It is obvious from Fig.5 that a higher degree of long-chain branching (corresponding to a lower density) and a broader molar mass distribution are related to a higher degree of "strain hardening", i.e. a steeper increase in tensile force with increasing draw ratio. This is in agreement



with earlier results of Münstedt und Laun (17) from measurements at constant elongation rate and constant tensile stress. Fig.5 proves that Rheotens-mastercurves allow a direct and quantitative comparison of the drawability of polymer melts under processing conditions, i.e. under the action of a constant tensile force.

#### 4. Conclusions

The existence of Rheotens-mastercurves for thermo-rheologically simple fluids has been demonstrated. Rheotens-mastercurves allow a direct and quantitative comparison of the drawability of polymer melts under processing conditions, and can be used to optimize materials and processing. Further analysis of Rheotens-mastercurves by use of simple rheological models as well as by use of numerical simulation and viscoelastic constitutive equations of the integral type (22,23) is planned. These investigations will reveal, whether tensile-force/draw-ratio diagrammes can be converted in a unique way to elongational-viscosity/elongation-rate relationships.

#### Acknowledgment

Thanks are due to V. Schulze and A. Göttfert for access to their data, and to the Erasmus-exchange students, J. Verbeke and B. Collignon from the Université Catholique de Louvain, Belgium, for their help in the analysis of Rheotens measurements. I am also indebted to the Commission of the European Union for financial support through the HCM project "Dynamics of Polymer Liquids" (CHRX-CT93-0200).

#### References

- (1) J. Meissner, *Rheol. Acta* **10** (1971), 230-242.
- (2) J. Meissner, DOS 1904079.
- (3) J. Meissner, *Pure & Appl. Chem.* **42** (1975), 553-612.
- (4) R.K. Bayer, H. Schreiner and W. Ruland, *Rheol Acta* **17** (1978), 28-32.
- (5) R.K. Bayer, *Rheol. Acta* **18** (1979), 25-32.
- (6) H.M. Laun and H. Schuch, *J. Rheol.* **33** (1989), 119-175.
- (7) J.L. White and H. Yamane, *Pure & Appl. Chem.* **59** (1987), 193-216.
- (8) R. Wolff, *Poly. Proc. Eng.* **4** (1986), 97-123.
- (9) R. Wolff, *Der Rheotensversuch als Wareneingangskontrollverfahren*, Ph.D. thesis, Stuttgart University, 1990.
- (10) F.P. La Mantia and D. Acierno, *Poly. Eng. Sci.* **25** (1985), 279-283.
- (11) A. Ghijssels, J.J.S.M. Ente and J. Raadsen, *IPP* **5** (1990), 284-286.
- (12) A. Ghijssels, J.J.S.M. Ente and J. Raadsen, *IPP* **7** (1992), 44-50.
- (13) A. Ghijssels and J. De Clippeleir, *IPP* **9** (1994), 252-257.
- (14) M.H. Wagner, V. Schulze and A. Göttfert, *Subm. J. Polym. Sci.*
- (15) M.M. Denn, *Ann. Rev. Fluid Mech.* **12** (1980), 365-387.
- (16) H.M. Laun, *Progr. Colloid & Polymer Sci.* **75** (1987), 111-139.
- (17) H. Münstedt und H.M. Laun, *Rheol Acta* **20** (1981), 211-221.



# STABILITE DES ECOULEMENTS MULTICOUCHES. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STABILITE DE L'INTERFACE ENTRE DEUX POLYMERES FONDUS EN COEXTRUSION AXISYMETRIQUE.

R. CHAIGNEAU - N. EL KISSI - J. M. PIAU  
Laboratoire de Rhéologie (URA 1510)  
Domaine Universitaire, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

Une étude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux polymères fondus en écoulement de coextrusion axisymétrique a été menée. Pour cela nous avons conçu un système de perturbation sinusoïdale de l'interface et avons observé l'évolution de l'onde engendrée à travers une filière transparente. Les taux de croissance mesurés expérimentalement sont comparés avec les calculs théoriques de la littérature quand cela est possible. On observe un bon accord entre les prédictions de la théorie linéaires et les résultats expérimentaux. Le moteur de l'instabilité est principalement un saut dans la première différence des contraintes normales à l'interface. Les contributions d'autres facteurs d'instabilité tels que la stratification de la viscosité ou la capillarité sont négligeables. Les résultats expérimentaux montrent par ailleurs que le maximum d'amplification de l'onde est obtenu pour un nombre d'onde adimensionnel  $\alpha$  voisin de 1.

*An experimental study of the stability of two polymer melts in axisymmetric coextrusion flow has been conducted. We performed a perturbation system to introduce sinusoidal waves at the interface and examined the evolution of those waves by the use of a transparent die. The experimental measured growth rates are compared with theoretical results for long waves. We find a good agreement between linear theory and experiments. Instability is mainly due to a jump in the first normal stress difference across the interface ; others contributions, such as viscosity stratification and capillarity have negligible influence. Experimental results also show that a maximum growth rate is observed for an adimensionnalised wave number  $\alpha$  near 1.*

## I - INTRODUCTION

Les écoulements multicouches sont le siège d'instabilités à l'interface. On peut distinguer deux types de défauts : l'encapsulation qui se traduit par l'enrobage d'un produit par un autre au fur et à mesure de l'écoulement, et les irrégularités interfaciales, traduisant l'apparition d'une interface ondulée. Dans cette étude, nous nous intéressons au problème des irrégularités interfaciales.

Un certain nombre d'auteurs se sont intéressés au problème de la stabilité de l'interface entre deux fluides en écoulement de coextrusion. Deux effets

peuvent être cause d'instabilité : une stratification de la viscosité et une différence d'élasticité à l'interface.

La méthode générale des travaux théoriques et numériques consiste en une étude de la stabilité linéaire de l'interface. Celle-ci est parcourue par une onde sinusoïdale  $d = d_1 \cdot \exp[i\alpha(x - c\theta)]$ , où  $\theta$  est le temps et  $x$  la cote dans l'écoulement (adimensionnalisés),  $\alpha$  le nombre d'onde adimensionnel,  $d_1$  le diamètre interfacial non perturbé. La stabilité est dictée par le signe de la partie imaginaire de la vitesse complexe  $c$  de l'onde. La théorie initiée par Yih (1967) décompose  $c$  en puissances croissantes de  $\alpha$  :  $c = c_0 + \alpha c_1 + O(\alpha^2)$ . Les articles montrent tous que  $c_0$  est réel et  $c_1$  imaginaire pur ; la stabilité est régie par le signe de  $\text{Im}(c_1)$ . Par la suite nous assimilerons  $\text{Im}(c_1)$  et  $c_1$ , que nous nommerons taux de croissance théorique ; c'est ce terme que l'on cherche à déterminer dans les travaux théoriques de stabilité linéaire.

Concernant la géométrie axisymétrique, on peut citer les travaux d'Hickox (1971), Joseph et al. (1984), Preziosi et al. (1989) sur des fluides newtoniens. Ces auteurs supposent que la cause de l'instabilité est la stratification de la viscosité, éventuellement aussi la capillarité (Preziosi et al.). Ils montrent tous que l'écoulement est préférentiellement stable si le fluide le moins visqueux est minoritaire dans l'écoulement. Dans le cas où ce fluide constitue une fine couche le long de la paroi, on parle d'effet de couche mince (Joseph et al., 1984) qui caractérise une situation très stable dans ce cas.

Plus récemment, Chen & Joseph (1991) ont fait un bilan des études existantes à partir de deux fluides newtoniens. Ils donnent l'expression analytique exacte de  $c_1$  aux ondes longues, égal à la somme d'une contribution capillaire et d'une contribution visqueuse, indépendantes et additives.

Chen (1991) ainsi que Hinch et al. (1992) ont montré qu'il pouvait y avoir une autre cause d'instabilité interfaciale. Hinch et al. montrent qu'un saut dans la première différence des contraintes normales à travers l'interface est le moteur de cette nouvelle instabilité, et en propose un mécanisme physique. Chen (1991) donne l'expression exacte de  $c_1$  associé à cette instabilité dans le cas des ondes longues pour des fluides de Maxwell. Il montre que contribution capillaire, contribution visqueuse et contribution élastique sont indépendantes et additives. Ainsi, à partir des résultats de Chen & Joseph (1991) et de Chen (1991) il est possible de prédire le stabilité de l'interface dès que l'on peut déterminer la valeur - ou l'ordre de grandeur - de chacune de ces trois contributions.

Pour les études expérimentales concernant le cas axisymétrique, on ne trouve que des travaux effectués à partir d'huile et d'eau, à nombres de Reynolds supérieurs à 1 et pour lesquels les effets capillaires sont prédominants (Charles et al., 1961, Chen et al., 1990). Ces études sont éloignées du problème de la coextrusion des polymères fondus. Dans le cas plan bicouche, plusieurs études industrielles ont été menées. Elles consistent en l'observation d'instabilités en conditions industrielles. Elles sont donc très spécifiques et ne sont pas exploitables. (Schrenk et al. - 1978, Han & Shetty - 1978, Kürrer - 1988). Seule l'étude de Wilson & Khomami (1992, 1993A&B) permet de faire un lien entre

études théorique et expérimentale. Wilson & Khomami utilisent deux PE et un PP, ceci leur permettant d'envisager un couple compatible et un couple incompatible. Ils travaillent en écoulement plan bicouche. L'interface est perturbée volontairement à longueurs d'onde contrôlées. Leurs résultats expérimentaux sont en accord qualitatif avec les prédictions théoriques de leur calcul.

Pour conclure, il n'existe aucune étude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux polymères fondus dans le cas des écoulements axisymétriques. Il n'est pas possible aujourd'hui de confirmer ou d'infirmer les prévisions théoriques, notamment l'existence d'une instabilité uniquement due à une différence d'élasticité (Chen, 1991 ; Hinch et al., 1992). C'est cette étude que nous nous sommes proposée de mener. Nous comparerons nos résultats aux ondes longues avec les calculs de Chen & Joseph (1991) et de Chen (1991).

## II - MOYENS ET METHODES

Le montage expérimental comprend deux extrudeuses monovis (25D et 30D), une filière transparente en verre de silice de 120 mm de long et de 7 mm de diamètre et un système de perturbation sinusoïdale de l'interface. Les essais sont effectués à 200°C.

Nous avons utilisé 2 PE (PEHD et PEBD), 3 PP et 3 PS. Ces produits sont caractérisés par leurs densités, leurs viscosités de plateau  $\eta_0$  et un temps  $\tau_c$  défini par l'inverse du gradient de cisaillement pour lequel leurs courbes  $G'$  et  $G''$  se croisent. Nous considérerons que  $\tau_c$  est caractéristique de l'élasticité du polymère. Leurs propriétés sont rapportées dans le tableau 1.

Produit	PS1	PS2	PS3	PP1	PP2	PP3	PEHD	PEBD
Mw ( $10^3$ g/mol)	300	260	224	-	380	292	-	-
Mn ( $10^3$ g/mol)	135	78	93	-	65	46	-	-
$I^* = Mw/Mn$	2,2	3,3	2,4	-	5,8	6,3	-	-
Mz ( $10^3$ g/mol)	490	439	376	-	118	900	-	-
Densité ( $kg/m^3$ )	1055	1046	1061	862	849	845	942	893
Viscosité plateau (Pa.s)	35600	12200	4050	29000	12000	6300	675	5800
Temps caract. $\tau_c$ (s)	0,385	0,139	0,047	0,120	0,076	0,047	0,001	0,011

Tableau 1

Propriétés des produits utilisés (densités à 20°C,  $\eta_0$  et  $\tau_c$  à 200°C).

Les moyens mis en œuvre permettent d'examiner l'influence du diamètre interfacial  $d_1$ , de la longueur d'onde  $\lambda$  (ou du nombre d'onde  $\alpha = 2\pi d_1/\lambda$ ), des débits, des propriétés rhéologiques (rapports des viscosités et différences d'élasticité) et de la compatibilité, ceci en combinant les fluides deux à deux. Les fluides utilisés permettent d'envisager deux cas de situations distincts concernant

l'élasticité. Dans un cas le fluide périphérique est toujours le moins visqueux (PEHD) et dans l'autre cas le fluide périphérique est toujours le plus visqueux (PS2).

La filière transparente permet de suivre l'évolution de l'interface tout le long de l'écoulement. Ceci permet de mesurer l'amplitude  $A$  de l'onde ( $2A = d_{\max} - d_{\min}$ ) à plusieurs cotes  $z$  successives dans l'écoulement. La pente de la courbe  $\text{Log}A = f(z)$  tracée en repère semilogarithmique donne immédiatement le taux de croissance expérimental  $K$  de l'onde ( $K$  défini par rapport au logarithme en base 10). Si  $K$  est positif, l'interface sera dite instable. Ce cheminement permet de tracer des diagrammes de stabilité  $K = f(\alpha)$  pour des  $d_1$  différents en faisant varier la longueur d'onde de perturbation et le débit à cœur. Ces diagrammes donnent les conditions sur  $\alpha$ ,  $d_1$ ,  $m$  (rapport de viscosité de plateau périphérie / cœur) et différence d'élasticité pour prévoir la stabilité.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR $\alpha$ QUELCONQUE

Les résultats présentés ici concernent des écoulements de coextrusion avec le polystyrène PS2 toujours utilisé en périphérie, combiné aux trois produits suivants : PEHD, PS3 et PP2. D'après le tableau des propriétés, le fluide périphérique est alors toujours le plus élastique et l'on distingue trois cas de figure :

- PS2 / PEHD (couple incompatible)
- PS2 / PS3 (couple compatible)
- PS2 / PP2 (couple à viscosités de plateau égales :  $m = 1$ )

#### 3.1 - Couple PS2 / PEHD :

Les courbes des Figures 1 et 2 montrent l'amplitude  $A$  de l'onde en fonction de  $z$  respectivement pour des diamètres  $d_1$  de 1,98 mm et 3,50 mm. Ces courbes sont paramétrées par  $\lambda$  en mm. Le débit périphérique est fixé à 15,05 g/mn. Les pentes des courbes donnent des valeurs de  $K$ . En traçant d'autres courbes  $A = f(z)$  pour différents  $d_1$ , on obtient la courbe  $K = f(\alpha)$  de la Figure 3.

On peut faire plusieurs remarques sur l'allure des courbes :

- 1 - plus  $d_1$  est grand, plus l'instabilité est marquée (courbes déplacées dans leur ensemble vers les  $K > 0$ )
- 2 - stabilisation prononcée aux ondes courtes ( $\alpha > 2$ )
- 3 - maximum d'amplification obtenu pour  $\alpha \approx 1$

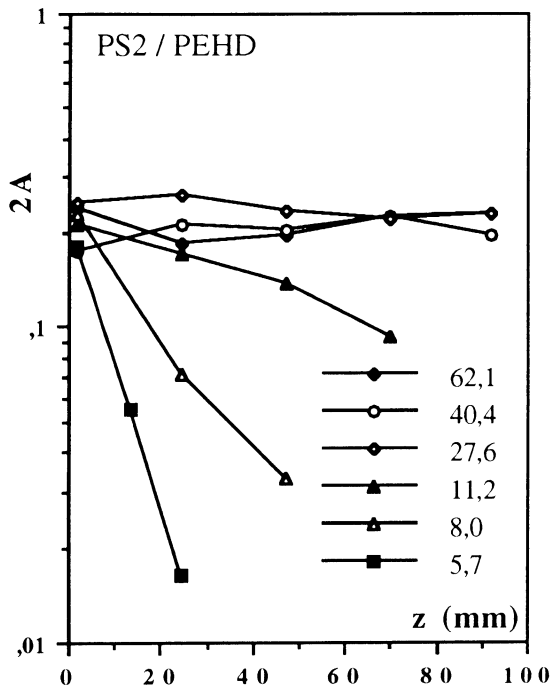


Figure 1

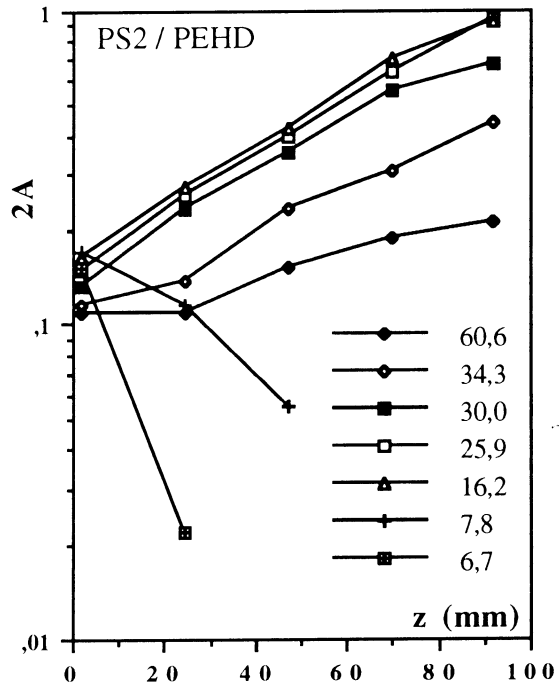


Figure 2

Fig. 1 : débit périphérique = 15,05 g/mn - débit à cœur = 2,73 g/mn -  $d_1 = 1,98$  mm

Fig. 2 : débit périphérique = 15,05 g/mn - débit à cœur = 17,48 g/mn -  $d_1 = 3,50$  mm

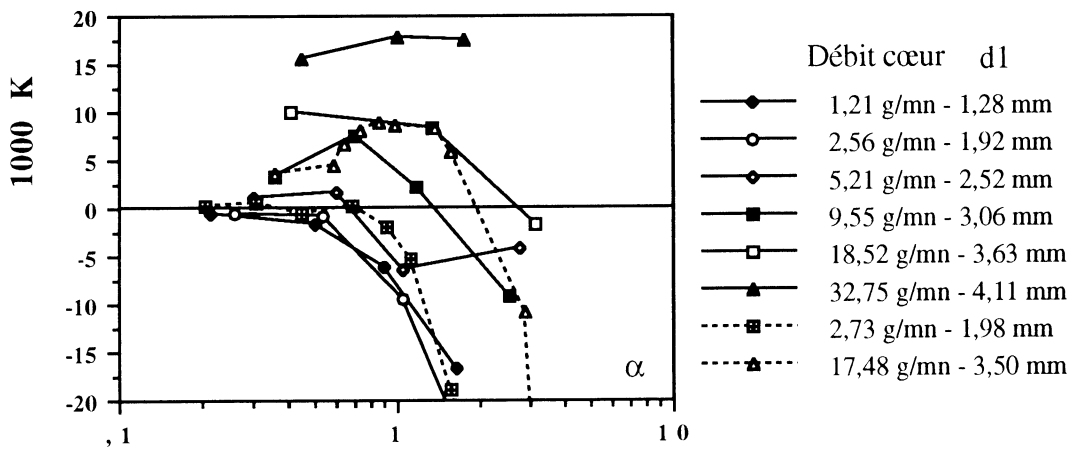


Figure 3

Couple PS2 / PEHD - Débit périphérique = 15,05 g/mn

On peut tracer les courbes  $K = f(\alpha)$  pour d'autres débits périphériques. Ceci permet d'examiner l'influence du cisaillement global à diamètre constant. La courbe de la Figure 4 montre la superposition des tracés de  $K = f(\alpha)$  obtenus pour des débits périphériques de 4,7 - 15,05 et 40 g/mn, ceci pour  $d_1 \approx 3,5$  mm. On peut voir que les courbes se superposent relativement bien, ce qui traduit une faible influence du débit global à  $d_1$  constant sur la stabilité de l'interface.

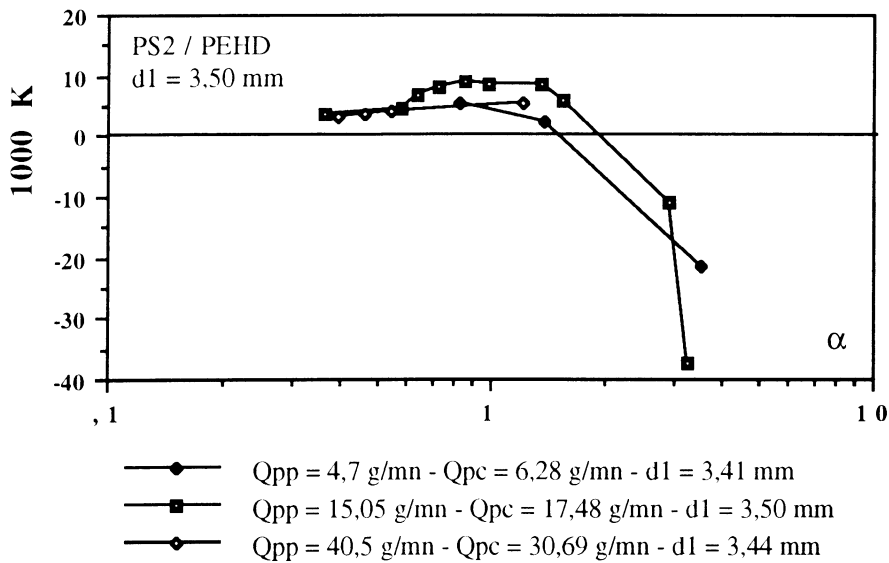


Figure 4

Couple PS2 / PEHD - Influence du débit périphérique pour  $d_1 \approx 3,50$  mm

### 3.2 - Couple PS2 / PS3 :

Par rapport au cas précédent, les deux fluides sont cette fois compatibles. Nous présentons en Figure 5 le diagramme de stabilité  $K = f(\alpha)$  obtenu pour un débit périphérique de 15,44 g/mn.

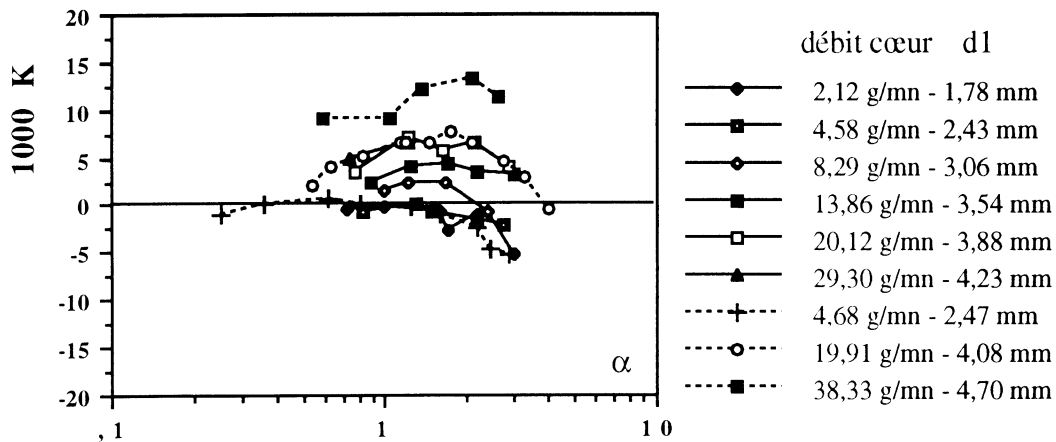


Figure 5

Couple PS2 / PS3 - Débit périphérique = 15,44 g/mn

On retrouve deux points déjà remarqués avec le couple PS2 / PEHD, à savoir un maximum d'amplification pour  $\alpha \approx 1$  et une instabilité plus prononcée si  $d_1$  augmente. On observe aussi une stabilisation aux ondes courtes mais celle-ci est beaucoup moins prononcée que précédemment. Ce fait est sans doute à imputer à la compatibilité des deux fluides. En effet, il est bien connu que la tension interfaciale stabilise les ondes courtes (Rayleigh, 1879 ; Tomotika,



1932), c'est le cas avec le couple incompatible précédent (PS2 / PEHD). Ici les fluides sont compatibles, la tension interfaciale est donc nulle et on n'observe pas de stabilisation prononcée aux ondes courtes. Ce point reste tout de même à confirmer.

La principale remarque à tirer de la Figure 5 est que même lorsque les fluides sont compatibles, il existe des zones stables et instables marquées. L'instabilité interfaciale que nous observons donc entre deux polymères fondus n'est pas due aux effets capillaires.

### 3.3 - Couple PS2 / PP2 :

Ici les viscosités de plateau des deux fluides sont quasiment égales. La courbe  $K = f(\alpha)$  présentée en Figure 6 a été obtenue pour un débit périphérique de 15,23 g/mn

Si l'on peut toujours observer une instabilité plus prononcée pour  $d_1$  croissant et un maximum d'amplification pour  $\alpha \approx 1$ , les valeurs de  $K$ , autant négatives que positives, sont plus faibles que celles observées jusqu'à présent. Elles ne sont cependant pas nulles. Ce diagramme de stabilité prouve donc qu'égaliser les viscosités de plateau ne suffit pas à éliminer les instabilités interfaciales. Ces dernières ne sont donc pas dues à la stratification de la viscosité, puisqu'elles sont toujours présentes même lorsque  $m = 1$ .

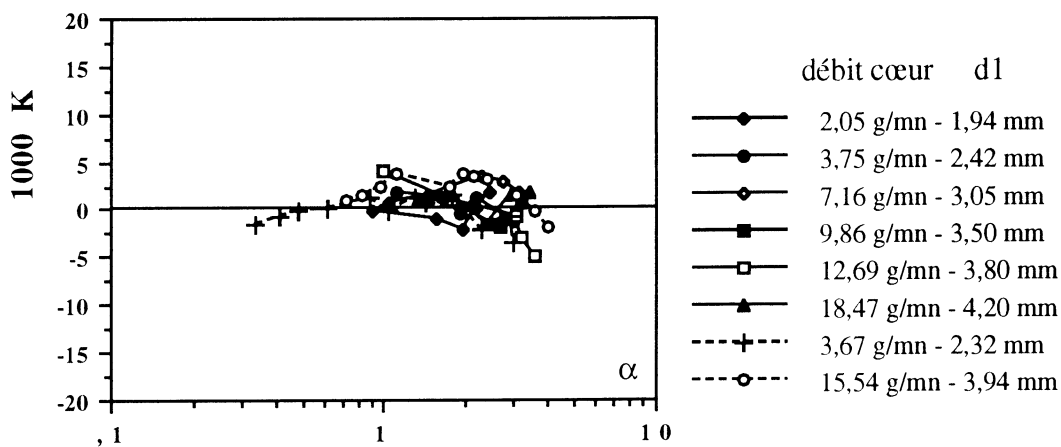


Figure 6  
Couple PS2 / PP2 - Débit périphérique = 15,23 g/mn

Il apparaît donc que le moteur principal de l'instabilité observée entre deux polymères fondus est ni la capillarité ni la stratification de la viscosité. La différence d'élasticité au sein de l'écoulement semble être un facteur important si ce n'est déterminant.

## IV - CONFRONTATION THEORIE / EXPERIENCE

Nous avons vu que les travaux de Chen & Joseph (1991) et de Chen (1991) permettaient de calculer  $c_1$  aux ondes longues ;  $c_1$  est la somme de trois contributions distinctes, traduisant respectivement les effets de la capillarité, de la stratification visqueuse et de l'élasticité sur la stabilité de l'interface. Les hypothèses du calcul sont :

- ondes longues ( $\alpha \rightarrow 0$ )
- perturbation infinitésimale sinusoïdale
- viscosités constantes

### 4.1 - Ordres de grandeurs des contributions

Le calcul de  $c_1$  demande la connaissance de nombres adimensionnels, traduisant l'intensité des effets capillaires (J), visqueux de cisaillement (Re) et élastiques (We). Ces nombres sont définis par :

$$\text{Re} = \frac{\rho_1 V_{\text{int}} R_{\text{int}}}{\eta_{0_1}} \quad \text{We}_k = \frac{\tau_{c_k} V_{\text{int}}}{R_{\text{int}}} \quad \text{J} = \frac{T R_2 \rho_1}{\eta_1^2}$$

avec  $k = 1$  pour le fluide à cœur,  $k = 2$  pour le fluide périphérique

- où :
- $\rho_1$  = densité du fluide à cœur
  - $\eta_1$  = viscosité du fluide à cœur
  - $R_{\text{int}}$  = rayon interfacial non perturbé (=  $d_1 / 2$ )
  - $V_{\text{int}}$  = vitesse d'écoulement à l'interface non perturbée
  - $\tau_{c_k}$  = temps caractéristique ou temps de relaxation du fluide  $k$
  - $T$  = tension interfaciale entre les deux fluides
  - $R_2$  = rayon de la filière

Pour les fluides que nous utilisons, on a approximativement :

$$\begin{aligned} \eta_0 &\approx 10000 \text{ Pa.s} \\ \tau_c &\approx 0,05 \text{ s} \\ T &\approx 5 \text{ mN/m} \\ \text{débits} &\approx 10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1} \quad \rightarrow \quad V_{\text{int}} \approx 0,05 \text{ m.s}^{-1} \end{aligned}$$

Les nombres J, Re et We ont alors les valeurs suivantes :

$$J \approx 10^{-11} \quad \text{Re} \approx 10^{-6} \quad \text{We}_1 \text{ et } \text{We}_2 \approx 1$$

Les forces élastiques l'emportent donc sur les forces visqueuses et capillaires. Lors du calcul, on observe que  $c_1$  est égal à la seule contribution

élastique à 99,9 % (sauf pour  $d_1 < d_1 / 20$  ; les effets capillaires jouent un rôle déstabilisant non négligeable pour  $d_1$  très petit).

#### 4.2 - Précaution pour comparer théorie et expérience :

La théorie de stabilité linéaire suppose toujours une croissance temporelle exponentielle de l'onde interfaciale. Le taux de croissance  $c_1$  que nous avons défini précédemment est alors facteur du temps. Les taux de croissance  $K$  que nous mesurons sont eux calculés par rapport à une croissance spatiale de l'onde et à partir d'un logarithme décimal. En faisant l'hypothèse que l'on peut assimiler croissance temporelle et croissance spatiale, et en tenant compte des adimensionnalisations apparaissant dans le théorie, on montre qu'on doit comparer  $kd_1$  et  $\alpha^2 c_1$ , ( $k = K / \ln 10$ ).  $kd_1$  traduit alors les mesures expérimentales,  $\alpha^2 c_1$  les prédictions théoriques.

#### 4.3 - Comparaison théorie / expérience aux ondes longues :

Les courbes des Figures 7 et 8 montrent les tracés superposés de  $\alpha^2 c_1$  et  $kd_1$  pour les couples PS2 / PEHD et PS2 / PS3, en fonction du rapport des diamètres interface / filière =  $d_1/d_2$ . On observe dans les deux cas une bonne adéquation entre expérience et théorie, accord à la fois qualitatif (les rapports  $d_1/d_2$  marquant les transitions stable / instables sont très proches) et quantitatif.

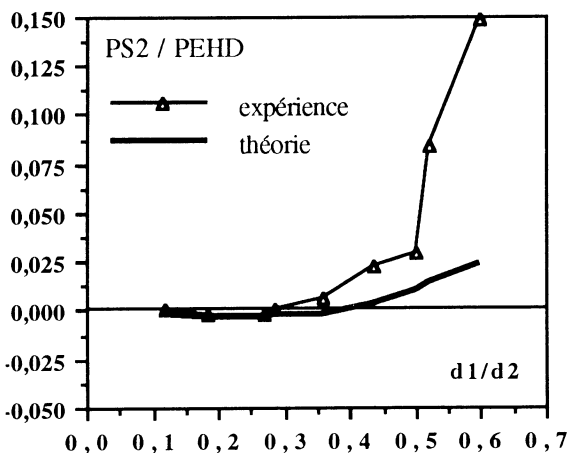


Figure 7

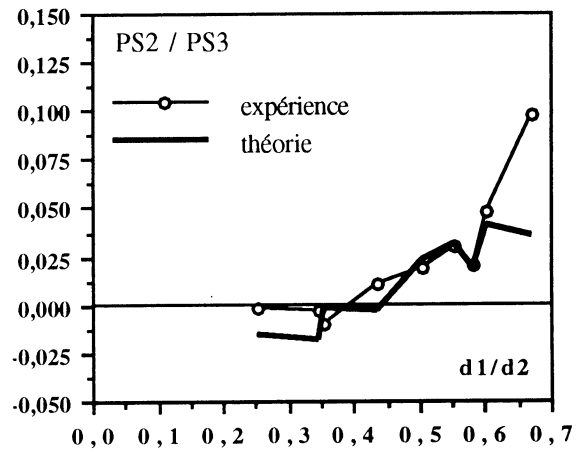


Figure 8

On peut s'étonner de cette bonne adéquation quantitative, car nous sommes loin de bien remplir la condition  $\alpha \rightarrow 0$ . En effet, pour effectuer cette comparaison expérience / théorie, nous avons retenu les taux de croissance obtenus pour les  $\alpha$  les plus petits. Sur les courbes des Figures 3 et 5, on voit que ces  $\alpha$  sont plutôt de l'ordre de 0,3. Il semble donc que la condition  $\alpha \rightarrow 0$  ne soit pas trop limitative.

## V - CONCLUSION :

Nous avons réalisé des essais de coextrusion axisymétrique de polymères fondus à 200°C, où nous avons perturbé volontairement l'interface. Celle-ci était alors parcourue par une onde sinusoïdale de petite amplitude et cela nous a permis de nous placer dans les conditions d'une étude de stabilité linéaire.

Les résultats expérimentaux montrent que le moteur de l'instabilité n'est ni la stratification de la viscosité ni la capillarité, mais bien la différence d'élasticité. Une confrontation des résultats avec ceux de la littérature théorique aux ondes longues confirme cette hypothèse. Pour prédire la stabilité interfaciale, on peut négliger effets visqueux et capillaires lorsque l'on considère des polymères fondus. Parmi les autres points dégagés, les plus importants sont que le maximum d'amplification est observé pour un nombre d'onde adimensionnel  $\alpha$  voisin de 1 et que l'interface est préférentiellement stable aux ondes courtes. Ce dernier point semble plus marqué lorsque les fluides sont compatibles.

## REFERENCES

- CHEN, K. P., Interfacial instability due to elastic stratification in concentric coextrusion of two viscoelastic fluids. *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, 1991, Vol. 40, p. 155
- CHEN, K. P., JOSEPH, D. D., Long wave and lubrication theories for core-annular flow *Phys. Fluids*, 1991, Vol. A3, p. 2672
- HAN, C. D., SHETTY, R., Studies on multilayer film coextrusion. II. Interfacial instability in flat film coextrusion. *Poly. Eng. Sci.*, 1978, Vol. 18, N° 3, p. 180
- HICKOX, C. E., Instability due to viscosity and density stratification in axisymmetric pipe flow., *Phys. Fluids*, 1971, Vol.14, N° 2, p. 251
- HINCH, E. J., HARRIS, O. J., RALLISON, J. M., The stability mechanism for two elastic liquids being coextruded. *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, 1992, Vol. 43, p. 311
- JOSEPH, D. D., RENARDY, M., RENARDY, Y. Y., Instability of two immiscible liquids with different viscosities in a pipe. *J. Fluid. Mech.*, 1984, Vol. 141, p. 309
- KURRER, H., Durchführung und Auswertung von Versuchen mit einem Coextrusions-Modellwerkzeug. (*Performance and valuation of tests with a coextrusion model die*) Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV), August 1988
- PREZIOSI, L. CHEN, K. P., JOSEPH, D. D., Lubricated pipelining : stability of core-annular flow., *J. Fluid Mech.*, 1989, Vol. 201, p. 323
- Lord RAYLEIGH, *Proc. Roy. Soc of London*, 1879, Vol. 29, p. 71
- SCHRENK, W. J., BRADLEY, N. L., ALFREY, T. Jr, MAACK, H., Interfacial flow instability in multilayer coextrusion., *Poly. Eng. Sci.*, 1978, Vol. 18, N° 8, p. 620
- TOMOTIKA, S., *Proc. Roy. Soc. of London*, 1932, Vol. A 153
- WILSON, G. M., KHOMAMI, B., An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part I. Incompatible polymer systems., *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, 1992, Vol. 45, p. 355
- WILSON G. M., KHOMAMI, B., An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part II. Elastic and nonlinear effects in incompatible polymer systems., *J. Rheol.*, 1993, Vol. 37, N° 2, p. 315
- WILSON, G. M., KHOMAMI, B., An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part III. Compatible polymer systems., *J. Rheol.*, 1993, Vol. 37, N° 2, p. 341
- YIH, C. S., Instability due to viscosity stratification., *J. Fluid. Mech.*, 1967, Vol. 27, p. 337

# RHEOLOGIE DES POLYMERES SOLIDES. APPLICATION A LA SIMULATION NUMERIQUE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE

B. MONASSE, N. BILLON et J.M. HAUDIN

Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux, URA  
CNRS 1374, B.P. 207, 06904 SOPHIA-ANTIPOLIS CEDEX

**Résumé** : Le but de cet exposé est, d'une part, de faire la synthèse des travaux du CEMEF dans le domaine de la rhéologie des polymères solides, et, d'autre part, de dégager des tendances pour l'avenir. La détermination des lois de comportement est illustrée par des exemples correspondant à différents modes de sollicitation : traction, compression de cylindres. Ces lois sont utilisées dans la simulation numérique de divers problèmes de déformation plastique.

**Abstract** : The purpose of this presentation is, on one hand, to make a synthesis of CEMEF's previous work in the field of polymer solid-state rheology, and, on the other hand, to present some trends for the future. The determination of the constitutive equations is illustrated by examples corresponding to different modes of sollicitation : tension, axisymmetrical compression. These equations are used for the numerical simulation of various problems of plastic deformation.

## 1. INTRODUCTION

Les essais mécaniques en grandes déformations (traction, choc, etc) sont classiquement utilisés, par exemple par les producteurs de résines, pour fournir des propriétés d'usage des polymères solides.

Sur le plan scientifique, de nombreux travaux ont été consacrés à l'analyse de la contrainte au seuil d'écoulement plastique, en particulier

**Mots clés** : polymères, état solide, rhéologie, lois de comportement, simulation numérique

à l'aide d'un formalisme thermodynamique. Certains auteurs se sont également intéressés aux critères de plasticité applicables aux polymères. En revanche, la détermination de lois de comportement plastique a relativement peu motivé la communauté scientifique. La principale raison est sans doute que cette détermination nécessite des méthodes de dépouillement des essais mécaniques beaucoup plus sophistiquées que celles couramment pratiquées. Pourtant, le développement de la simulation numérique, auquel on assiste actuellement, n'est concevable que si des lois de comportement pertinentes peuvent être introduites dans les codes.

D'un point de vue historique, il faut signaler le travail pionnier de MEINEL et PETERLIN [1] qui, les premiers, établirent les courbes de traction "vraies" d'un polyéthylène haute densité en utilisant une méthode photographique. Par la suite, G'SELL et ses collaborateurs [2-4] mirent au point un dispositif de détermination automatique de ces courbes, à vitesse de déformation constante (contrairement au cas de MEINEL et PETERLIN), ce qui les conduisit à formuler des lois de comportement phénoménologiques. La même démarche fut appliquée en cisaillement [5]. Pour sa part, notre équipe est également impliquée depuis une quinzaine d'années dans la rhéologie des polymères solides, ce qui nous a amenés à transformer un certain nombre d'essais mécaniques en essais "rhéologiques". Outre la traction d'éprouvettes axisymétriques en collaboration avec C. G'SELL [6,7], il faut mentionner ici la traction de films [8,9], la torsion [10], le bipoinçonnement [11], la compression de cylindres [12]. Les lois de comportement ainsi identifiées ont été introduites dans des codes d'éléments finis, pour traiter différents problèmes de déformation plastique : striction d'éprouvettes axisymétriques [6] et de films [8], forgeage [6,13,14], thermoformage [9], impact multiaxial [15].

Le but de cette présentation est d'abord d'illustrer à l'aide de quelques exemples la démarche générale adoptée par notre groupe, puis, en conclusion, de tirer quelques perspectives pour l'avenir.

## **2. LOI DE COMPORTEMENT UTILISEE**

Nous considérons que le matériau est homogène, isotrope, incompressible et qu'il obéit à la loi d'écoulement associée au critère de von MISES :

$$s_{ij} = \left[ \frac{2\bar{\sigma}}{3\dot{\bar{\epsilon}}} \right] \dot{\epsilon}_{ij} ; \bar{\sigma} = \left[ \frac{3}{2} s_{ij} \cdot s_{ij} \right]^{1/2} ; \dot{\bar{\epsilon}} = \left[ \frac{2}{3} \dot{\epsilon}_{ij} \cdot \dot{\epsilon}_{ij} \right]^{1/2} \quad (1)$$

où  $s_{ij}$  et  $\dot{\epsilon}_{ij}$  sont les composantes des tenseurs déviateurs des contraintes et des vitesses de déformation, respectivement.  $\bar{\sigma}$  et  $\dot{\bar{\epsilon}}$  sont la contrainte équivalente et la vitesse de déformation équivalente.

Pour  $\bar{\sigma}$ , nous avons choisi la forme multiplicative de G'SELL [2,3] :

$$\bar{\sigma}(\bar{\epsilon}, \dot{\bar{\epsilon}}) = K_p [1 - \exp(-w \bar{\epsilon})] [\exp(h \bar{\epsilon}^2)] (\dot{\bar{\epsilon}})^m \quad (2)$$

où  $\bar{\epsilon}$  est la déformation équivalente (ou cumulée)

$$\bar{\epsilon} = \int_0^t \dot{\bar{\epsilon}}(u) du \quad (3)$$

La fonction  $[1 - \exp(-w \bar{\epsilon})]$  décrit le début des courbes  $\bar{\sigma} - \bar{\epsilon}$ , d'où le nom de "coefficient viscoélastique" donné à  $w$ .  $K_p$  est un facteur d'échelle,  $h$  est le coefficient de durcissement, tandis que  $m$  traduit la sensibilité à la vitesse de déformation. Il faut noter que cette loi rhéologique présente une analogie avec la loi de NORTON-HOFF couramment utilisée dans le cas des métaux :

$$\bar{\sigma} = K \sqrt{3} (\sqrt{3} \dot{\bar{\epsilon}})^m \quad (4)$$

Cette similitude permet l'utilisation de codes d'éléments finis à l'origine conçus pour les métaux.

### 3. TRACTION D'ÉPROUVETTES AXISYMETRIQUES [7]

#### 3.1 - Détermination des courbes de traction vraies

Les expériences de traction ont été réalisées à l'aide du dispositif de "Vidéo-traction" [4] décrit sur la figure 1a. Les éprouvettes de polypropylène utilisées ont une forme en sablier (figure 1b), ce qui permet de déclencher la striction dans la section de diamètre minimal.

Elles sont étirées à l'aide d'une machine de traction hydraulique MTS. Une caméra vidéo suit en continu le profil de l'éprouvette, ce qui donne accès au diamètre minimal  $D(t)$  et au rayon de courbure local  $R_c(t)$ . La force  $F(t)$  est également mesurée en continu.

Ces données permettent de calculer à chaque instant  $t$  les valeurs de  $\bar{\epsilon}$ ,  $\dot{\bar{\epsilon}}$  et  $\bar{\sigma}$  :

$$\bar{\epsilon} = 2 \ln \frac{D_0}{D} ; \dot{\bar{\epsilon}} = \frac{d\bar{\epsilon}}{dt} ; \bar{\sigma} = \frac{4F}{\pi D^2} \left[ \left(1 + \frac{4R_c}{D}\right) \ln \left(1 + \frac{D}{4R_c}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

L'expression de  $\bar{\sigma}$  tient compte de la triaxialité des contraintes dans la striction, par le biais du coefficient de BRIDGMAN. La vitesse du vérin hydraulique est ajustée automatiquement pour que la vitesse de déformation  $\dot{\bar{\epsilon}}(t)$  reste constante dans la section minimale.

Ce dispositif permet donc d'obtenir directement les courbes de déformation vraies  $\bar{\sigma} - \bar{\epsilon}$ . La figure 1c présente celles déterminées pour une vitesse de déformation équivalente de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . L'obtention de tels faisceaux de courbes pour des  $\dot{\bar{\epsilon}}$  compris entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  nous a permis de déterminer les coefficients de la loi rhéologique (2).

### 3.2 - Détermination des coefficients de la loi rhéologique

Pour une température et une déformation  $\bar{\epsilon}$  donnés, la courbe  $\ln(\bar{\sigma}) = f(\ln(\dot{\bar{\epsilon}}))$  est une droite de pente  $m$ . Dès que la déformation est suffisamment importante (typiquement  $\bar{\epsilon} \geq 0.2$ ), le terme viscoélastique est pratiquement égal à 1. Si l'on porte alors  $\ln(\bar{\sigma}/\dot{\bar{\epsilon}}^m)$  en fonction de  $\bar{\epsilon}^2$ , à  $T$  et  $\dot{\bar{\epsilon}}$  fixés, on obtient une droite de pente  $h$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(K_p)$ . Enfin, si l'on se place maintenant à faible déformation, dans une gamme de  $\bar{\epsilon}$  où  $\exp(h \bar{\epsilon}^2)$  est inférieur à 1.01, la courbe  $\ln[1 - (\bar{\sigma}/K_p \dot{\bar{\epsilon}}^m)] = f(\bar{\epsilon})$  est, pour  $T$  et  $\dot{\bar{\epsilon}}$  donnés, une droite de pente  $(-w)$ . Cette procédure de dépouillement nous a permis de déterminer les valeurs des paramètres rhéologiques pour les cinq températures d'essai (tableau 1).



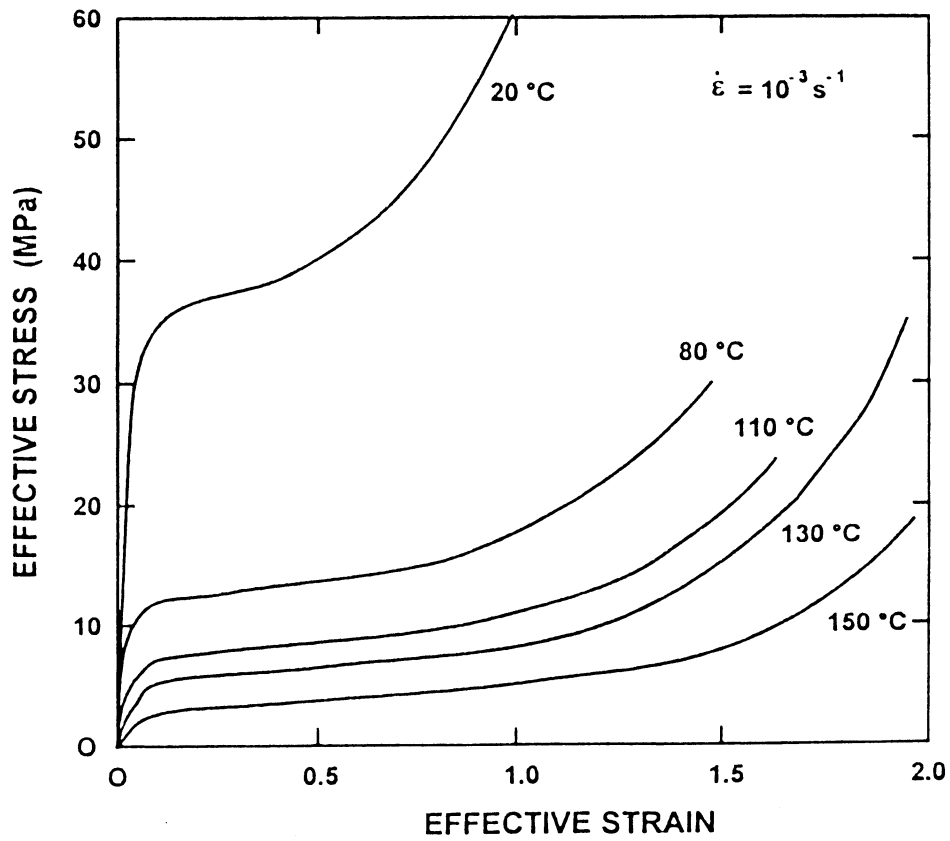
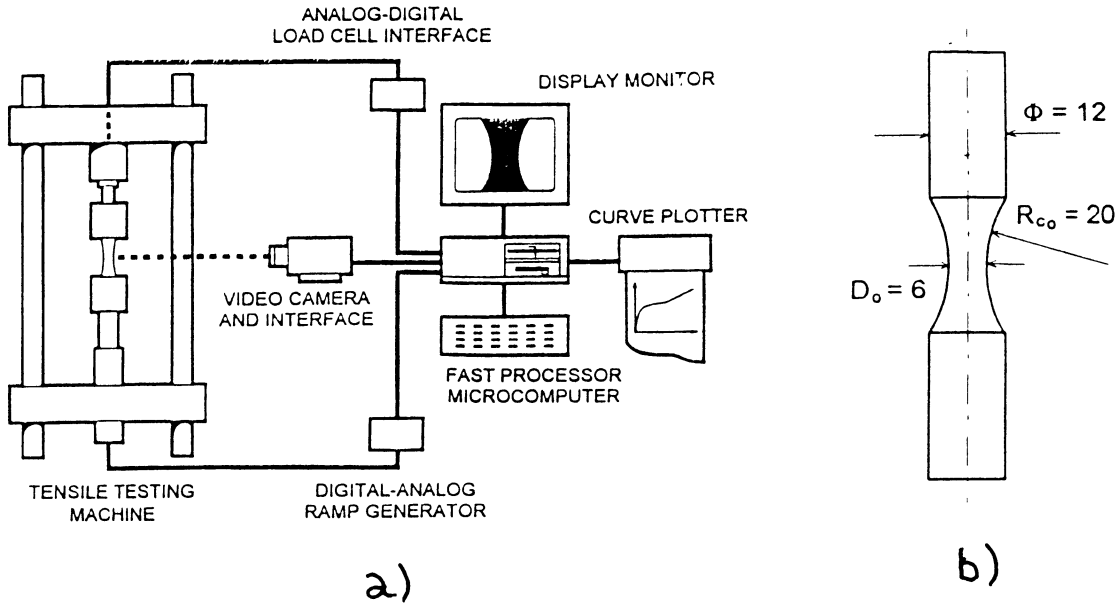


Figure 1 : a) - Dispositif de vidéo-traction b) - Eprouvette en sablier  
 c) - Courbes de traction vraies d'un polypropylène à différentes températures

T(°C)	20	80	110	130	150
$K_p$ (MPa s <sup>m</sup> )	63.6	17.4	9.1	7.5	4.5
h	0.52	0.36	0.39	0.45	0.40
m	0.082	0.047	0.029	0.040	0.034
w	31	32	33	26	23

Tableau 1 : Coefficients rhéologiques du polypropylène

### 3.3 - Application à la simulation numérique

Dès 1987, nos premiers résultats rhéologiques ont été introduits dans le code FORGE2 pour simuler par la méthode des éléments finis la traction d'éprouvettes de polypropylène, à vitesse de traverse constante, à 150°C [6]. La figure 2 montre que le modèle prédit correctement l'apparition et la propagation de la striction. De plus, l'accord entre les courbes force-allongement mesurées et calculées peut être considéré comme très satisfaisant.

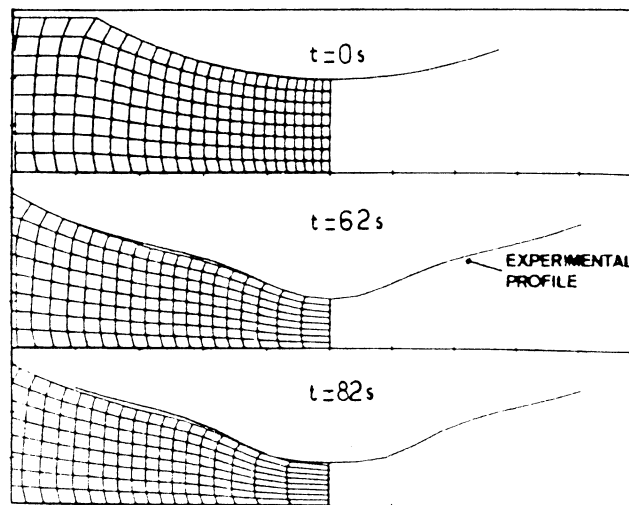


Figure 2 : Essai de traction à vitesse de traverse constante. Comparaison entre profil expérimental et profil calculé. T = 150°C

## 4. COMPRESSION DE CYLINDRES [12]

### 4.1 - Problématique

Dans un premier temps [6], nous avons cherché à simuler la compression de cylindres de polypropylène à l'aide du code FORGE2, en

utilisant les coefficients rhéologiques déterminés en traction (cf. 3). Nous avons alors constaté des différences importantes entre les efforts d'écrasement mesurés et calculés, ce qui nous a conduits à rechercher une détermination de la rhéologie s'appuyant sur un autre essai mécanique. Après avoir fondé quelques espoirs sur le bipoinçonnement [6,11], nous avons finalement été amenés à mettre au point une méthode originale, basée sur la compression isotherme de cylindres. Cette méthode est appliquée ici au polyoxyméthylène.

#### 4.2 - Détermination de la rhéologie en compression

L'essai de compression de cylindres entre tas plats est a priori complexe du fait des conditions de contact sur les surfaces d'extrémité des cylindres, qui entraînent un bombé des surfaces libres et une déformation hétérogène à l'intérieur des cylindres. Dans FORGE2, le frottement est décrit par une loi viscoplastique :

$$\tau = -\alpha K |\Delta \mathbf{V}_t|^{p-1} \Delta \mathbf{V}_t \quad (6)$$

où  $\tau$  est la cission de frottement;  $\Delta \mathbf{V}_t$  est la différence entre les vitesses tangentielles de l'outil et de la pièce. Les coefficients  $\alpha$  et  $p$  dépendent du type de contact,  $p$  étant en général pris égal à  $m$ .

Une simulation numérique préliminaire, utilisant un jeu de paramètres rhéologiques "réalistes", montre néanmoins que si l'on choisit judicieusement la géométrie de l'échantillon (par exemple, diamètre initial  $D_0 = 40$  mm, hauteur initiale  $H_0 = 60$  mm), la déformation peut, avec une bonne approximation, être considérée comme homogène, tant que  $\bar{\epsilon}$  reste inférieur à 0.3. Ceci a deux conséquences :

- la contrainte, la déformation et la vitesse de déformation équivalentes peuvent être calculées par les formules correspondant à une déformation homogène :

$$\bar{\sigma} = \frac{F}{S_0} \frac{H}{H_0} \quad ; \quad \bar{\epsilon} = \ln \frac{H_0}{H} \quad ; \quad \dot{\bar{\epsilon}} = -\frac{1}{H} \frac{dH}{dt} \quad (7)$$

où  $F$  est la force,  $S_0$  la section initiale et  $H$  la valeur courante de la hauteur.

- il est possible de piloter la machine d'essai pour travailler à vitesse de déformation constante.

Des expériences de compression ont donc été réalisées en conditions isothermes, pour différentes vitesses de déformation imposées. Les courbes force-déplacement ont été enregistrées et l'évolution du bombé a été suivi photographiquement.

La détermination des coefficients  $K_p$ ,  $m$  et  $w$  est faite à partir des courbes  $\bar{\sigma}$ - $\bar{\epsilon}$  établies dans les conditions décrites ci-dessus. Il existe une gamme de déformation ( $\bar{\epsilon} \sim 0.15$ ), dans laquelle le terme viscoélastique et le terme de durcissement sont simultanément très proches de 1. Dans cette gamme, à  $\bar{\epsilon}$  et  $T$  fixés, les courbes  $\ln(\bar{\sigma}) - \ln(\dot{\bar{\epsilon}})$  sont des droites de pente  $m$  et d'ordonnée à l'origine  $K_p$ . Le coefficient  $w$  est ensuite déterminé de la même façon qu'en traction (cf. 3.2).

La détermination du coefficient de durcissement  $h$  et du coefficient de frottement  $\alpha$  nécessite le recours à la simulation numérique. Les essais de compression sont simulés à l'aide de FORGE2 en utilisant les valeurs de  $K_p$ ,  $m$  et  $w$  déterminées ci-dessus. Par essais et erreurs on cherche le couple  $(h, \alpha)$  de façon à superposer :

- courbes force-déplacement expérimentales et calculées ;
- profils du cylindre expérimentaux et calculés.

La caractérisation complète du matériau a été faite à deux températures: 115 et 165°C. Le tableau 2 rassemble les résultats obtenus, qui nous ont permis de simuler le forgeage en matrice fermée [14]. La valeur de  $\alpha$  à 165°C permet de modéliser le forgeage isotherme, tandis que celle à 115°C peut être utilisée pour traiter le forgeage avec des outils non chauffés.

T(°C)	$K_p$ (MPa s <sup>m</sup> )	$m$	$w$	$h$	$\alpha$
115	70.3	0.11	34	0.05	0.325
165	10.3	0.056	45	0.1	0.6

Tableau 2 : Coefficients rhéologiques et tribologiques du polyoxyméthylène à 115 et 165°C.

## 5. PERSPECTIVES

Les deux exemples présentés ici correspondent à des publications récentes mais sont en fait l'aboutissement des nombreuses études menées dans les années antérieures. A ce titre, ils possèdent un certain nombre de caractéristiques, qu'il est utile de résumer, à la fin de cette présentation :

- en traction, les coefficients rhéologiques sont déterminés "manuellement", les uns après les autres, grâce à une analyse des différentes parties des courbes  $\bar{\sigma}$ - $\bar{\epsilon}$  ;
- la rhéologie en compression reprend cette méthode, mais introduit l'idée nouvelle d'une utilisation de la simulation numérique ;
- l'établissement des lois de comportement est fondé sur la notion de contrainte équivalente au sens de von MISES. Or, il est avéré que ce critère isotrope ne permet pas la superposition des courbes  $\bar{\sigma}$ - $\bar{\epsilon}$  obtenues à partir de divers modes de sollicitation. C'est ce que nous avons constaté dans nos simulations du forgeage. Pour remédier à cet inconvénient "congénital", nous avons adopté une solution "pratique": déterminer la rhéologie dans des conditions aussi proches que possible de la sollicitation réelle. D'où les tests de compression ;
- l'autoéchauffement impose de travailler à de faibles vitesses de déformation.

Récemment, la situation a considérablement évolué dans notre laboratoire sur les points suivants :

- l'utilisation judicieuse de méthodes d'optimisation du type "moindres carrés" permet d'obtenir directement le jeu optimal de paramètres rhéologiques (logiciel PARAMOPT). Ainsi, en traction, on cherchera à minimiser les écarts entre courbes  $\bar{\sigma}$  -  $\bar{\epsilon}$  expérimentales et calculées à l'aide de la loi de comportement ;
- à l'heure actuelle, le laboratoire développe le concept de "Rhéologie Assistée par Ordinateur" ou RAO (logiciels TORRAO pour la torsion et TRACTRAO pour la traction). L'identification de la loi rhéologique résulte alors de la combinaison de la simulation numérique de l'essai et d'une méthode de minimisation des écarts entre paramètres physiques mesurés et calculés (méthode inverse).

Dans le même temps, après le travail pionnier de G'SELL et ses collaborateurs (pour une synthèse, cf. [16]), de plus en plus d'équipes en France semblent s'intéresser à des approches du type micro-macro, dans

lesquelles on s'efforce de prédire le comportement mécanique macroscopique et le développement des textures, à partir d'une description des mécanismes microscopiques de déformation au niveau des phases cristalline et amorphe. Nul doute qu'il s'agit d'une voie d'avenir, susceptible de régler les problèmes rencontrés "sur le terrain" avec la notion de contrainte équivalente.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 G. MEINEL et A. PETERLIN, J. Polymer Sci. A2, 9, 67 (1971)
- 2 C. G'SELL et J.J. JONAS, J. Mater. Sci., 14, 583 (1979)
- 3 C. G'SELL, Rev. Phys. Appl., 23, 1085 (1988)
- 4 C. G'SELL, J.M. HIVER, A. DAHOUN et A. SOUABI, J. Mater. Sci. 27, 5031 (1992)
- 5 C. G'SELL et A.J. GOPEZ, J. Mater. Sci., 20, 3462 (1985)
- 6 M. LAUGIER, T. VALLA, E. WEY, J. M. HAUDIN et J.L. CHENOT, Proc. NUMETA 87, Swansea, C1/1 (1987)
- 7 P. DUFFO, B. MONASSE, J.M. HAUDIN, C. G'SELL et A. DAHOUN, J. Mater. Sci., 30, 701 (1995)
- 8 P. DUFFO, thèse, Ecole des Mines de Paris (1990)
- 9 M.H. VANTAL, thèse, Ecole des Mines de Paris (1995)
- 10 P. DENEUVILLE, thèse, Ecole des Mines de Paris (1985)
- 11 P. FERRANDEZ, thèse, Ecole des Mines de Paris (1987)
- 12 J.M. HAUDIN, B. MONASSE, T. VALLA et S. GLOMMEAU, Intern. Polym. Process., à paraître
- 13 B. MONASSE, J.M. HAUDIN et J.L. CHENOT, Proc. 3rd Intern. Conf. on Technology of Plasticity, Kyoto, 1, 247 (1990)
- 14 T. VALLA, B. MONASSE, J.M. HAUDIN et S. GLOMMEAU, 6th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Nice (1990)
- 15 N. BILLON et J.M. HAUDIN, Proc. NUMIFORM 92, Sophia-Antipolis, 335 (1992)
- 16 J.M. HAUDIN et C. G'SELL, in Introduction à la Mécanique des Polymères, C. G'SELL et J.M. HAUDIN éditeurs, Presses de l'INPL, Nancy, 251 (1995).

# ÉLASTOPLASTICITÉ ENDOMMAGEABLE DES MATÉRIAUX COMPOSITES A MATRICE D'ALLIAGE BASE TITANE

F. DELLA MARTINA<sup>°</sup>, Y. LEPETITCORPS<sup>°</sup>, B. COUTAND\*  
et J.M. QUENISSET<sup>°\*</sup>

<sup>°</sup> Institut de Chimie de la Matière Condensée - ICMCB-CNRS

\*Laboratoire de Génie Mécanique - LGM - IUT"A"

Université Bordeaux I - F-33405 TALENCE Cedex - France

## Résumé

Les comportements en déformation de matériaux composites à matrice d'alliages à base titane, métallique Ti 6-4 ou intermétallique, Ti 25-10 sont étudiés en traction. Après une brève présentation des conditions de mise en oeuvre des composites, les évolutions des constituants et de la zone interfaciale filament/matrice sont décrites. L'analyse des courbes contraintes-déformations obtenues en traction ne met pas en évidence de différence de comportement alors que les analyses micrographiques et fractographiques permettent de distinguer nettement deux types de mécanismes de déformation vis à vis desquels les états de contraintes résiduelles jouent un rôle essentiel.

## Abstract

The deformation behaviors of either metallic Ti 6-4 or intermetallic Ti 25-10 matrix composites, are studied under tension. The components changes and fiber/matrix interfacial zone modifications are described after a brief presentation of the materials processing conditions and an evaluation of the resulting residual stresses in composites. The analysis of tensile stress-strain curves does not show any behavior difference, whereas, the micrographic and fractographic analyses allow two types of deformation to be clearly distinguished and related to an important role of residual stresses.

## Mots clés :

Rhéologie des composites - composites à matrice titane - micromécanique - mécanismes interfaciaux - composites à matrice intermétallique.

## **1 - INTRODUCTION**

Parmi les matériaux composites à matrice non organique, on peut distinguer plusieurs classes de matériaux à partir de leur comportement rhéologique : (1) les composites à matrice ductile renforcés par des particules ou des fibres courtes présentant un comportement principalement élastoplastique bien que la rupture fragile du renfort au cours de l'écoulement du matériau contribue déjà au comportement non élastique de nature endommageable de ce type de composite ; (2) les composites à matrice ductile renforcés par des renforts fibreux ou ligamentaires continus donnent lieu le plus souvent à des domaines non élastiques limités très dépendants du module de Weibull des renforts [2] ; (3) les composites à matrice céramique manifestent des comportements endommageables plus ou moins étendus et élastiques engendrés par la multifissuration d'un des constituants, généralement la matrice[3].

La deuxième classe de matériaux, permet de mettre en évidence des mécanismes prenant naissance au niveau des zones interfaciales fibre/matrice dont le rôle détermine le comportement rhéologique de ces composites. C'est tout particulièrement le cas des matériaux composites à matrice d'alliage base titane dont les comportements non élastiques sont liés à la rupture de la zone interfaciale généralement fragile.

L'objectif de cette contribution est de décrire ces mécanismes en insistant sur les paramètres qui les contrôlent et en montrant leur incidence sur le comportement des composites [4,5].

Deux types de matériaux seront présentés, l'un à matrice de Ti 6-4 de bonne ductilité et l'autre à matrice intermétallique Ti 25-10 de ductilité beaucoup plus limitée après élaboration des composites.

Cette différence de ductilité, le rôle important des contraintes résiduelles d'origine thermique ainsi que la constitution de la zone interfaciale F/M conduisent à divers types d'amorçage de l'écoulement de la zone interfaciale F/M. Il en résulte, que les modifications même mineures de la zone interfaciale F/M peuvent engendrer des comportements rhéologiques complètement différents donnant lieu à des caractéristiques en rupture et ténacité très différentes.

## **2 - MATÉRIAUX**

### **2.1 - Mise en oeuvre**

Les matériaux composites à matrice d'alliage base titane sont le plus souvent élaborés par la technique de compression à chaud d'un empilement de feuillards d'alliage entre lesquels sont interposés des couches de renfort filamenteuses. La compression isostatique ou unidirectionnelle entre deux plateaux de tels empilements entre 850°C et 1050°C suivant l'alliage à base de titane considéré, permet la



densification du matériau par écoulement viscoplastique de la matrice entre les filaments ainsi que la soudure par diffusion des feuillards. Ce mode d'élaboration permet la mise en oeuvre de matériaux de 1,5 mm à 3 mm d'épaisseur tels que celui illustré à la fig. 1 et au sein desquels d'importants états de contraintes résiduelles ont été engendrés lors du refroidissement [4,5].

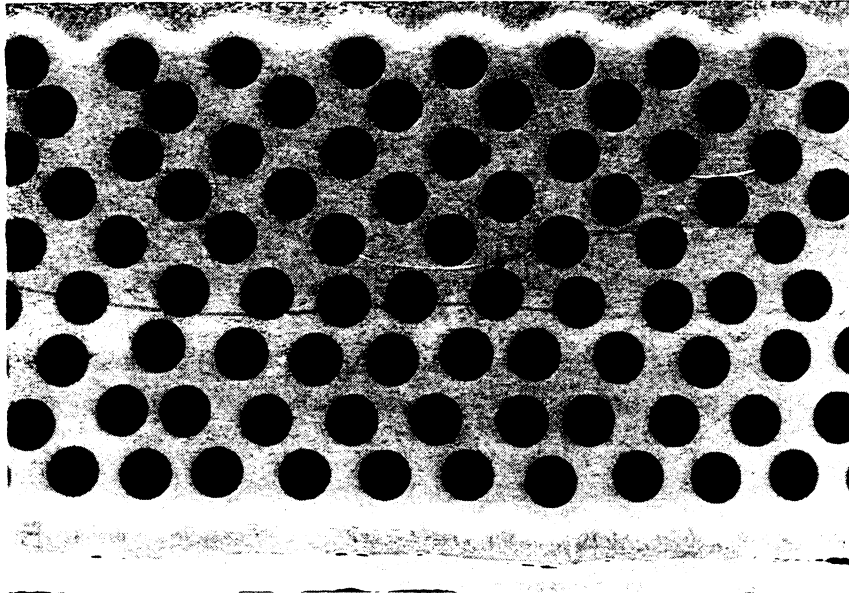


Fig. 1 - Micrographie électronique de la section d'un composite unidirectionnel à matrice Ti 25-10 renforcé par des filaments SCS6 (1D SCS6/Ti 25-10)

## 2.2 - Constituants

Ces états de contraintes résiduelles sont induits par les écarts de coefficient de dilatation entre le renfort de SiC ( $\alpha_{\text{SiC}} = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ) et la matrice à base de titane ( $\alpha_{\text{base Ti}} \approx 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ).

Les deux types de matrices considérés sont l'alliage Ti 6-4 (TA6V) et l'alliage intermétallique Ti 25-10 ( $\text{Ti}_3\text{Al}$  super  $\alpha_2$ ). Ces deux alliages sont une combinaison de deux phases de ductilités différentes ( $\text{Ti}\alpha$  et  $\text{Ti}\beta$  pour le Ti 6-4 et  $\text{Ti}_3\text{Al}\alpha_2$  et  $\text{Ti}\beta$  pour le Ti 25-10). La ductilité de la phase  $\beta$  joue un rôle important dans le comportement plastique de ces matrices tout particulièrement de l'alliage à base d'intermétallique  $\text{Ti}_3\text{Al}$  dont la ductilité est aussi fortement dépendante de la finesse de la microstructure. Avant élaboration des composites, ces matrices présentent les caractéristiques générales reportées au tableau 1.

Les éléments de renforcement sont des filaments de SiC de type SCS6 ( $\varnothing = 140\mu\text{m}$ ) élaborés par dépôt chimique en phase vapeur de SiC sur substrat filamentaire de carbone ( $\varnothing = 16\mu\text{m}$ ) et revêtus de deux couches microniques riches en carbone. Les caractéristiques générales de ces filaments sont également reportées au tableau 1.

Matériau	E (GPa)	$\alpha$ ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)	Références
Ti 6-4	110-115	9,8	750	8	[4]
Ti 25-10	130-150	10	900-1100	2-5	[5]
SCS6	390-420	4,9	3600-4700	1-1,2	[4]
TiC	440	7,4	1300	0,3	[6]
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (C)	235	7	1650	0,7	[4]

Tableau 1 - Caractéristiques mécaniques et thermiques des constituants des composites SCS6 alliages base titane

### 2.3 Contraintes résiduelles

La compréhension des mécanismes d'écoulement et d'endommagement des matériaux hétérogènes élaborés à haute température nécessite la prise en compte des écarts de coefficient de dilatation entre constituants au travers des états de contraintes résiduelles induits par le refroidissement. L'évaluation de ces contraintes à l'aide d'un modèle de microcomposite multiphasé et d'une approche semi analytique présentée par ailleurs est illustrée à la fig. 2 [6]. La présence à l'interface entre filament et matrice d'une zone interfaciale très rigide ( $E = 440$  GPa), très fragile ( $\epsilon_R = 0,3\%$ ) et de coefficient de dilatation élevé relativement aux filaments, conduit à des contraintes circonférencielles approchant 1000 MPa dans la zone interfaciale. Il ne serait donc pas surprenant que la présence de phases de ce type à l'interface F/M joue un rôle important dans l'initiation des mécanismes d'endommagement.

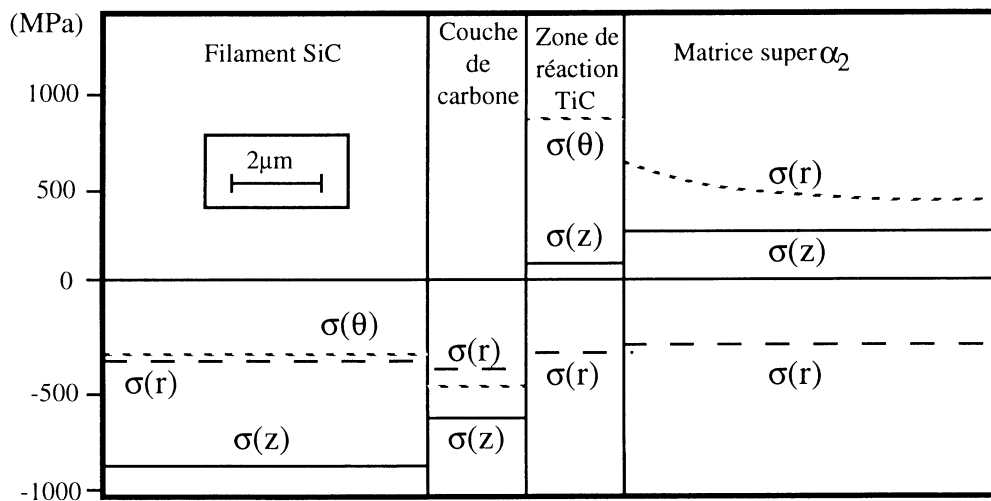


Fig. 2 - Répartition des contraintes résiduelles apparaissant au sein d'un composite 1D - SCS6/Ti 25-10

### 3 - ÉVOLUTION DES MATÉRIAUX LORS DE MAINTIENS À HAUTE TEMPÉRATURE.

Les applications envisagées pour les composites à matrice d'alliage base titane correspondant à des températures d'utilisation élevées (550-600°C pour les matrices métalliques et 650-700°C pour les matrices

intermétalliques), l'étude du comportement de ces matériaux doit tenir compte des évolutions non seulement des renforts et matrice mais aussi de la zone interfaciale.

### 3.1 Formation d'une zone interfaciale fragile

Qu'il s'agisse des composites à matrice de Ti 6-4 ou de Ti 25-10, leur maintien à haute température pendant des durées de quelques dizaines de minutes aux températures d'élaboration ou de quelques centaines d'heures aux températures d'utilisation conduit à des interactions chimiques entre filaments et matrice ainsi que l'illustre la fig. 3. En tout premier lieu les couches riches en carbone des filaments SCS6 réagissent avec le titane des matrices pour former un carbure de titane ( $TiC_x$ ) dont les caractéristiques correspondent à celles utilisées pour la zone interfaciale dans le calcul des contraintes résiduelles. Par la suite apparaissent des siliciures de titane ( $Ti_5Si_3(C)$ ,  $Ti_3SiC_2$ ) moins rigides et moins fragiles mais susceptibles de contenir au voisinage de la matrice des grains de  $TiC_x$  de taille micronique.

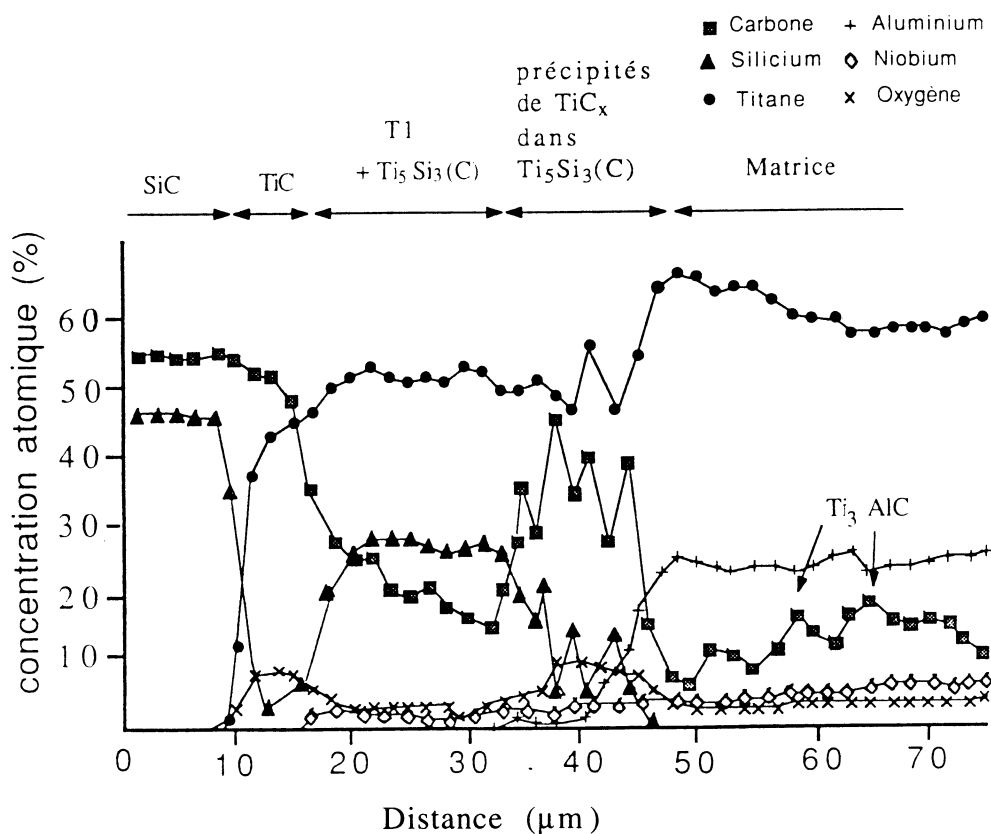


Fig. 3 - Profils de concentration obtenus par EPMA sur un composite 1D-SCS6/Ti 25-10 après 220 h de maintien à 1100°C

Il reste que pour les deux types de composites, il y a formation lors de maintiens à haute température, d'une zone interfaciale plus rigide que la matrice, de coefficient de dilatation plus important que celui des filaments et de déformation à la rupture inférieure à celles des matrice et renforts.

### 3.2 - Chute de ductilité par grossissement de grains

La ductilité de la matrice d'alliage super  $\alpha_2$  étant beaucoup plus dépendante de la finesse de la microstructure que ne l'est la matrice de TA6V, il convient de noter l'évolution de cette microstructure d'intermétallique au cours de l'élaboration des composites et de leur maintien à haute température. En effet, la taille des grains d'alliage super  $\alpha_2$  qui n'est initialement que de  $1,5\mu\text{m}$  évolue jusqu'à  $4,5\mu\text{m}$  pendant une demi heure d'élaboration à  $1035^\circ\text{C}$  et atteint ultérieurement à peine plus de  $5\mu\text{m}$  lors du maintien à  $1000^\circ\text{C}$  sous vide pendant une centaine d'heures. Des essais de traction effectués sur des plaques d'alliage super  $\alpha_2$  élaborés et soumis à des maintiens isothermes dans les mêmes conditions que les composites ont montré, ainsi que l'illustre la fig. 4 que le grossissement de la microstructure entraînait une perte de ductilité de 50% après élaboration et de près de 75% à l'issue des maintiens isothermes à haute température.

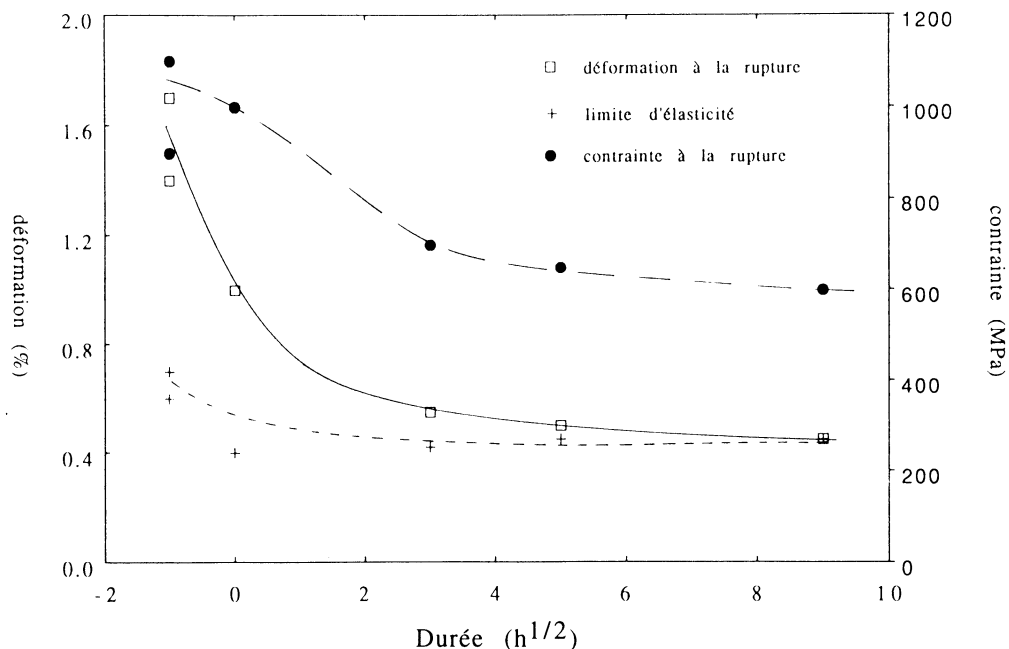


Fig. 4 - Variation des caractéristiques mécaniques de la matrice Ti 25-10 en fonction de la durée de maintien à  $1000^\circ\text{C}$

### 3.3 - Dégradation des filaments

Des essais de traction sur les filaments SCS6 d'origine et sur des filaments extraits des composites après leur élaboration ou leur maintien à haute température, montrent, ainsi que l'illustre la fig. 5, que la dégradation des filaments ne se traduit par des chutes effectives de performance qu'au-delà de 50 heures de maintien à  $1000^\circ\text{C}$  des composites à matrice intermétallique.

Bien que la cinétique d'interaction des renforts avec la matrice intermétallique soit moins importante qu'avec la matrice métallique, il ressort de l'analyse des dégradations des filaments que pour des maintiens à haute température de courte durée, l'évolution des renforts

ne peut intervenir sur des modifications de comportement des composites, qu'en raison de la diminution de l'épaisseur du revêtement de carbone des filaments. Cette diminution accompagnée de la formation d'une zone interfaciale fragile est à la base d'un changement des conditions de transfert de charge entre renfort et matrice.

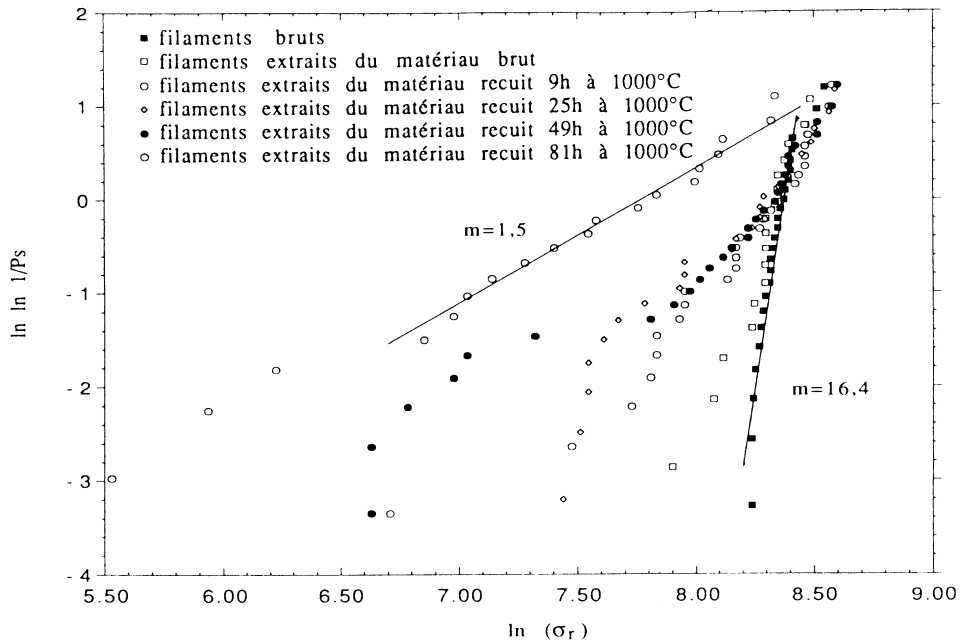


Fig. 5 - Représentation de Weibull de la résistance des filaments SCS6

## 4 - COMPORTEMENT MÉCANIQUE EN TRACTION

### 4.1 - Conditions d'essai

Les éprouvettes plates de forme haltère ont été usinées par électroérosion à fil de manière à limiter toute dégradation en particulier du fait de vibration des constituants fragiles des composites. L'utilisation de talons en aluminium ne s'est révélée ni nécessaire ni positive malgré l'apparition au cours des essais de traction de quelques microfissures au niveau des contacts entre mors et éprouvettes.

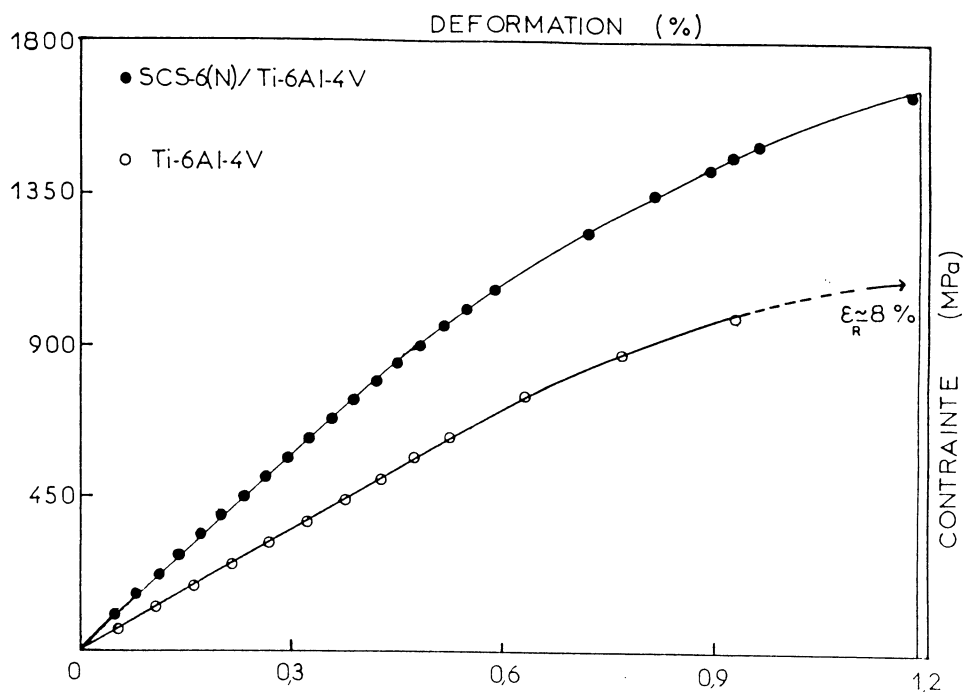
La mesure des déformations a été obtenue grâce à des jauges extensométriques collées d'une part dans la direction de traction correspondant à celle des filaments, d'autre part dans la direction orthogonale à celle du renfort. Malgré la petite taille des éprouvettes, un capteur d'émission acoustique a pu être placé sur la surface des éprouvettes laissée libre par les jauges de manière à localiser sur les courbes contrainte-déformation et quantifier les mécanismes d'endommagement.

Les essais de traction ont été effectués avec des vitesses de déplacement de la traverse de la machine d'essai de  $0,5\text{mm.mn}^{-1}$ .

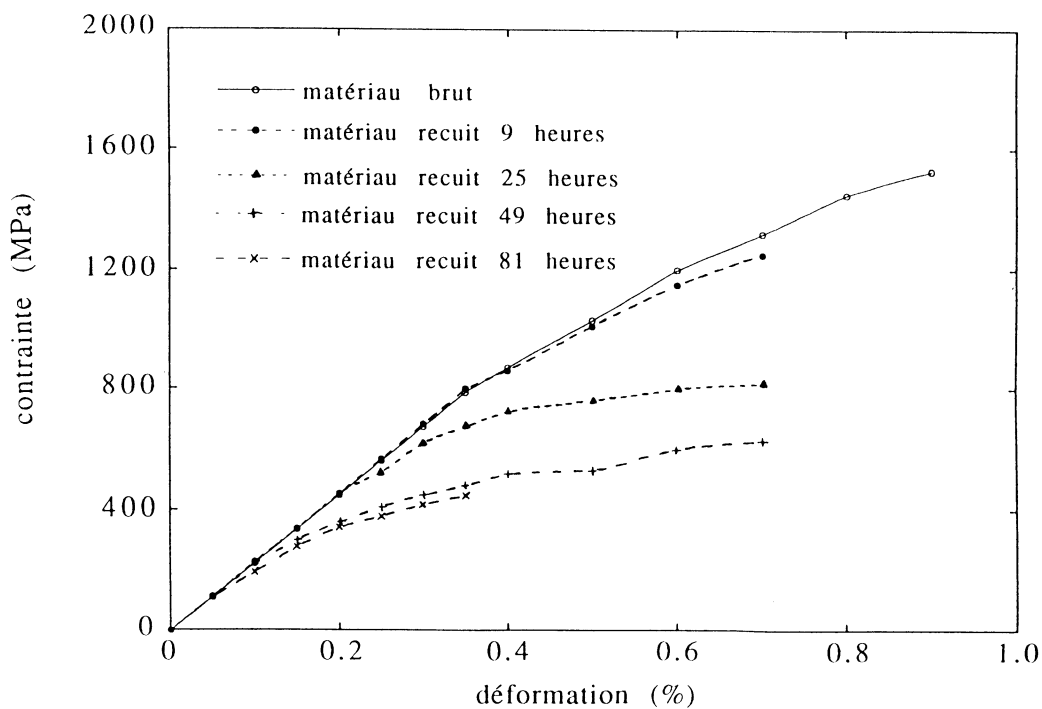
### 4.2 - Courbes contraintes-déformations

Les courbes contraintes-déformations illustrées à la fig. 6 mettent en évidence des domaines élastiques linéaires au cours desquels très peu

d'émission acoustique peut être décelée. Au-delà de la limite d'élasticité, un domaine linéaire relativement étendu laisse apparaître des effets de renforcement alors que l'émission acoustique s'intensifie jusqu'à la rupture des matériaux.



a - 1D SCS6Ti 6-4



b - 1D SCS6/Ti 25-10

Fig. 6 - Courbes contraintes-déformations en traction pour les composites 1D-SCS6/Ti 6-4 et Ti 25-10

Par ailleurs, ces comportements non linéaires au-delà de la limite d'élasticité apparaissent très dépendants de l'histoire du matériau tout particulièrement au niveau thermique. On peut remarquer, en particulier dans le cas des composites destinés à des applications aux températures les plus élevées, que la chute de déformation à la rupture la plus drastique correspond à la dégradation des renforts c'est-à-dire à la disparition du revêtement de carbone.

## 5 - MÉCANISMES DE DÉFORMATION NON ÉLASTIQUE

### 5.1 - Analyses micrographiques et fractographiques

L'observation micrographique des matériaux après élaboration, traitement thermique et essais de traction ne révèle pas de fissuration de la matrice en ce qui concerne l'alliage Ti 6-4. Par contre, la matrice intermétallique Ti 25-10 est d'autant plus microfissurée que le matériau a été sollicité thermiquement en traction. Des microfissures radiales par rapport au renfort apparaissent dès les premiers maintiens des composites à haute température ainsi que l'illustre la fig. 7. Par ailleurs, des microfissures initiées dans la zone interfaciale F/M se propagent perpendiculairement aux filaments dans la matrice dès les premières mises sous tension des matériaux dans la direction des renforts. Au contraire, il apparaît qu'au cours de la mise en charge des composites à matrice Ti 6-4, la fissuration perpendiculaire au renfort de la zone interfaciale ne se propage pas sous tension statique dans la matrice mais provoque finalement des ruptures de filaments.

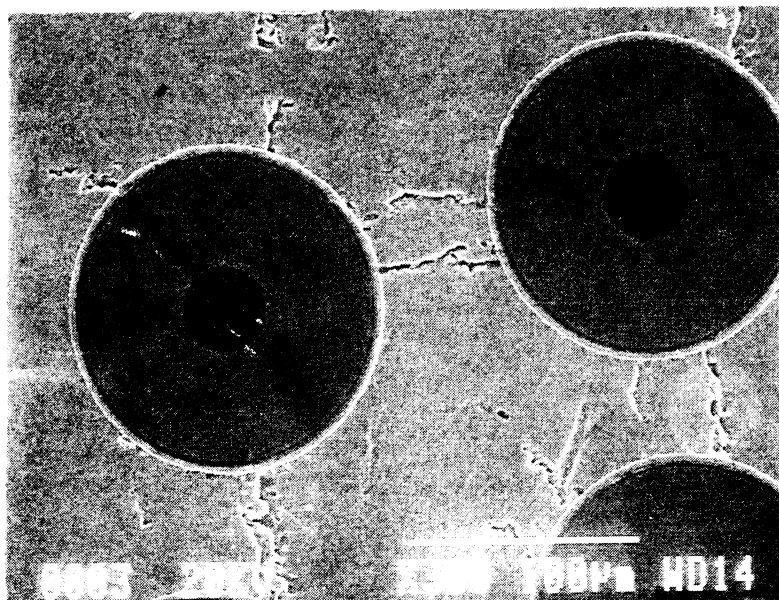


Fig. 7 - Micrographie électronique de la section d'un composite 1D-SCS6/Ti25-10 après traitement de 25h à 1000°C

Dans tous les cas, l'observation des faciès de rupture au microscope électronique à balayage met en évidence des déchaussements de filaments non négligeables, caractéristiques de la déviation des fissures

de la zone interfaciale. Contrairement à ce qui pouvait être envisagé en ce qui concerne les composites à matrice intermétallique, les déviations de fissures et glissements filament/matrice sont d'autant plus marqués que l'interaction F/M est forte, c'est à dire que la matrice est moins ductile en raison de maintiens à haute température de plus longue durée. Il reste que malgré certaines similitudes des courbes contraintes-déformation et des faciès de rupture, les comportements en traction des composites à matrice Ti 6-4 et Ti 25-10 doivent être interprétés de manières totalement différentes en raison de microfissuration matricielle quasi inexistante dans l'alliage Ti 6-4 et particulièrement marquée dans la matrice intermétallique Ti 25-10

## 5.2 - Interprétation des déformations irréversibles

La corrélation entre (1) les résultats d'essais de traction, (2) les observations micrographiques et fractographiques ainsi que (3) le calcul des états de contraintes résiduelle et les (4) évolutions des conditions de transfert de charge F/M, des microstructures des matrices et des performances des filaments, permet de proposer des mécanismes de déformation irréversible liés à des modes d'endommagement différents pour les composites à matrice Ti 6-4 et Ti 25-10.

Dans le cas de l'alliage métallique, la ductilité de la matrice reste suffisante quelles que soient les durées de maintien à haute température pour s'accommoder des microfissurations de la zone interfaciale F/M et même de la rupture de certains filaments. Les microfissures de la zone interfaciale ont peu d'effet sur le comportement des composites puisque le revêtement de carbone des filaments empêche leur propagation dans les renforts et puisque la présence des filaments et l'importance de leur chargement, évite que les concentrations de contrainte associées à ces microfissures atteignent la ténacité de la matrice. Ainsi les valeurs des limites d'élasticité sont relativement élevées et ne chutent qu'au moment où les performances des filaments sont affectées par la réactivité entre renfort et matrice. La rupture aléatoire de ces filaments conduit à la surcharge des renforts les plus proches et à une plastification de la matrice avant la généralisation du mécanisme et la rupture du composite. Le domaine de déformation non linéaire de ces matériaux est par conséquent limité et peut être qualifié d'élastoplastique endommageable puisque la rupture des filaments en est à l'origine.

Par contre, dans le cas de l'alliage intermétallique, la fragilité de la matrice croissant avec la durée des maintiens à haute température, combinée à d'importants états de contraintes résiduelles de tensions, conduit à une microfissuration prématurée. Les conditions de transfert de charge entre filament et matrice s'en trouvent affaiblies par relaxation du frottement thermomécanique des filaments dont le glissement par rapport à la matrice se trouve facilité. Le composite peut alors se déformer grâce à un surcroît de déformation des filaments sur des



longueurs importantes. La déformation à la rupture du composite est alors principalement contrôlée par les performances des filaments dont la dégradation ne devient marquée qu'après une durée importante de maintien à haute température (50 h à 1000°C) en raison d'une moindre réactivité des filaments dans la matrice Ti 25-10 comparativement à la matrice Ti 6-4. Le comportement rhéologique des composites 1D-SCS6/Ti 25-10 est donc plutôt de type élastique endommageable en raison de la microfissuration matricielle. Bien que celles-ci conduisent à un assez large domaine de déformation et de dissipation d'énergie, le besoin d'augmentation des limites d'élasticité de ces matériaux et la nécessité de les stabiliser orientent les études vers des effets de retardement de la microfissuration matricielle par relaxation des contraintes résiduelles et régénération de la ductilité matricielle.

## **6 - CONCLUSION**

L'étude de matériaux composites à matrice métallique Ti 6-4 et intermétallique Ti 25-10 grâce à des essais de traction, à l'aide d'analyses micrographiques et fractographiques complétées de l'évaluation des contraintes résiduelles a révélé que des courbes contraintes-déformations assez voisines correspondaient à des mécanismes de déformation complètement différents.

Les composites à matrice Ti 6-4 dont la fissuration matricielle sous sollicitation statique n'intervient qu'au moment de la rupture combinent la rupture multiple du renfort à la plastification de la matrice. Il en résulte un comportement élastoplastique endommageable.

Les composites à matrice Ti 25-10 dont la fissuration matricielle est amorcée prématurément par (i) la fissuration de la zone interfaciale FM et (ii) les champs de contraintes résiduelles, présentent un comportement de type quasi élastique endommageable, malgré la ductilité initiale de la matrice.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] LAY B., Thèse de l'INSA de Lyon, 20 juillet, 1995, N° 95 ISAL
- [2] MOLLIEUX L., Thèse de l'École Centrale Paris, 7 mars, 1995, N°9
- [3] PLUVINAGE P., Thèse de l'Université Bordeaux, 15 avril, 1991, N° 584
- [4] LE PETITCORPS Y., Thèse de l'Université Bordeaux, 18 décembre, 1985, N° 22
- [5] DELLA MARTINA F., Thèse de l'Université Bordeaux, 26 mai, 1993, N° 909
- [6] DEBRAY K., Thèse de l'Université Bordeaux, 11 janvier, 1995, N° 1268



# Effect of interface properties on the behaviour of epoxy adhesive joints at high rates of loading

J.L. LATAILLADE, C. KEISLER, F. CAYSSIALS

LAMEF-ENSAM, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence, France

**Abstract :** This study describes the influence of the surface characteristics of substrate on the joint strength in the case of a metal/polymer/metal sandwich. The objective was to evaluate the impact resistance of various adhesively bonded joints subjected to shear loading. The first part is devoted to the evaluation of the shear strength of adhesive joints at high strain rates using the tensile Hopkinson bars. The second part deals with the characterization of the substrate surface using roughness measurements. This investigation shows the influence of substrate roughness characteristics on the mechanical properties of adhesive joints. We have tested adhesive joints that were made using different sheets under high strain rates. The results show that the shear strength of the adhesive joint is maximal when the sheet possesses an optimum surface morphology.

**Résumé :** Dans cette étude on se propose de décrire l'influence des propriétés de surface d'un substrat sur la résistance mécanique d'un joint collé métal/polymère/métal. La première partie de l'étude est consacrée à l'évaluation de la résistance à l'impact de différents assemblages collés testés en cisaillement par traction en utilisant la technique Hopkinson. Dans la deuxième partie nous montrons l'influence de la rugosité de surface des substrats sur les propriétés mécaniques d'un joint collé. Des essais effectués sur des assemblages collés réalisés à partir de différents aciers montrent l'intérêt d'une morphologie de surface des substrats optimum pour une résistance au choc optimale.

*Keywords:* Shear strength, Tensile Hopkinson bars, surface roughness, impact resistance, adhesive joint.

## I. INTRODUCTION

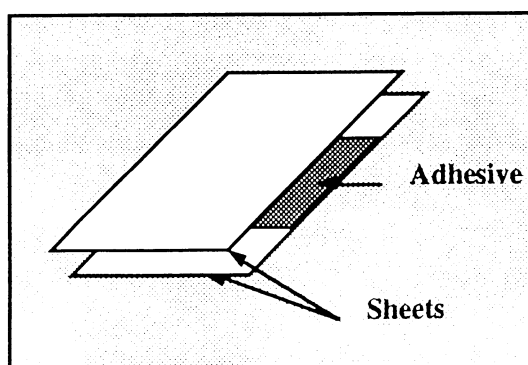
The production of adhesively bonded steel sheets has considerably progressed in the last decades. But, introducing adhesives in order to assemble sheet metal structures raises the problem of bonded joint behaviour at high strain rates. The nature of substrates, the surface properties, the selected treatment become the main parameters to evaluate impact resistance of adhesive bonded joints. The tensile Hopkinson bar technique have been used by Grapotte and Lataillade [1] to measure the adherence of an epoxy resin. For this reason, to reach a characteristic value of adhesion we have decided to use this technique, with strain rates from  $10^3$  to  $10^4$  s<sup>-1</sup>. In this study, we have attempted to show the link between a macroscopic quantity (shear strength) estimated by destructive testing and the surface parameters likely to influence the strength of adhesive joints.

## II. MATERIALS AND METHOD

### *Materials*

Adhesive joints were made of two steel sheets bonded with a single-component epoxy resin loaded with mineral fillers, supplied by Ciba Geigy, France. A schematic diagram of the joint specimen is shown in Fig.1. The adhesive thickness was 0.2 mm. The adhesive was cured at 180°C for 30 mn.

Different types of steel (XES, IFHR, Solphor, Soldur), supplied by Sollac, each having its own mechanical characteristics (Table 1) and surface properties (Table 2) were used. The sheets were free of release agents and were degreased with ethyl acetate. Among these different types of steel, two were treated chemically, by placing the sheets into a solution of ethanol and phosphoric acid at 60°C which scoured them. Another steel sample (Laser Soldur) was also studied. In this case, the surface of the rollers was modified using laser. The roughness is then denoted as "laser" roughness.



**Sheet :**  
Thickness = 0.8 mm  
Length = 30 mm  
Width = 15 mm

**Adhesive joint :**  
Thickness = 0.2 mm  
Length = 10 mm  
Width = 15 mm

Figure 1. Schema of the adhesive joint specimen.

**Table 1.**

Mechanical properties of different steels (XES, IFHR, Solphor, Soldur)

Steel	$E^a$ (GPa)	$s_0^b$ (MPa)	$S_m^c$ (MPa)	$e_r^e$ (%)
XES	210	182	305	40.7
IFHR	210	193	385	35
Solphor	210	280	399	31
Soldur	210	379	475	25.7

*a* Young modulus*b* Conventional 0,2 % proof stress*c* Ultimate tensile strength of the metal*d* Rupture elongation.**Table 2.**

Roughness analysis parameters

Steel	$R_a^a$ (mm)	$S_k^b$	$E_k^c$	$S_m^d$ (mm)	$T_0^e$
XES	1.172	- 0.459	2.789	221	85
IFHR	1.121	- 0.413	2.988	226	107
Solphor	1.396	0.103	2.236	235	89
Soldur	1.897	0.027	2.196	274	72
Chemically treated XES	1.130	0.220	3.171	173	137
Chemically treated Soldur	1.444	0.212	3.163	148	134
Laser Soldur	2.408	0.815	2.747	330	54

*a* Average arithmetical roughness*b* Symetry of the height distribution P (z)*c* Acuteness of the height distribution P (z)*d* Spacing between peaks*e* Number of peaks.*Strength measurement of adhesive joints*

The joint specimen was fixed to rigid supports, and the whole assembly was then inserted between the two bars of the mechanical testing apparatus (Fig.3).

Experimental tests were carried out with the set-up shown in Fig.4. The extremity of the incident bar is impacted by a cylindrical projectile driven by an air gun. A stress wave is generated and is propagated in the incident bar. The presence of the joint specimen induces an impedance mismatch, causing the incident wave to split into a reflected wave and a transmitted wave. The strain pulse is detected by strain gauges which are located on the output bar, and from this value the average shear stress can be obtained. An optical extensometer Zimmer records the adhesive joint displacement and thus the strain rate. The input velocity is controlled by the air pressure in the gun and the stroke of the projectile. Both values define the loading conditions denoted as  $C_i$ . For a given loading condition  $C_i$ , we do not obtain the same strain rate for the adhesive joints made using XES, IFHR, Solphor and Soldur sheets. So, for each value of  $C_i$ , the average shear strength and the strain rate  $\gamma$  are determined.

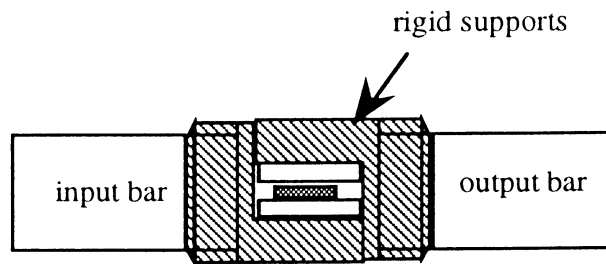
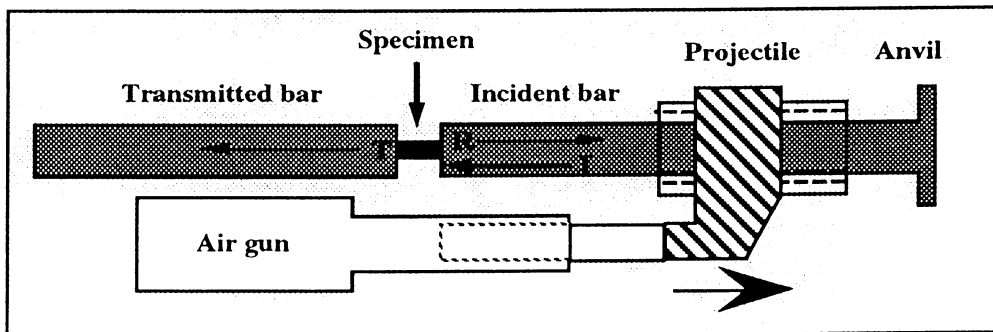


Figure 2: Rigid supports.



I : Incident wave   R : Reflected wave   T : Transmitted wave

Figure 3. Experimental set-up : Hopkinson bar.

### *Roughness measurement*

The surface topography was analysed using a profilometer. The profilometer consists of a diamond fixed to an arm. The topography is given by moving the sample surface under diamond with a step by step engine. The appropriate software provides a three-dimensional view of the steel surface and characterizes its surface in terms of roughness

parameters. In order to appreciate the differences between the microgeometries of the sheet surfaces, the following parameters were determined [2]:

- (a) the average roughness surface  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ), which represents the height distribution  $P(z)$ .
- (b)  $S_k$  and  $E_k$  parameters which respectively describe the symmetry and the acuteness towards a Gaussian function of the height distribution  $P(z)$  (Fig.4, 5).

The following nonstatistical parameters were also determined for a complete description of the surface :

- (a) the spacing between peaks :  $S_m$
- (b) the number of peaks :  $T_0$

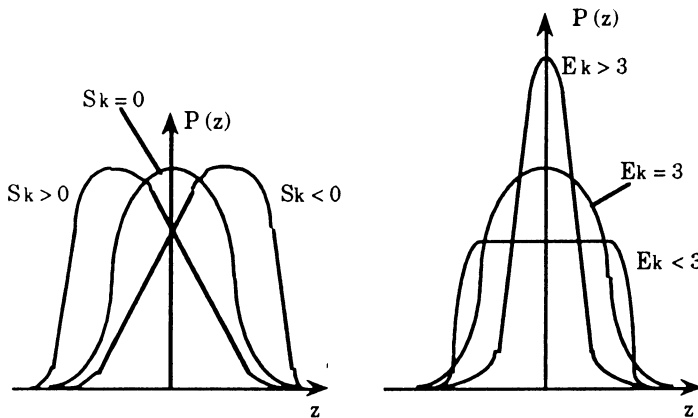


Figure 4.

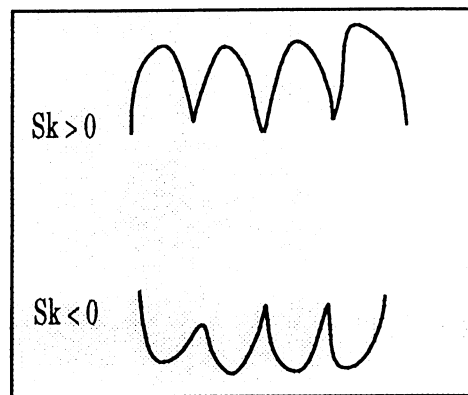


Figure 5.

Schematic presentation of  $E_k$  and  $S_k$  parameters (Fig.4) and schematic representation of  $S_k$  meaning (Fig.5).

## RESULTS AND DISCUSSION

The variation of the shear strength with the strain rate for adhesive joints made using XES, IFHR, Solphor, Soldur sheets is presented in Fig.6. Clearly the shear strength increases with the strain rate for all adhesive joints. Let us note, that the influence of high strain rates on the behaviour of an epoxy joint is the subject of a present study undertaken by F. Cayssials and J.L. Lataillade.

The influence of the nature of steel sheet is noticeable when the variation of the shear strength is presented in relation to  $C_i$  (Fig.7).

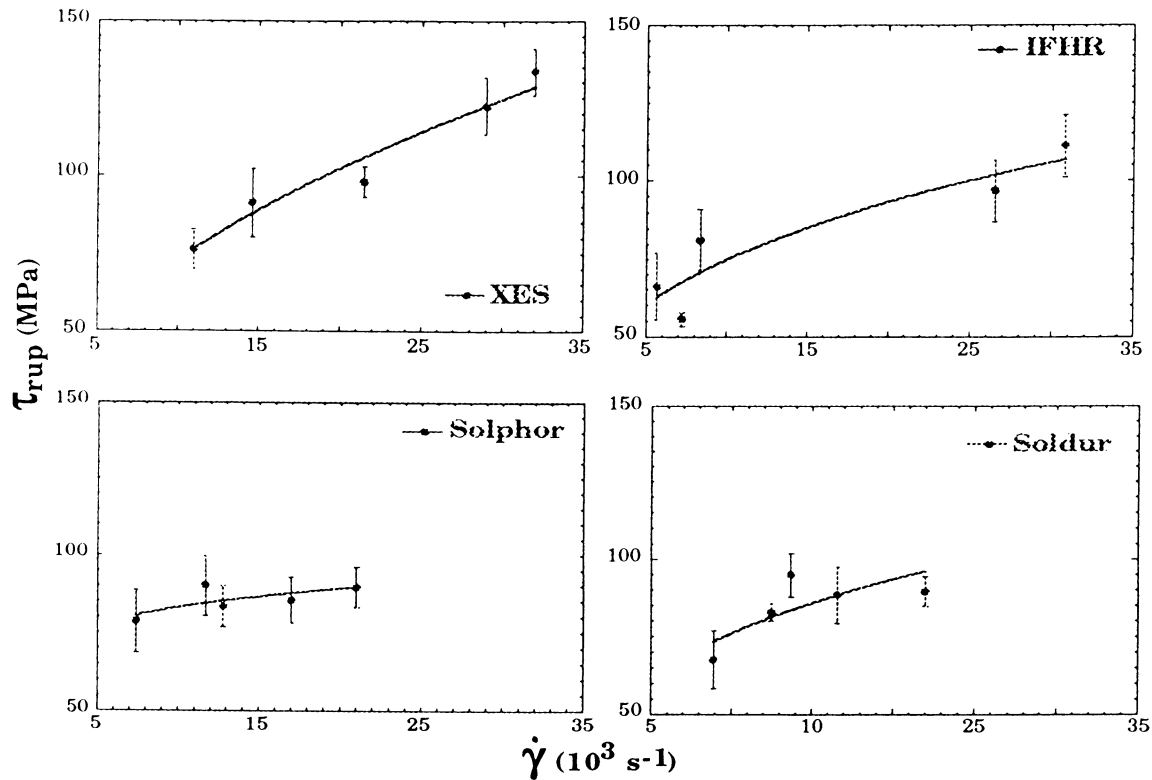


Figure 6 : Variation of the shear strength as a function of strain rate.

The results of this experiment reveal that strength of an adhesive joint depends on two parameters : the first is related to the interfacial properties, and the second to the energy dissipation within the joint, as suggested by Kinloçh [3]. We have examined the fracture aspect of an adhesive joint and have noted that the crack initiates close to the interface and propagates within the joint, irrespective of the adhesive joint tested. It follows that, although the failures are cohesive within the adhesive, the dynamic resistance of an adhesive joint is related to the type of sheet. We have seen that the mechanical properties of steel sheet do not influence the fracture behaviour of the adhesive joint. So, the surface state appears to be the only factor that makes a difference between the type of sheet. Indeed, the study of roughness parameters (Table 1) and three-dimensional views of the surfaces of the different steels (Fig.8 and 9) shows the existence of two distinct surface models :

(1) the XES and IFHR steels approach stochastic profiles. The average roughness  $R_a$  is about  $1.15 \mu\text{m}$  with  $225 \mu\text{m}$  spacing between the peaks. The distribution of heights approaches the Gaussian function  $E_k=3$  (fig.4). However, a large asymmetry of these profiles exists with  $S_k < 0$ , signifying a dominance of valleys.

(2) the Solphor and Soldur steels show more uneven and irregular stochastic surfaces. Asperities have large amplitudes and are more separated. The  $E_k$  values underline a distribution of heights restrained around the average plane ( $E_k = 3$ ), with  $S_k > 0$  signifying a slight dominance of peaks.



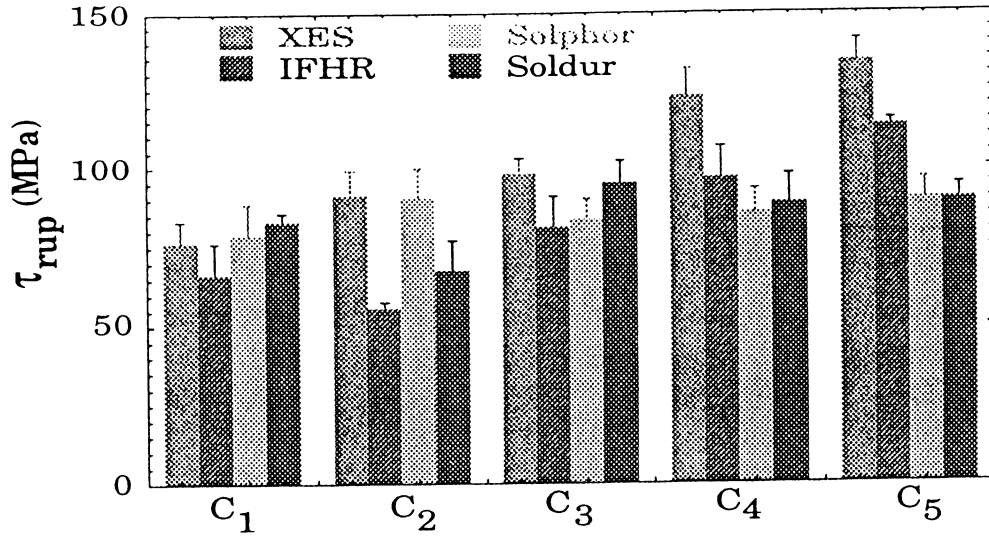


Figure 7 : Variation of the shear strength as function of loading condition for different steels.

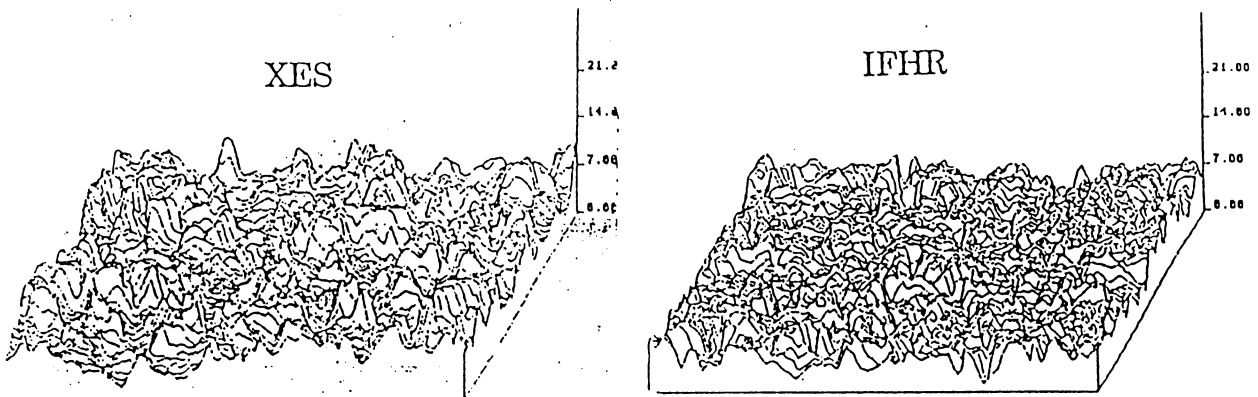


Figure 8 : 3D roughness morphology of the XES and IFHR steels.

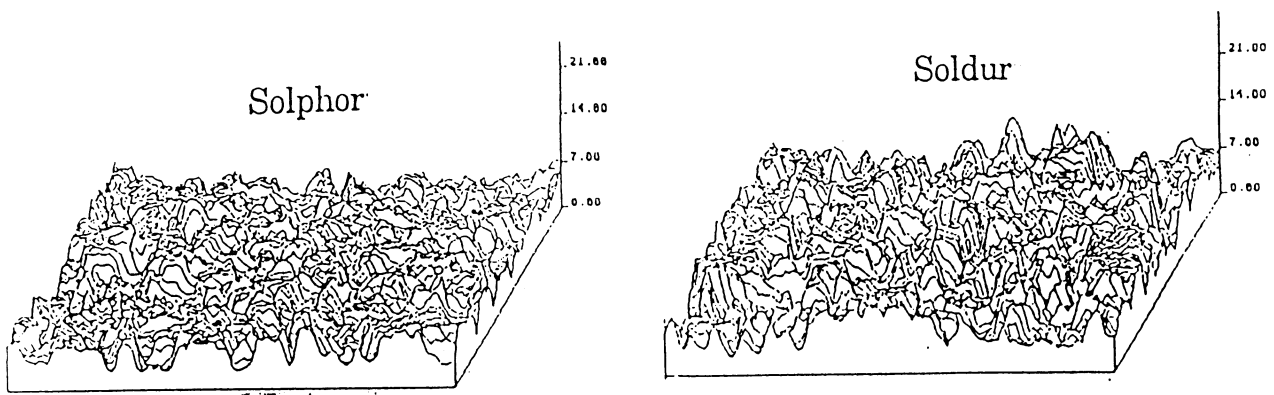


Figure 9 : 3D roughness morphology of the Solphor and Soldur steels.

These remarks are entirely shared by Hine et al [4], who showed that a modification in the surface morphology resulted in a change in the behaviour of an adhesive joint. Indeed, roughness causes the mechanical interlocking of the adhesive into the irregularities of the substrate surface. As the roughness of a substrate varies, not only does the contact area between the substrate and the adhesive change, but also the details of interfacial stresses. Moreover, any increase in roughness favours a larger dissipation of energy through viscoelastic and plastic phenomena during joint failure[5-6]. To explain these phenomena, Evans and Packham [6] have referred to the behaviour of fibre-reinforced composite materials. When an adhesive joint is loaded, the stress has to be transferred from the substrate to the adhesive. They suggest that shear stresses develop between the irregularities of the substrate surface and the adhesive. The stresses develop most strongly at the upper part of irregularities of the substrate and decrease at the middle resin part. The enhancement of the dissipated energy is associated with the plastic deformation of the adhesive at the ends of the irregularities. Furthermore, the roughness will also have an effect on the process of crack initiation and propagation [5].

The role played by the surface state of the substrate is also revealed in Fig.10. It shows a significant correlation between the shear strength and the roughness parameters. The maximum joint strength is obtained for the XES sheet which possesses the optimum morphology ( $R_a = 1.17 \mu m$ ,  $S_k = 0.459$ ). For surfaces with low roughness ( $R_a = 1.12 \mu m$ ) and a dominance of valleys ( $S_k < 0$ ), the adhesive joints have a better resistance, particularly when submitted to strong loading conditions (Fig.10).

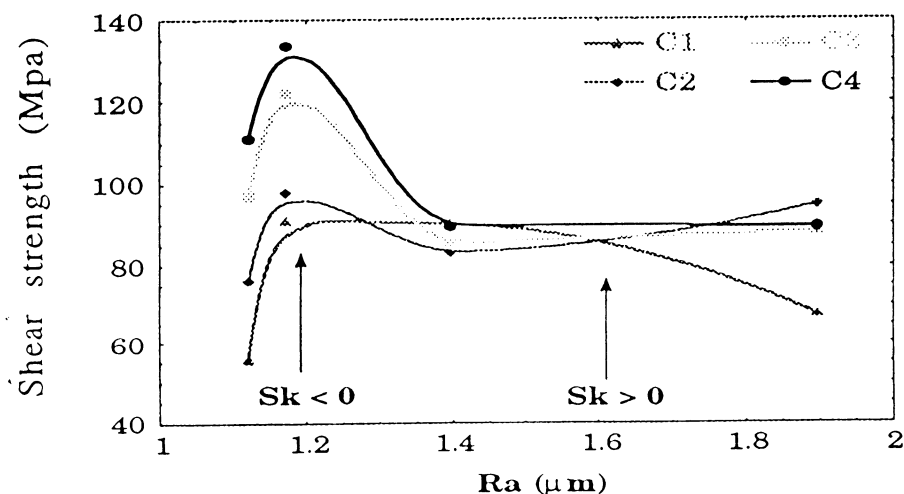


Figure 10 : The shear strength as a function of roughness parameters.

Two other surface states of substrates were also studied : roughness after chemical treatment and "laser roughness". The chemical treatment was applied to XES and Solder steels. Shear strengths of the adhesive joints with the same adhesive thickness were compared. By

modifying the surface states of the two steels, similar variations in the shear strength as a function of the strain rate are shown (Fig;11).

The so-called "laser" roughness was printed onto the Solder sheet. The "laser roughness" shows a regular and uniform succession of wavy ups and downs, the valleys are wide and the radius of curvature of asperities is high, which provides a larger surface area between the adhesive and the substrate (Fig.13). With this surface state, the resistance of the adhesively bonded steel sheets to the impact improves for  $\dot{\gamma} > 20.103 \text{ s}^{-1}$  (Fig.12). These differences in the mechanical behaviour appear to be related to the surface state change.

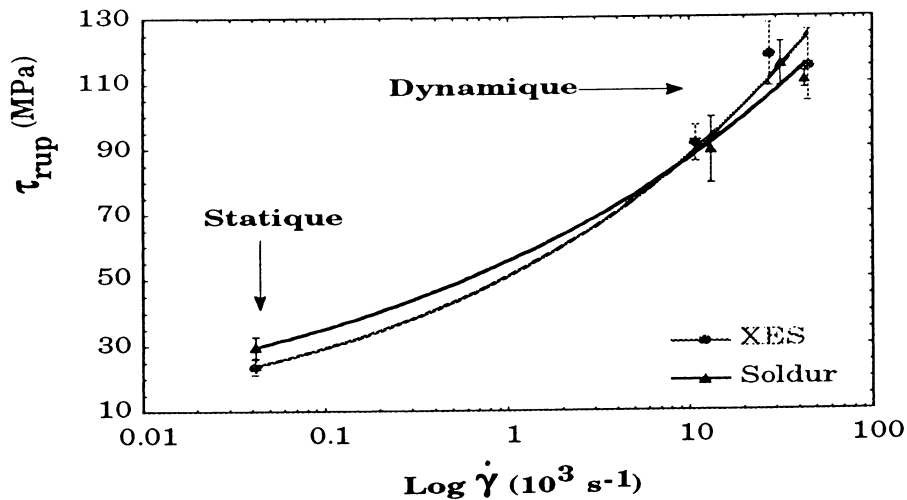


Figure 11 : Variation of the shear strength as a function of the strain rate for the XES and Solder steels after a chemical treatment.

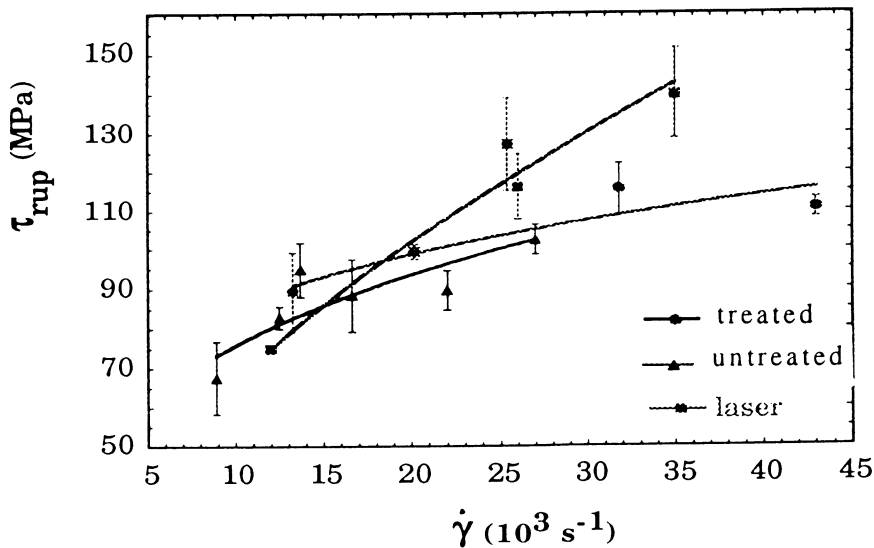
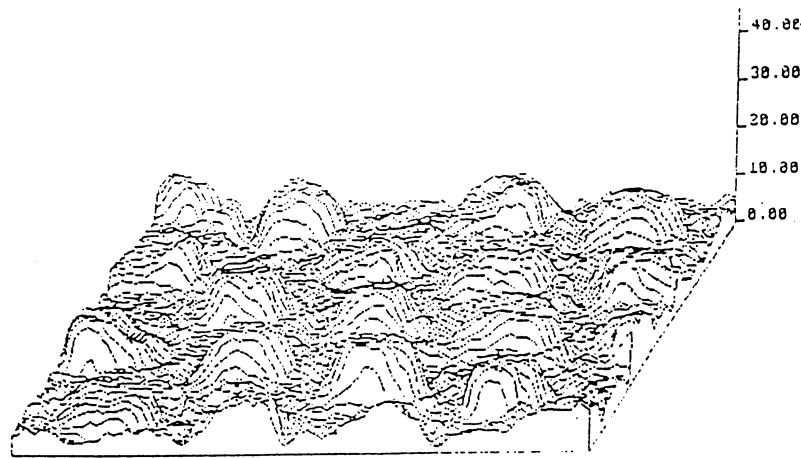


Figure 12 : Comparison of shear strength of adhesive joints for the untreated, chemically treated and laser Solder steel.



**Figure 13** : 3D roughness morphology of the laser Soldur steel.

#### **IV. CONCLUSION**

The following conclusions can be drawn from this study :

- (1) dynamic loading studies on various adhesive joints highlight the role played by the surface state of the substrate.
- (2) shear strength measurements clearly show the difference between the mechanical behaviour of adhesive joints.
- (3) The micro-geometry of the substrate surface needs to be taken into account. The shear strength is higher with normal profile (Laser Soldur) than with a stochastic profile (Soldur).

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

This research was supported by Sollac S.A. (USINOR-SACILOR) and Association Nationale de la Recherche Technique. We would like to thank Dr Francis Schmit and his group for their scientific cooperation. We also express our acknowledgements to the Aquitaine Council for his support

#### **REFERENCES**

1. D. Grapotte, J.L. Lataillade, Charon, *Euradh'92*, Karlsruhe, Germany, pp. 291-297, (1992).
2. C. Keisler, J.L. Lataillade, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 9, n°4, pp 395-411 (1995).
3. A.J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives : Science and Technology*, pp 55-56, Chapman and Hall, London, (1987).
4. P.J. Hine, S. El. Muddaris, and D.E. Packam, *J. Adhesion*, Vol.17, pp 207-229 (1984).
5. Y. Gilibert, J. Bielle, J. Bernasconi, and C. Collot, *Matériaux et Constructions* (R.I.L.E.M), 9, n°54, 149-423 (1976).
6. J.R. Evans and D.E. Packham, *J. Adhesion*, 10, 177 (1979).

# INFLUENCE DE L'INTERPHASE ET DES INTERFACES SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE D'UN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE

L.GUILLAUMAT

Laboratoire Matériaux Endommagement

Fiabilité

ENSAM Bordeaux Talence

Esplanade des Arts et Métiers

33405 Talence Cedex

J.LAMON

Laboratoire des Composites

Thermostructuraux

UMR 47 (CNRS-SEP-UB1)

Domaine Universitaire

3, allée de La Boétie

33600 Pessac

## RÉSUMÉ

Les matériaux composites à fibres et matrice en céramique présentent la caractéristique de posséder de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures de l'ordre de 1000°C. Lors d'une sollicitation mécanique la matrice se multifissure. Ces fissures produisent une décohésion entre la matrice et les fibres qui dépend de la qualité du matériau d'interphase et de l'adhésion des différents constituants entre eux. Le comportement mécanique du matériau se trouve donc fortement influencé par le transfert de charge qui se produit entre la fibre et la matrice dans les zones décollées. Le présent article décrit l'influence de l'interphase sur la multifissuration et sur le comportement mécanique d'un composite 2D SiC/SiC. Cette influence est ensuite modélisée à l'échelle du microcomposite.

## ABSTRACT

Ceramic Matrix Composites (CMCs) reinforced with ceramic fibers display interesting mechanical properties at high temperatures that may exceed 1000°C. Cracks appear first in the matrix. They are deflected into the interfacial material present between the fibers and the matrix. Fiber debonding depends upon the interphase properties. The mechanical behavior is strongly influenced by load transfers through the debond. The present paper describes the influence of interphases on the stress-strain behavior of a 2D SiC/SiC composite. The interphase influence is then modelled at microcomposite scale.

Mots Clé : Composite Céramique, SiC/SiC, microcomposite, interphase, statistiques.

## I Introduction :

Le développement du secteur aéronautique et spatial a favorisé l'élaboration de matériaux qui présentent à la fois de bonnes caractéristiques mécaniques, une masse volumique faible ainsi qu'une certaine inertie chimique vis à vis d'atmosphère oxydante et réductrice à haute température. Le matériau de base idéal pour satisfaire à toutes ces exigences est la céramique.

Les céramiques présentent le défaut majeur de posséder un comportement élastique fragile. Lorsqu'une fissure est amorcée elle se propage d'une manière catastrophique et provoque généralement la rupture de la pièce. Pour pallier ce problème les élaborateurs ont ajouté des fibres pour créer un composite dont tous les constituants sont en céramique. Toutefois, ce nouveau matériau reste fragile car les fissures qui proviennent de la matrice traversent les fibres provoquant ainsi leur rupture. La solution réside dans l'insertion d'un matériau d'interphase placé entre la fibre et la matrice qui dévie la fissure le long du renfort. Ce mécanisme permet au matériau de tolérer une multifissuration matricielle produisant un comportement mécanique non linéaire.

Certains auteurs ont déjà relevé l'influence prépondérante de ce matériau d'interphase sur le comportement mécanique de matériaux divers [1-4].

Le présent article étudie des composites thermostructuraux dans le but de mieux comprendre les mécanismes qui se produisent entre la fibre et la matrice et leur influence sur le comportement mécanique.

## II Matériaux :

Les composites étudiés, notés 2D SiC/C/SiC, sont constitués :

- de **fibres** : en carbure de silicium<sup>1</sup>, obtenues à partir de précurseurs organosiliciés. Leur diamètre varie de 8 à 22 microns (moyenne ~ 15 microns). Elles sont assemblées pour former des fils qui sont ensuite tissés,

- d'un **matériau d'interphase** qui limite le caractère fragile de ces matériaux. Le pyrocarbone constitue un matériau d'interphase intéressant. Il s'agit d'un carbone turbostratique dont la structure est lamellaire.

- d'une **matrice** déposée par un procédé d'infiltration chimique en phase vapeur (C.V.I) isotherme / isobare [5,6]. Ce mode d'élaboration génère une **microstructure** aux caractéristiques **dispersées** et produit une porosité résiduelle à deux échelles.

## III Procédures expérimentales :

Le champ de contraintes nécessaire pour créer l'endommagement a été produit grâce à des essais de traction simple<sup>2</sup> sur des éprouvettes haltères sollicitées selon l'une des directions du renfort. La vitesse de sollicitation était

<sup>1</sup> Fibres Nicalon NLM 202 (Nippon Carbon Co., Japon)

<sup>2</sup> Machine de traction INSTRON 8501

de 0.05% min<sup>-1</sup>. Les éprouvettes avaient une largeur de 8 mm, une épaisseur de 3 mm avec une longueur de zone utile de 45 mm.

Les éprouvettes ont été soumises à des essais de traction interrompus à des niveaux de déformation différents sélectionnés dans les différents domaines de la courbe de comportement. Ensuite, elles ont été observées au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

Le pas de fissuration a été évalué par la mesure de la distance séparant des fissures consécutives interceptant un fil de fibres longitudinal donné. Les fissures ont été révélées à l'aide d'un réactif chimique.

Certaines éprouvettes ont été vieilles thermiquement de façon à provoquer une évolution structurale du matériau d'interphase et des interfaces [7]. Elles ont ensuite été testées à température ambiante.

#### IV Résultats :

Les comportements et les caractéristiques mécaniques des composites sont très dispersés bien qu'ils possèdent les mêmes constituants (tableau 1 et fig.1 ).

Matériau	1	2	3	4	5	6	7	8
$\sigma$ (MPa)	360	160	130	125	115	98	35	52
$\varepsilon$ (%)	1,0	0,2	0,32	0,34	0,41	0,38	0,02	0,32
E (GPa)	240	228	235	225	200	220	160	180
Atmosphère	-	-	vide	vide	vide	vide	vide	argon
T (°C)	-	-	1100	1100	1200	1200	1200	1300
t (h)	-	-	24	22	12	78	20	24

Tableau 1. Caractéristiques mécaniques et conditions de vieillissement des éprouvettes.

Le matériau 2, dans son domaine initial de déformation ( $\varepsilon < 0,2\%$ ), possède un comportement mécanique proche de celui du matériau 1. Il semble donc que le matériau 2 se rompe prématurément (fig. 1).

La température de vieillissement affecte le comportement mécanique des matériaux (modification de l'allure de la courbe) à partir de 1100°C.

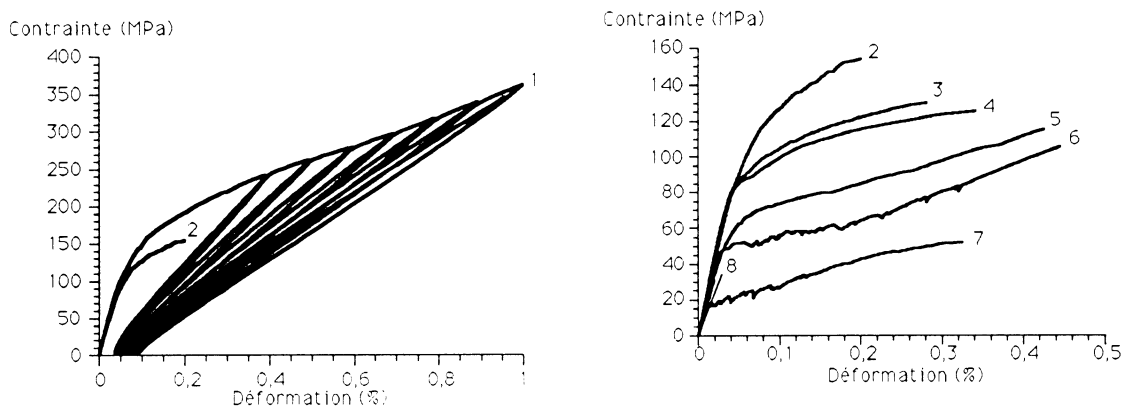


Figure 1. Courbes de comportements mécaniques de 2D SiC/SiC.

Pour les matériaux 1 et 2 une déformation de 0,12% marque l'état de saturation du processus de micro-fissuration associé à des macropores (vides laissés par l'élaboration entre les fils). Tous les angles de ceux-ci ont alors amorcé une fissure, laquelle s'est propagée jusqu'à rejoindre le macropore voisin à travers le fil longitudinal. On observe, au delà de 0,12% et jusqu'à 0,2% de déformation une deuxième famille de fissures au milieu des fils transverses, qui se propagent sur la largeur de l'échantillon. Ces fissures progressent préférentiellement au sein de la zone interfaciale entre la fibre et la matrice et les micropores présents entre les fibres. Elles sont généralement peu nombreuses dans chaque fil. A ce stade, la densité de fissures est estimée à 5 fissures par millimètre

Seul le matériau 2 développe jusqu'à 0,8% de déformation une troisième famille de fissures qui reste localisée dans les fils longitudinaux. La densité de fissures est estimée à 75 fissures par millimètre.

Les matériaux 3 et 4 présentent une fissuration très proche de celle du matériau 2 ( $T=1100^{\circ}\text{C}$ ). Par contre, les matériaux 5, 6 et 7 ( $T=1200^{\circ}\text{C}$ ) génèrent approximativement 1 fissure par millimètre et celle-ci traverse entièrement la section de l'éprouvette. De plus, la limite de linéarité a été abaissée (0,02 à 0,015% de déformation contre 0,28%). Le matériau 8 est fragile ( $T=1300^{\circ}\text{C}$ ).

## V Commentaires :

### Matériaux 1 et 2 :

Les cycles de charge - décharge (fig.1) s'accompagnent de boucles d'hystérésis dont l'amplitude évolue avec la déformation appliquée au matériau. Ainsi, la partie du cycle qui correspond à la remontée présente une partie linéaire qui lorsqu'elle est prolongée jusqu'aux axes du graphe intercepte presque l'origine. Le matériau s'endommage sans plasticité, tout en conservant une réponse élastique. On parle alors de **comportement élastique endommageable**. La déformation résiduelle à contrainte nulle qui est observée pour chaque cycle est attribuée principalement à l'allongement de la fibre dans la région des fissures, en raison de la relaxation locale des contraintes résiduelles de compression dans la fibre.

La présence des cycles d'hystérésis illustre un phénomène dissipatif qui s'amplifie avec l'évolution de la déformation (aire de l'hystérésis). En effet, chaque fissure produit plusieurs décohésions fibre/matrice qui permettent le frottement de la fibre et de la matrice lors de la décharge et de la remise en charge du matériau. Ce phénomène peut être très important dans le cas des matériaux 5 et 6 pour lesquels les longueurs de décohésion sont très grandes comme en témoigne le faciès de rupture qui présente une longueur de fibre extraite significative (1 mm). Une étude de la zone interfaciale [8] a montré que le matériau 2 possédait autour de chaque fibre une couche de silice en surface alors que le matériau 1 possédait plutôt une couche de carbone libre. Le carbone pyrolithique, qui est déposé sur la fibre et qui constitue l'interphase, adhère davantage sur du carbone que sur la silice (surface lisse). Ainsi, la propagation de la fissure en mode II dans l'interphase est rendue plus difficile dans le matériau 1, ce qui favorise les transferts de charge et donc la formation



des fissures dans la matrice (distance entre fissures dans le matériau 1 = 15  $\mu\text{m}$ ).

Une analyse au microscope à transmission a été réalisée avant les essais de traction et a dévoilé [7] :

pour les matériaux 3 et 4 des décohésions ponctuelles entre la fibre et le pyrocarbone rendant alors le transfert de charge un peu moins efficace. Certaines fissures étaient d'ailleurs visibles avant attaque chimique ce qui suggère la création de décohésions plus importantes que dans les matériaux 1 et 2.

Pour les matériaux 5, 6 et 7 la zone interfaciale présente une porosité importante confirmée par une perte de masse de l'échantillon de l'ordre de 1 à 2%. Cette interphase discontinue favorise une décohésion très importante expliquant le nombre faible de fissures observées et leur chemin de propagation.

Pour le matériau 8 l'interphase a été consommée ce qui rend inopérant un quelconque transfert de charge. De plus, la taille des grains des fibres a été multipliée par 10 ce qui les rend plus vulnérables. Le matériau ne peut plus tolérer l'endommagement, le comportement mécanique devient fragile.

## VI Modélisation du transfert de charge :

Une étude fine des mécanismes interfaciaux ne peut être conduite sur le matériau composite 2D tissé lui-même compte tenu de sa structure complexe. Pour pallier cette difficulté le concept de **microcomposite** a été utilisé. Le microcomposite est constitué d'une fibre entourée successivement d'une couche d'interphase (s'il y a lieu) et d'une couche de matrice dont l'épaisseur dépend des fractions volumiques de fibre et de matrice désirées.

Grâce au transfert de charge réalisé par l'interphase, les blocs de matrice non endommagés peuvent aussi se fissurer tour à tour jusqu'à ce que le transfert devienne insuffisant en raison d'une décohésion interfaciale plus ou moins totale. La multifissuration de la matrice est provoquée par des défauts microstructuraux distribués de manière aléatoire. C'est pourquoi le modèle proposé ici présente à la fois un aspect **stochastique** pour prévoir les ruptures et un aspect **micromécanique** pour simuler les courbes de comportement.

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1) le champ de contraintes appliqué sur l'ensemble du microcomposite est supposé uniaxial,
- 2) les décohésions entre la fibre et la matrice qui sont adjacentes aux fissures matricielles sont supposées soit constantes soit dépendant de la contrainte appliquée et de la valeur de la contrainte de scission  $\tau$ ,
- 3) les longueurs de décohésion ne se recouvrent pas,
- 4) la probabilité de rupture des blocs de matrice et de la fibre sera calculée à partir d'une loi de WEIBULL à 2 paramètres.

Le profil des contraintes le long de la décohésion est supposé linéaire afin de simplifier les calculs dans un premier temps (fig 2).

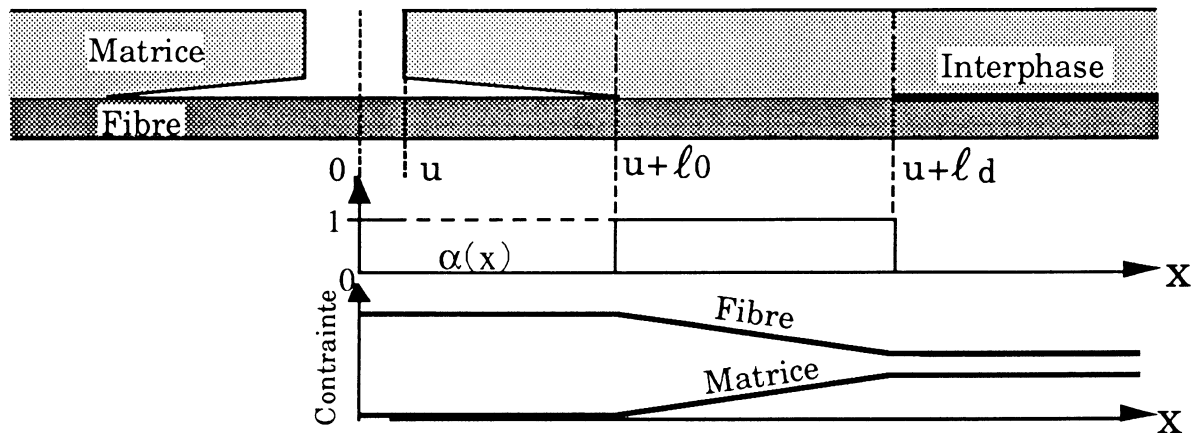


Fig 2. Etat de contraintes et fonction créneau pour la fonction  $\tau$ .

La contrainte de scission de l'interphase  $\tau$  est décrite par une équation paramétrée pour prendre en compte d'une façon simple les différentes influences que peut subir le transfert de charge de la part du matériau :

$$\tau = (\tau_0 + k\sigma) \cdot \alpha(x) \quad (1)$$

Elle inclut :

- 1) un terme constant  $\tau_0$ ,
- 2) un terme dépendant de la contrainte appliquée  $\sigma$  qui peut considérer d'éventuels effets radiaux tels que l'effet POISSON ou le frottement. La valeur de  $k$  peut être positive ou négative,
- 3) un facteur de pondération  $\alpha(x)$  qui permet de représenter un profil variable par rapport à une valeur constante  $\tau$ . La fonction créneau (fig.2) a été retenue pour  $\alpha(x)$  car elle génère des expressions simples. La variable  $x$  varie de 0 à  $\ell_d$  et permettra de considérer un décollement total sur une longueur  $\ell_0$ .

Les conditions aux limites du système permettent d'obtenir la relation liant la longueur de décohésion  $\ell_d$  à la contrainte  $\sigma$  appliquée au microcomposite.

$$\ell_d = \frac{\sigma a r}{2 \cdot V_F (1+a) (1-\beta) (\tau_0 + k\sigma)} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\ell_0}{\ell_d} \quad a = \frac{E_M \cdot V_M}{E_F \cdot V_F} \quad (2)$$

où  $E_M$  et  $E_F$  sont les modules d'Young et  $V_M$  et  $V_F$  les fractions volumiques de la matrice et de la fibre.

A partir de l'équation (2) et considérant un nombre  $n$  de fissures, on établit l'expression analytique du module de YOUNG du microcomposite :

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{2n \ell_d a}{L_0} \left( \frac{u}{\ell_d} + \frac{(1+\beta)}{2} \right)} \quad (3)$$

où  $E_0$  est le module initial,  $L_0$  la longueur initiale du microcomposite et  $u$  l'ouverture des fissures.

La loi de comportement liant la déformation à la contrainte venant d'être établie, il reste maintenant à déterminer par une approche statistique-probabiliste les contraintes auxquelles se produisent les fissures.

Compte tenu que le champ des contraintes est uniaxial au sein du microcomposite, la théorie statistique de WEIBULL permet, de déterminer les contraintes avec une précision satisfaisante :

$$P_M = 1 - \exp \left[ -S_M \int_0^{\sigma} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{m_M} dx \right] \quad (4)$$

où  $S_M$  est la section et  $m$  et  $\sigma_0$  des paramètres statistiques.

La probabilité de rupture a été calculée en utilisant l'expression 4 pour un bloc de matrice, une des deux extrémités correspondant au plan d'une fissure.

Compte tenu du champ des contraintes de la figure 2 la probabilité de rupture d'un bloc  $i$  est donnée par :

$$P_{Mi} = 1 - \exp \left[ -S_M \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \cdot \frac{a}{V_M (1+a)} \right)^m \left[ \ell_i - \frac{\ell_{di}}{(m+1)} (m+\beta) \right] \right] \quad (5)$$

$\ell_i$ : longueur du demi bloc  $i$ ,  $\ell_{di}$  longueur de décohésion au sein du bloc  $i$

La probabilité de rupture de la fibre a été établie en considérant les  $n+1$  blocs du microcomposite qui induisent des surcharges locales :

$$P_F^T = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_{0F} \cdot V_F (1+a)} \right)^{m_F} \cdot V_0 \left[ 2n \cdot \frac{\ell_d}{L_0} A + 1 \right] \right] \quad (6)$$

avec

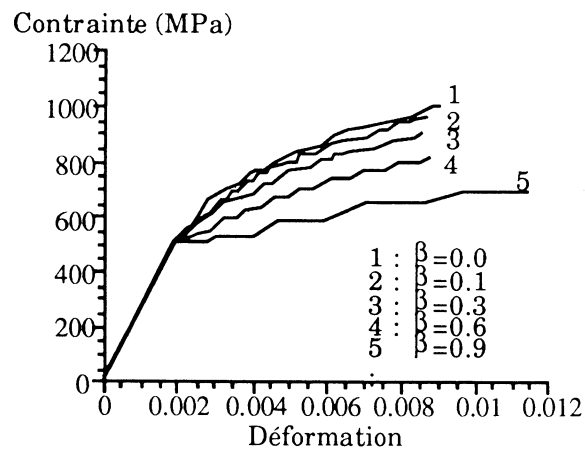
$$A = \left( \left( \frac{u}{\ell_d} + \beta \right) (1+a)^{m_F} - \frac{1-\beta}{m_F+1} \left( \frac{1-(1+a)^{m_F+1}}{a} \right) - 1 \right) \quad (7)$$

Une simulation numérique du comportement mécanique a été réalisée grâce aux expressions précédentes. Les données du matériau ont été déduites d'essais de traction sur des microcomposites SiC/SiC [9].

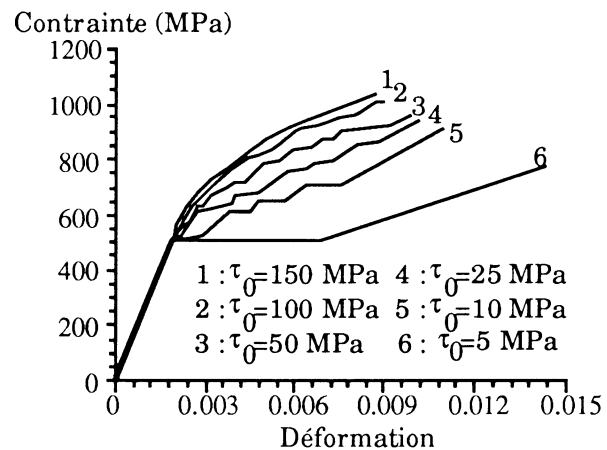
Les résultats des simulations montrent que plus la longueur de décohésion est importante c'est à dire  $\ell_0$  grand ( $\beta$  grand) et/ou  $\tau_0$  faible et plus la courbe de comportement tend vers un palier horizontal (fig. 3 et 4) comparable à celui qui a été observé expérimentalement avec les matériaux 5, 6 et 7.

L'influence du facteur  $k$  est également intéressante car ce paramètre permet de simuler soit un frettage de la matrice par la fibre ( $k > 0$ ) soit une décohésion ( $k < 0$ ) dus à la contrainte axiale  $\sigma$  appliquée (fig 5). A nouveau, plus la contrainte de scission est grande et moins le module de YOUNG diminue à l'apparition d'une fissure.

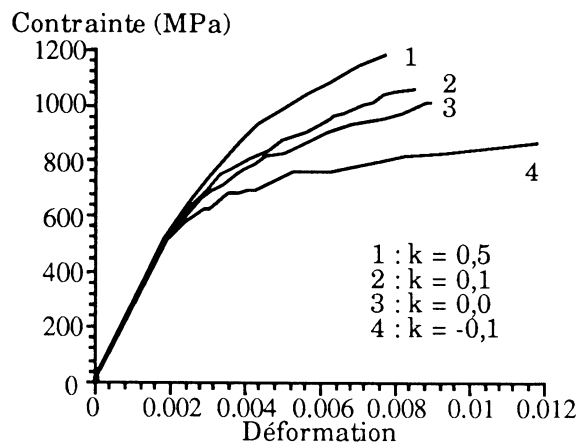
Il n'a pas pu être établi expérimentalement si les décohésions progressaient après la saturation de la fissuration. Or, les résultats de la simulation numérique montrent qu'une décohésion progressive correspond davantage aux courbes observées durant les essais surtout après la saturation (figure 6).



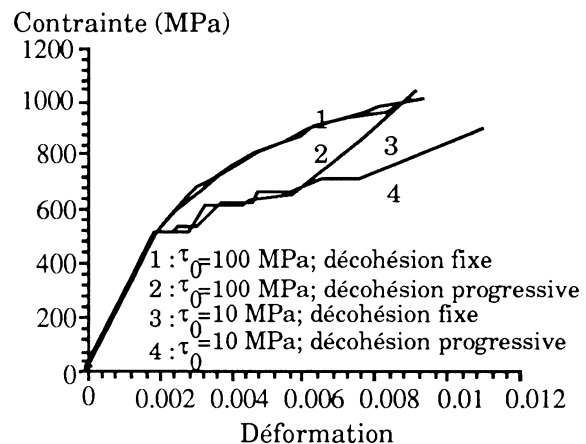
**Fig 3.** Influence de  $\beta$  sur le comportement mécanique.



**Fig 4.** Influence de  $\tau_0$  sur le comportement mécanique.



**Fig 5.** Influence de  $k$  sur le comportement mécanique



**Fig 6.** Influence de la propagation de la décohésion sur le comportement mécanique.

## VII Conclusion :

Les matériaux composites du type 2D SiC/SiC présentent une multifissuration matricielle fortement dépendante des caractéristiques mécaniques de la zone interfaciale et des fibres.

Ainsi, les caractéristiques mécaniques de l'interphase contrôlent la longueur de la décohésion induite par la fissuration de la matrice. La décohésion joue un double rôle en permettant : (i) une diminution plus ou moins importante de la rigidité du matériau, (ii) la locale déformation des fibres. En résumé, plus la décohésion augmente et plus significative est la diminution de la contrainte pour une déformation donnée.

L'analyse de plusieurs matériaux présentant un transfert de charge différent a mis en évidence plusieurs types de fissuration induisant des comportements mécaniques différents.

La simulation numérique à l'échelle du microcomposite a permis de comprendre l'influence des différents paramètres du transfert de charge sur le comportement mécanique.

### **Bibliographie :**

[1] **AUBARD, X.**, "Modélisation et identification du comportement mécanique des matériaux composites 2D SiC-SiC." Thèse de doctorat : Université de PARIS VI, 1992.

[2] **CAO, H.C., BISCHOFF, E., SBAIZERO, O., RUHLE, M., EVANS, A.G., MARSHALL, D.B., BRENNAN, J.J.**, "Effect of Interfaces on the Properties of Fiber-Reinforced Ceramics." J. Amer. Ceram. Soc., 1990, Vol.73, n°6, p. 1691-1699.

[3] **PERES, P.**, "Analyse théorique et expérimentale du rôle des paramètres de microstructure sur le comportement des composites à matrice fragile" Thèse de doctorat : ONERA, 1988.

[4] **PLUVINAGE, P.**, "Etude expérimentale et simulation du comportement mécanique de matériaux composites SiC/SiC. Influence des paramètres de stratification et d'élaboration." Thèse de doctorat : Université de BORDEAUX I, n°584, 1992.

[5] **NASLAIN, R., LANGLAIS, F.**, Introduction aux matériaux composites "Vol. 2, Matériaux composites synthétiques a matrice céramique." (R. NASLAIN, éd.) , Co-édition C.N.R.S./I.M.C. 1979, p439-491, Paris et Bordeaux.

[6] **NASLAIN, R., ROSSIGNOL, J.Y., QUENISSET, J.-M., LANGLAIS, F.**, Introduction aux matériaux composites "Vol. 2, Matériaux composites synthétiques a matrice céramique." (R. NASLAIN, éd.) , Co-édition C.N.R.S./I.M.C. 1979, p439-491, Paris et Bordeaux.

[7] **LABRUGERE, C.** "Influence de l'évolution physico-chimique des fibres et de la zone interfaciale fibre/matrice sur le comportement mécanique des composites SiC/C/SiC et SiC/MAS-L après vieillissement thermique sous atmosphère contrôlée" Thèse de doctorat : Université de BORDEAUX I, n° 998, 1993.

[8] **DROILLARD, C.**, "Elaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC.", Thèse de doctorat : Université de BORDEAUX I, n° 913, 1993.

[9] **LAMON, J., RECHINIAC. C., LISSART, N., CORNE, P.**, "Determination of interfacial Properties in Ceramic Matrix Composites Using Microcomposite Specimens" Fifth European Conference on Composite Materials (ECCM5), April 7-10, 1992 EACM Bordeaux, France, p 895.

# MESURE ET MODÉLISATION DE L'ENDOMMAGEMENT DE MATÉRIAUX HÉTÉROGENES À FIBRES CELLULOSIQUES

EGURREGUY Didier, Doctorant  
POUYET Jean, Professeur  
Laboratoire de Mécanique Physique, CNRS URA n°867,  
Université de Bordeaux 1  
351 cours de la libération, 33405 Talence Cedex

**Résumé:** Ce travail porte sur la caractérisation de l'endommagement des matériaux à fibres cellulosiques. Une étude expérimentale réalisée à partir d'essais de traction à mâchoires jointives et à intervalle entre mâchoires court fait apparaître que l'endommagement est dû à la rupture des liaisons interfibrilles. Puis, nous modélisons le comportement non linéaire du papier à l'échelle macroscopique en tenant compte des effets de l'endommagement sur ses propriétés élastiques. Un indice d'endommagement est alors défini comme l'évolution de l'énergie mécanique dissipée au cours de la déformation. Il permet de prédire la rupture du matériau lorsque celui-ci est soumis à une traction uniaxiale désaxée par rapport aux axes de symétrie matérielle.

**Abstract:** This work deals with the damage investigation of cellulosic materials. An experimental approach at the mesoscopic scale is carried out from zero-span and short span tensile tests. It sets out that damage is explained as the rupture of interfiber bonds. Then, the macroscopic nonlinear behavior presented in a uniaxial tensile test is predicted from the interaction between damage and elastic properties. A damage index is defined as the evolution of the dissipated mechanical energy during straining. It allows to calculate the failure when the sheet is stretched in an off-axes uniaxial tension.

**Mots-clés:** Matériaux à fibres cellulosiques, liaisons interfibrilles, endommagement, comportement macroscopique non linéaire, prédiction de la rupture.

**Keywords:** Cellulosic materials, interfiber bonds, damage, nonlinear macroscopic behavior, prediction of the failure.

## **Introduction**

Le matériau papier, obtenu à partir de fibres cellulosiques végétales liées entre elles par des liaisons hydrogènes se présente sous la forme d'un film mince hétérogène assimilé à un milieu orthotrope dont les axes de symétrie matérielle sont le sens d'alignement le plus probable des fibres (ou sens marche SM), le sens perpendiculaire (ou sens travers ST) et la direction de l'épaisseur. La fibre peut-être décrit comme un matériau composite composée de trois couches. L'une d'elles (la couche S2) est renforcée de microfibrilles orientées et joue un rôle important dans la fonction mécanique de la fibre. Le papier présente un comportement macroscopique non linéaire. L'objectif de ce travail consiste à discriminer la part du comportement non linéaire irréversible directement reliée au comportement des fibres et celle qui résulte de la rupture progressive des liaisons interfibres. Dans un premier temps, nous répertorions les différentes théories qui expliquent ce comportement non linéaire. Puis, une étude expérimentale est entreprise dans le but d'appréhender le comportement moyen des fibres du réseau et de définir l'endommagement à l'échelle mésoscopique. Puis, nous décrivons l'endommagement à l'échelle macroscopique à partir d'essais de charge-décharge-recharge en traction uniaxiale. L'indice d'endommagement défini à partir de l'énergie mécanique dissipée semble le plus adapté pour représenter l'endommagement anisotrope et pour prédire le comportement non linéaire du papier jusqu'à la rupture.

## **Etude bibliographie sur l'explication du comportement non linéaire du papier**

Le comportement des matériaux cellulosiques se traduit par la non linéarité de la courbe force-allongement. Si l'influence des propriétés des fibres, des propriétés des liaisons interfibres et de la structure géométrique sur la rigidité semble être résolue, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'explication des phénomènes intervenant à l'échelle du mésoélément (système fibre-fibre) au cours de la déformation. Différentes théories ont été proposées à ce jour pour prédire le comportement non linéaire du papier.

### Influence du comportement des fibres

La première idée fondamentale est la suivante: la non linéarité et la viscoélasticité du papier sont gouvernées par les propriétés des fibres. Ebeling [1] suggère que la région plastique de la courbe contrainte-déformation est liée à la déformation irréversible intrafibre qui apparaît à l'échelle moléculaire et supramoléculaire de la cellule de la fibre. Retulainen [2] a montré, à partir d'essais de traction sous microscope, que la rupture concentrée des liaisons interfibres n'est visible dans certaines zones qu'au voisinage de la rupture de la feuille. Il affirme que la nature de la fibre joue un rôle prépondérant dans le comportement du papier. Dumbleton [3] montre que la contribution



d'une fibre seule (comportement élastique linéaire) et d'une fibre intégrée dans le réseau fibreux est différente. Lors de la préparation de la pâte, la fibre contient parfois des zones endommagées (microcompressions, dislocations). Des essais de traction sur fibre initialement endommagée montrent qu'elle présente un comportement similaire à celui du papier (régime élastique, effets viscoélastiques et régime plastique). En modifiant les propriétés des fibres et celles des liaisons interfibres par différentes méthodes (variation des procédés de pressage et de raffinage), Page [4] affirme que la rupture des liaisons interfibres contribue faiblement au comportement non linéaire. Une variation de la résistance des liaisons interfibres, à propriétés de fibre constantes, n'a en effet aucune influence sur la forme de la courbe force-allongement sauf sur les propriétés à la rupture. Par contre, une modification des propriétés de fibres (variation du nombre de microcompressions) entraîne des comportements non linéaires totalement différents. Les auteurs affirment que la déformation irréversible du papier est représentée par la plasticité de la fibre dès lors que la contrainte critique dans les zones de microcompressions est atteinte. Le mésalignement des microfibrilles de la couche S2 régit les caractéristiques mécaniques de la feuille. La chute du module apparent est due, quant à elle, à la rupture des liaisons interfibres.

#### Influence des liaisons interfibres

Le second point de vue est partagé par Rance, Nordman, Kallmes, Perez. Rance [5] considère que les fibres sont parfaitement élastiques et que la déformation s'accompagne de ruptures de liaisons interfibres qui caractérisent le comportement viscoélastique et plastique. Kallmes [6] définit le processus de déformation de la manière suivante: la rupture d'une liaison interfibre induit simultanément une déformation plastique et un affaiblissement du réseau; Certaines fibres deviennent inactives et ne supportent plus le chargement. Il suggère une méthode d'homogénéisation qui permet de relier variables microscopiques et variables macroscopiques en supposant que la déformation du papier est uniforme du fait du nombre important de fibres dans le réseau. Connaissant toutes les propriétés des fibres et des liaisons interfibres, il est alors possible de décrire le comportement non linéaire du matériau. Perez [7] part du même raisonnement en tenant compte en plus de la déformation permanente, de la courbure des fibres, de la distribution statistique des résistances des liaisons. A l'aide d'un microscope, Thorpe [8] étudie une liaison interfibre sollicitée en traction. Il mesure ainsi des contraintes de cisaillement non uniformes de l'ordre de 3 à 8 MPa, des déformations de segment de fibre libre de 0,6 à 1,5% et des déformations de liaison de l'ordre de 0,4 à 0,6%. Il suggère que le système fibre-fibre a un comportement élastique.

## Comportement du réseau à l'échelle de la fibre

L'étude de l'influence des fibres et des liaisons interfibres sur le comportement non linéaire du papier va nous permettre de définir ce qu'est l'endommagement du réseau fibreux. Dans le cadre de notre étude, nous avons testé deux papiers d'impression de grammages différents 72 et 90 gr/m<sup>2</sup>. Les essais de traction à mâchoires jointives ont la propriété de solliciter principalement les fibres du réseau: ils permettent de déterminer leur comportement moyen. La figure 1 montre que ce comportement est de nature non linéaire quelque soit la direction de sollicitation. La question est de savoir si ce comportement résulte des microcompressions et donc de la plasticité des fibres. Nous réalisons donc des essais de charge-décharge en traction à mâchoires jointives afin d'appréhender l'évolution de la déformation élastique apparente en fonction de la déformation. La figure 2 montre que la déformation élastique augmente de manière continue pour atteindre une valeur de 4% (SM) au voisinage de la rupture du réseau. Cette valeur est caractéristique du comportement élastique linéaire de la fibre seule.

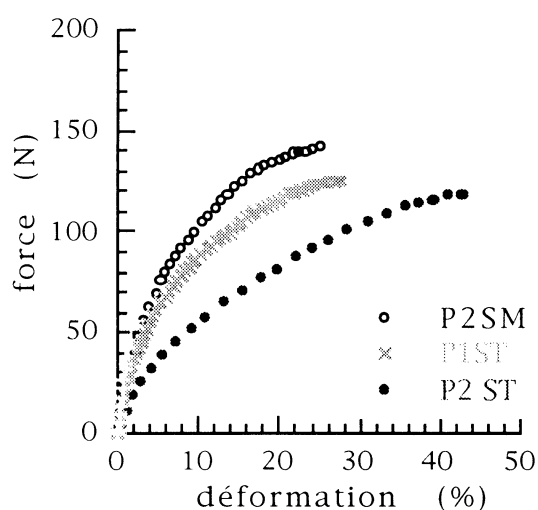


Fig.1: Traction à mâchoires jointives SM, ST sur deux papiers d'impression

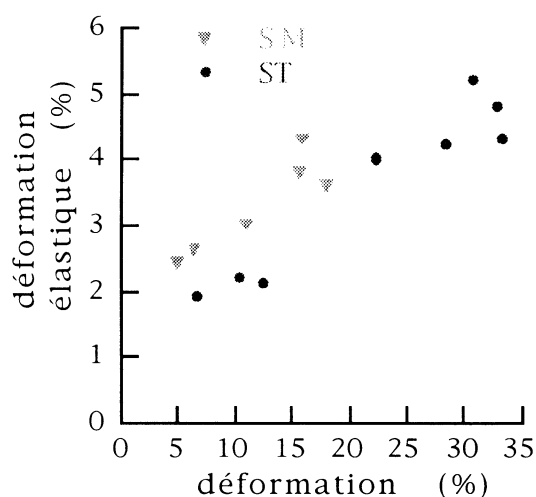


Fig.2: déformation élastique en fonction de la déformation

Puisque le comportement non linéaire du réseau à l'échelle de la fibre ne peut-être expliqué par les propriétés moyennes des fibres, nous nous penchons sur l'influence des liaisons interfibres. Pour cela, des essais de traction à mâchoires jointives sur des éprouvettes imprégnées d'alcool ont été réalisés. L'alcool a en effet la capacité d'éliminer les liaisons interfibres sans altérer les propriétés des fibres du réseau [9]. Par comparaison aux essais sur papier en l'état, la courbe présente une charge à la rupture constante et une diminution de la déformation à la rupture de 50%. Les liaisons interfibres ont donc un effet important sur le comportement du réseau à l'échelle de la fibre. Ceci s'explique par le

fait que la taille moyenne des liaisons interfibres (de l'ordre de  $20\mu\text{m}$ ) est inférieure à l'intervalle initial entre les mâchoires (de l'ordre de  $40\mu\text{m}$ ). Il est clair que le glissement relatif des fibres entre elles peut induire des déformations très importantes. Par ailleurs, un glissement de l'éprouvette dans les mors (concentration de contraintes) et un effet non linéaire induit par sa géométrie (la longueur et la largeur de l'éprouvette sont proches) ne sont pas à exclure. Après avoir mis en évidence le caractère élastique linéaire des fibres, nous cherchons à appréhender l'influence de l'endommagement sur les fibres et sur les liaisons interfibres. La méthode consiste à solliciter le matériau en traction uniaxiale à l'échelle macroscopique (échelle de la feuille de papier) dans le domaine non linéaire et à réaliser des essais de traction à mâchoires jointives et à intervalle entre mors court sur ces mêmes éprouvettes. Les essais de traction à intervalle entre mors court permettent de tenir compte davantage des liaisons interfibres.

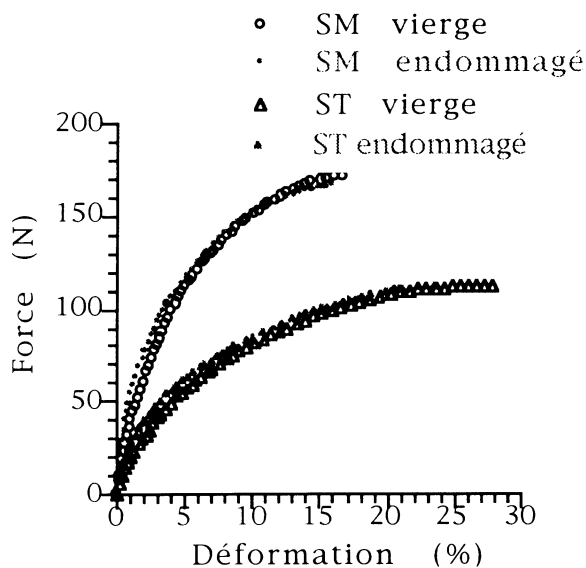


Fig.3: Traction à mâchoires jointives sur papier vierge et endommagé

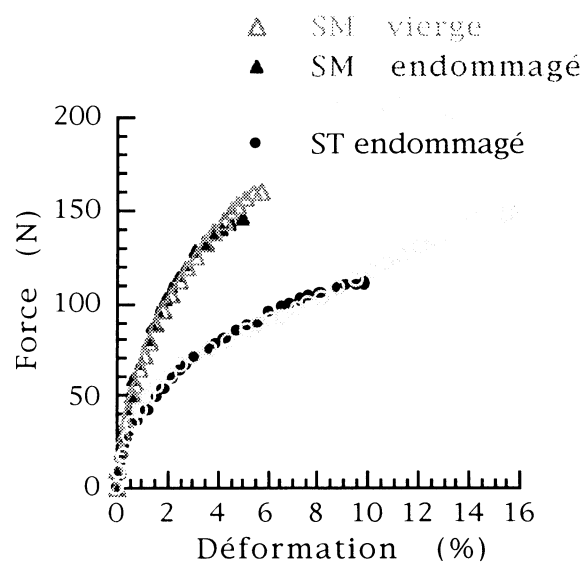


Fig.4: Traction à intervalle entre mors court sur papier vierge et endommagé

La figure 3 ne montre quasiment pas de différences entre les propriétés à la rupture du matériau vierge et initialement endommagé. L'endommagement n'affecte donc pas les fibres. Corte [10], Mayhood [11], Perkins [12] n'ont d'ailleurs repéré aucune fibre cassée mis à part dans la zone de rupture de la feuille. Par contre, les essais de traction à intervalle entre mors court ( $0,6\text{mm}$ ) sur papier endommagé présentent une chute non négligeable des propriétés à la rupture. L'endommagement affecte donc principalement les liaisons interfibres.

### **Description de l'endommagement à l'échelle macroscopique**

L'endommagement se quantifie généralement à partir de méthodes indirectes au travers de l'évolution de propriétés mécaniques ou

physiques [13]. Lorsque le matériau papier est soumis à des essais de charge-décharge-recharge en traction uniaxiale au-delà de la limite élastique, il perd de ses caractéristiques initiales. Cela se traduit notamment par une perte de rigidité, une déformation irréversible et une énergie mécanique dissipée au cours du cycle. Modéliser le comportement non linéaire du papier par un tenseur d'endommagement à partir des modules apparents semble imprécis. En effet, les incertitudes de mesure induites par les dispersions du matériau sont importantes. D'autre part, une reconstruction de la courbe contrainte-déformation ne peut-être réalisée à partir des modules endommagés car les phénomènes viscoélastiques ne sont pas pris en compte. La méthode la plus adéquate est celle où l'endommagement est décrit à partir de l'énergie mécanique dissipée au cours de la déformation. Nous définissons l'indice d'endommagement par le rapport de l'énergie mécanique dissipée à une déformation donnée ( $W_d$ ) sur l'énergie mécanique dissipée à la rupture ( $W_{dr}$ ) [14]. La figure 5 représente l'évolution de l'énergie mécanique dissipée en fonction de la déformation.

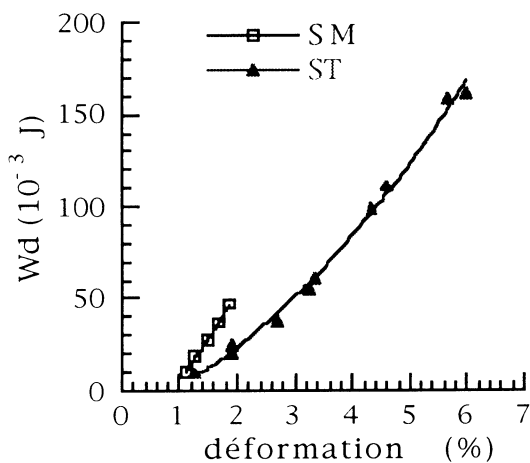


Fig.5: Énergie d'endommagement en fonction de la déformation

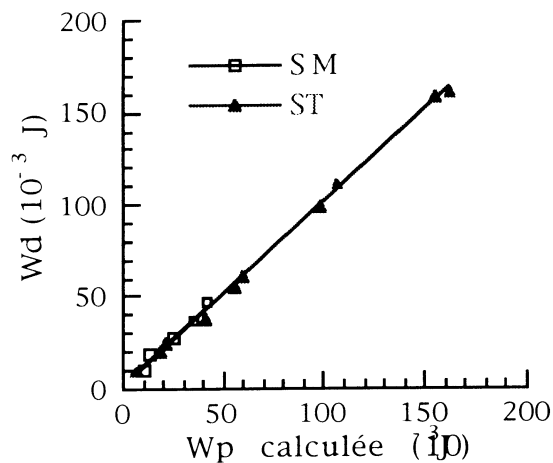


Fig.6: Énergie d'endommagement en fonction de l'énergie plastique calculée

La dérivée de l'énergie en fonction de la déformation croît au cours de la sollicitation (cf figure 5). Il semble que cette énergie puisse être représentative de la rupture des liaisons interfibres car Corte [10] et Stone [15] montrent que la vitesse de ruptures des liaisons interfibres augmentent avec la déformation. Par ailleurs, l'énergie d'endommagement est égale à l'énergie plastique calculée à partir de la déformation permanente, et ce quelque soit l'orientation du chargement. L'énergie mécanique dissipée et la déformation irréversible sont donc directement liées.

### **Modélisation du comportement non linéaire du papier**

Lors de travaux antérieurs [16], nous avons montré qu'il était possible de modéliser le comportement non linéaire du papier en tenant compte de l'interaction endommagement-élasticité à partir d'un modèle hyperélastique appliqué aux plaques minces orthotropes [17]. Deux paramètres représentatifs de l'effet de l'endommagement sur les propriétés élastiques SM, ST nous ont permis de modéliser les essais de traction uniaxiale hors-axes d'orthotropie avec une précision nettement plus grande que l'approche hyperélastique classique. Néanmoins, cette méthode ne tient pas compte directement des paramètres dissipatifs tels que la déformation permanente ou l'énergie mécanique dissipée. Il nous est donc impossible de connaître le point de rupture du matériau. Nous avons donc choisi d'utiliser l'indice d'endommagement défini à partir de l'énergie mécanique dissipée, qui couplé au modèle élasticité-endommagement, nous permettra de prédire le comportement non linéaire hors-axes d'orthotropie jusqu'à la rupture. La méthode consiste à utiliser la formulation empirique d'Hankinson [18] que l'on applique à l'indice d'endommagement. Notons que la formule d'Hankinson est un cas particulier de la loi de transformation du tenseur des contraintes. On détermine ainsi l'indice d'endommagement hors-axes à partir de l'indice d'endommagement dans les axes d'orthotropie par la relation suivante:

$$\frac{1}{D\theta} = \frac{\cos^2 \theta}{DSM} + \frac{\sin^2 \theta}{DST}$$

L'angle  $\theta$  est défini par rapport au sens marche.

Nous faisons l'hypothèse ici que les endommagements en traction et en cisaillement sont découplés. Ce qui signifie qu'une traction initiale n'affecte pas le module de cisaillement dans le plan. Hypothèse que nous avons vérifiée en réalisant des essais de torsion sur éprouvettes vierges et endommagées. Les courbes représentant l'évolution de l'indice d'endommagement en fonction de la déformation (cf figure 7) sont interpolées par une fonction linéaire. Ce choix entraîne une approximation pour le sens travers au voisinage de la limite élastique mais il est d'autant plus correct que l'on s'en éloigne. Le point où l'endommagement débute reste en fait imprécis du fait des phénomènes viscoélastiques. Dès lors, la déformation à la rupture de l'échantillon est calculée lorsque  $D=1$ . Cette méthode permet de prédire les déformations à la rupture en tenant compte de l'évolution de l'endommagement au cours de la sollicitation: elle ne traite pas directement des valeurs à la rupture.

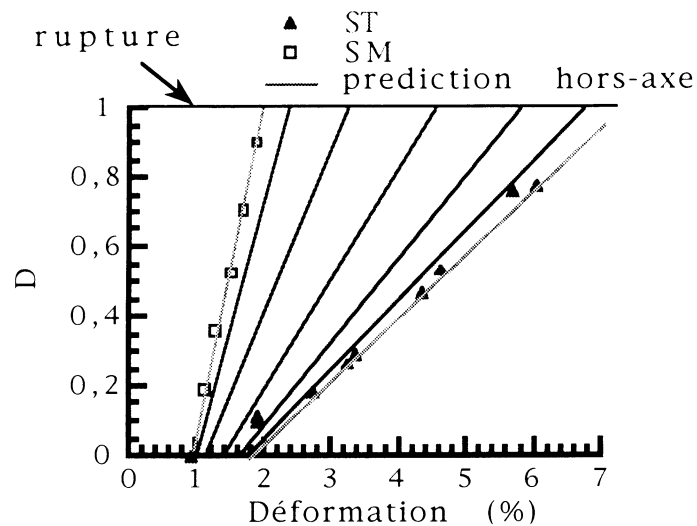


Fig.7: Evolution de l'indice d'endommagement en fonction de la déformation

Le tableau suivant regroupe les déformations à la rupture hors-axes ( $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$ ) issues des essais expérimentaux, de la formule d'Hankinson appliquée à l'indice d'endommagement, et de la formule de Hankinson appliquée aux déformations à la rupture [19].

essais hors-axes	$15^\circ$	$30^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$	$75^\circ$
$\epsilon_r$ (%) essais expérimentaux	2,2	2,9	4,1	5,7	6,75
$\epsilon_r$ (%) hankinson- indice d'endommagement	2,3	3,15	4,4	5,8	6,7
$\epsilon_r$ (%) hankinson- déformations à rupture	2,1	2,4	3,1	4,3	6,1

Notons que pour un autre papier ayant un comportement non linéaire différent, on trouve:

- $\epsilon_r 45^\circ$  (expérimental)= 3%
- $\epsilon_r 45^\circ$  (hankinson-D)= 3%
- $\epsilon_r 45^\circ$  (hankinson- $\epsilon_r$ )= 2,7%

L'écart entre les mesures expérimentales et la prédiction n'excède pas 8%, valeur qui correspond à la dispersion des mesures. La prédiction du comportement non linéaire des essais hors-axes jusqu'au point de rupture à partir des mesures dans les axes d'orthotropie est donc correcte.

## Conclusion

Nous avons montré que l'endommagement des papiers pour impression se traduit principalement par la rupture des liaisons interfibres. A l'échelle macroscopique, l'évolution de l'énergie mécanique dissipée en fonction de la déformation nous a permis de définir un indice représentatif de l'endommagement. La modélisation du comportement non linéaire en traction uniaxiale hors-axes d'orthotropie a été réalisée à partir des mesures SM et ST en tenant compte de l'influence de l'endommagement sur les propriétés élastiques du matériau. La rupture a pu être prédite avec la formule d'Hankinson appliquée à l'indice d'endommagement. Dans un avenir proche, nous essaierons de prédire la rupture d'un essai de traction dans les axes d'orthotropie en établissant un critère de rupture basée sur l'énergie mécanique dissipée. Les travaux engagés portent sur la modélisation d'états de contraintes plus complexes (traction biaxiale, cisaillement pur).

## Bibliographie

- [1] Ebeling K., Distribution of energy consumption during straining of paper, *Doctoral dissertation*, The institute of paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, (1970).
- [2] Retulainen E. and Ebeling K., Effect of paper on the load-elongation behaviour of fibre-to-fibre bonds. *PAPERMAKING RAW MATERIALS by Mechanical Engineering publications Ltd*, Vol. 1, 229-263 (1985).
- [3] Dumbleton D.F., Longitudinal compression of individual pulp fibers. *Tappi*, Vol. 55, No. 1, 127-135 (1972).
- [4] Seth R.S. and Page D.H., The stress-strain curve of paper. *International Paper Physics Conference*, (1983).
- [5] Rance H. F., *Tappi*, Vol. 39, No. 2, 104-115 (1956).
- [6] Kallmes O., Bernier G. and Perez M., A mechanistic theory of the load elongation properties of paper in four part Part 1 A uniform strain theory for paper. *Paper technology and industry*, (1977).
- [7] Perez M., A model for the stress-strain properties of paper. *TAPPI*, Vol. 53, No. 12, 2237-2242 (1970).
- [8] Thorpe J.L., Mark R.E., Eusufzai A.R. and Perkins R.W., Mechanical properties of fiber bonds. *TAPPI*, Vol. 59, No. 5, (1976).
- [9] Ingmasson W.L., Thode E.F., Factors contributing to the strength of a sheet of paper II. Relative bonded area. *Tappi*, Vol.42, No.1, 83-92, (1959).
- [10] Corte H., Kallmes O., Jarrot D., The Paper Maker, *Cheverton &Laidler Ltd, Princes Risborough*, (1961).
- [11] Mayhood C.H., Kallmes O.J. and Cauley M.M., The mechanical properties of paper partII: measured shear strength of individual fiber to fiber contacts. *Tappi*, Vol. 45, No. 1, 69-73, (1962).

- [12] Perkins R.W., Mark R.E., Crosby C. and Eusufzai A.R.K., A study of the inelastic behavior of paper. *International Paper Physics Conference*, (1983).
- [13] Montheillet F., Moussy F., Physique et Mécanique de l'Endommagement. *Les éditions de physique*, Les Ulis Cedex, France, (1986)
- [14] Egurreguy D., Pouyet J., Damage of viscoelastic fibrous materials: Application to paper. *Proceedings of the Fourth European Rheology Conference*, 4th-9th September, Sevilla, 555-557, (1994).
- [15] Stone J. E., *Pulp and Paper Mag. Can.*, Vol 64, No.12, 528, (1963)
- [16] Egurreguy D., Sarasua J.R. , Pouyet J., Nonlinear Behavior of fibrous materials: a Damage concept. *Joint Applied Mechanics and materials conference, AMD-MD'95*, U.C.L.A, U.S.A, 28-30 Juin, (1995).
- [17] Johnson M.W., Urbanik T.J., A nonlinear theory for elastic plates with application to characterizing paper properties. *Transactions of the ASME*, Vol.51, 146-152, (1984).
- [18] Hankinson R. L., Investigation of crushing strength of spruce at varying angles of grain. *Air Service Information N°.259*, U.S. Air Service (1921).
- [19] Gunderson D. E., Bendtsen L.A., Rowlands R.E., A mechanistic perspective of the biaxial strength of paperboard. *ESPRA Conference*, Wisconsin Rapids, (1984).



# APPROCHE EXPERIMENTALE DE L'ETUDE DU FROTTEMENT A L'INTERFACE DES SUSPENSIONS EAU-ARGILE CONCENTREES CONTRE UNE SURFACE METALLIQUE

Chafika DJELAL\*, Alain DOUSTENS\*\*

\* Laboratoire LAMH, Département Génie Civil, IUT, rue de l'université, BP819,  
62408 Béthune Cedex.

\*\* Laboratoire GTMa, Département Génie Civil, INSA, 20, avenue des buttes de  
coesmes, 35043 Rennes Cedex.

La mise en forme par extrusion des briques et des tuiles à base d'argile, rencontre de nombreux problèmes liés au frottement qui intervient à l'interface pâte-paroi de l'extrudeuse et de la filière.

Ces frottements entraînent l'usure des parois et favorisent l'apparition de défauts qui altèrent l'esthétique et les propriétés mécaniques du matériau désiré.

Un tribomètre à mouvement rectiligne a été conçu. Il permet d'étudier le frottement d'échantillons de pâte (kaolin+eau) pressés contre une plaque interchangeable soumise à un mouvement de translation.

L'analyse des résultats obtenus grâce au tribomètre, complété par des observations effectuées sur un modèle analogique a permis d'aboutir à la compréhension des mécanismes intervenant à l'interface pâte-acier.

The shaping of bricks and tiles made of clay through the process of extrusion faces many problems due to the friction which occurs when the paste, the extruder and the die come into contact. These frictions lead to the wearing of the surfaces and further the appearance of defects which alter both the design and the mechanical properties of the required material.

A rectilinear movement tribometer has been devised. It allows us to study the friction of samples of paste (kaolin+water) pressed against an interchangeable plate which is submitted to a movement of translation.

The analysis of the results which are obtained made on an analogical approach, have led to the understanding of the mechanics which occurs when the paste and the steel come into contact.

## 1. Introduction

De nombreux industriels sont confrontés à des problèmes liés à la fabrication de matériaux de construction telles que les tuiles et les briques. Ces matériaux, souvent fabriqués à base d'un mélange d'argile, d'eau et de sable sont mis en forme par extrusion.

L'extrusion est une technique de formage qui consiste à donner au mélange, la forme d'un profilé de section droite constante.

Dans une extrudeuse classique, la pâte est versée sur un système constitué de vis particulières chargées à la fois de procéder à un dernier malaxage et de propulser les pâtes à l'intérieur de la machine au travers d'une grille.

Le mélange est ensuite pris par une vis sans fin pour être forcée au travers d'une filière qui donnera au produit la forme souhaitée.

Le mouvement du mélange dans l'extrudeuse et la filière dépend du frottement entre la pâte (mélange eau, argile, sable) et les parois.

Durant l'extrusion le frottement intervient de plusieurs manières :

- Sous l'aspect d'un facteur indispensable en empêchant la pâte de tourner avec la vis propulsive, par adhérence à la paroi du cylindre.

- Sous un aspect défavorable dans la filière et dans la vis servant à propulser la pâte : ces frottements entraînent l'usure des parois, une dissipation d'énergie importante, et ont des conséquences sur le produit fini (feuilletage, frisage, fissuration.....). Les pertes dues

Mots clés : extrusion - frottement - Kaolin - métallique - pâte

uniquement aux défauts créés pendant l'extrusion sont estimées à environ 1% de la production et représentent un déficit de plusieurs milliers de francs pour les entreprises.

Les principaux défauts (Robinson, 1978) produits par l'extrusion sont :

\* Le feuilletage : il représente des défauts dus à deux surfaces de pâtes adjacentes qui ne sont pas complètement unitaires. Des feuilletages peuvent se former chaque fois que deux courants de pâtes sont réunis.

\* Surfaces et arêtes fissurées : Les fissurations en surface sont provoquées par un frottement excessif entre la paroi de la filière et la pâte et peuvent s'étendre sur toute la surface de l'extrudat. Celui-ci présente alors une apparence similaire à la "peau de requin" trouvée dans l'extrusion des plastiques.

Dans l'exposé qui suit, nous nous limiterons à la donnée de quelques observations expérimentales justifiant les relations existant entre le comportement rhéologique des pâtes participant au processus de frottement et l'état topographique des surfaces métalliques.

Les essais de frottement ont été réalisés grâce à un tribomètre conçu (Djelal, 1991) au laboratoire G.T.Ma. de l'INSA de Rennes.

## 2. le tribomètre

Un tribomètre à mouvement rectiligne (figure 1) permet d'étudier dans diverses conditions le frottement d'échantillons de pâte pressée contre une plaque soumise à un mouvement de translation.

Les portes-échantillons (moules) dans lesquels est placée la pâte sont constitués de cylindre de 70 mm de diamètre. Ils comportent un fond mobile. Des frotteurs en laiton à bord mince sont placés sur les cylindre afin d'éviter toute fuite de pâte le long de la plaque. Ils sont maintenus contre la plaque grâce à des lamelles de caoutchouc assurant la fonction de ressort.

Les cylindres s'emboîtent dans des étriers où un système de blocage permet de les fixer. La pâte reçoit un effort normal par l'intermédiaire du piston qui la met en contact avec la plaque.

La plaque mobile et interchangeable est montée sur glissière sans frottement. La pâte n'effectuant qu'un parcours limité dans l'extrudeuse, c'est seulement le frottement sur quelques dizaines de centimètres qu'il convient d'étudier. Par conséquent, la course maximale de la plaque est de 230 mm. Sa vitesse de glissement varie de 0.25 à 30 mm/s.

Le mouvement de la vis qui entraîne la plaque est créé par un ensemble de deux moteurs et un différentiel. L'un des moteurs est à vitesse constante (1500 tr/mn), l'autre est alimenté et régulé en vitesse variable (3000 tr/ mn).

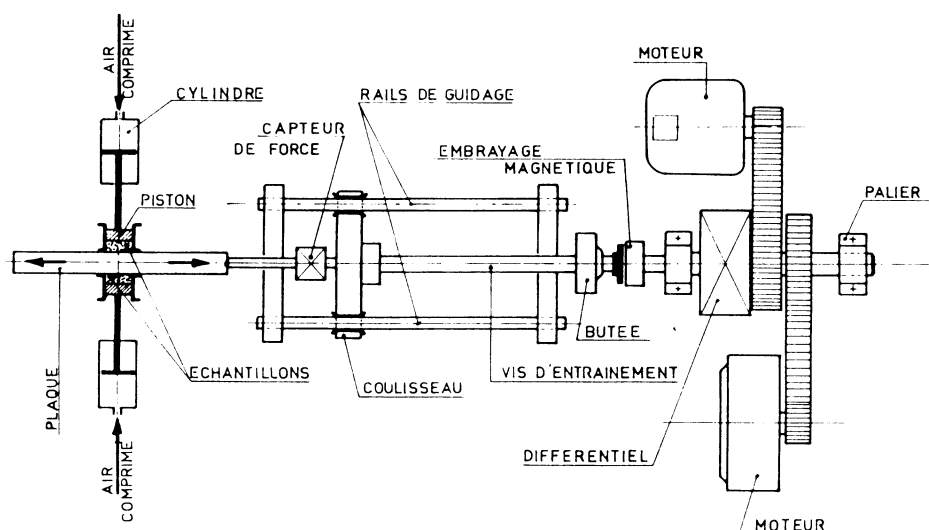


Figure 1- Schéma de principe du tribomètre

- Un capteur de force (0-30 kN) monté entre la plaque et la vis d'entraînement transmet un signal de tension donnant l'effort auquel est soumise la plaque.
- Un capteur de pression (0-10 bars) installé en fin de circuit d'air comprimé mesure la pression exercée par la pâte contre la plaque.
- Un capteur de déplacement (0-300 mm) de type inductif à longue course est monté sur une partie fixe du tribomètre. Sa partie mobile est fixée au cadre de la plaque.

Le tribomètre est monté sur un bâti en béton pour être maintenu aussi rigide que possible. Les essais se font à vitesse et force normale constantes.

### 3. Caractérisation des matériaux

#### 3.1 L'argile

Compte tenu de l'ensemble des paramètres qui vont intervenir à l'interface pâte-acier durant le processus de frottement, nous avons recherché pour cette première étude une argile qui soit pure et qui lorsqu'elle est mélangée avec de l'eau, présente des pâtes homogènes. L'influence de la présence de sable n'est donc pas étudiée.

Le kaolin est l'argile qui nous a semblé le mieux répondre à ces deux critères. C'est une argile dont l'utilisation dans la fabrication des matériaux de construction a mis en évidence des caractéristiques très intéressantes (Molard, 1985).

C'est de la kaolinite en poudre de qualité "grade c" qui a été choisie pour cette étude. Ce minerai provient du gisement de Plymouth.

Les particules de kaolin se présentent sous forme de plaquettes hexagonales dont les dimensions moyennes sont de l'ordre du micron.

Les kaolins forment avec l'eau des mélanges concentrés que nous déterminons sous le nom de pâte. Le matériau qui en résulte dépend en grande partie de la teneur en eau de la pâte. Celle-ci est un paramètre essentiel pour la rhéologie du produit. Difficile à contrôler, c'est elle qui donne à la pâte un aspect pulvérulent ou au contraire très compact.

Molard (1986) montre que les teneurs en eau optimales pour l'extrusion vont de 29 à 33%. En effet, l'excès de la teneur en eau des produits à base d'argile entraîne la fabrication de briques de très mauvaises qualité. Il y a donc intérêt à minimiser le plus possible cette teneur en eau. Elle ne doit pas être trop faible car un manque d'ouvrabilité de la pâte peut conduire soit à des produits imparfaits, soit à un blocage de la vis.

Afin de définir les limites de comportement de la pâte, les mélanges retenus ont une teneur en eau comprise entre 26 et 40%.

Une pâte, dont la teneur en eau est supérieure à 33%, a une consistance moelleuse et lisse, facile à mettre en place grâce à son comportement suffisamment plastique. A 26%, celle-ci est constituée d'agglomérats de grains espacés par des vides.

La mise en place de la pâte se fait par remplissage des moules, puis tassement. On dresse le tout grâce à un fil tendu. La surface est ensuite lissée à l'aide d'une spatule.

#### 3.2 Le matériau rigide : la plaque

La majorité des plaques étudiées a été réalisée en acier XC38 car la filière et les parois de l'extrudeuse ont été fabriqués avec ce matériau.

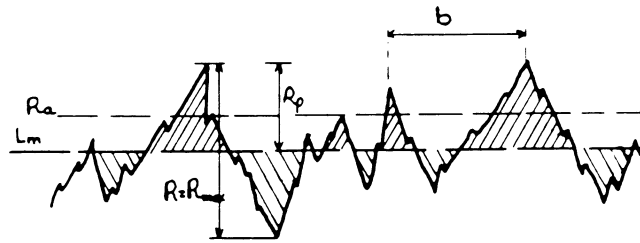
Nous avons fait varier leur état de surface (rugosité, orientation des stries) pour étudier les conséquences que ces facteurs pouvaient avoir sur le frottement.

Les différentes plaques (la plaque polie exclue) ont été usinées soit dans le sens longitudinal (sens du glissement) soit dans le sens transversale de la plaque.

Pour cette étude, on choisit de caractériser les plaques par leur rugosité maximale R.

R est calculé en faisant la moyenne arithmétique des distances entre deux extremum consécutifs.

On appelle b la largeur entre deux sommets.



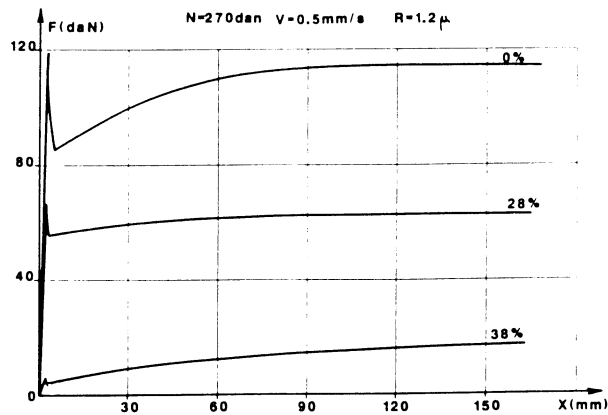
**Figure 2-** Représentation schématique des aspérités des surfaces

La rugosité  $R$  des surfaces varie de  $0.2 \mu\text{m}$  pour une plaque polie à  $40 \mu\text{m}$  pour une plaque très rugueuse. La plaque rectifiée possède une rugosité de  $1.2 \mu\text{m}$ .

#### 4. Résultats expérimentaux

Afin d'établir quels sont les paramètres qui vont intervenir lors du frottement des deux corps, une première série d'essais a été effectuée.

Pour une plaque donnée, trois paramètres ont été étudiés : la teneur en eau de la pâte  $W\%$ , la vitesse de glissement  $V$  de la plaque et la force normale  $N$ . La force de frottement  $F$  est enregistrée en fonction du déplacement  $X$ .



**Figure 3-** Enregistrement de la force de frottement en fonction du déplacement

Les enregistrements de la variation de la force de frottement en fonction du déplacement pour des teneurs en eau différentes présentent toutes une allure comparable. Ces courbes peuvent être décomposées en quatre phases :

- Phase 1: Une croissance rapide aboutissant à une valeur maximale qui correspond à la force de frottement statique.
- Phase 2: Un régime transitoire dû à la liaison entre la plaque et le capteur.
- Phase 3: Une partie ascendante liée à la perte d'eau de l'échantillon. La pente de ce segment est d'autant plus importante que la vitesse de glissement est faible, et que l'effort normal est important.
- Phase 4: La course réduite de la plaque fait que le palier n'est atteint que pour des teneurs en eau très faible ainsi, que pour de la poudre.

La force de frottement dépend fortement de la teneur en eau.

La force de frottement dynamique  $F_d$  pris en considération dans la suite de cette étude, correspond à la valeur donnée par le palier ou l'extremum de la courbe quand celui-ci n'est pas atteint.

L'étude des influences de la teneur en eau de la pâte, de la force normale et de la vitesse de glissement a permis de conclure que :

- La forme de la courbe est liée à la perte d'eau de la pâte,
- La quantité d'eau perdue par la pâte est fonction de ces trois paramètres.

Une seconde série d'essais a permis de mettre en évidence l'influence de l'état de surface de la plaque. Ils sont réalisés sur des plaques de rugosités différentes, dont les stries sont parallèles au sens de glissement.

Les variations de la contrainte tangentielle sont données en fonction de la rugosité maximale.

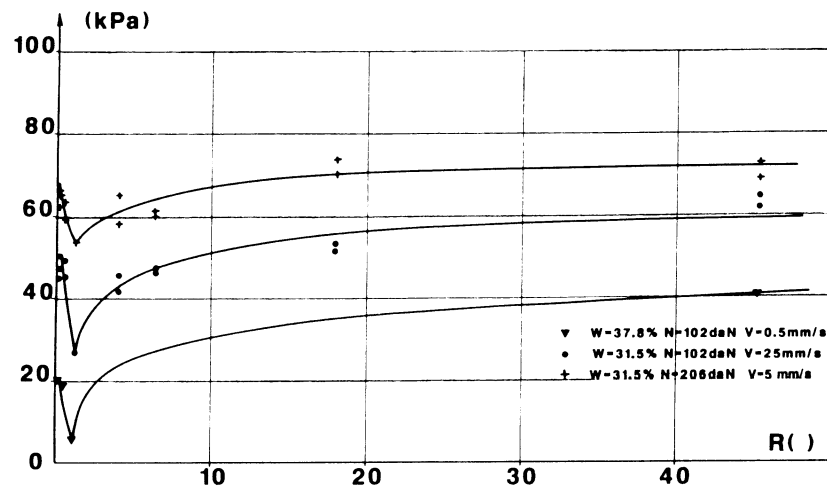


Figure 4- Influence de la rugosité des plaques

Ces courbes présentent un minimum pour la plaque rectifiée ( $R=1.2 \mu\text{m}$ ) quelque soit la teneur en eau, la vitesse de glissement de la plaque, ou la force normale appliquée. Ce minimum correspond à l'ordre de grandeur du diamètre d'une particule de kaolin.

On pouvait s'attendre à ce que ce minimum existe pour la surface polie, mais ce n'est pas le cas.

Au dessus d'une valeur caractéristique de la rugosité, la contrainte tangentielle devient constante.

Les variations de la contrainte tangentielle en fonction de la teneur en eau sont données pour deux plaques de même rugosité, mais dont les stries de l'une sont perpendiculaires au sens de glissement.

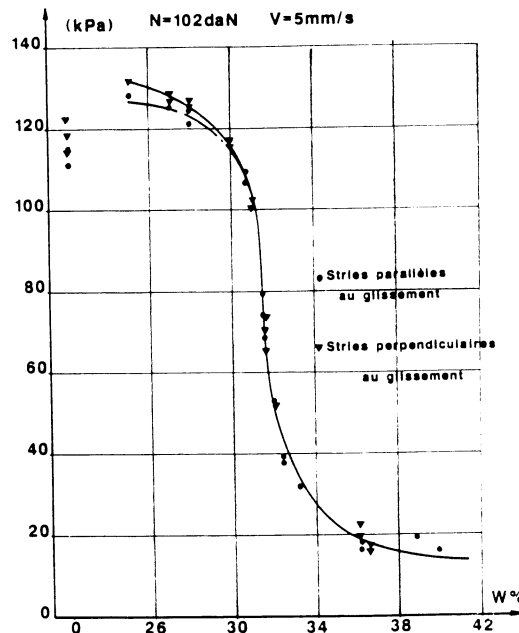


Figure 5- Influence du sens des stries des plaques

Compte tenu des incertitudes liées à la mesure, ces variations peuvent être considérées comme similaires.

## 5. Analyse globale du phénomène

L'ensemble des observations et mesures effectuées permet d'émettre les hypothèses suivantes sur la forme de la courbe obtenue figure 3. La phase 3 qui traduit une croissance de la force de frottement est liée à la perte d'eau de la pâte sous l'influence de la charge appliquée. En effet, pour de faibles vitesses ou des efforts normaux élevés, une perte d'eau a été observée lors des essais.

L'influence de cette perte d'eau a pu être mise en évidence, grâce à une expérience utilisant les propriétés électriques de l'eau.

Une polarisation de l'ensemble pâte-plaque a été réalisée. L'application du potentiel électrique  $\Delta U$  crée un mouvement de l'eau de la pâte vers la plaque.

Les variations de la force de frottement en fonction du déplacement sont données figure 6.

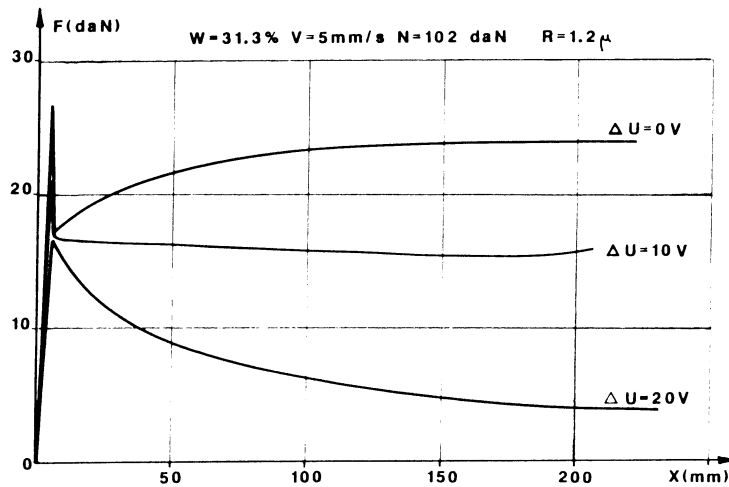


Figure 6- Variation de la force de frottement pour diverses tensions

Au cours de l'essai, l'eau se dépose sur la plaque et on observe des bulles de gaz dues à un phénomène d'électrolyse. Lors du retrait de l'échantillon, on remarque sur sa surface, les traces laissées par les écoulements de l'eau.

L'influence des propriétés électriques de la pâte de kaolin et du métal sont négligeables devant l'influence du départ d'eau sur la force de frottement. La partie descendante de la courbe traduit une décroissance de cette force liée à la présence d'un film d'eau à l'interface pâte-plaque. L'eau se met en pression et reprend une partie de la force normale. Un palier est atteint lorsqu'il n'y a plus d'eau.

Afin de comprendre comment l'état de surface des plaques va agir sur les conditions de drainage à l'interface pâte-acier, des essais de polarisation ont été effectués sur trois plaques de rugosités différentes mais dont les stries sont parallèles au sens de glissement.

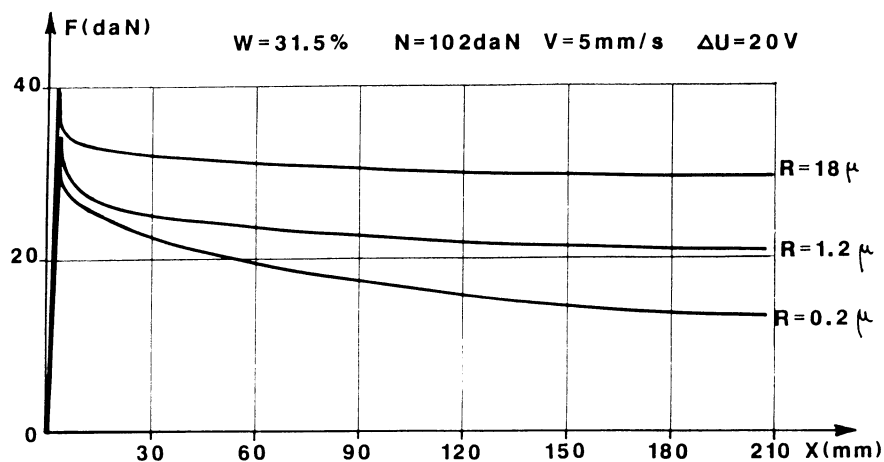


Figure 7- Evolution de la force de frottement en fonction du déplacement pour des plaques de rugosité différentes

L'écoulement de l'eau à l'interface pâte-plaque ne se fait pas de manière identique pour toutes les plaques.

La plaque polie ne possédant pas de rainure suffisamment profonde pour permettre à l'eau de s'écouler, celle-ci reste emprisonnée à l'interface pâte-plaque. L'eau se met alors en pression et reprend une partie importante de la force normale.

Contrairement à la plaque polie, les rainures des plaques rectifiée et rugueuse sont suffisamment profondes pour permettre à l'eau de s'écouler. Le débit de cet écoulement est fonction de la profondeur des rainures. Ainsi, il sera moins important pour une surface rectifiée ou une certaine mise en pression existe. C'est ce qui explique que la valeur de la force de frottement est plus élevée dans le cas de la plaque dont la surface à une rugosité de  $18 \mu\text{m}$ .

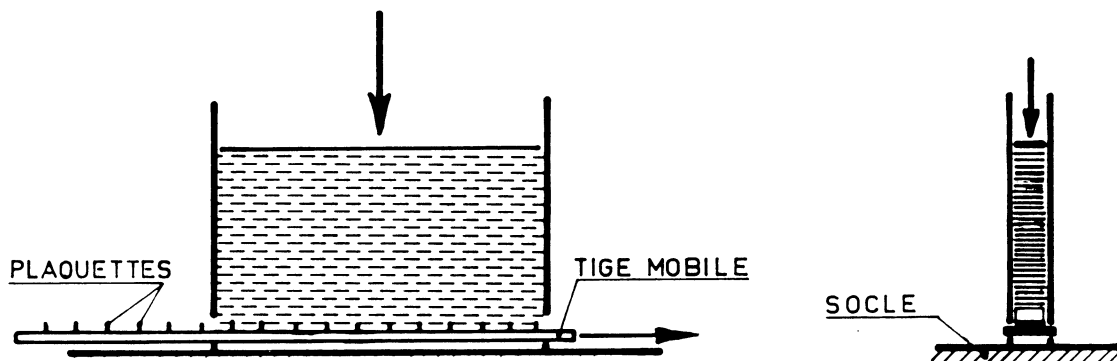
La plaque rectifiée ne correspond plus à un minimum quand il y a une pression d'eau assez importante, ce qui signifie que si l'action de la plaque n'est pas uniquement dû à l'écoulement de l'eau, c'est que peut-être les particules constituant la matrice de l'échantillon jouent également un rôle lors du frottement.

Ce minimum qui apparait, semble avoir une relation avec les dimensions de la particule de Kaolin.

Pour comprendre en quoi les valeurs relatives du diamètre de la particule et de la rugosité ont une influence sur le frottement, une simulation du phénomène au moyen d'un montage mécanique a été effectué.

## 6. Analogie mécanique

Le modèle permet de faire évoluer les caractéristiques géométriques des plaques à l'aide de plaquettes fixées perpendiculairement sur un support rectiligne (baguette). Les particules de kaolin sont représentées par des disques en plastique indéformable.



**Figure 8-** Principe du montage expérimental

Trois baguettes (tiges) ont été réalisées simulant les surfaces des plaques polie, rectifiée et rugueuse.

Deux parois en plexiglas sont montées sur un socle. Un écart entre ces parois et le socle existe afin de permettre aux baguettes de coulisser. Les disques sont introduits entre les deux parois par la partie supérieure du montage, sans arrangement particulier. Ils sont pressés contre la baguette coulissante par une pièce métallique portant des poids simulant l'effort normal. L'ensemble est monté sur le tribomètre afin de pouvoir déplacer la baguette à vitesse constante et mesurer la force qui s'exerce sur celle-ci.

La figure 9 montre les enregistrements obtenus dans les trois cas. La force normale exercée sur la tige est de 2 kN.

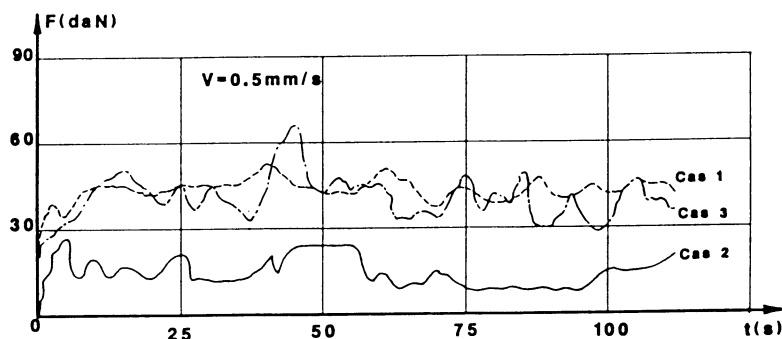
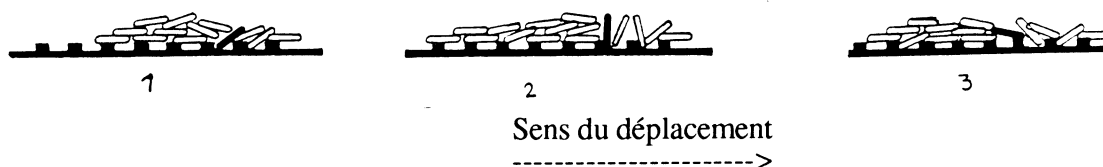


Figure 9 - Evolution de la force de frottement en fonction du temps

La baguette 2 représentant la plaque rectifiée est celle qui donne un frottement minimum ; alors que la force de frottement des baguettes 1 et 3 correspondant respectivement aux plaques polie et rugueuse ne présente pas un grand écart.

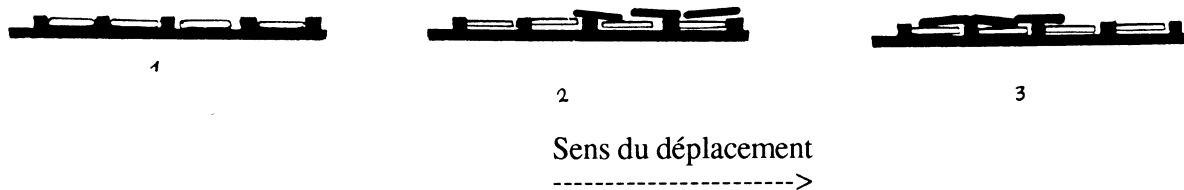
L'analyse de l'ensemble a permis une meilleure compréhension des différents mécanismes.

Baguette 1 : Le diamètre des disques est très supérieur aux dimensions des interstices.



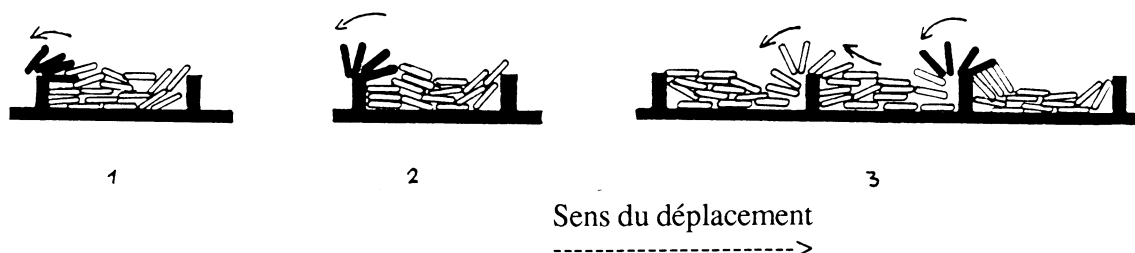
Les disques de la première couche viennent bloquer contre les petites plaquettes. Sous l'influence d'une seconde couche, ces disques vont être soumis à un mouvement de rotation créant ainsi une énergie d'activation importante. C'est ce qui explique la valeur élevée de la force de frottement. Les disques ne tournent pas tous de la même manière.

Baguette 2 : Le diamètre des disques est de même dimension que les interstices.



Les disques de la première couche vont se loger à l'intérieur des interstices. Les disques de la seconde couche vont glisser sur les premières. Toutefois, quelques rotations peuvent survenir. Ces glissements ne nécessitent pas une énergie importante.

Baguette 3 : Le diamètre des disques est très inférieur aux dimensions des interstices



Les disques remplissant les rainures restent mobiles. Le mouvement ne se fait plus au niveau d'un disque, mais au niveau d'un empilement de disques. Sous l'influence des couches



supérieures, ces empilements vont se réorganiser, engendrant des déformations locales. Les disques vont, soit être coincés à l'intérieur des interstices, soit être bloqués par le sommet des plaquettes. Ces dernières subiront une rotation.

L'ensemble de ces mouvements entraînent une désorganisation du milieu sur plusieurs couches de disques, mais celui-ci se reconstitue aussitôt et c'est ce qui explique que le mouvement se fait d'une manière continue.

Cette explication analogique valable pour des rainures transversales s'applique également aux rainures longitudinales car :

les surfaces des plaques ne sont pas constituées de stries parallèles au mouvement, mais présentent des discontinuités dus à l'usinage. Que ces stries soient parallèles ou perpendiculaires au mouvement, a peu d'importance car le phénomène dépend de la profondeur des rainures par rapport à la taille de la particule de kaolin plutôt que de leur direction.

Pour la plaque la plus rugueuse, la présence de l'eau va favoriser le mouvement des particules. Celles-ci vont buter contre les parois accidentées (micro-aspérités) des rainures occasionnant ainsi des rotations.

De plus, l'évolution des contraintes de frottement en fonction de la teneur en eau pour deux plaques de même rugosité, mais dont les stries sont perpendiculaires pour l'une et parallèles pour l'autre (figure 5) ne présentent aucune différence notable.

## 7. Coefficient de frottement

Le coefficient de frottement dynamique  $\mu_d$  est défini comme étant le rapport de l'effort tangentiel sur l'effort normal. Les courbes représentant les variations du coefficient de frottement en fonction de la teneur en eau et de l'effort normal sont données pour une vitesse de 5 mm/s et une rugosité de 1.2  $\mu\text{m}$ .

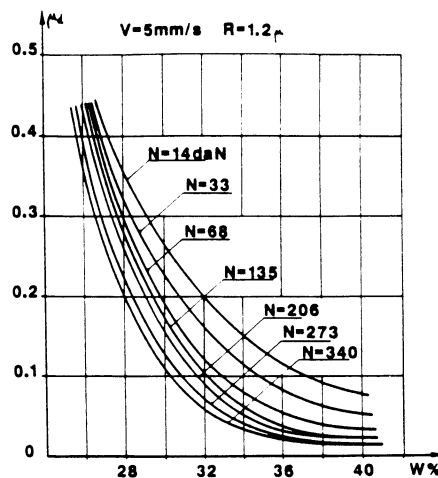


Figure 10 - Evolution du coefficient de frottement en fonction de la teneur en eau et de la force normale.

Il apparaît que  $\mu_d$  n'est pas constant et qu'il dépend de la force normale appliquée.

Le frottement des pâtes de kaolin contre une surface métallique ne suit pas une loi de Coulomb.

La loi de frottement proposée peut s'écrire sous la forme :

$$\tau = \mu(\sigma, W\%, R, V, \text{pH}, \dots)$$

où  $\mu(\sigma)$  est une fonction de la contrainte normale. Ce coefficient dépend des paramètres suivants : la teneur en eau et le pH de la pâte, la rugosité et la vitesse de glissement des plaques.

Ces paramètres sont ceux dont l'influence a été étudiée pour cette recherche ; mais il est certain que la température, l'histoire du matériau et la nature de la plaque sont à prendre en compte pour une étude plus complète.

## 8. Conclusion

De part la complexité des phénomènes, l'étude du frottement des pâtes de kaolin contre une surface métallique fait appel à plusieurs disciplines scientifiques (rhéologique, mécanique des milieux granulaires, mécanique des fluides, physico-chimie.....), pluridisciplinarité qui rend délicat le partage des phénomènes fondamentaux et annihile les possibilités de description unique et universelle. L'aspect interfacial accroît de plus la difficulté de l'étude.

L'échantillon de pâte, contrairement à son aspect, ne se présente pas comme un milieu continu. Les particules de kaolin et l'eau vont avoir des rôles spécifiques pendant le frottement.

Sous l'action de la contrainte normale, l'échantillon de pâte va subir une consolidation : la structure minérale va se contracter en expulsant de l'eau.

On peut supposer qu'à un instant initial du chargement, la contrainte normale est en partie reprise par la pression due à l'eau et en partie par la matrice minérale.

Au cours de l'essai, l'eau provenant de l'échantillon va s'écouler à l'interface pâte-acier le long des rainures quand leurs profondeurs le permettra. Au bout d'un moment, ce sont les particules seules qui reprendront l'ensemble de la contrainte normale.

Il apparaît que l'interface est le siège de deux types de phénomènes :

- L'un dû à l'écoulement de l'eau provenant d'une consolidation de l'échantillon, susceptible de créer des pressions suffisantes pour reprendre une partie importante de la contrainte normale.

- L'autre est le comportement mécanique des particules, différent pour chaque état de surface. La présence de l'eau à l'interface va favoriser le mouvement des particules. Celles-ci auront des degrés de liberté plus élevés que ceux des particules de l'échantillon.

La rugosité des surfaces des plaques va jouer deux rôles bien distincts pendant le glissement. Elle va intervenir d'une part sur les possibilités d'écoulement de l'eau le long des rainures de la plaque, et d'autre part, sur les mouvements des particules.

Un modèle mathématique reprenant l'ensemble des mécanismes intervenant lors du frottement a été élaboré.

La consolidation subie par l'échantillon a été modélisée suivant la théorie de Terzaghi, bien que les hypothèses classiques de cette théorie ne s'applique pas tout à fait à notre phénomène. En effet, celle-ci ne prend pas en compte la mécanique des milieux granulaires, et ne traite pas le cas de la non saturation. De plus, les interstices entre les particules sont trop fines pour que la loi de Darcy puisse être appliquée à l'écoulement de l'eau.

Le problème de la non saturation n'a pas été abordé compte tenu de complexité du phénomène.

Le modèle rend compte également du comportement de l'eau à l'interface pâte-acier ainsi que des mouvements des particules. Du fait du peu d'informations recueillies sur les mouvements des particules dans le domaine de la mécanique granulaire, la modélisation a été réalisée à partir de données expérimentales.

L'ensemble est présentée sous forme la forme d'une équation globale, (Djelal, 1991). Le modèle reproduit bien l'allure des phénomènes, mais il est difficile de le numériser du fait des hypothèses retenues.

## Bibliographie

**Djelal C.**,(1991) - Analyse du phénomène de frottement des mélanges eau-argile concentrés contre des surfaces métalliques - Thèse présentée à l'INSA de Rennes.

**Molard J.P.**,(1986) - Contribution à l'étude de la stabilisation des produits en argile ciment fabriqués par extrusion : étude des mélanges à base d'argile monominérales - Thèse présentée à l'INSA de Rennes.

**Robinson G.C.**,(1978) - "Extrusion defects" in ceramics processing before firing, Edited by G.Y. Onada and L.L. Hench, John Wiley & Sons, New York, p.391-407.

**Magnin A, Piau J.M., Djelal C., Beaumel C.**,(1994) - Extrusion des pâtes d'argile- Rapport interne, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble.

# RHEOLOGY OF LIQUID FOAMS UNDER SHEAR: TRANSIENT SHEAR, STEADY SHEAR AND EXPONENTIAL (STRONG) SHEAR FLOWS.

A. Correia Diogo

Dep. Eng. Materiais - ICTPOL , Instituto Superior Técnico,  
Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex, Portugal

## Abstract

Foam rheology may be considered either starting from a microscopic approach in which the discrete (cellular) nature of the foam is taken into account for the computation of foam properties, or from a continuum approach where the rheological behaviour is derived from the appropriate constitutive equations. The rheological behaviour of one liquid foam (shaving foam) has been measured under various regimes of shear flow: transient shear flow, steady shear flow and exponential (strong) shear flow. The foam shows a viscoelastic behaviour far more complex than predicted by the available theories. It is shown that predictions based on lattice models are just qualitative not enough quantitative to account for the data. The results are also discussed in the framework of the the continuum approach by looking at the classes of constitutive equations compatible with the experimental results.

## Résumé

La rhéologie des mousses liquides peut être considéré soit par un approche microscopique où la nature discrete (cellulaire) de la mousse est prise en considération pour le calcul de ses propriétés, soit par un approche continu où le comportement rhéologique est déduit des équations constitutives. On a mesuré le comportement rhéologique d'une mousse liquide (mousse à raser) dans des différents régimes d'écoulement: cisaillement transitoire, cisaillement permanent et cisaillement fort. Le comportement viscoélastique observé est beaucoup plus complexe que celui prévu par les théories connues. Les prévisions basées sur des modèles microscopiques n'ont qu'une valeur qualitative; elles ne sont pas assez précises pour se rendre compte des observations. On analyse aussi les résultats dans l'approche continu, en considérant les classes d'équations constitutives qui sont compatibles avec les résultats expérimentaux.

## 1. Introduction

Liquid foams are biphasic fluids in which gas bubbles are separated by a continuous phase of liquid films. The volume fraction of the liquid phase is always quite small (2-8%). Foam rheology is particularly important in food and oil industries for a number of applications: food foams, transport of particulates, enhanced oil recovery, etc. A recent review of foam rheology by Kraynik can be found in Ref. [1].

---

*Key words:* liquid foams; viscoelasticity; stress relaxation; shear flow; exponential shear.

To account for the rheological properties of liquid foams two main approaches can be used. The first one is the micromechanical approach, in which the macroscopic foam properties are derived from a number of elementary processes that occur locally at the scale of the foam cell. On the other hand it is always possible to consider the foam as a continuum in which the relevant material functions are derived from constitutive equations. This is a second approach.

The first micromechanical models of foams were proposed by Princen et al. [2, 3] and later developed by Khan et al. [4, 5]. They are essentially two-dimensional models in which the foam is modeled as a regular lattice of hexagonal cells. The characterization of the foam is done through macroscopic parameters (the gas volume fraction, the liquid surface tension and the liquid viscosity), and structural parameters such as the cell size, the film thickness and the curvature of the Plateau borders. The cell deformability is essentially controlled by the capillary number. The macroscopic flow is essentially a consequence of three microscopic mechanisms: hopping (coalescence of Plateau borders followed by neighbour switching), film rupture/bubble coalescence and liquid drainage. From this analysis a number of predictions can be done. The main macroscopic predictions are that a liquid foam shall behave like a Bingham fluid, and that the yield stress and other material functions can be related to the structural parameters quoted above.

For a description of the viscoelastic properties of the foam considered as a continuous medium, a constitutive equation is needed. It must be general enough to allow the computation of the several viscoelastic functions needed to describe experiments. Since the shear viscosity of foams usually displays power-law behaviour for several decades, it may be useful to look at constitutive equations which yield this kind of behaviour and, on the other hand, that are sophisticated enough to allow the computation of all the material functions needed for the complete characterization of the foam. One constitutive equation that allows this kind of behaviour is the K-BKZ equation [6, 7]

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \cdot M(t-t') \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial I_1} \cdot F_{ij} - \frac{\partial U}{\partial I_2} \cdot C_{ij} \right) \quad (1)$$

where  $M(s) = - (dG/ds)$  is the memory function,  $F$  is the Finger strain tensor,  $C$  is the Cauchy strain tensor and  $U$  is an elastic potential which depends on the first and second invariants (respectively  $I_1$  and  $I_2$ ) of the Finger strain tensor. Particularly useful is the equation considered by Hassager for the elastic potential  $U$

$$U = 3^{1-p} \cdot p^{-1} \cdot \left[ (1-q) \cdot I_1^p + q \cdot I_2^p \right] \quad (2)$$

where  $p$  and  $q$  are parameters ( $p > 0$  and  $0 < q < 1$ ).

Since the memory function  $M(s)$ , the relaxation modulus  $G(s)$ , and the complex viscosity  $\eta(\omega)$  are closely related (the complex viscosity is the Carson-Laplace transform of the relaxation modulus), it is advisable to choose some rather simple form for these functions. One such choice is the Segalman memory function  $M(s)$  given by:

$$M(s) = \frac{\eta_0}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{\Gamma(1-\nu)} \cdot \left(\nu + \frac{s}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{\lambda}{s}\right)^{\nu+1} \cdot \exp\left(-\frac{s}{\lambda}\right) \quad (3)$$

where  $\lambda$  is one characteristic time,  $\eta_0$  is the zero shear viscosity and  $\nu$  is an adimensional parameter ( $0 < \nu < 1$ ) which accounts for the spectrum breadth. The corresponding expression for the relaxation modulus is the following one:

$$G(s) = \frac{\eta_0}{\lambda} \cdot \frac{1}{\Gamma(1-\nu)} \cdot \left(\frac{\lambda}{s}\right)^\nu \cdot \exp\left(-\frac{s}{\lambda}\right) \quad (4)$$

The complex viscosity can be calculated from equation (4) by a Carson-Laplace transform. The result is the well known Kobeko-Cole-Davidson (empirical) matching function

$$\eta(i\omega) = \frac{\eta_0}{(1+i\omega\lambda)^{1-\nu}} \quad (5)$$

One particularly interesting consequence of equations (1) to (5) is that they predict power-law behaviour for the shear viscosity [8]:

$$\begin{aligned} \eta(\lambda\dot{\gamma}) &\xrightarrow{(\lambda\dot{\gamma} \rightarrow \infty)} \text{const.} (\lambda\dot{\gamma})^{2p-2} && \text{for } 2p > \nu + 1 \\ \eta(\lambda\dot{\gamma}) &\xrightarrow{(\lambda\dot{\gamma} \rightarrow \infty)} \text{const.} (\lambda\dot{\gamma})^{\nu-1} && \text{for } 2p < \nu + 1 \end{aligned} \quad (6)$$

In principle, the above equations allow the computation of all the relevant material functions provided that the deformation history is known.

## 2. Experimental results and discussion.

The experiments considered below were performed on a commercial shaving foam. The gas volume fraction was 96%. The average cell size was measured by optical microscopy: the average cell size was about 30  $\mu\text{m}$ , but it must be stressed that a considerable cell size dispersion was observed.

The experiments were performed in a Rheometric Scientific mechanical spectrometer RMS-800 using the geometry of parallel plates. Since liquid foams are naturally unstable, fresh samples were always used. Nevertheless the time duration of most experiments was smaller than the time scale at which there are significant changes in foam properties (more than one hour). All experiments were performed at room temperature.

### 2.1. Strain sweep

There are two obvious questions which naturally occur when dealing with viscoelasticity: how far extends linear viscoelasticity and what are the main features of non-linear viscoelastic behaviour. For some materials (e.g. foams) one third fundamental question has to be answered: how to control the flow?

In fact, it is well known that the boundary conditions can affect flow conditions. One example is boundary slip. Therefore, in order to minimize or to prevent slip at the boundaries, particular attention has to be paid to the kind of surfaces chosen. To see how different kinds of boundaries can affect the results, we performed a number of rheological tests using the parallel plates geometry and different kinds of plates: flat parallel plates, flat parallel plates glued with sandpaper, and serrated parallel plates.

The linear viscoelasticity threshold was determined by performing a strain sweep at constant frequency (1 rad/s). The experiments were performed with the three different kinds of parallel plates mentioned before. Figures 1 to 3 display the results of a shear strain sweep on the foam, respectively, between flat parallel plates, parallel plates covered with sandpaper and serrated parallel plates. Looking at those figures it is quite evident that flat plates are unacceptable, for they provide rather strange results. A considerable amount of slip is present in this case, which prevents a straightforward interpretation of the data. Both serrated plates and plates covered with sandpaper yield quite better results, and there is no evidence of slip in both cases. There is always a systematic trend in the data obtained from serrated plates and from plates covered with sandpaper: plates with sandpaper always yield higher moduli and higher viscosities. Either in the experiments reported here or in other experiments not presented here, serrated plates always gave better results. Two explanations are possible for this fact. The primary cause probably lays on the absorption of water by the sandpaper, which reduces locally the water concentration of the foam. As a consequence, a gradient of water concentration is built near the boundary and the foam is no longer uniform. Also some swelling of the sandpaper may occur, causing a reduction of the effective gap between the parallel plates. Both effects go in the same sense: to increase the measured torque. It is expected therefore that both the moduli and the viscosities measured with the plates covered with sandpaper will always look greater than the ones measured by other means. This is what it has just been observed.

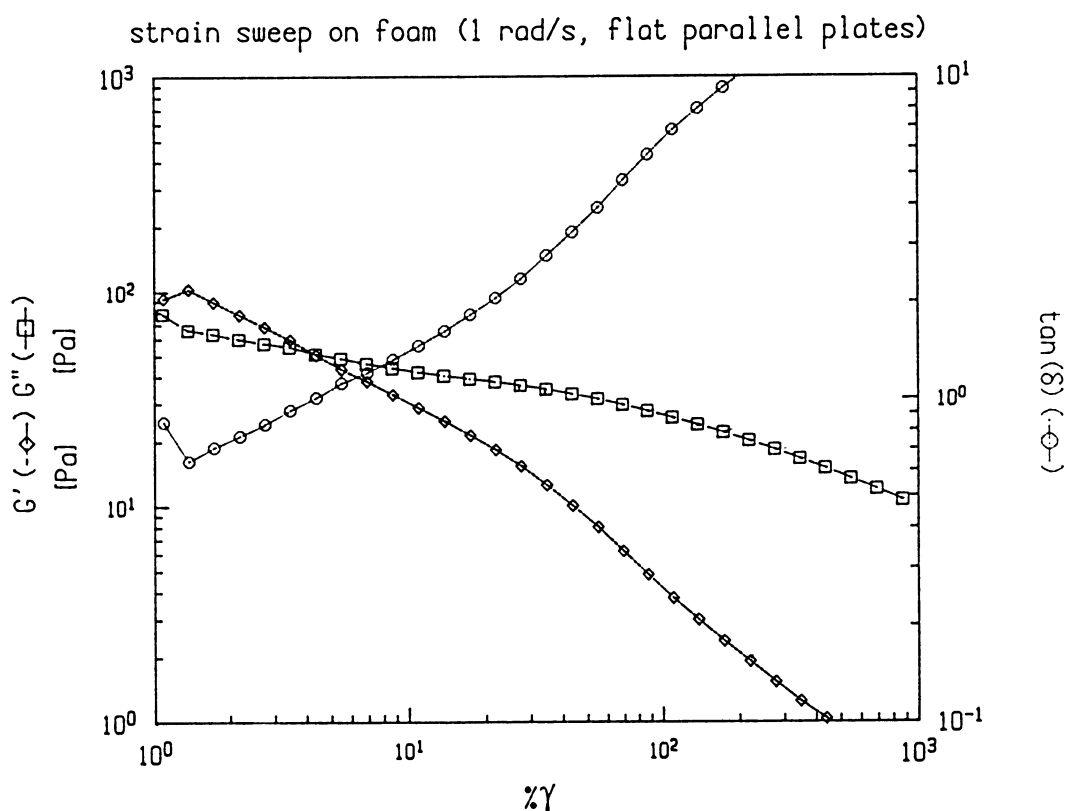


Figure 1 - Strain sweep on foam sheared between flat parallel plates at 1 rad/s.

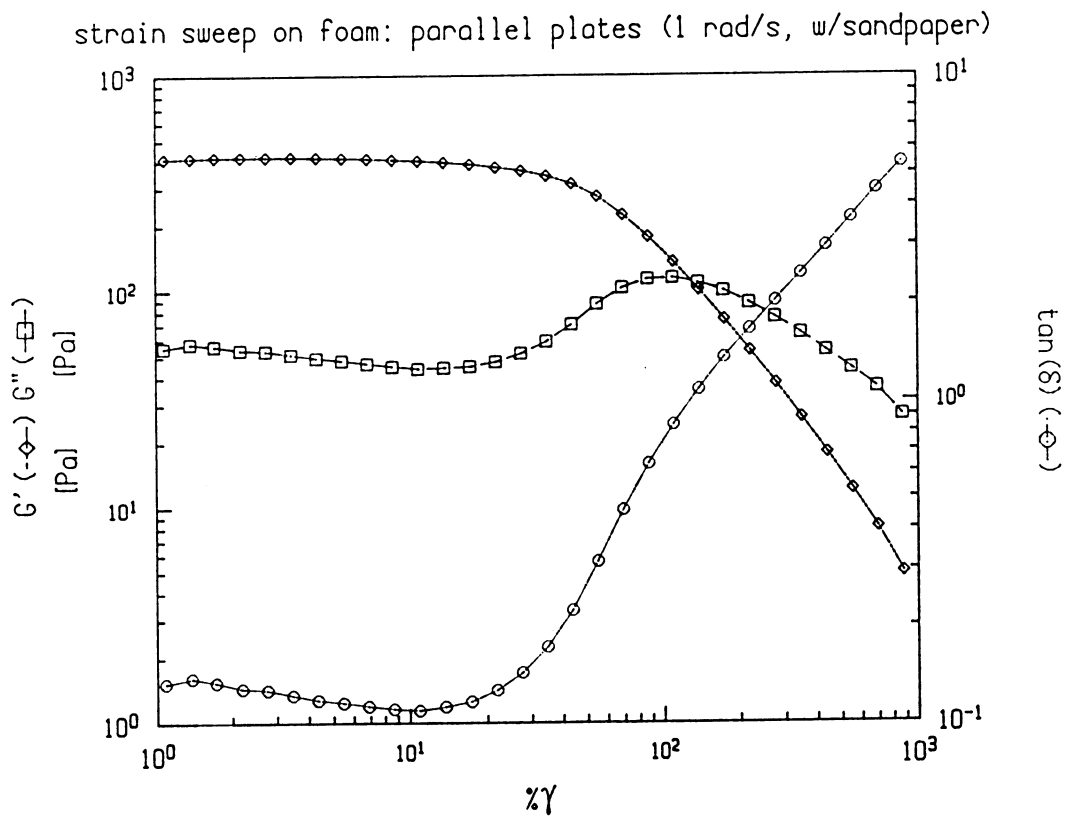


Figure 2 - Strain sweep on foam sheared between parallel plates covered with sandpaper at 1 rad/s.

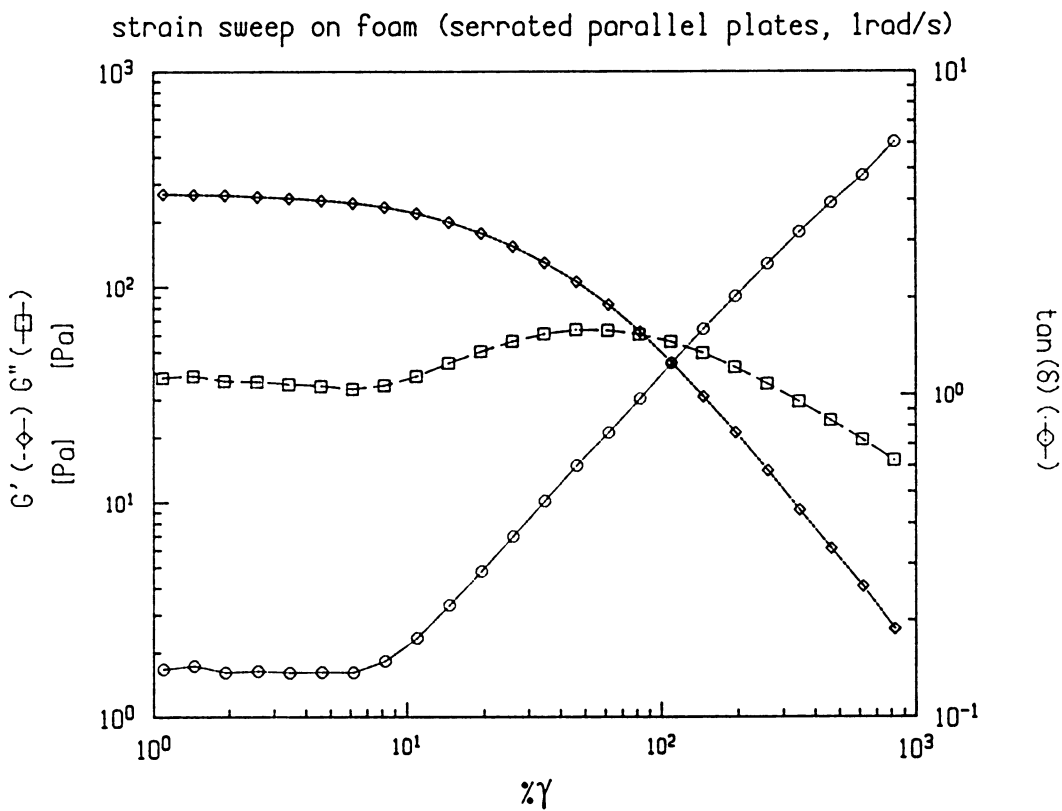


Figure 3 - Strain sweep on foam sheared between serrated parallel plates at 1 rad/s.

It is shown in Figure 3 that linear viscoelasticity holds up to a deformation amplitude of about 0.07. A critical strain is predicted by microscopic models. For instance, the prediction for the critical strain obtained from the Princen-Prud'homme model of a regular hexagonal foam is:

$$\gamma_c = (4/3)^{1/2} = 1.1547 \quad (7)$$

Here the discrepancy between theory and experiment is one order of magnitude. It is also remarkable the power-law dependence on strain shown by  $\tan \delta$  for two decades:

$$\tan \delta = 0.0166 \times \gamma^{0.888} \quad (8)$$

## 2.2. Stress relaxation

Figure 4 displays the results of a number of stress relaxation experiments after different step shear strains. Both the relaxation modulus  $G(t; \gamma_0)$  and the time-dependent viscosity  $\eta(t; \gamma_0)$

$$\eta(t) = \int_0^t dt' \cdot G(t') \quad (9)$$

are shown. As time increases up to infinity,  $\eta(t)$  approaches the zero-shear viscosity  $\eta_0$ . The results presented in Figure 4 strongly suggest that the foam is a viscoelastic liquid. The instantaneous modulus  $G_0$  is equal to 320 Pa. There is no evidence of a non-zero equilibrium modulus, because  $G(t)$  goes to zero as time tends to infinity. Also the time dependent viscosity is shown to be bounded, i.e.  $\eta_0$  is finite (about or less than 0.6 MPa).

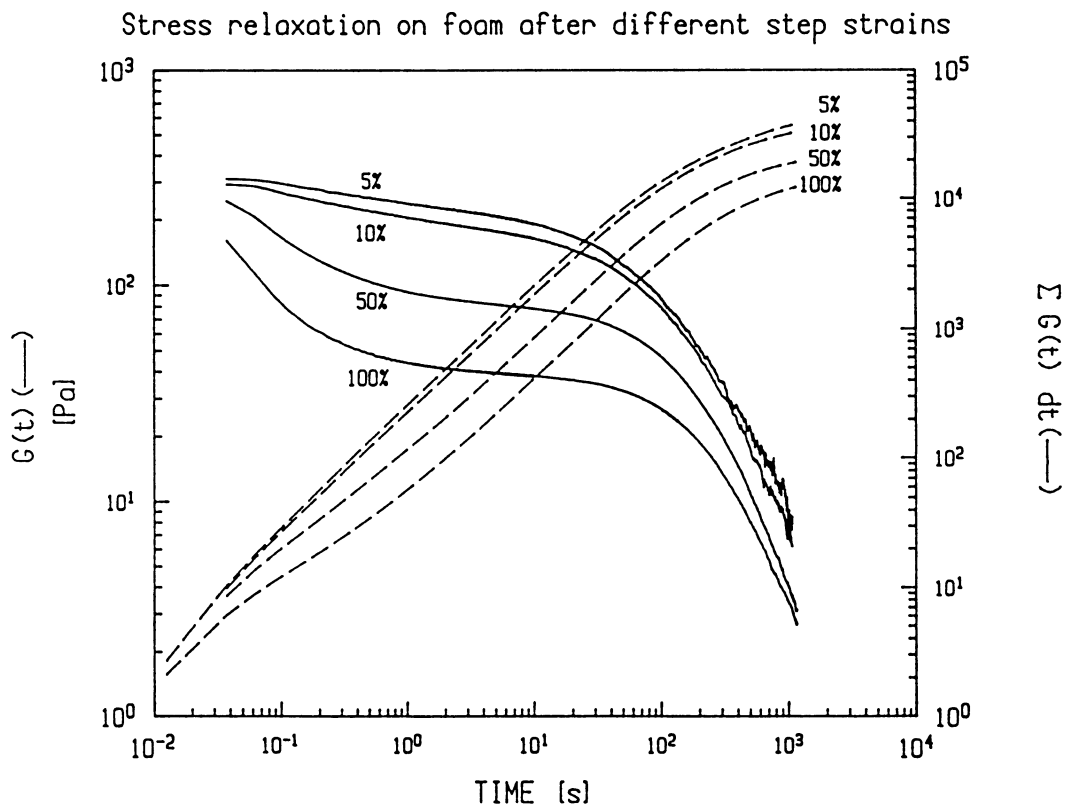


Figure 4 - Stress relaxation on foam after step shear strains of 0.05, 0.1, 0.5 and 1.0.



A fit of equation (4) to the 0.05 step strain relaxation data yielded the following parameters:  $\lambda = 381$  s,  $\nu = 0.10$  and  $\eta_0 = 0.511$  Mpa. Here, the instantaneous modulus can only be found by taking a cut-off, since equation (4) diverges as  $s$  tends to zero.

A first inspection of Figure 4 suggests that there are two main relaxation processes which contribute to  $G(t)$ . The faster one has an average relaxation time of the order of a few tenths of second and its intensity is strongly dependent on the initial shear step amplitude. This process seems to be characteristic of non-linear viscoelasticity since it is strongly reduced at low step strains. The slower one has a time scale of the order of a few hundreds of seconds (380 s assuming that equation (4) holds). An important point to be stressed is that both processes are complex and they cannot be described just in terms of one single relaxation time process or even one characteristic time and a “stretched exponential” function. For both cases there is a distribution of relaxation times.

### 2.3. Steady shear rate sweep

Figure 5 displays the results of shear rate sweeps from  $10^{-3}$  to  $10^2$   $s^{-1}$ . Again we superimposed data provenient from samples sheared between serrated parallel plates, flat parallel plates, and parallel plates covered with sandpaper.

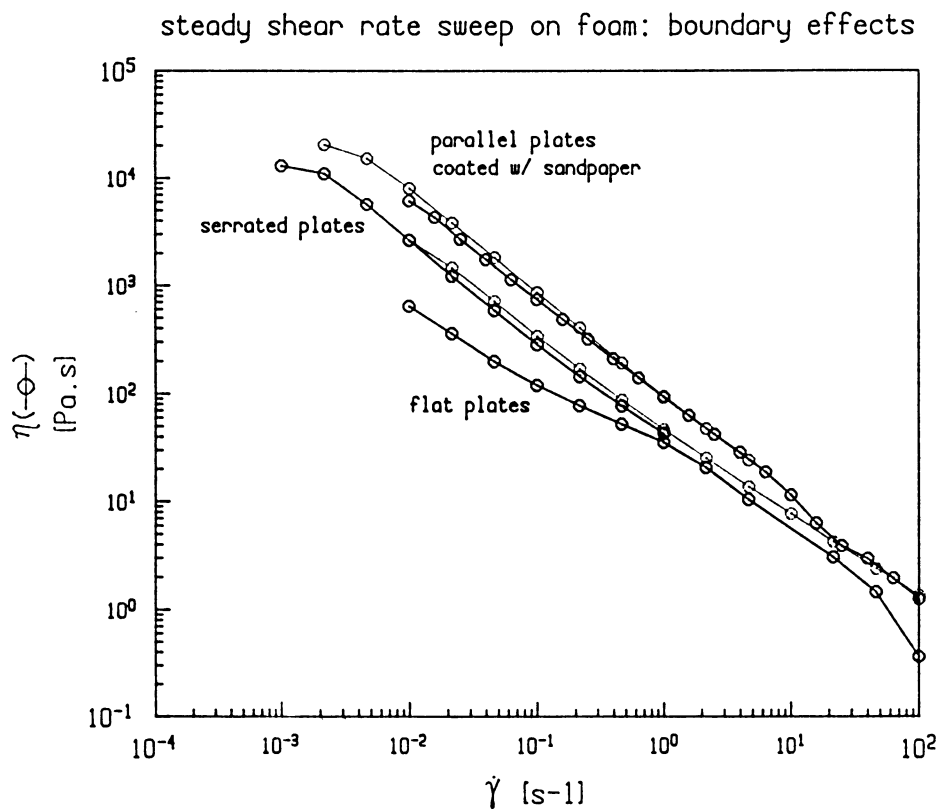


Figure 5 - Steady shear rate sweep on foam from  $10^{-3}$  to  $10^2$   $s^{-1}$ . Data for samples sheared between serrated parallel plates, flat plates, and plates covered with sandpaper.

Again the effect of boundaries is fairly evident. The ratio between the viscosities measured with flat plates or with plates with sandpaper may be higher than one order of magnitude.

The most obvious feature presented by Figure 5 is that the viscosity appears to follow a power-law behaviour for several decades. For the serrated parallel plates data the power law exponent is  $n = 0.1$ . This value is in good agreement with the value for the same exponent found in the stress relaxation experiments. It is quite difficult, in this case, to find how close to the zero shear rate the power-law behaviour persists, since at very low shear rates the time scale of the measurement (about one hour or even more) is comparable to the time scale of evolution of the foam. The best way to get the zero shear rate viscosity is from the stress relaxation data.

Another particularly important question is whether there is or not an yield stress. If there is an yield stress, then by plotting the viscosity versus the shear stress, a divergence of the viscosity must appear for some value of the shear stress. Figure 6 displays the results of such a plot for low shear rates (up to  $0.0005 \text{ s}^{-1}$ ). There is no evidence of an yield stress value here. On the other hand, some evidence of the presence of an yield stress in another foam was found e.g. in Ref. [9].

The detection of an yield stress in these systems is not an easy one. Very low shear rates are needed; by consequent the torque signals are low too. We found an interesting result just by simple numeric manipulation. Numerical data was generated for a power-law fluid with an index  $n = 0$  and *without* yield stress. It was plotted in the same way as in Fig. 6: “viscosity” vs. “shear stress”. For most cases an yield stress could be “detected”. A power-law index close to zero and a set of data not extending too far in low shear rates are the ingredients needed to find an apparent yield stress in such plots.

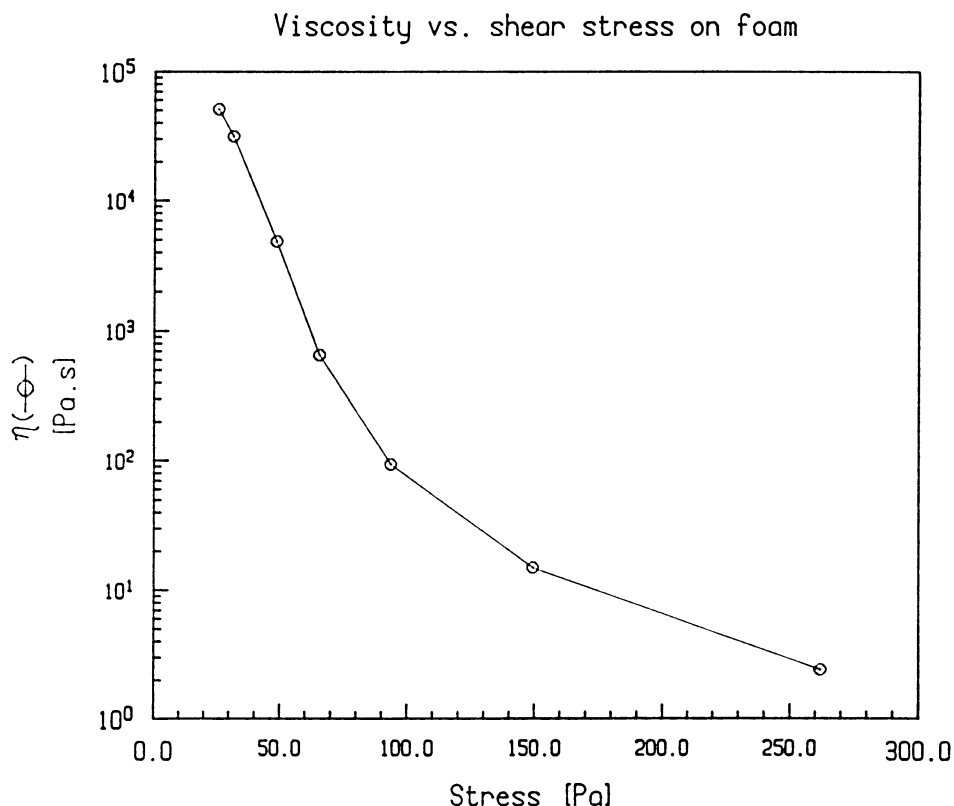


Figure 6 - Shear viscosity vs. shear stress at low shear rates.

2.4. Strong shear flows: exponential shear and ideal strong shear

Strong shear flows do generate a high degree of local stretching and are the shear analogous of extensional flow [10]. Two kinds of strong shear flows were considered here: exponential shear flow and ideal shear flow. Equation (10) presents the shear deformation history associated to exponential shear flow

$$\gamma(t) = A \cdot (e^{\alpha \cdot t} - 1) \tag{10}$$

and Equation (11) displays the deformation history associated to ideal strong flow:

$$\gamma(t) = A \cdot e^{\alpha \cdot t} - \frac{1}{A} \cdot e^{-\alpha \cdot t} \tag{11}$$

Figures 7 and 8 display the experimental results of such experiments. Both flows favour stretching of the foam cells: in both cases the final deformation was reasonably high (about 10) as shown in these figures. Here it is observed just one relaxation process with a characteristic time of about 10 - 40 s. An interesting remark is that the results from strong shear flows are not contradictory to those from stress relaxation experiments. In fact the relaxation spectrum is rather broad so the different relaxation processes observed seem different because the weighted contribution of the different modes is not the same. A more detailed analysis of these experiments will be presented elsewhere.

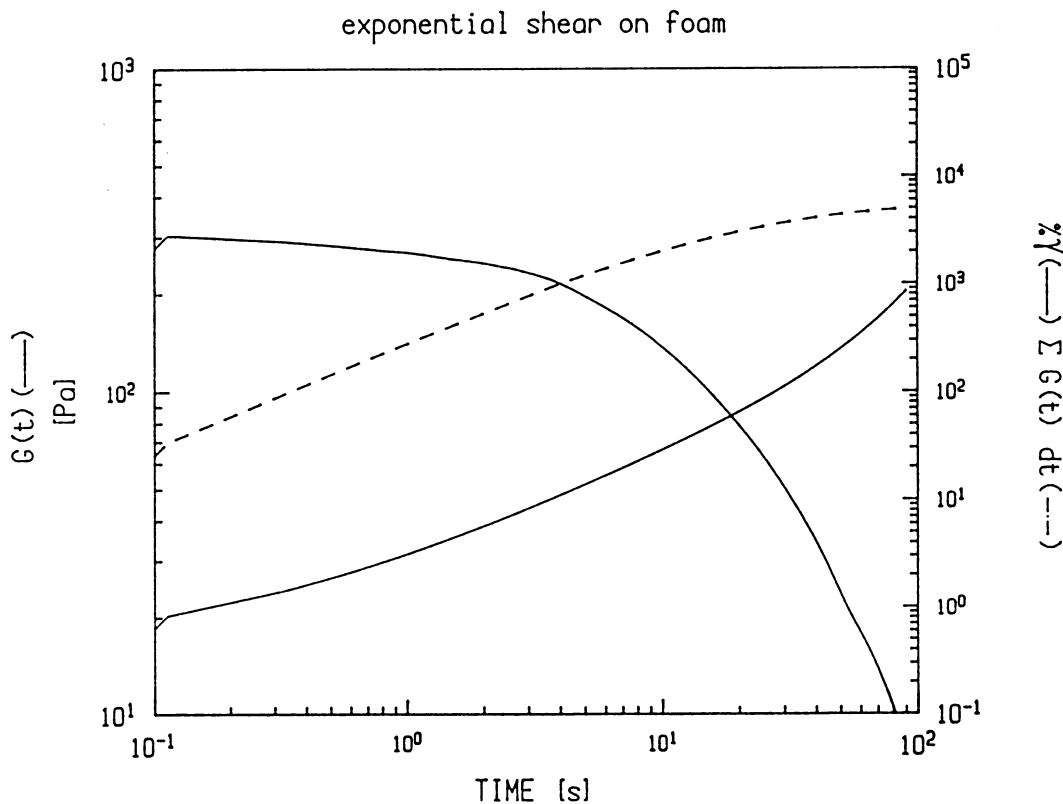


Figure 7 - Exponential shear flow on foam.

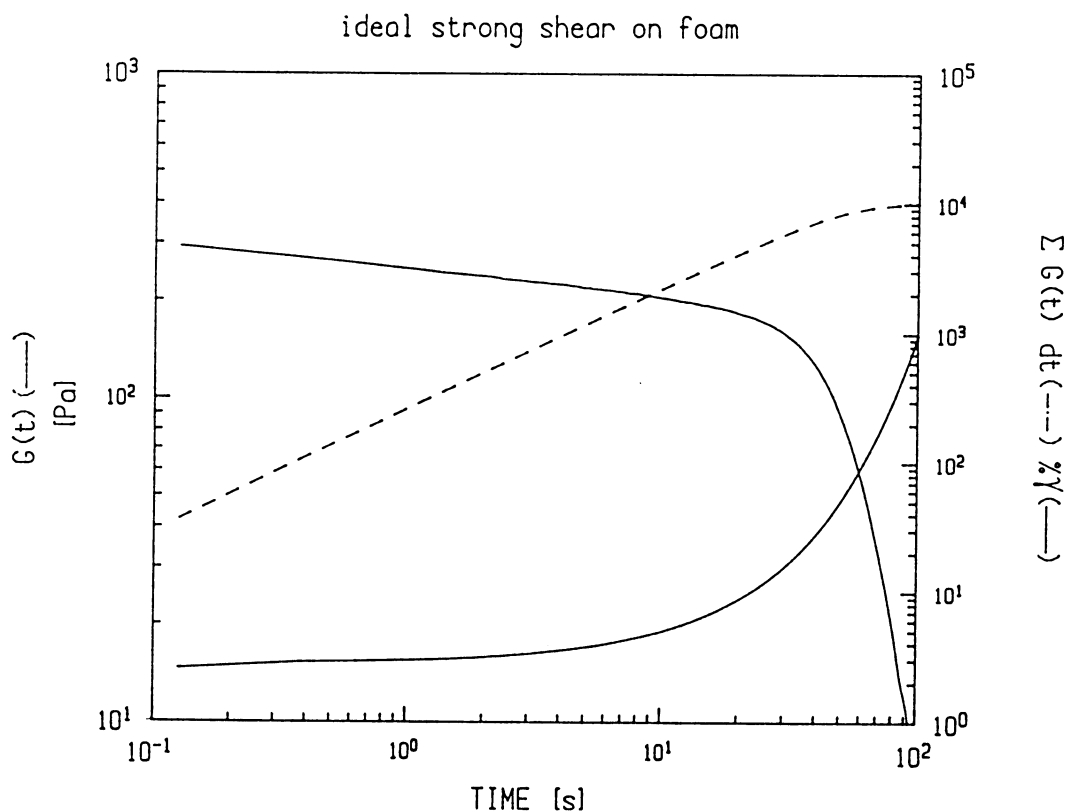


Figure 8 - Ideal strong shear flow on foam.

### 3. Conclusions.

The main conclusion is that the viscoelastic behaviour of liquid foams is quite complex and cannot be understood in terms of single relaxation time models. Predictions from microscopic models can only be considered as qualitative ones. Real foams are far from presenting the regularity found in most microscopic models. Perhaps by these reasons no yield stress behaviour was observed. The relaxation processes observed show all a distribution of relaxation times, so, in order to be quantitative, the full relaxation spectrum must be considered. A final remark about boundary conditions is in order. It was shown that particular attention must be paid to slip at the boundary surfaces. In the situations analysed here the best results were found with serrated surfaces and the poorest ones with flat plates.

### References

1. Kraynik, A.M. *Ann. Rev. Fluid Mech.* **20** (1988) 325
2. Princen, H.M. *J. Colloid Interface Sci.* **91** (1983) 160; **105** (1985) 150.
3. Princen, H.M., Kiss, A.D. *J. Colloid Interface Sci.* **112** (1986) 427
4. Khan, S.A., Armstrong, R.C. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **22** (1986) 1
5. Khan, S.A., Armstrong, R.C. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **25** (1987) 61
6. Kaye, A., *Note No 134* (1962), College of Aeronautics, Cranfield
7. Bernstein, B., Kearsley, E.A., Zapas, L.J., *Trans. Soc. Rheol.* **7** (1963) 391
8. Bird, R.B., Armstrong, R.C., Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol I, J. Wiley, N.Y. (1977)
9. Khan, S.A., Schnepfer, C.A., Armstrong, R.C. *J. Rheology* **31** (1988) 69
10. Doshi, S., Dealy, J.M. *J. Rheology* **31** (1987) 563

**METHODES D'HOMOGENEISATION APPLIQUEES**  
**A LA**  
**RHEOLOGIE DES MOUSSES**

**C. BOUTIN , L. ARNAUD, G. VILLAIN**

Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat. Laboratoire Géomatériaux.  
DGCB.URA CNRS N°1652 Rue Maurice Audin 69518 Vaulx-en-Velin Cedex. France.

**RESUME**

Nous étudions la rhéologie linéaire des mousses constituées de bulles en concentration finie dans un fluide de forte viscosité ( $\mu \approx 50$  Pa.s) ou viscoélastique. Nous nous intéressons aux petites perturbations vibratoires, en incluant les effets visqueux, thermiques, et de capillarité. Avec des bulles "moyennes" ( $\geq 50$   $\mu\text{m}$ ), la forte viscosité conduit à une description monophasique avec une viscosité macroscopique. Les effets thermiques conduisent à une compressibilité complexe et les effets capillaires sont négligeables. Avec des "petites" bulles ( $\leq 50$   $\mu\text{m}$ ), les perturbations sont isothermes et les effets capillaires influencent le comportement macroscopique. Ces résultats sont étendus aux fluides viscoélastiques.

**ABSTRACT**

The rheology of foames constituted by bubbles at a finite concentration in a high viscous ( $\mu \approx 50$  Pa.s) or viscoelastic fluid was studied. When considering small perturbations, we focus on the linear acoustics which include viscous, thermal and capillary effects. With "medium" sized bubbles ( $\geq 50$   $\mu\text{m}$ ), the strong viscosity lead to a monophasic description with a macroscopic viscosity. The thermal effects results in a complex compressibility whilst the capillary effects are negligible. With "small" bubbles ( $\leq 50$   $\mu\text{m}$ ) the perturbations are isothermal and capillary effects influence the macroscopic behaviour. These results are extended to viscoelastic fluids.

**MOTS CLEFS**

Mousses, Vibrations, Capillarité, Transferts thermiques, Viscosité, Viscoélasticité, Homogénéisation

## 1 - INTRODUCTION

Nous étudions le comportement sous vibrations des mousses, considérées comme des suspensions de bulles dans un fluide de forte viscosité ( $\mu \approx 50 \text{ Pa.s}$ ) ou viscoélastique. Ce type de matériau se rencontre dans des domaines tels que le Génie Civil, l'agro-alimentaire, les cosmétiques, etc. En général la présence de bulles est une caractéristique essentielle qui est détruite lors d'essais en grandes déformations. Pour cette raison les essais vibratoires sont très intéressants et c'est dans cette optique que cette étude a été réalisée.

La plupart des travaux traitant de l'acoustique des fluides à bulles, qu'ils soient expérimentaux ou théoriques, [1], [2], [3], considèrent des fluides Newtoniens dont la viscosité est proche de celle de l'eau. La méthode d'homogénéisation que nous utilisons ici, a déjà été appliquée dans ce domaine, [4], [5], [6].

La forte viscosité, la conduction thermique, les interactions entre bulles, et la capillarité seront pris en compte, mais les transferts de masse éventuels seront négligés. Nous rappelons d'abord les principes de base de l'homogénéisation. Puis nous examinons la physique de l'acoustique des mousses et nous en déduisons le comportement macroscopique pour des bulles de taille "moyenne". Nous discutons ensuite ces résultats, en précisant le domaine de validité de la description suivant la fréquence et le diamètre des bulles. Enfin, sont présentés les comportements "dégénérés", le cas des petites bulles ( $< 50 \mu\text{m}$ ), et l'extension des résultats aux fluides viscoélastiques.

## 2 - LA METHODE D'HOMOGENEISATION

Il s'agit de la méthode développée par [7]. L'hypothèse fondamentale est la séparation d'échelle qui exprime que si  $l$  est une taille caractéristique de la microstructure et  $L$  la taille représentative du phénomène, la condition  $l/L = \varepsilon \ll 1$  doit être vérifiée. Pour une longueur d'onde  $\lambda$  :

$$(2.0) \quad L = \lambda/2\pi, \quad \text{et} \quad \varepsilon = 2\pi \cdot 2R/\lambda \quad 2R \text{ étant le diamètre des bulles}$$

Du fait de la séparation d'échelle, le milieu et les quantités physiques vérifient une propriété d'invariance locale. Nous la traduisons par l'hypothèse de micropériodicité qui n'est pas restrictive tant que la situation est homogénéisable, [8].  $L$  et  $l$  introduisent deux variables d'espace  $x$  et  $y = \varepsilon^{-1}x$  qui transforment les dérivées spatiales en  $\partial/\partial x + \varepsilon^{-1}\partial/\partial y$ . Il est donc naturel de chercher les inconnues sous forme de développements asymptotiques en  $\varepsilon^n$ . A cause de la micropériodicité, chaque terme respecte la même périodicité en  $y$ . Par exemple pour la pression :

$$p(x,y) = \sum \varepsilon^i p^i(x,y) \quad \text{avec : } O(p^i) = p^0 ; p^i \text{ y-périodique}$$

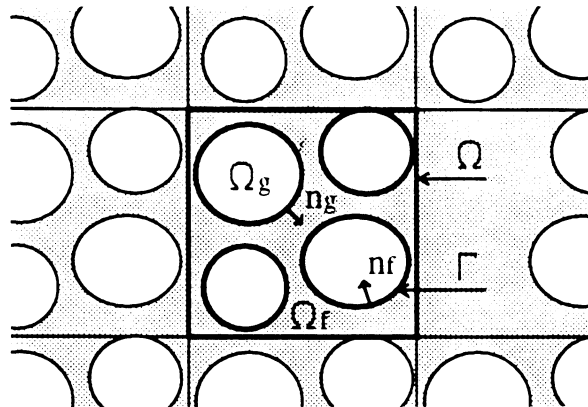
La physique est décrite par l'analyse dimensionnelle, où  $\varepsilon$  est utilisé pour estimer les nombres adimensionnels. La procédure consiste à introduire les développements dans les équations, à identifier les termes de même puissance en  $\varepsilon$ , et à résoudre les problèmes locaux obtenus.

Par principe, cette méthode est correcte lorsque  $\epsilon$  tend vers zéro. En pratique  $\epsilon$  est petit mais fini. Ainsi la description macroscopique, qui donne le comportement au premier ordre significatif, est une approximation du comportement réel à la précision  $\epsilon$  près.

### 3 - ANALYSE DE LA PHYSIQUE D'UNE SUSPENSION DE BULLES

Examinons, sous des vibrations harmoniques respectant la séparation d'échelle, la physique d'une mousse, constituée de bulles en concentration finie  $\beta$  dans un fluide de forte viscosité. Nous prendrons en compte les aspects visqueux, thermiques et capillaires mais pas les termes convectifs (petites perturbations).

*Notations :* La perturbation harmonique de chaque variable  $\Phi$  est présentée sous la forme :  $\Phi_{\alpha} \cdot e^{i\omega t}$  où  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation, l'indice  $\alpha$  indique la phase (fluide  $\alpha = f$ , gaz  $\alpha = g$ ). L'exposant  $e$  précise les valeurs à l'équilibre.



#### 3.1 - PROPRIETES TYPIQUES DES FLUIDES, GAZ, ET MELANGES FLUIDE-GAZ

Le contraste de propriétés entre gaz et fluide est essentiel dans les mélanges fluide-gaz. Le Tableau ci-dessous donne des valeurs typiques pour les incompressibilités  $K$ , masses volumiques  $\rho^e$ , conductivités thermiques  $k$ , chaleurs spécifiques  $C_p$ , fortes viscosités dynamiques  $\mu$ , et tension capillaire  $\sigma$ . Ces valeurs conduisent directement à la détermination des propriétés typiques des suspensions de bulles.

	K (Pa)	$\rho^e$ (kg/m <sup>3</sup> )	k (W/°K.kg)	$C_p$ (J/°K.kg)	$\mu$ (Pa.s)	$\sigma$ (N/m)
Fluide	$2 \cdot 10^9$	$10^3$	0,602	$4,18 \cdot 10^3$	50	$75 \cdot 10^{-3}$
Gaz	$1,4 \cdot 10^5$	1,23	0,0206	$10^3$	$19 \cdot 10^{-6}$	

**Vitesse acoustique.** Comme  $\rho_g^e/\rho_f^e = O(\epsilon)$  et  $K_g/K_f = O(\epsilon)$ ,

la densité d'ensemble est due à la phase fluide:

$$\rho^e = O((1-\beta)\rho_f^e)$$

la compressibilité d'ensemble est due au gaz :

$$K = O(K_g/\beta) = O(\gamma P^e/\beta)$$

La vitesse acoustique est donc très faible :

$$C = O(\sqrt{\gamma P^e/\beta(1-\beta)\rho_f^e})$$

**Effets thermiques.** Comme  $k_g/k_f = O(\epsilon)$  et  $C_{pg}/C_{pf} = O(\epsilon)$ , les variations de température du fluide sont négligeables par rapport à celles du gaz, [3], [6]. On supposera donc que le fluide reste à l'équilibre, et que les effets thermiques affectent seulement le gaz.

**Effets visqueux.** Le liquide étant de forte viscosité, les contraintes visqueuses sont comparables à la pression. Le gaz sera supposé parfait du fait de sa très faible viscosité.

### 3.2 - FORMULATION DU PROBLEME

Considérons une mousse de microstructure périodique  $\Omega$  (Figure 1). Les équations décrivant l'acoustique linéaire harmonique dans les deux phases et à leur interface sont les suivantes :

#### Dans le fluide $\Omega_f$

<i>Bilan de masse</i>	$i\omega\rho_f + \rho_f^e \cdot \text{div}(\mathbf{v}_f) = 0$	$\mathbf{v}_f$ est la vitesse du fluide
<i>Compressibilité</i>	$i\omega p_f + K_f \cdot \text{div}(\mathbf{v}_f) = 0$	$p_f$ est la pression du fluide.
<i>Bilan de forces</i>	$-\mathbf{grad}(p_f) + [(\mu + \zeta)\mathbf{grad}(\text{div}(\mathbf{v}_f)) + \mu\Delta(\mathbf{v}_f)] = \rho_f^e \cdot i\omega\mathbf{v}_f$	

#### Dans le gaz $\Omega_g$

<i>Bilan de masse</i>	$i\omega\rho_g + \rho_g^e \cdot \text{div}(\mathbf{v}_g) = 0$	$\mathbf{v}_g$ est la vitesse du gaz.
<i>Equation d'état</i>	$p_g = P^e(\rho_g/\rho_g^e + T_g/T^e)$	$T_g$ est la température du gaz.
<i>Bilan de forces</i>	$-\mathbf{grad}(p_g) = \rho_g^e \cdot i\omega\mathbf{v}_g$	
<i>Bilan de chaleur</i>	$\text{div}(k_g \cdot \mathbf{grad}(T_g)) = i\omega \cdot (\rho_g^e \cdot C_{pg} \cdot T_g - p_g)$	

#### A l'interface $\Gamma$

<i>Condition d'adhérence</i>	$\mathbf{v}_g = \mathbf{v}_f$
<i>Continuité de température</i>	$T_g = 0$
<i>Tension capillaire</i>	$(\sigma_g - \sigma_f) \cdot \mathbf{n} = p_c \cdot \mathbf{n}$ avec : $p_c = -2\sigma d(1/R) = 2\sigma r/R^2$ , $\sigma_g, \sigma_f$ contraintes, $p_c$ tension capillaire et $r$ variation du rayon $R$ des bulles.

### 3.3 - DESCRIPTION DE LA PHYSIQUE

L'estimation des phénomènes cohérente avec les développements asymptotiques, nécessite d'exprimer les nombres adimensionnels suivant les puissances de  $\epsilon$ .

**Bilans de force.** Sous une onde macroscopique, la pression varie à l'échelle macroscopique et son gradient est équilibré par l'inertie. Compte tenu des contrastes de densités nous avons :

$$|\rho_f^e \cdot i\omega\mathbf{v}_f| / |\mathbf{grad}(p_f)| = \rho_f^e \omega |\mathbf{v}_f| L / p_f = O(1)$$

$$|\rho_g^e \cdot i\omega\mathbf{v}_g| / |\mathbf{grad}(p_g)| = \rho_g^e \omega |\mathbf{v}_g| L / p_g = O(\epsilon)$$

La viscosité étant forte, les contraintes visqueuses sont du même ordre que la pression, ce qui signifie aussi que la "rigidité visqueuse"  $\omega\mu$  est de l'ordre de l'incompressibilité du gaz, d'où :

$$|\mu\Delta(\mathbf{v}_f)| / |\mathbf{grad}(p_f)| \approx \mu |\mathbf{v}_f| / L |p_f| = O(1)$$



**Bilan de masse.** Sous l'onde acoustique, le taux de variation de volume dans le gaz, qui varie suivant  $L$ , est équilibré par le taux de variation de densité. Ainsi nous avons :

$$\begin{aligned} l i \omega \rho_g / |\rho_g^e \cdot \text{div}(\mathbf{v}_g)| &= \omega |\rho_g| L / \rho_g^e |\mathbf{v}_g| = O(1) \\ l i \omega \rho_f / |\rho_f^e \cdot \text{div}(\mathbf{v}_f)| &= \omega |\rho_f| L / \rho_f^e |\mathbf{v}_f| = O(\varepsilon) \end{aligned}$$

**Effets thermiques.** Les variations de pression du gaz sont équilibrées par celles de la densité et de la température :

$$p_g / P^e = O(\rho_g / \rho_g^e) = O(T_g / T^e), \text{ et } |\rho_g^e C_{pg} T_g| / |p_g| = O(1)$$

La taille de la couche thermique est du même ordre que la taille des bulles, d'où :

$$|\text{div}(k_g \cdot \text{grad}(T_g))| / |l i \omega \rho_g^e C_{pg} T_g| = k_g / \omega \rho_g^e C_{pg} R^2 = O(1)$$

**Effets capillaires.** Pour des bulles "moyennes", la "rigidité"  $K_C = 2\sigma/3R$  de la membrane capillaire est négligeable devant  $P^e$ . La variation de pression capillaire donnée par :

$$p_c = 2\sigma r / R^2 = K_C \cdot 3r / R \quad \text{avec} \quad K_C = 2\sigma / 3R \quad \text{est telle que : } p_c / p_g = O(\varepsilon)$$

Le cas des "petites" bulles où  $p_c / p_g = O(1)$  sera traité en 5.2.

#### 4 - COMPORTEMENT DE MOUSSES FORMEES DE BULLES "MOYENNES"

Déterminons la description macroscopique, tenant compte des estimations précédentes, résumées en (4.0), et conduisant aux équations adimensionnalisées (4.1-4.9).

$$(4.0) \quad \omega \mu / P^e = O(1); \quad k_g / (\omega \rho_g^e C_{pg} R^2) = O(1); \quad K_C / P^e = 2\sigma / 3R P^e = O(\varepsilon).$$

**Dans le fluide  $\Omega_f$**

$$(4.1) \quad \varepsilon \cdot i \omega \rho_f + \rho_f^e \text{div}(\mathbf{v}_f) = 0$$

$$(4.2) \quad - \text{grad}(p_f) + [(\mu + \zeta) \text{grad}(\text{div}(\mathbf{v}_f)) + \mu \Delta(\mathbf{v}_f)] = \rho_f^e \cdot i \omega \mathbf{v}_f$$

**Dans le gaz  $\Omega_g$**

$$(4.3) \quad i \omega \rho_g + \rho_g^e \text{div}(\mathbf{v}_g) = 0$$

$$(4.4) \quad p_g = P^e (\rho_g / \rho_g^e + T_g / T^e)$$

$$(4.5) \quad - \text{grad}(p_g) = \varepsilon \rho_g^e \cdot i \omega \mathbf{v}_g$$

$$(4.6) \quad \varepsilon^2 \text{div}(k_g \text{grad}(T_g)) = i \omega (\rho_g^e C_{pg} T_g - p_g)$$

**A l'interface  $\Gamma$**

$$(4.7) \quad \mathbf{v}_g = \mathbf{v}_f$$

$$(4.8) \quad (\sigma_g - \sigma_f) \cdot \mathbf{n} = \varepsilon p_c \cdot \mathbf{n} \quad \text{avec : } p_c = 2\sigma r / R^2$$

$$(4.9) \quad T_g = 0$$

#### 4.1 - DETERMINATION DU COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE

Par manque de place nous ne présenterons pas la procédure d'homogénéisation, mais les résultats essentiels. Pour plus de détails on se référera à [9] et [10].

**A l'ordre zéro.** La pression dans le gaz et la vitesse dans le fluide sont uniformes ( $P(x)$ ,  $V(x)$ ) et la vitesse moyenne du gaz est celle du fluide. La température et la densité du gaz s'obtiennent par résolution du problème de transfert de chaleur dans les bulles, [11] :

$$(4.10) \quad \begin{aligned} T_g^0(y) &= P[g(y, \omega/\omega_t)T^e(1-1/\gamma)/P^e] \quad \text{avec} \quad \omega_t = k_g/\rho_g^e C_{pg} R^2 \\ \rho_g^0(y) &= P[1-g(y)(1-1/\gamma)]\rho_g^e/P^e \end{aligned}$$

**Au premier ordre.** La vitesse  $v_f^1$  et la pression  $P - p_f^0$  sont solutions d'un problème linéaire où la vitesse de déformation macroscopique  $D_x(V)$  joue le rôle de terme forcé. On obtient :

$$(4.11) \quad \begin{aligned} P - p_f^0 &= \pi^{ij}(y)\mu D'_x(V)_{ij} + \pi(y)\mu \text{div}_x(V) \\ v_f^1 &= \chi^{ij}(y)D'_x(V)_{ij} + \chi(y)\text{div}_x(V) + v_f^1(x) \end{aligned}$$

où  $D'_x(V)$  est la partie déviatoire de  $D_x(V)$  et  $\chi^{ij}(y)$ ,  $\chi(y)$ ,  $\pi^{ij}(y)$ ,  $\pi(y)$  sont les solutions de problèmes élémentaires sur la cellule, [9].

**Bilans macroscopiques de masse et de force.** Ils sont obtenus en intégrant sur leur volume respectif les bilans pour le fluide et le gaz à l'ordre  $\epsilon^0$ , et en les sommant :

$$(4.12) \quad \begin{aligned} \text{div}_x(V) + i\omega P\beta[1 - G(1-1/\gamma)]/P^e &= 0 \quad \text{avec : } G = |\Omega_g|^{-1} \int_{\Omega_g} g(y)dv \\ - \text{grad}_x(P) + \mu \text{div}_x[ \mathbf{a} \text{div}_x(V) + 2\mathbf{b} : D'_x(V) ] &= (1-\beta)\rho_f^e i\omega V \end{aligned}$$

Les tenseurs réels sans dimension  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$ , respectivement du second et quatrième ordre, sont définis à partir de  $\chi^{ij}(y)$ ,  $\chi(y)$ ,  $\pi^{ij}(y)$ ,  $\pi(y)$ .

#### 4.2 - ANALYSE DU COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE

Le comportement macroscopique est défini par le système (4.12).

L'équilibre thermique n'étant pas atteint dans le gaz, le transfert de chaleur introduit un déphasage entre pression, température et variation de volume. Ainsi la compressibilité du mélange, donnée par  $\beta[1-G(1-1/\gamma)]/P^e$ , est à valeur complexe et dépend de la fréquence.

La forte viscosité impose un même mouvement aux deux phases. La loi de comportement fait apparaître une viscosité de cisaillement  $\mu\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{b}$  étant un tenseur de "forme" dépendant seulement de la géométrie de la cellule ; et une viscosité de volume  $\mu\mathbf{a}$  qui provient des

contraintes et déformations de cisaillement qui apparaissent localement sous des déformations macroscopiques de dilatation pure.

Notons enfin que la faible tension capillaire n'influence pas le comportement.

**Estimation de la fonction G.** Pour des bulles sphériques la fonction G s'exprime sous la forme, [11] :

$$G = 1 + [3/i\omega_t^*][1 - \sqrt{i\omega_t^*} \cdot \coth(\sqrt{i\omega_t^*})] \quad \omega_t^* = \omega/\omega_t$$

**Estimation de a et b.** Il n'existe pas d'expression pour **a** et **b** qui doivent être estimés numériquement. Cependant une alternative dans le cas de l'isotropie, où **a** et **b** se réduisent à deux réels a, b, est d'utiliser l'approche autocohérente [12] transposée aux milieux viscoélastiques. L'incompressibilité complexe macroscopique est donnée par :

$$K = K_g/\beta + i\omega\mu 4(1-\beta)/3\beta \quad \text{d'où : } a = 4(1-\beta)/3\beta$$

Le coefficient b pour la viscosité en cisaillement est la racine positive de l'équation en x :

$$(Sx - T)(x - 1) + (175/3)\beta x = 0 \quad \beta : \text{concentration en gaz}$$

avec

$$S = [1 + 2\beta/3].[19\beta^{7/3} + 16] + 56\beta[1 - \beta^{2/3}]^2$$

$$T = 19[1 - \beta].[1\beta^{7/3} - 1] + 56\beta[1 - \beta^{2/3}]^2$$

On notera que les deux approches coïncident, mais le comportement est *construit* par l'homogénéisation périodique, alors qu'il est *supposé* par le modèle autocohérent. De plus cette méthode ne peut pas prendre en compte les effets thermiques et capillaires.

**Propagation d'ondes.** De (4.12) on déduit les vitesses des ondes de compression et de cisaillement :

$$C_p^2 = C_0^2([\gamma - G(\gamma - 1)]^{-1} + i\omega\mu(a + 2b)\beta/\gamma\rho_f^e); \quad C_0 = \sqrt{\gamma P^e/\beta(1-\beta)\rho_f^e}$$

$$C_s^2 = i\omega\mu b/\beta(1-\beta)\rho_f^e$$

L'onde de compression est donc dispersive et atténuée par les effets thermiques et visqueux. L'onde de cisaillement est purement diffusive mais n'est pas affectée par les effets thermiques.

## 5 - VALIDITE DE LA DESCRIPTION ET AUTRES COMPORTEMENTS

### 5.1 - DOMAINE DE VALIDITE DE LA DESCRIPTION

Pour la validité, le premier point à vérifier est la séparation d'échelle. Les célérités  $C_p$  et  $C_s$  étant de l'ordre de  $C_0$ , la valeur de  $\varepsilon$  donnée par (2.0) peut être approchée par :

$$(5.1) \quad \varepsilon = 2R\omega/C_0 \ll 1$$

Par ailleurs, le comportement (4.12) est valide quand les conditions (4.0) sont satisfaites. En cohérence avec l'utilisation de développements asymptotiques, les ordres de grandeur doivent être exprimés en puissance de  $\varepsilon$  :  $\varepsilon^n \sqrt{\varepsilon} \leq O(\varepsilon^n) \leq \varepsilon^{n-1} \sqrt{\varepsilon}$ . La description est donc si :

$$(5.2) \quad \sqrt{\varepsilon} \leq \omega\mu/P^e \leq 1/\sqrt{\varepsilon}; \quad \sqrt{\varepsilon} \leq k_g/(\omega\rho_g^e C_{pg} R^2) \leq 1/\sqrt{\varepsilon}; \quad \varepsilon\sqrt{\varepsilon} \leq 2\sigma/3RP^e \leq \sqrt{\varepsilon}$$

Certaines de ces limitations disparaissent en considérant les dégénérescences de (4.12).

**Condition sur  $\omega\mu/P^e$ .** Les deux restrictions dans (5.2) peuvent être supprimées.

Si  $\omega\mu/P^e \leq \sqrt{\varepsilon}$ , alors  $\omega\mu/P^e = O(\varepsilon)$  et les contraintes visqueuses sont réduites d'un ordre, et :

$$\mathbf{grad}_x[-P] = (1-\beta)\rho_f^e i\omega \mathbf{V}$$

Notons que  $\omega\mu/P^e = O(\varepsilon^2)$  conduirait à un comportement biphasique, [6]. Pour les fortes viscosités, cette hypothèse ne sera atteinte qu'aux très basses fréquences.

Si  $\omega\mu/P^e \geq 1/\sqrt{\varepsilon}$ , alors  $\omega\mu/P^e = O(\varepsilon^{-1})$  et la pression devient négligeable. On a alors l'équation :

$$\mathbf{div}_x[\mu(\mathbf{a} \mathbf{div}_x(\mathbf{V}) + \mathbf{b} : \mathbf{D}'_x(\mathbf{V}))] = (1-\beta)\rho_f^e i\omega \mathbf{V}$$

**Condition sur  $k_g/(\omega\rho_g^e C_{pg} R^2)$ .** Ces deux restrictions peuvent aussi être supprimées car l'étude de G, [11], montre que l'on retombe soit sur la compressibilité isotherme ( $\omega/\omega_t \rightarrow 0$ ), soit sur la compressibilité adiabatique ( $\omega/\omega_t \rightarrow \infty$ ).

**Condition sur  $2\sigma/3RP^e$ .** Comme la tension capillaire n'intervient pas dans la description (4.12), des valeurs encore plus faibles ne modifieront rien. Mais des valeurs telles que  $2\sigma/3RP^e = O(1)$ , perturbent le comportement comme nous le verrons en 5.2.

**Pour conclure**, la description (4.12) est valable lorsque (Figure 2) :

$$2\sigma/3RP^e \leq \sqrt{\varepsilon} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = 2R\omega/C_0 \ll 1$$

## 5. 2 - LE CAS DES "PETITES" BULLES

On s'intéresse aux bulles suffisamment petites pour que la "rigidité capillaire" soit de l'ordre de  $P^e$ . Avec les valeurs usuelles de  $\sigma$ , cette hypothèse correspond à des bulles d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Cette taille est beaucoup plus petite que celle de la couche thermique, d'où :

$$(5.3) \quad K_C/P^e = 2\sigma/3RP^e = O(1) \quad \text{et} \quad k_g/(\omega\rho_g^e C_{pg}R^2) = O(\varepsilon^{-1})$$

Ainsi les équations adimensionnelles (4.6) et (4.8) sont transformées en :

$$(5.4) \quad \varepsilon \operatorname{div}(\mathbf{k}_g \operatorname{grad}(T_g)) = i\omega(\rho_g^e C_{pg} T_g - p_g)$$

$$(5.5) \quad (\sigma_g - \sigma_f) \cdot \mathbf{n} = p_c \mathbf{n} \quad \text{avec :} \quad p_c = -2\sigma d(1/R) = 2\sigma r/R^2$$

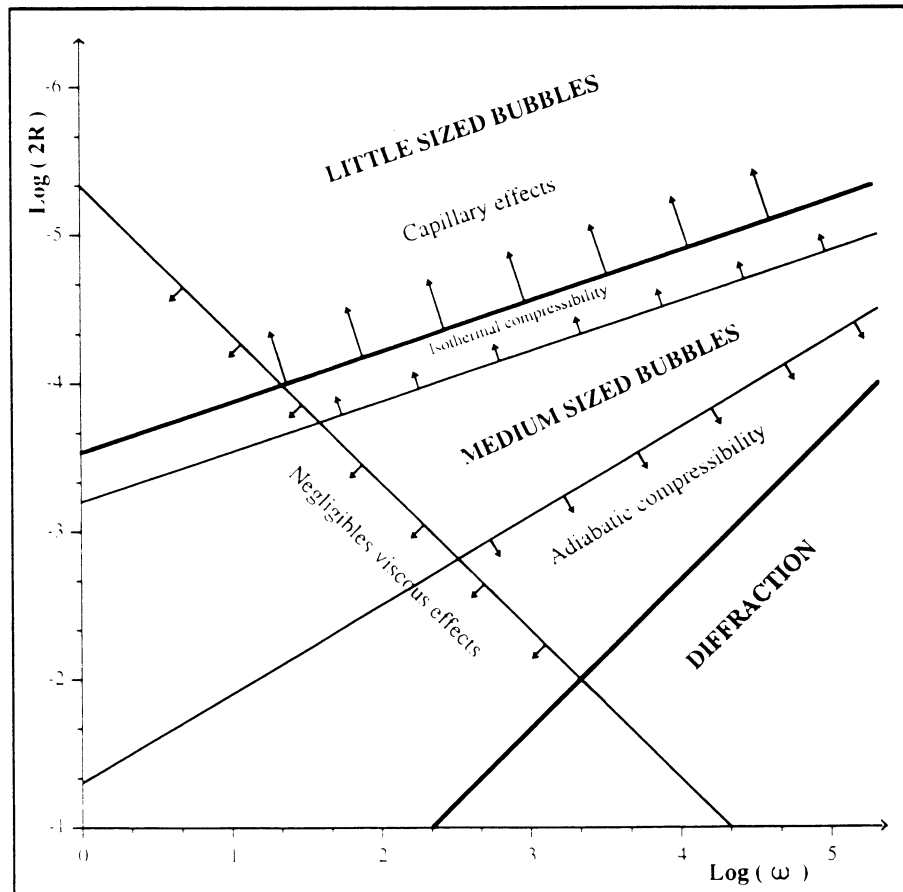
Le gaz est alors en condition isotherme. Les effets capillaires sont plus compliqués et interviennent dans la détermination de  $P - p_f^0$  et  $\mathbf{v}_f^1$ . La solution a la même forme que (4.10) mais les solutions élémentaires sont maintenant complexes et dépendent de la pulsation adimensionnelle  $\omega/\omega_c$ , où  $\omega_c = 2\sigma/3R\mu = K_C/\mu$ , [6],[10]. Finalement le comportement est défini par :

$$-i\omega P = (P^e/\beta) \operatorname{div}_x(\mathbf{V})$$

$$(5.6) \quad \operatorname{div}_x[-\mathbf{PI} + \mu(\mathbf{A} \operatorname{div}_x(\mathbf{V}) + \mathbf{B} : \mathbf{D}'_x(\mathbf{V}))] = (1-\beta)\rho_f^e i\omega \mathbf{V}$$

Les effets capillaires sont inclus dans les tenseurs  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  qui sont complexes et dépendent de la fréquence. A cause de la "rigidité négative" de la membrane capillaire (la tension décroît quand la bulle se dilate) la capillarité aura tendance à diminuer la vitesse acoustique, et les ondes de cisaillement seront sur-amorties (i.e.  $C_{sj} > C_{sr}$ ).

Conditions de validité de la description (4.12), de ces dégénérescences et de (5.6) selon la fréquence acoustique et le diamètre des bulles. Les caractéristiques sont celles données dans le tableau et  $\beta = 0,5$ .



### 5. 3 - GENERALISATION AUX FLUIDES VISCOELASTIQUES

Il est très simple d'étendre ces résultats aux fluides viscoélastiques en remplaçant la "rigidité visqueuse" imaginaire  $i\omega\mu$  par le module complexe en cisaillement  $M = M_r + iM_i$ . Les descriptions modifiées (4.12) et (5.6) seront correctes tant que  $|M|/\rho c^2 = O(1)$ , avec des simplifications du même type pour des valeurs plus faibles ou plus élevées de ce ratio. Remarquons que les ondes seront modifiées par l'élasticité du fluide qui tend à diminuer l'atténuation. En particulier les ondes de cisaillement ne sont plus diffusives.

### 6 - CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'acoustique linéaire des mousses - considérées comme des suspensions de bulles dans des fluides à forte viscosité ou viscoélastiques - en tenant compte des effets visqueux, thermiques et capillaires. L'analyse dimensionnelle conduit à distinguer deux cas :  
-celui des bulles "moyennes" ( $\geq 50 \mu\text{m}$ ) où la mousse est monophasique, avec une viscosité (viscoélasticité) de volume et de cisaillement, et une forte compressibilité à valeur complexe;  
-celui des "petites" bulles ( $\leq 50 \mu\text{m}$ ) où la capillarité influence le comportement.

Signalons enfin que ces résultats ont été validés par des expériences au "vibroscope" sur la pâte fraîche de béton cellulaire, [9], [13], [14].

### REFERENCES

- [1] CATERSEN E.L., FOLDY L.L., 1947. Propagation of sound through a liquid containing bubbles. *J. Acoust. Soc. Am.*, 27 481-501
- [2] CRESPO A., 1969. Sound and shock waves in liquid containing bubbles. *Phys. Fluids* 12 (11). 2274-2282
- [3] PROSPERETTI A., 1977. Thermal effects and damping mechanisms in the forced radial oscillations of gas bubbles in liquid. *J. Acoust. Soc. Am.* Vol 61, N°1.17-27
- [4] CAFLISCH R.E., MIKSYS M.J., PAPANICOLAOU G., TING L.J., 1985. Wave propagation in bubbly liquids at finite volume fraction. *J. Fluid Mech* 160, 1-14,
- [5] MIKSYS M.J., TING L., 1987. Viscous effects on wave propagation in a bubbly liquid. *Phys. Fluids* 30 (6), 1683-1689
- [6] BOUTIN C., AURIAULT J.L., 1993. Acoustics of a bubbly fluid at large bubble concentration. *Eur. J. Mech. B/ Fluids*, 12, 3, 367-399.
- [7] SANCHEZ PALENCIA E., 1980. Nonhomogeneous media and vibration theory. *Lecture note in physics*, 127, Springer verlag, Berlin
- [8] AURIAULT J.L., 1991. Heterogeneous medium. Is an equivalent macroscopic description possible ? *Int. J. Engng Sc.* 29, 7, 785-795.
- [9] ARNAUD L., 1993. Pâte crue de béton cellulaire. Approches théorique et expérimentale. Thèse ECP.
- [10] BOUTIN C., ARNAUD L., VILLAIN G. 1995. Acoustics of bubble suspensions in a high viscous or viscoelastic fluid. Soumis à *Eur. J. Mech. B/ Fluids*
- [11] AURIAULT J.L., 1983. "Effective macroscopic description for heat conduction in periodic composites *Int. J. Heat Mass Transfer.* 26 (6), 861-869 .
- [12] HERVE E., ZAOUÏ A., 1990. Modelling the effective behavior of non linear matrix-inclusion composites". *Eur. J. Mech. A/Solids*, 9, 6, 505-515.
- [13] BOUTIN C., ARNAUD L., 1992. Etude expérimentale de la prise du béton cellulaire. *27ème colloque du GFR. Rhéologie des suspensions.* X.3-4 . 43-50 .
- [14] BOUTIN C., ARNAUD L., 1995. Mechanical characterization of heterogeneous materials during setting. *Eur. J. Mech. A/ Solids*, to appear.

# EVOLUTION TEMPORELLE DE LA VISCOSITE D'UNE SOLUTION DE POLYISOBUTYLENE/DECALINE EN CISAILLEMENT

**K. KHALIL, A. TOUGUI, D. SIGLI**

Laboratoire de Mécanique et Rhéologie

Université François Rabelais

E.I.T., Avenue Marcel Dassault

BP : 407

37004 Tours cedex .

**Résumé** : Nous étudions dans cet article l'influence de la géométrie du système de mesure, de la vitesse de cisaillement et du taux d'évaporation du solvant sur l'évolution temporelle de la viscosité d'une solution de 5% polyisobutylène/décaline en cisaillement simple. Trois systèmes de mesure : plan-plan, cône-plan et cylindre-cylindre sont utilisés. Sur chacun d'eux, des vitesses de cisaillement identiques sont imposées ; le taux d'évaporation du solvant est varié par l'intermédiaire d'un piège à solvant.

**Abstract** : We study the influence of measuring system, shear rate and evaporation rate of solvent on the increase of viscosity with time for a 5% polyisobutylene/decalin solution in continuous shear. Three geometries : plate-plate, cone-plate and coaxial cylinders and three shear rates are used. The rate of solvent evaporation is varied by means of a solvent trap.

## 1) INTRODUCTION

Au cours de ces dix dernières années, plusieurs fluides standards ont été préparés, à partir de polyisobutylène, pour différentes gammes de masses macromoléculaires, polydispersité, solvants, et testés dans plusieurs laboratoires de recherche à travers le monde.

Ils ont pour noms M1, A1, S1. Des résultats d'expériences concernant les deux premiers ont été analysés et confrontés dans les références [1] et [2].

Pour le fluide S1, qui est encore en cours d'investigation, plusieurs anomalies de comportement rhéologique en cisaillement et en élongation ont été décelées [3]. Ce fluide est une solution ternaire de polyisobutylène (PIB), polybutène (PBo) et decahydronaphtalène (décaline). Hudson *et al.*[4] ont mis en évidence des interactions PBo/décaline. Binding *et al.* [5] ont étudié l'influence du pourcentage de PIB. Nous traitons dans cet article d'un mélange PIB/décaline.

---

**Mots clé** : Solution de polyisobutylène, Temps de cisaillement, Système de mesure, Evaporation, Viscosité.

Nous examinons en particulier, l'influence de la géométrie du système de mesure, de la vitesse de cisaillement et du taux d'évaporation sur la variation temporelle de la viscosité en cisaillement.

## **II) MODE OPERATOIRE**

Un polyisobutylène de haute masse moléculaire ( $M_w \approx 1.2 \cdot 10^6$ ) est fragmenté, dispersé puis dissout dans la décaline suivant un protocole rigoureux. Pour une concentration massique de 5%, nous avons décrit par ailleurs [6] notre mode de préparation et l'influence cruciale de la qualité du solvant. Les essais rhéologiques sont effectués sur un rhéomètre rotatif Bohlin VOR à vitesse de déformation imposée [7].

Nous utilisons trois systèmes de mesure dont les caractéristiques géométriques sont les suivantes :

- Plan-plan (PP) :  $\Phi = 30$  mm,  $h = 0.65$  ou  $1.17$  mm
- Cône-plan (CP) :  $\Phi = 30$  mm,  $\theta = 5.44^\circ$
- Cylindre-cylindre (C25) :  $\Phi_e = 26$  mm,  $\Phi_i = 25$  mm.

Nous avons adapté au rhéomètre une enceinte, que nous appelons piège à solvant, dans laquelle stagne le même solvant que celui utilisé pour la solution. L'expérience montre que ce dispositif n'élimine pas complètement le départ du solvant mais le réduit seulement. Ceci est dû au fait que pour des raisons mécaniques, le "piège" n'est pas fermé hermétiquement et l'évaporation du solvant dépend de l'état hygrométrique de l'air qui n'est pas régulé.

L'échantillon est soumis à une vitesse de cisaillement constante pendant 2 heures ; et la variation de la viscosité par rapport à sa valeur initiale est déterminée.

## **III) RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### **1) Influence de la géométrie du système de mesure**

Avant de suivre l'évolution de la viscosité en fonction du temps, nous avons établi les rhéogrammes de variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement dans chacun des trois systèmes de mesure décrits ci-dessus. Nous obtenons pratiquement les mêmes résultats (dispersion < 3 %) quelle que soit la géométrie comme le montre la fig. (1).



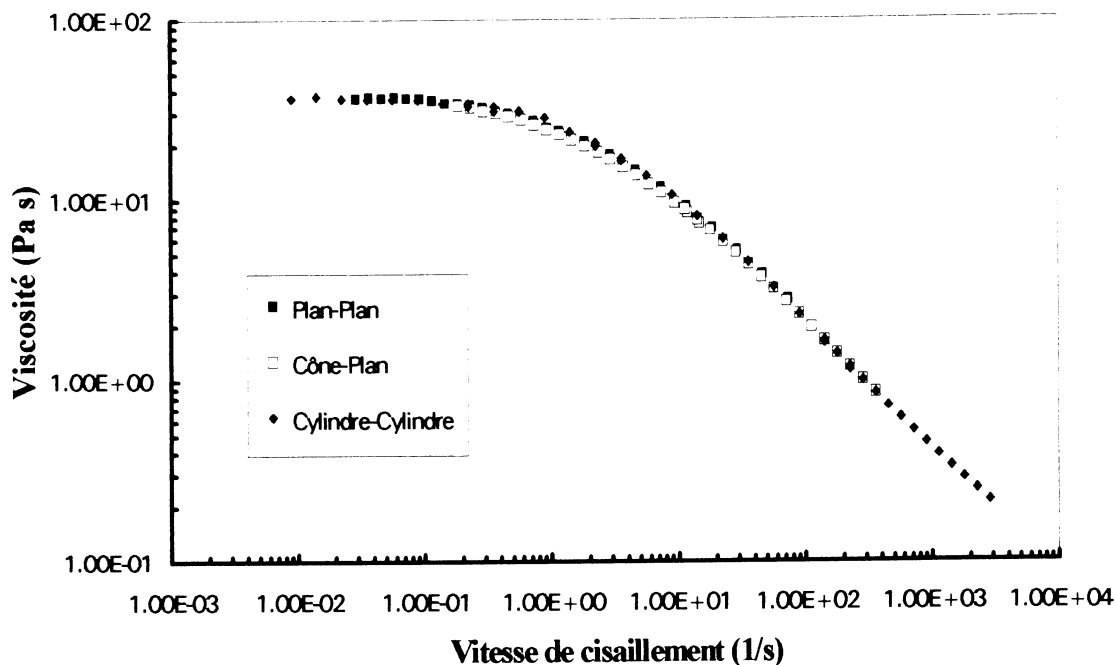


Fig. 1 : Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour la solution 5% PIB/décaline dans les différents systèmes de mesure.

A vitesse de cisaillement constante, c'est dans le système plan-plan, indépendamment de l'entrefer, que l'augmentation de la viscosité en fonction du temps est la plus importante. Cette augmentation est moins accentuée dans la géométrie cône-plan et négligeable en cylindre-cylindre. Ce phénomène est illustré sur la fig. (2) pour une vitesse de cisaillement  $11 \text{ s}^{-1}$ . Le  $\Delta\eta$  % donné sur cette figure est une augmentation globale de la viscosité ne tenant pas compte de l'effet de l'évaporation du solvant qui sera discuté par la suite.

Pour le fluide S1, Binding *et al.* [5] ont étudié l'influence du taux de cisaillement sur l'augmentation temporelle de la viscosité dans une géométrie cône-plan sur un rhéomètre à contrainte imposée. Ils ont montré que plus le taux de cisaillement est grand plus l'augmentation de la viscosité est importante.

Pour la solution 5 % PIB/décaline, c'est l'effet inverse qui se produit : plus la vitesse de cisaillement est importante plus l'augmentation de la viscosité est faible, fig. (3).

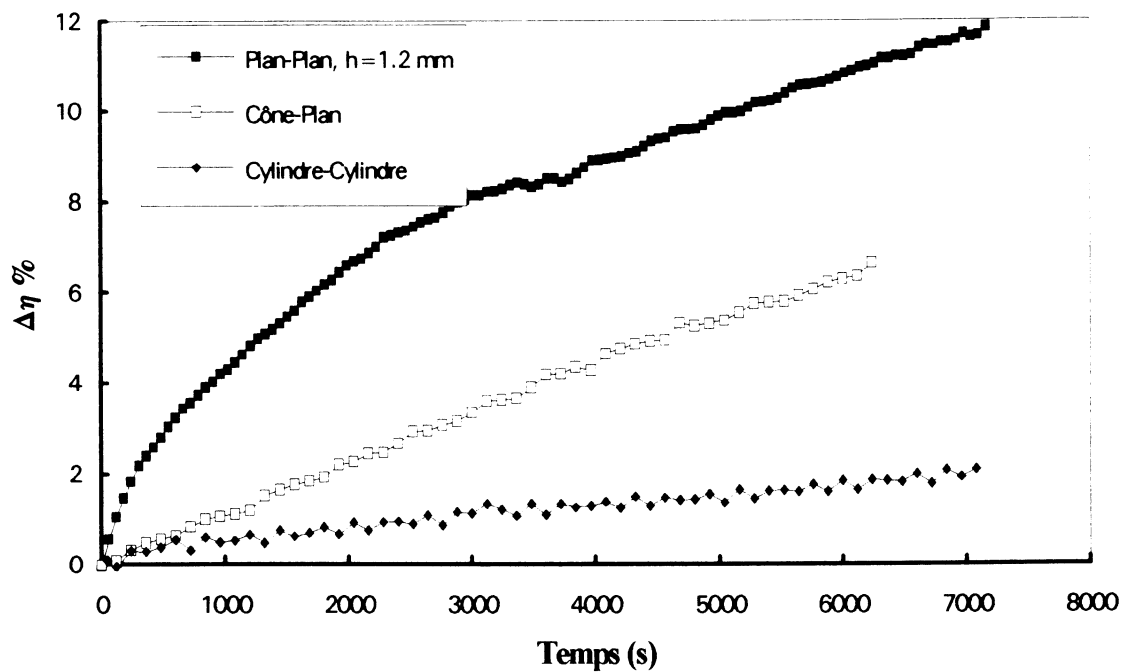


Fig. 2 : Evolution de la viscosité en fonction du temps à  $11 \text{ s}^{-1}$  dans les différents systèmes de mesures.

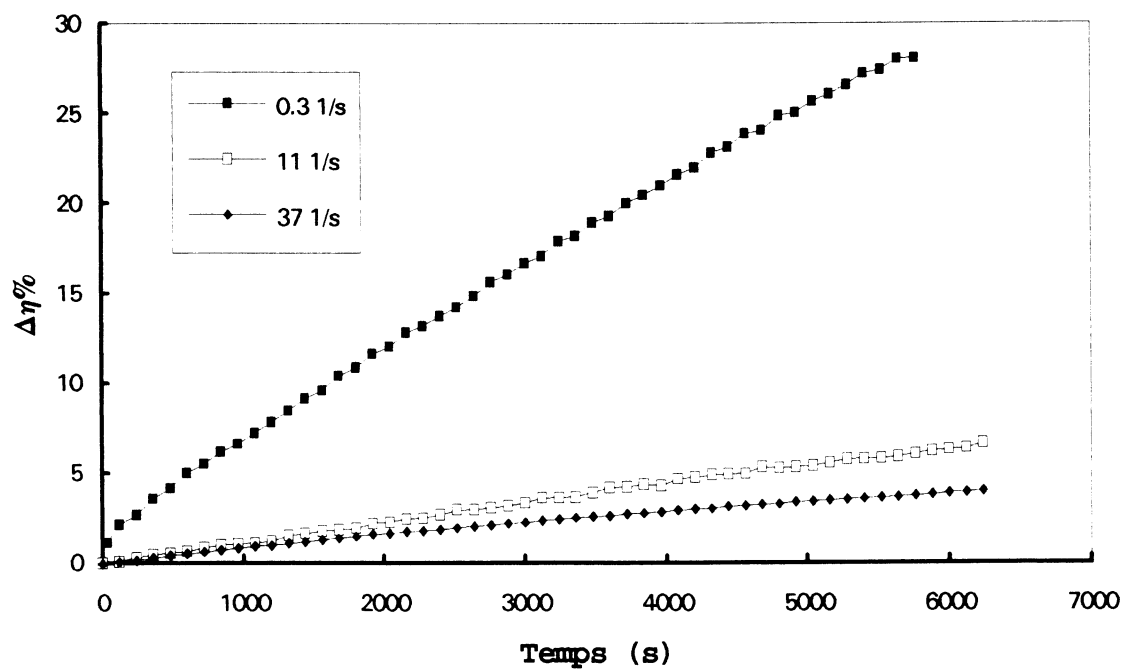


Fig. 3 : Influence de la vitesse de cisaillement sur l'augmentation de la viscosité en fonction du temps dans le système Cône-plan.

Lorsque la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est importante, la viscosité évolue peu en fonction du temps et chute parfois comme dans le cas du cylindre-cylindre. Pour tous ces cas, nous avons toujours mesuré la viscosité newtonienne  $\eta_0$  de l'échantillon avant et après l'essai :  $\eta_0$  augmente systématiquement. Ces constatations peuvent conduire à une hypothèse de désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires avec la durée de cisaillement et ré-enchevêtrement après suppression de la déformation, mais nous ne pouvons pas affirmer ou infirmer une dégradation concomitante du polymère.

Des essais en dynamique ont également été effectués. Nous avons suivi l'évolution de la viscosité dynamique  $\eta'$  et du module de conservation  $G'$  en fonction du temps à fréquence donnée. La même tendance est observée que pendant les essais en régime permanent. Si les conditions expérimentales sont semblables (taux d'évaporation et de cisaillement) : la viscosité dynamique augmente du même ordre de grandeur que  $\eta(\dot{\gamma})$  alors que  $G'$  augmente dans un rapport de trois par rapport à  $\eta'$  (fig. (4)).

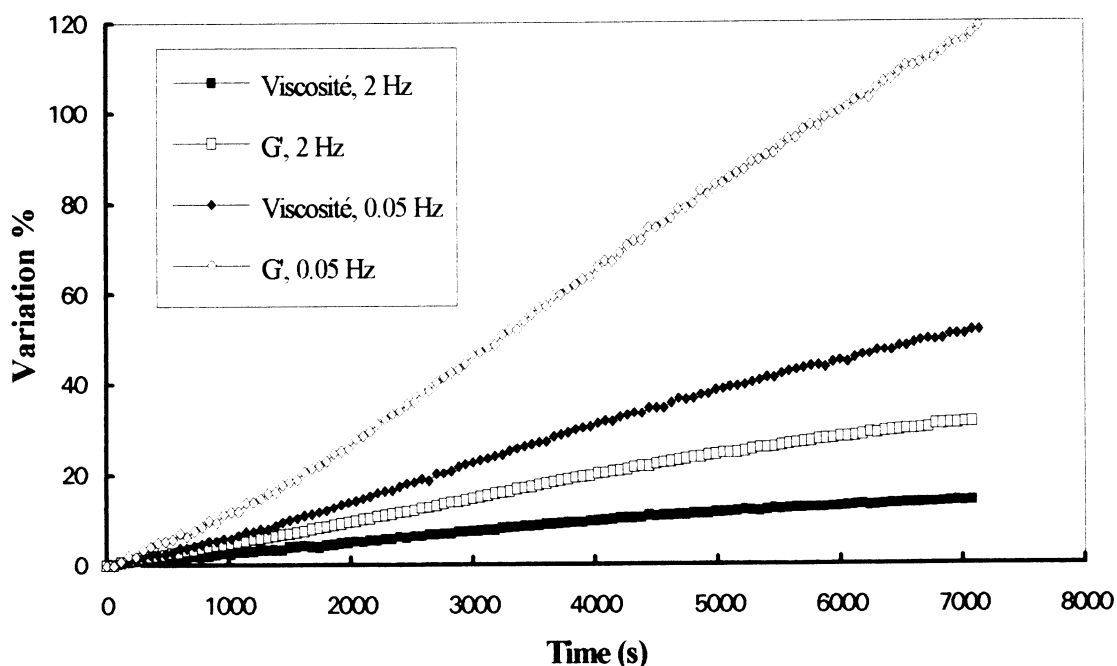


Fig. 4 : Evolution temporelle de certains paramètres en dynamique.

## 2) Influence du taux d'évaporation du solvant

Le taux d'évaporation du solvant est varié par l'intermédiaire du piège à solvant et du système de mesure. Ce taux est déterminé par le contrôle de la masse de l'échantillon avant et après l'essai (Tableau 1).

D'après les résultats donnés dans le tableau 1, il n'existe pas une corrélation directe et quantifiée entre le taux d'évaporation du solvant et la surface libre d'échanges de l'échantillon avec l'extérieur. Cela est probablement dû à nouveau à la conception du piège à solvant où l'échantillon n'est pas complètement isolé de l'état hygrométrique de l'air ambiant.

Cependant, la fig. (5) représente la variation de la viscosité en fonction du taux d'évaporation du solvant pour deux vitesses de cisaillement dans la géométrie plan-plan. Elle montre clairement le rôle privilégié de l'évaporation du solvant dans l'augmentation de la viscosité. L'effet de cette évaporation dépend du système de mesure : plus la surface de contact échantillon-paroi solide est importante, plus l'effet du départ du solvant est négligeable. La géométrie cylindre-cylindre est celle qui possède la surface de contact la plus grande suivie de la géométrie cône-plan puis plan-plan.

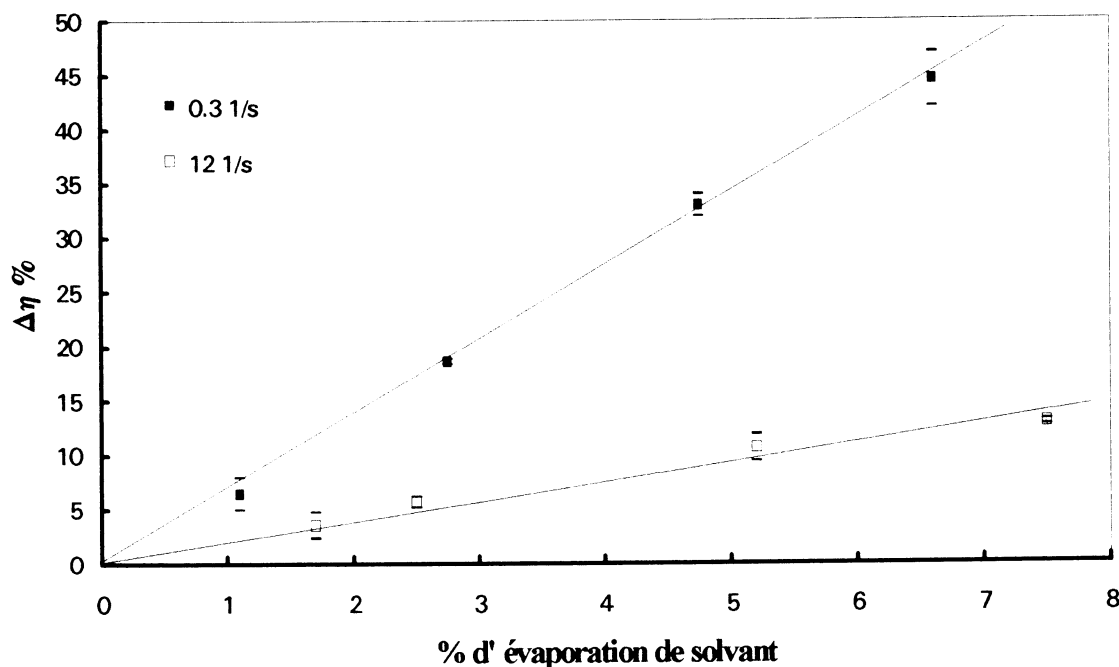


Fig. 5 : Correspondance entre l'augmentation de la viscosité et le taux d'évaporation du solvant dans un système plan-plan.

<b>Plan-plan, <math>\Phi = 30</math> mm h = 0.65 mm</b>	$\dot{\gamma}$ (1/s)	<b>Evaporation</b> %	$\Delta\eta$ %
Sans "piège"	0.3	6.6	44.8
	12	7.5	12.9
	38	7.1	8.4
Avec "piège"	0.3	2.7	18.6
	12	2.5	5.7
	38	2.6	4.7
<b>Plan-plan, <math>\Phi = 30</math> mm h = 1.17 mm</b>			
Sans "piège"	0.3	4.8	33.2
	12	5.2	10.6
	38	5.7	3.4
Avec "piège"	0.3	1.1	6.4
	12	1.7	3.6
	38	1.7	1.1
<b>Cône-plan, <math>\Phi = 30</math> mm <math>\theta = 5.44^\circ</math></b>			
Sans "piège"	0.3	9	33
	11	6.9	7
	37	5.9	6
Avec "piège"	0.3	3.1	7
	11	2.2	3.9
	37	2	1.5
<b>Cylindre-cylindre <math>\Phi_i = 25</math> mm, <math>\Phi_e = 26</math> mm</b>			
Sans "piège"	0.3	4	6
	11	3	2
	45	4.3	-11
Avec "piège"	0.3	0.4	5
	11	0.4	1
	45	0.4	-7

Tableau 1

## V) CONCLUSION

La principale cause de l'augmentation de la viscosité de la solution 5% PIB/décaline en fonction du temps de cisaillement, est le départ du solvant.

Le taux d'augmentation de la viscosité de la solution 5% PIB/décaline, contrairement au fluide S1, diminue quand la vitesse de cisaillement augmente. La contribution de cette solution binaire à l'augmentation temporelle de la viscosité de la solution ternaire S1, semble restreinte à l'évaporation du solvant.

Le système de mesure dont la surface de contact échantillon-paroi solide est la plus grande est le moins sensible au départ du solvant.

L'évolution temporelle de la viscosité est indépendante du mode de sollicitation : permanent ou dynamique. Parmi les paramètres rhéologiques mesurés au cours de ces essais le module d'élasticité  $G'$  est le plus sensible au départ du solvant.

- 
- [1] Special issue, J. of Non-Newt. Fluids Mech., **35**, (1990)
  - [2] N.E. Hudson, T.E.R. Jones, J. of Non-Newt. Fluids Mech., **46**, P.69, (1993)
  - [3] Special issue, J. of Non-Newt. Fluids Mech., **52**, (1994)
  - [4] N.E. Hudson, J. Ferguson, J. of Non-Newt. Fluids Mech., **52**, P.105, (1994)
  - [5] D.M. Binding, J. Maia, K. Walters, J. of Non-Newt. Fluids Mech., **52**, P.137, (1994)
  - [6] K. Khalil, A. Tougui, D. Sigli, J. of Non-Newt. Fluids Mech., **52**, P.375, (1994)
  - [7] L. Bohlin, Progress and Trends in Rheol. II, Proc. 2nd conf. Europ. Rheologists, Prague, 1988. Rheol. Acta, **26**, 1988.

# Polymer solution characterization with the FENE-P model

B.Purnode      M.J. Crochet

Université Catholique de Louvain, Cesame, Applied Mechanics  
4 avenue G. Lemaitre, 1348-Louvain-la-Neuve, BELGIUM

## Summary

Rheological properties of aqueous solutions of polyacrylamide have been measured in shear and extensional flows. Extensional viscosity measurements were performed using an opposed-nozzles stressmeter. The FENE-P constitutive model has then been used for describing the rheological properties of the aqueous solution of polyacrylamide. One relaxation time has been found sufficient to give satisfactory agreement between the FENE-P model and the measured properties. It is well-known that the flow in the opposing jets device is not purely extensional. Therefore, a numerical simulation of the rheometrical flow has been made in order to interpret the experimental results.

## Résumé

Les propriétés rhéologiques de solutions aqueuses de polyacrylamide ont été mesurées en écoulement de cisaillement ainsi qu'en écoulement extensionnel. Les mesures de viscosité extensionnelle ont été obtenues à partir du rhéomètre à jets opposés. L'équation de comportement FENE-P a été utilisée afin de décrire les propriétés rhéologiques de ces solutions aqueuses de polyacrylamide. Un seul temps de relaxation s'est avéré suffisant pour donner une correspondance satisfaisante entre le modèle FENE-P et les expériences. L'écoulement dans une configuration à jets opposés n'est pas purement extensionnel. Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, une étude numérique de l'écoulement présent dans le rhéomètre extensionnel a été faite.

Keywords: FENE-P model, RFX rheometer, extensional viscosity, numerical simulation, Finite element method.

# 1 Introduction

The purpose of computational rheology is to predict fluid behaviour in complex flows. This task requires the selection of a constitutive equation in close interaction with rheometrical work. It is essential to base such a selection on a wide number of rheometrical data[1]; at the present stage, no general constitutive equation is able to predict, for a single material, the full array of available data. One is thus led to choose a constitutive equation which combines a good agreement with observations in simple controllable flows as well as more complex flows. In that sense, numerical simulation is of considerable help in rheometry: for non-controllable flows, simulation allows one to select material parameters of constitutive equations when the meaning of the measured quantity is not explicit. A typical example is the flow in the opposed nozzles geometry: the measured "extensional viscosity" is not obtainable from the analysis of the steady extensional flow [2].

In this paper, we use the FENE-P model [3] in order to describe the rheological behaviour of a polyacrylamide aqueous solution. The basis of our work consists of experimental data including shear viscosity, first normal stress difference and oscillatory shear properties. Also, extensional viscosity measurements based on the opposed nozzles geometry were available.

In section 2, we review our experimental data. In Section 3 we briefly present the FENE-P model and in section 4, we discuss the selection of material parameters. Finally, we interpret the measured extensional viscosity for the polyacrylamide aqueous solution by means of numerical simulation.

## 2 Experimental data

Our analysis is based on the rheological characterization of a 0.5% aqueous solution of polyacrylamide (E.10 Allied Colloids Ltd U.K.). The measurements were obtained at the department of Chemical Engineering of Katholieke Universiteit Leuven. The shear viscosity and the first normal stress difference were obtained by means of a cone-plate rheometer (RMS 800-Rheometrics Inc.). Fig. 1 shows the data at 20c over a range of shear rates  $0.5\text{-}400\text{s}^{-1}$ . The same device has been used to determine the oscillatory shear flow properties. Oscillatory shear data on the storage and loss moduli  $G'$  and  $G''$  within a frequency range  $0.1\text{-}60\text{ s}^{-1}$  are shown in Fig. 2. Extensional viscosity measurements were made using the opposed nozzles stressmeter RFX (Rheometrics Inc.) which is briefly described in Fig. 3. The two jets are immersed in a beaker filled with test fluid: the left-hand arm is mounted on a torque rebalance transducer. The right hand arm is mounted on a moveable stage to control the gap between the nozzles. When the fluid is drawn into the jets by the two syringe pumps, the flow between the nozzles is close to a uniaxial extension. From the torque measurement on the left-hand arm, an experimental extensional viscosity  $\eta_{E.exp}$  can be derived (Fuller *et al* [4]). The extensional viscosity measurements are shown on Fig. 4 for an extensional rate scale 1 to  $100\text{ s}^{-1}$ . A first trend of extensional thickening is followed by an extensional thinning of the material. Cai *et al* [5] observed the same



behaviour for other polyacrylamide solutions.

### 3 A model from the dilute elastic dumbbell theory

As a mathematical model for describing the rheological behaviour of the polyacrylamide solution, we use the FENE-P equation introduced by Bird *et al* [3] where polymer macromolecules are idealized as dumbbells suspended in a Newtonian solvent of viscosity  $\eta_N$ . The extra-stress tensor is given by the sum of two parts:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_V; \quad (1)$$

$\mathbf{T}_N$  is the purely viscous contribution:

$$\mathbf{T}_N = 2\eta_N \mathbf{D} \quad (2)$$

where  $\mathbf{D}$  is the rate of deformation tensor, while  $\mathbf{T}_V$  is the viscoelastic contribution written as follows:

$$\mathbf{T}_V = \frac{3\eta_V}{\lambda} \left( \frac{1}{1 - \text{tr} \mathbf{A}/L^2} \mathbf{A} - \frac{1}{3(1 - 1/L^2)} \mathbf{I} \right). \quad (3)$$

Here,  $\eta_V$  is the viscosity of the polymeric part,  $\lambda$  is a relaxation time and  $L$  represents the ratio between the maximum allowable length of the spring and the equilibrium length:  $\mathbf{A}$  is a non-dimensional configuration tensor which obeys the evolution equation

$$\mathbf{A} + \lambda(1 - \text{tr} \mathbf{A}/L^2) \overset{\nabla}{\mathbf{A}} = \frac{(1 - \text{tr} \mathbf{A}/L^2)}{3(1 - 1/L^2)} \mathbf{I}. \quad (4)$$

This fluid shear thins and exhibits a finite extensional viscosity.

For an accurate fit of the rheometrical data, the above equations may be extended to a spectrum of relaxation times.

### 4 Selection of material parameters

The available rheometrical data i.e. steady shear flow, oscillatory shear flow and extensional flow are viewed as a set of data *constraining* our FENE-P model (Crochet *et al.* [6]). For a reason of computational cost linked to numerical simulation, we limit ourselves to a one-mode FENE-P constitutive equation. We select the following FENE-P parameters:  $\eta_V = 0.378 Pa.s$ ,  $\eta_N = 0.012 Pa.s$ ,  $L^2 = 1.3$ ,  $\lambda = 2s$ . Fig. 1 shows the fitting in shear flow: the agreement between theory and experiment is satisfactory over the range of shear rates where experimental data are available. The extensional flow data are shown on Fig. 4, the fitting being here also reasonably good. The expressions of  $G'$  and  $G''$  are identical

for the FENE-P and the Oldroyd-B fluid. With a single relaxation time, we should not expect a satisfactory correspondence between theoretical and experimental results. This is evident in Fig.2 which shows strong deviations for low and high values of the frequency. For a better fit of oscillatory data, we should use a multi-mode model. In fact, Fig.5 shows that an excellent fit may be obtained with three relaxation times. In Fig.4, we plot the steady extensional viscosity of the FENE-P model with a single relaxation time: the agreement with experimental data is reasonably good, but further interpretation will be given in section 5

## 5 Viscoelastic flow in opposed-nozzles devices

In classical experimental devices such as fiber-spinning, the flow is a good approximation of a uniaxial extension: the flow is essentially one-dimensional and is bounded by a free surface where the total radial stress vanishes. This ensures, for Newtonian fluids, a Trouton ratio of 3. It is not the case in opposed-jets configurations.

### 5.1 Numerical method

By means of a finite element investigation, Schunk *et al.*[2] have shown that, for a Newtonian fluid, the theoretical Trouton viscosity  $\eta_E$  (i.e. thrice the shear viscosity  $\eta$ ) cannot be directly compared with experimental values  $\eta_{E,exp}$ : those experimental values would in any case be higher than the Trouton viscosity. Assuming that the flow is symmetric about the midplane and axisymmetric about the nozzles axis, the governing equations are solved on the domain shown in Fig.6 with appropriate boundary conditions: vanishing velocity at the nozzle surface, fully developed profile at the inflow plane within the nozzle, vanishing normal velocity on the midplane and vanishing contact force on the remaining boundary (this being a good approximation provided the surfaces are in a region of weak flow). On the basis of the computed stress, velocity and pressure fields, the torque about the pivot axis exerted by the fluid on the nozzles can be calculated for a given control volume. The volume chosen by Schunk *et al* [2] is represented in Fig. 6 and is formed of the part  $S_m$  where the flow is purely extensional, the closing surface  $S_c$ , the part  $S_s$  following the outer face of the nozzle. The remaining surfaces containing the part of the tube outside the flow domain are omitted because the stress contribution to the torque is negligible there. A computed extensional viscosity is derived from the torque  $M$ :

$$\eta_{E,comp} = \frac{Md}{2BQ}, \quad (5)$$

where  $B$  is the arm length,  $d$  is the nozzle separation and  $Q$  is the flow rate through one nozzle. The corresponding extension rate is:

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{\pi R^2 d/2} \quad (6)$$

where  $R$  is the nozzle radius. In order to test our program, we have analyzed the flow of castor oil which may be considered as a Newtonian fluid with a shear viscosity of  $0.96\text{Pa}\cdot\text{s}$ . In Fig. 7, we have plotted the experimental data  $\eta_{E,exp}$  based on (5) together with Trouton's viscosity. We find a considerable deviation which confirms that the opposed-nozzles device does not measure the steady extensional viscosity. We have then performed a finite element simulation of the Newtonian flow and, on the basis of the simulation, we have recalculated the extensional viscosity  $\eta_{E,comp}$ . We now find a perfect agreement between theory and experiments.

## 5.2 FENE-P fluid

In order to interpret the experimental points  $\eta_{E,exp}$  shown in Fig.4 for the 0.5% polyacrylamide aqueous solution, let us study the behaviour of the FENE-P fluid characterized in section 4. As a numerical method for solving the constitutive equation together with the conservation equations, we use the SU4X4 mixed finite element method of Marchal and Crochet [7] where the primitive variables are the configurational tensor  $\mathbf{A}$ , the velocity vector  $\mathbf{v}$  and the pressure  $p$ . The results are shown in Fig. 8 together with the steady-state extensional viscosity  $\eta_E$ . At low extensional rates, actually in the Newtonian limit, we note that  $\eta_{E,comp}$  is about 50% higher than  $\eta_E$ . This is in line with the results obtained above for a Newtonian fluid. For increasing  $\dot{\epsilon}$ , on one hand,  $\eta_E$  increases up to a constant value. On the other hand  $\eta_{E,comp}$  increases slightly and then decreases for  $\dot{\epsilon} \geq 5\text{s}^{-1}$ . It is interesting to note that the experimental points  $\eta_{E,exp}$  seem to show the same trend as  $\eta_{E,comp}$ . This is due to an increasing negative "nozzle+tube" ( $S_s$ ) contribution, leading to a decrease of the net torque required to hold the left-hand arm fixed. This situation is caused by a vortex that develops near the edge as shown in Fig. 9. We note that the present flow is similar to a viscoelastic flow through a contraction (see e.g. Boger [8]), where vortex enhancement is typical. In the present case, we conclude that the vortex is responsible for the observed extensional thinning of the material. The same trend of extensional thinning following an extensional thickening observed by Cai *et al* [5] in the case of other polyacrylamide solutions may possibly be explained by the same vortex enhancement mechanism.

## 6 Conclusions

The FENE-P constitutive equation has been used for describing the rheological properties of the aqueous solution of polyacrylamide. One relaxation time seems sufficient to give a good agreement between theoretical and experimental data, especially in steady shear and extensional flow. A numerical simulation of the opposing-jets device allows us to interpret the experimental elongational curve.

## Acknowledgments

This paper presents research results of the Belgian Programme of Interuniversity Attraction Poles initiated by the Belgian state, Prime Minister's Office for Science, Technology and Culture. The scientific responsibility rests with its authors. The authors wish to thank professor Moldenaers (KUL) for her considerable help for measuring fluid properties.

## References

- [1] Barnes.H.A., Hutton.J.F., Walters.K., *An Introduction to Rheology* (Elsevier, Amsterdam, 1989)
- [2] Schunk.P.R., de Santos, J.M., Scriven.L.E., *J.Rheol.* **34(3)**,387,1990
- [3] Bird.R.B., Dotson.P.J. Johnson, N.L., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **7**,213,1980
- [4] Fuller.G.G., Cathey.C.C.,Hubbard.B., Zebrowski.B.E., *J. Rheol.***31(3)** .235(1987)
- [5] Cai.J.J...Souza-Mendes P.R., Macosko.C.W., Scriven.L.E., Secor.R.B., *Proc. XIth Int. Congr. on Rheology, Brussels Belgium, 1012(1992)*
- [6] Crochet.M.J., Davies.A.R., Walters.K., *Numerical Simulation of Non-Newtonian Flow (Elsevier, Amsterdam, 1984)*
- [7] Marchal.J.M., Crochet.M.J.,*J. Non-Newt. Fluid Mech.* **26**,77,1987
- [8] Boger.D.V., *Ann. Rev. Fluid. Mech.*..**19**,157,1987

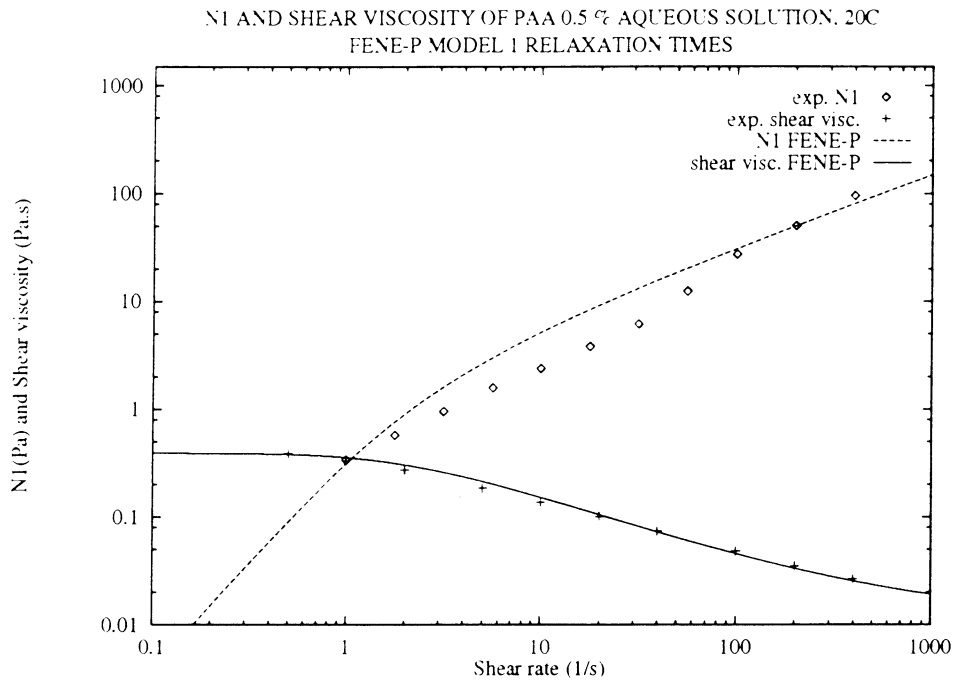


Figure 1: Shear viscosity and first normal stress difference; experimental and theoretical data.

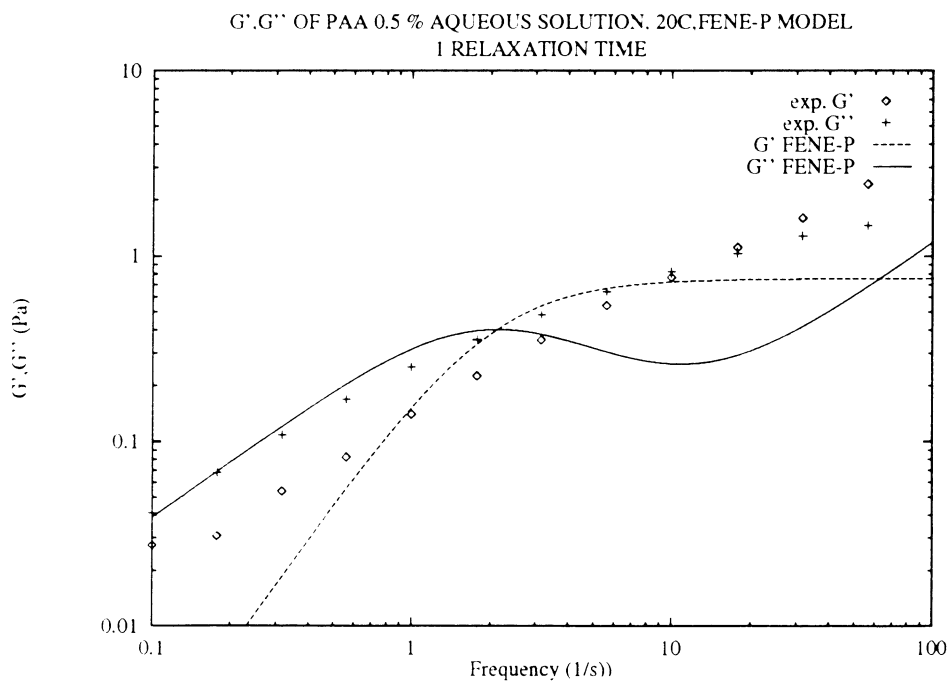


Figure 2: Storage and loss moduli; experimental and theoretical data.

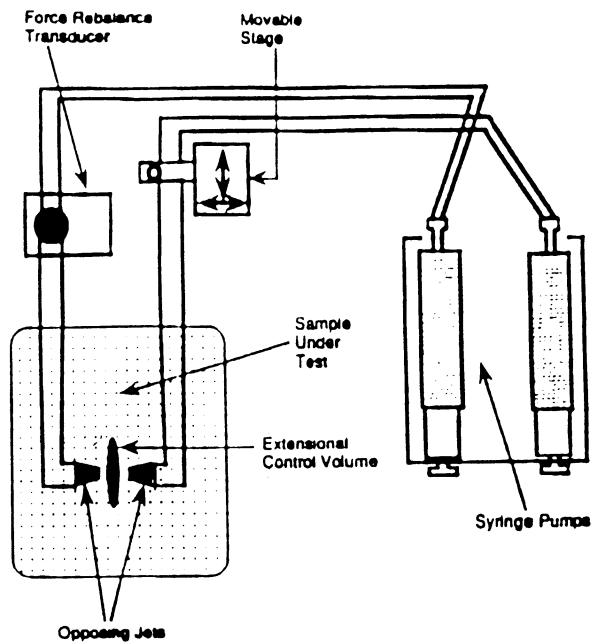


Figure 3: Schematic diagram of the RFX opposed nozzles rheometer.

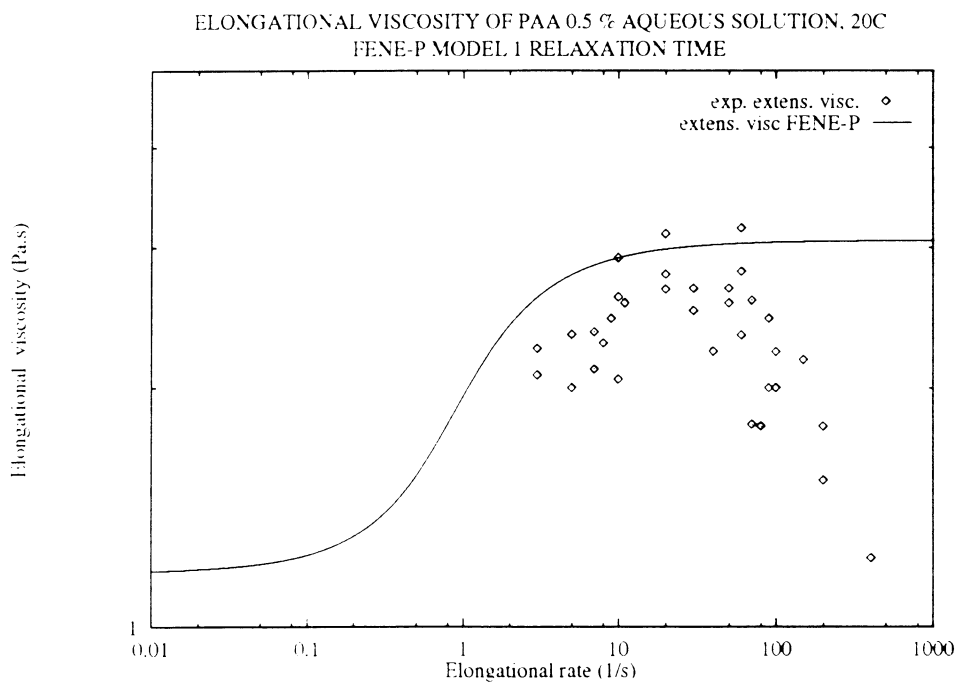


Figure 4: Extensional viscosity as measured by the RFX rheometer.

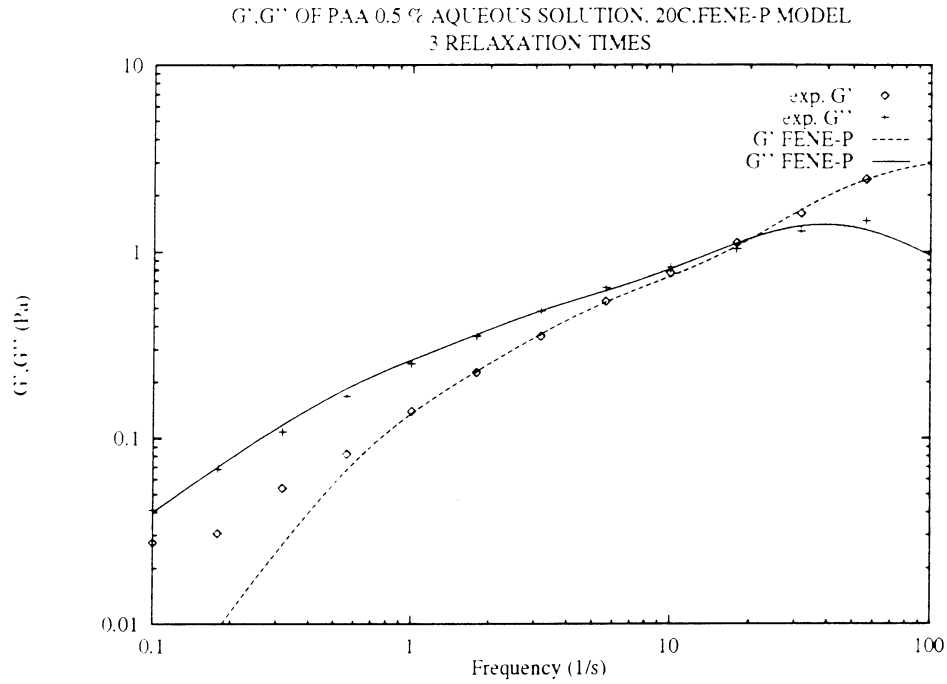


Figure 5: Comparison between experimental and theoretical oscillatory data for the storage and loss moduli with three relaxation times.

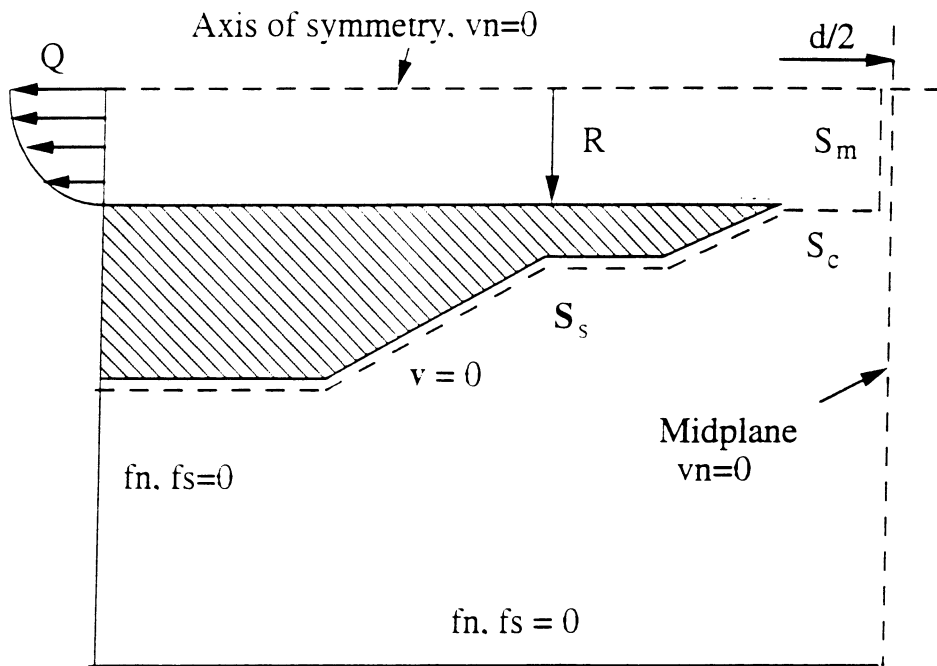


Figure 6: Control volume and boundary conditions.

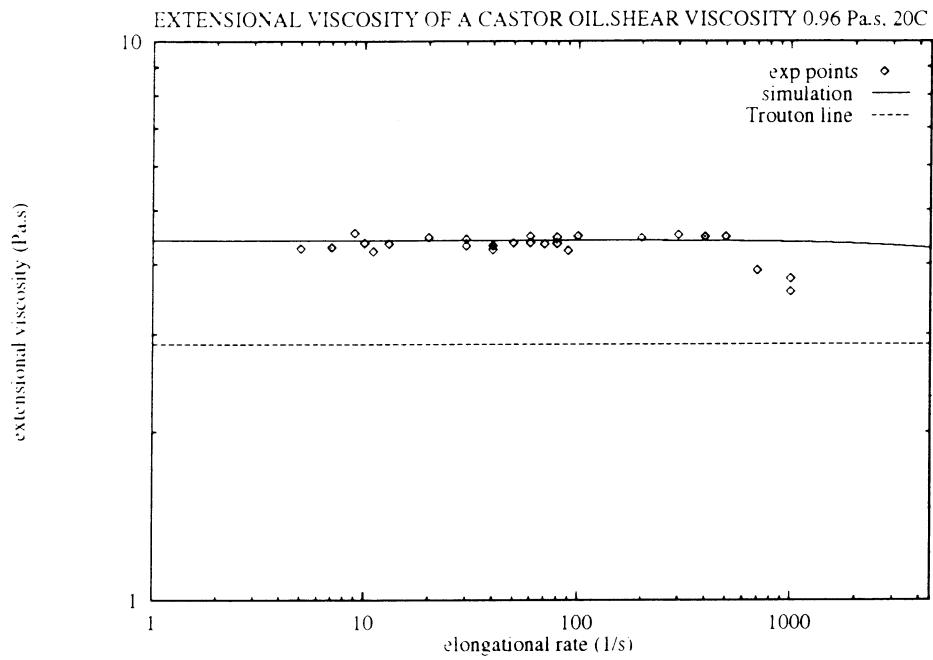


Figure 7: Extensional viscosity of a castor oil: experimental data, steady-state extensional viscosity and calculated data.

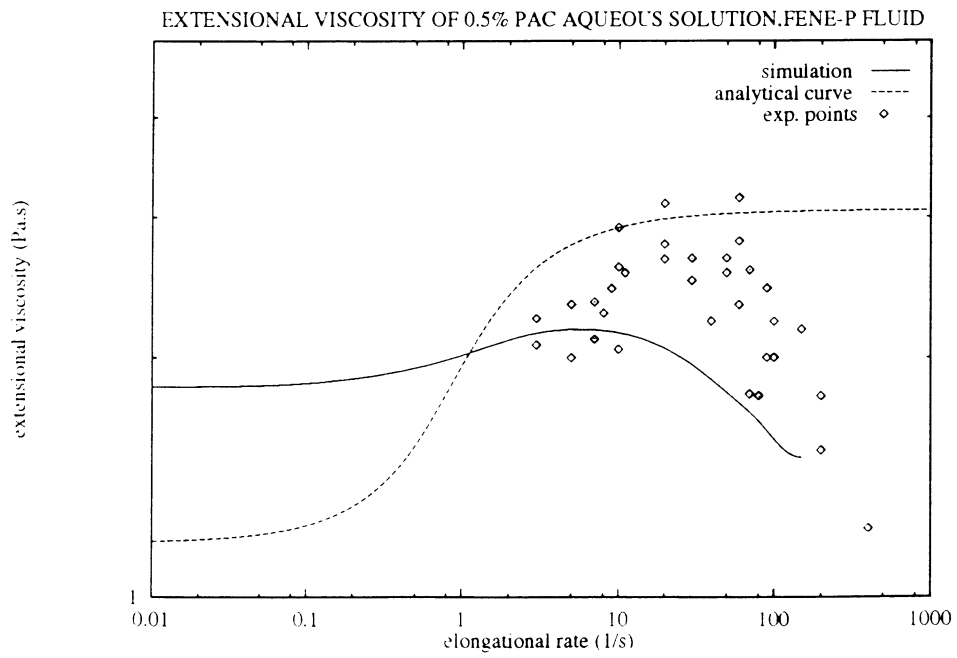


Figure 8: Extensional viscosity of the 0.5 polyacrylamide aqueous solution.



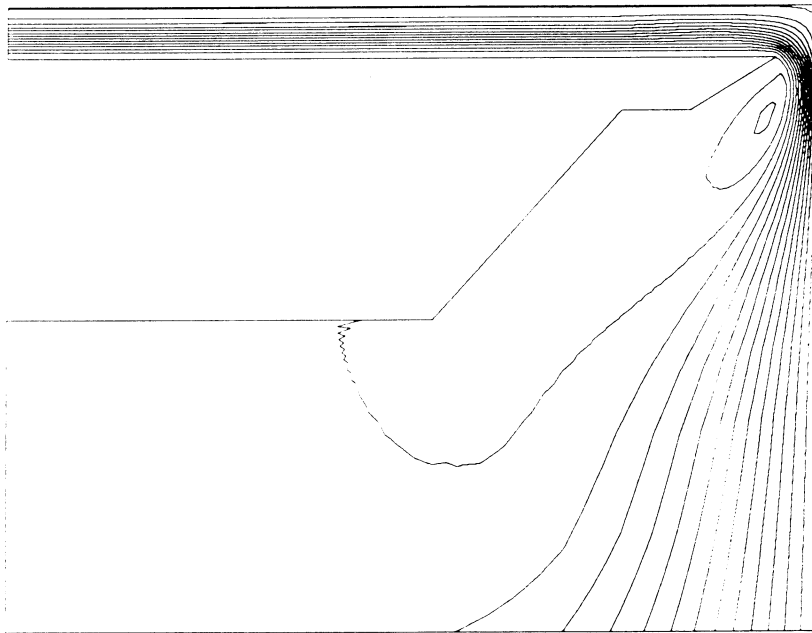


Figure 9: Streamlines near the nozzle: a recirculating vortex is apparent near the tip.



# **RHEOLOGY OF WOOD-BASED BOARD MATERIALS**

by PW Bonfield; JM Dinwoodie; BH Paxton and JS Mundy  
Building Research Establishment  
Watford, UK

## **SUMMARY**

The use of wood-based board materials in structural applications is controlled by their propensity to deflect under sustained load. Work has been carried out at BRE over the last 19 years to investigate, quantify and model the time-dependant characteristics of these materials. The material type (particle size, resin type) and in-service conditions (moisture, temperature, loading type, mode and frequency) affect the creep response of wood-based board materials and can interact to accelerate deformation.

This behaviour may be modelled using different approaches: mathematical; rheological; chemical kinetic and duration of load. Each method has advantages and disadvantages, although a rheological and a mathematical model have been specified in prEN 1156 for the calculation of creep factors used for design. Chemical kinetic modelling has considerable potential for use in design in the future. Work is currently being undertaken at BRE to investigate this further.

## **INTRODUCTION**

The use of wood-based board materials in the construction industry is already widespread and is increasing, for example in Europe 44 million m<sup>3</sup> were consumed in Europe in 1990 (FAO, 1990). The use of these materials is likely to increase as the costs of solid wood increases and as the manufacturing technology improves to give better quality products with improved, tailored performance.

Creep (time-dependant deformation) is an important property affecting the performance in service of the different wood-based board materials. By definition, creep occurs relatively slowly but it may have a very significant affect on fitness for purpose and in-service performance. It is therefore important to have reliable methods of measuring creep and accurate techniques for modelling and predicting the magnitude of the effect. Work at BRE began in the late 1970's and long-term tests have been in progress now for almost 20 years. A wide range of materials types have been tested under a range of experimental conditions that have quantified the affects of factors such as moisture, loading mode, level and type, temperature, and cyclic loading. Over the last 10 years the work has acquired a European dimension with a considerable amount of work carried out with other research institutions and industry around Europe under the EU FOREST and AIR programmes.

### **KEY WORDS**

CREEP  
PANEL-PRODUCTS  
MODELLING  
CHEMICAL KINETICS  
RHEOLOGY  
MOISTURE

A considerable amount of work is currently in progress at BRE associated with size effect, shear, new materials, and chemical kinetic modelling.

This work has had a major influence on the development and use of wood-based board materials through authoritative advice to manufacturers and users and by implementation in performance, testing and specification standards.

## BOARD MATERIALS

The main characteristic that differentiates between that differentiates between board types is particle size. Further distinction may be made relating to the resin type, wood species, density and manufacturing processes employed and it is these parameters that control the nature and grade quality of the resultant board material.

### **Chipboard (or particleboard)**

Chipboard is constructed from small wood chips (usually softwood) that are bonded together with usually less than 10% resin (of the dry weight of chips). The surface layers are usually made up of smaller, more densely packed chips whilst the core material is of lower density. The resin system has a direct effect on the properties of the board with usual systems being, urea formaldehyde (UF), a blend of urea, melamine formaldehyde (MUF) and phenol formaldehyde (PF) or isocyanates (IC). Chipboard has widespread application in flooring, roofing, sheathing, shelving, ceilings and furniture. BS5669: Part 2 (1989) gives the grade compliance requirements for chipboard

### **Medium-density fibreboard (MDF)**

Medium-density fibreboard (MDF) is constructed from softwood or hardwood that has been defibrated into bundles of wood fibres, which are then dried and coated with resin. These are then laid in a mat and consolidated using heat and pressure. The resin type, quantity used and board density (which is over 600 kg/m<sup>3</sup>), control the performance characteristics of these products. The smooth surface finish of MDF makes it ideal for use in skirting boards, architraves and mouldings. This material is primarily used in furniture construction, but also for doors and window boards. Other fibre boards (FB) may be manufactured without resin where the wood fibres are mixed with water to produce a pulp, additives such as fire retardants and other chemicals are included and this mixture consolidated under heat and pressure. The integrity of these boards results from the thermoplastic properties of the lignin.

### **Oriented strand board (OSB)**

Oriented strand board (OSB) is manufactured using large, thin flakes of wood where the width is characteristically half the length, bonded together with resin (usually PF). The board is generally laid as three layers, where the flakes in the outer layer are often aligned along the length of the board. The use of the large flakes imparts good mechanical performance as well as reducing the amount of resin needed (about 2.5% of the dry weight) to consolidate the board. Mechanical properties are usually superior to chipboard but less than plywood. OSB is finding increased usage in many applications previously occupied by chipboard and plywood, *ie* sheathing, flooring, roofing, shuttering and packaging. Other types of non-oriented waferboards also find widespread use in construction, but they too are tending to be superseded by OSB. The particles used in waferboard tend to be larger than for OSB and they are aligned randomly in the plane of the board. They generally have

inferior strength properties to OSB.

### **Cement-bonded particleboard**

Cement-bonded particleboard is made by mixing 60% cement, 20% wood chips and 20% water, spreading this mix onto forming plates which are then pressed followed by heating at approximately 80 C for 6 to 8 hours until the cement has hardened. Principle applications are in cladding, internal wall lining and flooring where the high fire resistant sound insulation and properties may be exploited.

## **CREEP AND CREEP TESTING**

All the major board materials mentioned above are used in applications where they are likely to be subjected to sustained loading for considerable periods of time, for example in flooring and roofing. In such it is vital that the dimensional integrity of such structures is maintained, so a comprehensive understanding of the time-dependant deformation of these materials is required to ensure optimised and safe use. The majority of the creep data on board materials presented in this report has been accumulated at the Building Research Establishment (BRE). These data have been used to enhance the understanding of the performance characteristics, which in turn has lead to improvements in the material. The data have also been used to contribute to the calculation of design factors for creep used by the relevant British and European Standards.

The majority of the testing at BRE has been carried out in four-point bending on 50 mm wide samples with a length dependant on the board thickness. Initial tests were carried out according to BS5669: Pt1 where the roller spacing is 0.25 span, and more recently according to the draft European Standard (prEN 1156) where the roller spacing is 150 mm between the inner rollers and 5 times the board thickness to each of the outer rollers. The central deflection is measured either relative to the outer loading rollers, or relative to the outer and/or inner rollers (European Standard).

At BRE, a comprehensive test programme has been in progress for nearly 20 years to investigate the creep performance of board materials, particularly chipboard, under a variety of test conditions in order to achieve a comprehensive understanding of creep performance. From this understanding and that data resource, models have been developed that both describe creep, and allow prediction of creep deflection, have been developed.

### **Creep performance of board materials**

Effect of particle size.

The size of the wood particle component is a primary factor that distinguishes the board type. The particle size has a marked effect on creep performance with the general rule that as the particle size increases the resistance to creep also improves. This is illustrated by Table 1 (Dinwoodie *et al*, 1992) which gives the ranking order in relative creep (where relative creep = (total deflection - initial elastic deflection) / initial elastic deflection) for nine materials, based on the mean values of relative creep averaged over a range of environmental conditions and stress levels after 43,200 minutes (30 days) under load. Five of the nine materials tested were different types of chipboard and a wide range of creep responses were measured. The fibre board (high density medium board) fell within this range which illustrates that overlap may occur between the upper and lower grades of

different board types.

#### Effect of moisture

Moisture content may have a marked effect on the creep performance of boards, especially for the lower grade materials, and careful consideration of the in-service environment must be made to ensure that the integrity of the board is maintained in use. Figure 1 (Dinwoodie *et al*, 1991) illustrates this effect with large changes in relative creep occurring (increasing by up to four times) as the relative humidity (RH) is increased from 65% to 90%. Figure 1 also shows that this change is non-linear and that the variations in relative creep measured for each board type are lower when the relative humidity is increased from 30% to 65%. Comparison of the board types tested showed that the five chipboards were more sensitive to the higher humidity than was the timber, fibre board (high density medium board), waferboard and plywood.

Changing the humidity above 65% therefore has a significant effect on creep deformation; however an even greater effect is found if the humidity is cycled between two levels. This is illustrated by Figure 2 (Dinwoodie *et al*, 1992) which shows that for an MUF chipboard, (type C4 BS 5669:1989) increasing the humidity from 30% to 90% caused an increase in deflection of 4 times but that cycling the humidity between these levels, caused a larger increase of over ten times after 200,000 minutes (20 weeks). A negligible mechano-sorptive effect (where deflection increases with decreasing humidity level on each cycle) was observed for chipboard. Also shown in Figure 2 is the creep response under a protected external environment where samples were protected from sun, rain and wind, but were subjected to the natural fluctuations of humidity and temperature. The level of creep measured was considerably greater than at 30% RH and slightly less than at 90% RH. There is currently interest from the European Commission to carry out this type of testing as it is considered to represent more accurately the in-service conditions a board will be subjected to. However it does not require the test sample to reach equilibrium moisture content, so particularly for larger samples, it is very difficult to derive a thorough understanding of the deformation processes in operation.

#### Effect of load type and level.

(i) Stress level; An approximately linear increase between applied stress level (of between 30% and 75% of the short-term strength) and relative creep has been demonstrated (Dinwoodie *et al*, 1991) following testing of fibreboard, plywood, waferboard and 5 chipboards as illustrated in Figure 3. These data represent the mean values accumulated at a range of humidities and temperatures. Some non-linearity did occur at high humidities. Gressel (1982) and Schober (1987) suggested that there is an acceleration in creep above a limiting stress value, with Schober (1987) proposed that this was at 30% stress level. A second series of creep tests was therefore carried out (Dinwoodie *et al*, 1992a) at low stress levels between 15% and 45% of the short-term strength for 9 different materials and again a linear relationship was found as shown in figure 4. However other work (Dinwoodie, 1991a) has shown that non-linearity occurs at approximately 40% stress level for OSB and cement-bonded particle board

(ii) Loading mode; There has been relatively little work carried out on the effect of loading mode on the creep response of board materials, although BRE is currently carrying out creep tests in both planar and panel shear. The current design codes use the same design

factors for shear, compression and tension which have been derived from four-point bending tests even though the performance under each of the loading modes may be different. Work has been carried out on plywood by Ranta-Maunas (1976) and on particleboard by Kuhne *et al* (1981) which suggested that creep increased under shear loading. However, more recently Kliger (1991) found that less creep occurred in chipboard samples loaded in shear and in compression than in bending. The work currently under way at BRE will contribute in particular to the better understanding of creep in shear.

(iii) Cyclic loading; Work on chipboard at both high frequencies (1 to 10Hz Bonfield *et al*, 1993) and at low frequencies (7 or 17 day cycles Dinwoodie *et al*, 1993) showed that lower creep deflections occurred under fatigue loading than under constant loading except at very high stress levels (80%) where the deflections of the fatigue samples became greater. The principle of superposition was applied to both the low and high frequency test work to assess whether the damage accumulation mechanisms of creep and fatigue were similar. It was found not to apply. Analysis of the effect of stress level on creep showed a linear increase between 30, 45 and 60% stress levels, confirming the findings reported by Dinwoodie *et al* (1991 and 1992a) in (i) above.

#### Effect of temperature

Increasing the temperature causes an increase in relative creep as illustrated by Figure 5 for nine board materials tested at 10, 20 and 30 C (Dinwoodie *et al*, 1984 and 1991). The increase was non-linear with larger changes between 20 C and 30 C than 10 C and 20 C. Dinwoodie *et al* (1992a) also investigated the effect of cycling the temperature on the performance of nine materials and found that an increase in creep deflection occurred, although the effect was much lower than that caused by cyclic humidity.

#### Effect of resin type.

Dinwoodie *et al* (1992) tested nine different chipboard materials and found that least creep was recorded for melamine formaldehyde (MUF) bonded type, followed by urea formaldehyde (UF), high alkaline cured phenol formaldehyde (PF). Similar results were found by Clad *et al* (1981) who placed a PF/isocyanate (IC) board between UF and high alkaline cured PF. The combined effect of resin type and other variables, particularly moisture content, will affect the relative creep of boards, with the high alkaline PF most susceptible to changes in moisture content due to a lower degree of cross-linking than the other resins.

#### Interaction between factors

The results described above demonstrate that individually, each of the specific factors can have a marked effect on creep deformation of board materials. However, the combined effect of one or more of these variables can change the expected pattern of creep deformation much more than on their own (Dinwoodie *et al*, 1991).

#### **Modelling creep behaviour.**

The data obtained from the experiments above is exploited for improving material quality and for the derivation of safety factors used in design codes. If the use of board materials is to be safe and optimised it is necessary to be able to understand creep behaviour and more importantly, to be able to predict it from short term data. For these purposes predictive models are required based on one of the following approaches.

### Mathematical modelling

The mathematical approach is one that applies mathematical curve fitting principles to creep curves to attain the best possible fit. By using power functions Gressel (1984) and Kliger (1991) found that reasonable prediction of creep deflections could be made. However, although this approach is relatively straightforward and useful for predictive work, development may be limited as it is not based on applying an understanding of the deformation processes in operation.

### Rheological modelling

Rheological modelling is based on the assumption that the deformation of board products (and timber) is composed of three major components; elastic (instantly recoverable), visco-elastic (time-dependant, recoverable) and viscous (time-dependant, permanent). Pierce *et al* (1979 and 1985), proposed rheologically based models that summed these three components in a manner that was considered to most accurately reflect the deformation processes occurring. The models were described using a series of spring and dashpot element analogues (Maxwell element in series with a Voight element) to represent the deformation components. Models using 3- and 4-elements were initially proposed (Pierce *et al*, 1979) but latterly a model comprised of 4-elements but with a fifth parameter (power function) was developed (Pierce *et al*, 1985). The models were tested against experimental data achieved after 7 to 10 years and reasonable predictions were obtained (Dinwoodie *et al*, 1990), with the 4-element, 5-parameter model accurate to within 50% for all samples. However, predictions of deflection at 7 or 10 years from data achieved 6 months data (for over half the samples tested) were accurate to within 25%.

Kliger (1991) carried out a comparison of deflections predicted by the 4-element, 5-parameter rheological model and those from 7 other models, including power models, and found that the optimum prediction was obtained from the 4-element, 5 parameter model as shown in Figure 6 thereby confirming the BRE approach to modelling

### Chemical kinetic modelling

Recently attention has been focused (Bonfield *et al* 1994, Van der Put 1989) on the use of chemical kinetic modelling to describe creep. This approach examines the deformation of the material at a molecular level and applies the theory of chemical rate kinetics to the energy required to break and reform bonds within the material. Both elastic and time-dependant deformation may be considered to produce a model that reflects the deformation characteristics of the material. The approach has been applied with reasonable success to solid wood (Bonfield *et al*, 1994, Van der Put, 1989) but further developments are required for good long-term prediction. Application of this approach to board materials is in progress at BRE.

### Duration of load

Another approach to modelling creep is to consider the applied stress level versus log(time to failure) or 'duration of load'. Data plotted in this way will usually fall on a straight line, the linear regression of which may be used to extrapolate for long term life prediction. BRE evidence indicates that duration of load is primarily a function of board type (acting through resin type and particle size), and relative humidity.

## INCORPORATION OF CREEP INTO STANDARDS



The data accumulation, subsequent analysis and model development has been used to help understand and improve board design and manufacture. The incorporation of this information into design codes and standards, which require that board products meet certain minimum requirements for use, is probably the way in which it has exerted the greatest influence. In the past this has generally been through National Standards (eg BS) but more recently, in Europe at least, through the European Standards. A draft European Standard (pr EN 112.412) has been written for the determination of load and creep factors for wood panels which defines the methods of test and subsequent treatment of results required for conformity. The draft standard describes in detail the test procedure required and the method of deflection measurement. Two design factors may be calculated; the duration of load factor and the creep factor.

The duration of load factor may be calculated following a series of tests with recommended loads corresponding to 55, 60, 65, 70 75 and 80% of the short-term strength (for humidities below 75%RH), with ten replicates at each stress level. The time to failure is recorded for each sample and a graph of applied stress versus log(time to failure) is plotted. A linear regression through the points may be extrapolated to give the stress level for a particular design life (eg 10 years) as illustrated in Figure 7a.

The creep factor may be determined following the creep testing of ten replicates at a single load level that corresponds to the stress level required to predict a desired time span. However, if a single stress level is to be used it must be below the limit of linear visco-elasticity (usually 40% of the short-term strength). Regular readings (ie after 1, 5, 10, 50, 100, 500 minutes and thereafter 24-hour intervals) of the change in deflection with time for at least 6 months.  $k_c$  is calculated using the ratio of the increase in deflection with time under load to the initial elastic deflection. Values are calculated at the time intervals defined above for each replicate and the means of these are plotted as log(mean values of creep factor) versus log(time). A linear relationship usually occurs after 10 minutes loading and extrapolation of this line may be used to derive values of creep factor for the desired design life as shown in Figure 7b. If greater accuracy is required, creep factor may be calculated using the 4-element, 5-parameter model or by using a mathematical power function.

## CONCLUSIONS

A substantial amount of data related to the creep performance of board materials has been accumulated during nearly 20 years research under a variety of loading and environmental conditions for a range of material types. Subsequent analysis of these data has lead to the development of rheologically-based models that sum elastic, visco-elastic and viscous components to allow good creep deflection prediction, with the optimum predictions based on a 4-element, 5-parameter model. The research information generated and models developed have been used by the board manufacturers to improve their products and also to exert a major influence over the use of board materials via incorporation into design standards. The draft European standard for the determination of creep in board materials uses two parameters to describe rheological behaviour; the duration of load factor is used to calculate life to failure and the creep factor used to predict creep deflections. In both cases models developed following creep tests are used in these calculations.

## FUTURE NEEDS

The very large consumption and increasing utilisation of wood-based composite products in Europe, coupled with EU policy associated with the need for sustainable development, has ensured that research to further investigate the long-term performance of these materials is identified as a priority requirement in the FAIR Fourth Framework Programme. It is anticipated that some of the many outstanding scientific needs associated with this requirement will be investigated under FAIR so that improved utilisation and safety in-service will be assured

## REFERENCES

Bonfield, P.W.; Hacker, C.L.; Ansell, M.P., and Dinwoodie, J.M.; 1993. Fatigue in chipboard Part 1. High frequency loading. Paper accepted for publication in *Wood Science and Technology*

Bonfield, P.W.; Mundy, J.S; Robson D.J.; Dinwoodie, J.M. 1994. The modelling of time-dependant deformation in wood using chemical kinetics. Submitted for publication in *Wood Science and Technology*.

Clad, W.; Schmidt-Hellerau, C. 1981. Zeitstandversuche mit Spanplatten. Teil 1: Ergebnisse von Untersuchungen an industriell hergestellten Spanplatten. *Holz Roh-Werkstoff* 39, 217-222.

Dinwoodie, J.M.; Paxton, B.H. and Pierce, C.B. 1981. Creep in Chipboard. Part 3: Initial assessment of the influence of moisture content and level of stressing on rate of creep and time to failure. *Wood Sci. Tech.*15:125-144.

Dinwoodie, J.M.; Paxton, B.H. and Pierce, C.B. 1984. Creep in Chipboard. Part 4: The influence of temperature and moisture content on the creep behaviour of a range of boards at a single stress level. *Wood Sci. Technol.* 18: 205-224.

Dinwoodie, J.M.; Higgins, J.S.; Robson, D.J.; Paxton, B.H. 1990. Creep in Chipboard. Part 7. Testing the efficacy of models on 7 to 10 years data and evaluating optimum period of prediction. *Wood Sci. Technol.* 24: 281-189.

Dinwoodie, J.M.; Robson, D.J.; Paxton, B.H. and Higgins, J.S. 1991. Creep in Chipboard. Part 8: The effect of steady-state moisture content, temperature and level of stressing on the relative creep behaviour and creep modulus of a range of boards. *Wood Sci. Technol.* 26: 225-238.

Dinwoodie, J.M. 1991a. Determination of the rate of creep and time to failure of OSB, MDF and cement-bonded particleboard. Report to DG XII of the CEC. (to be published)

Dinwoodie, J.M.; Paxton, B.H.; Higgins, J. and Robson, D.J. 1992. Creep in Chipboard. Part 10: The effect of variable climate on the creep behaviour of a range of chipboards and one waferboard. *Wood Sci. Technol.* 26:39-51.

Dinwoodie, J.M.; Higgins, J.S.; Paxton, B.H. and Robson, D.J. 1992a. Creep in Chipboard. Part 11: The effect of cyclic changes in moisture content and temperature on the creep behaviour of a range of boards at different levels of stressing. *Wood Sci. Technol.* 26: 429-

Dinwoodie, J.M.; Paxton, B.H.; Bonfield, P.W. and Mundy, J.S. 1993. Fatigue in chipboard Part 2. The influence of slow cyclic fatigue on the creep behaviour of chipboard at a range of stress levels and moisture contents. Paper accepted for publication in Wood Science and Technology.

Food and Agriculture Organisation (FAO), Timber Bulletin, XLIV No 9, 1990

Gressel, P. 1982. Kriechverhalten von Holz und Holzwerkstoffen-Auswirkungen auf den Formänderungsnachweis. Ingenierholzbau in Forschung und Praxis Bruderverlag, Karlsruhe.

Gressel, P. 1984. Zur Vorhersage des langfristigen Formänderungsverhaltens aus Kurz-Kriechversuchen. Holz Roh-Werstoff 42: 293-301.

Schober, B. 1987. Untersuchungen zum Einfluss der Belastung auf das Kriechverhalten von Vollholz und Holzpartikelwerkstoffen. Holztechnologie 28: 13-16.

Kliger, R. 1991. Creep and duration of load behaviour of board materials. Report to DG XII of the CEC. (To be published)

Kuhne, G; Niemz P. 1981. Untersuchungen zum Einfluss der Plattenschichten auf das Kriechverhalten von spansplatten. Holztechnologie 22(4): 214-221.

Pierce, C.B.; Dinwoodie, J.M. and Paxton, B.H. 1979. Creep of Chipboard. Part 2: The use of fitted response curves for comparative and predictive purposes. Wood Sci. Technol. 13: 265-282.

Pierce, C.B.; Dinwoodie, J.M. and Paxton, B.H. 1985. Creep of Chipboard. Part 5: An improved model for creep prediction. Wood Sci. Technol. 19: 83-91.

Ranta-Maunus, A. A study of creep in plywood. Report No. 5. Structural Mechanics Laboratory, Technical Research Centre of Finland, pp 92.

Van der Put, T.A.C.M. "Deformation and damage processes in wood." PhD thesis, Delft University Press, 1989.

Table 1. Ranking order of relative creep of nine materials after 43,200 minutes

Rank	Material	Relative creep	Ratio
1	Timber	1,278	1.00
2	Plywood	1,756	1.37
3	Waferboard	1.943	1.52
4	MUF Chipboard	2.404	1.88
5	MUF Chipboard (a)	2.514	1.96
6	UF Chipboard	2.809	2.20
7	Fibreboard	4.108	3.21
8	UF Chipboard (a)	5.776	4.51
9	PF Chipboard	6.488	5.08

Table 1. Ranking order of relative creep of nine materials after 43,200 minutes

Rank	Material	Relative creep	Ratio
1	Timber	1,278	1.00
2	Plywood	1,756	1.37
3	Waferboard	1,943	1.52
4	MUF Chipboard	2,404	1.88
5	MUF Chipboard (a)	2,514	1.96
6	UF Chipboard	2,809	2.20
7	Fibreboard	4,108	3.21
8	UF Chipboard (a)	5,776	4.51
9	PF Chipboard	6,488	5.08

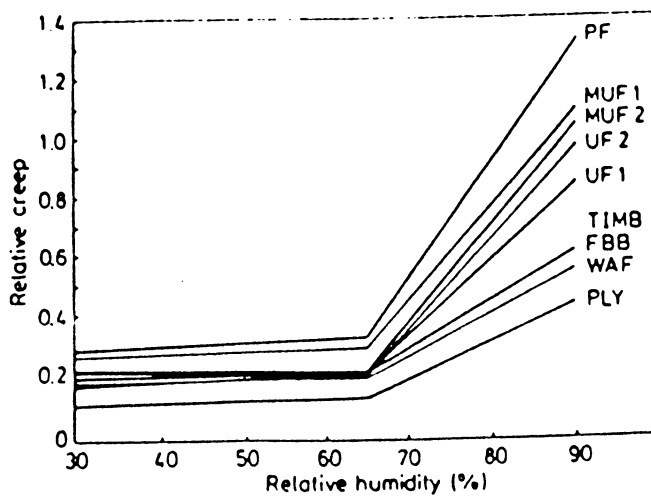


Fig. 1. Plot of relative creep versus humidity for all materials averaged over all stress levels and temperatures at 1,440 minutes loading.

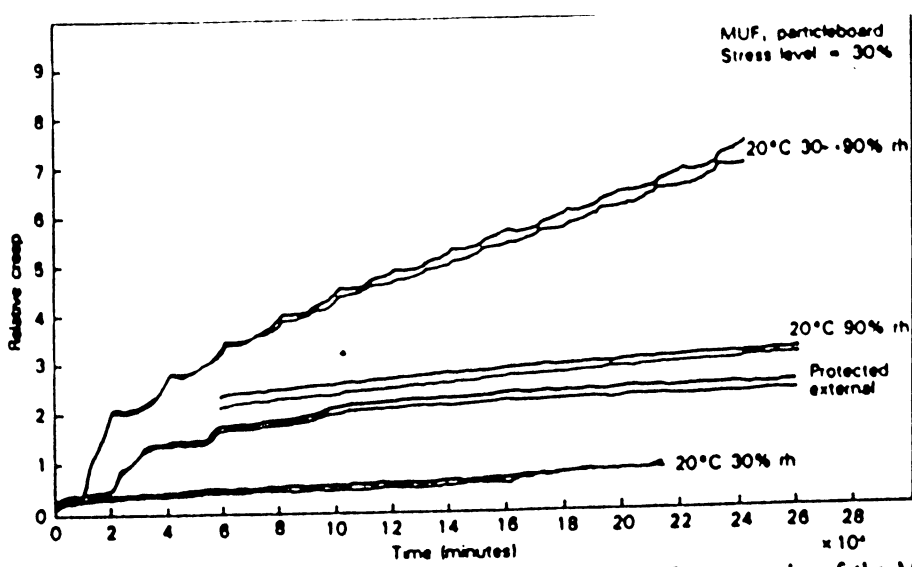


Fig. 2 The variation in relative creep over a 6-month period of two samples of the MUF<sub>1</sub> chipboard stressed under a protected external condition. Relative creep of matched samples under constant conditions of 20 °C 30% rh and 20 °C 90% rh and under cyclic conditions of 20 °C 30 → 90% rh is also included

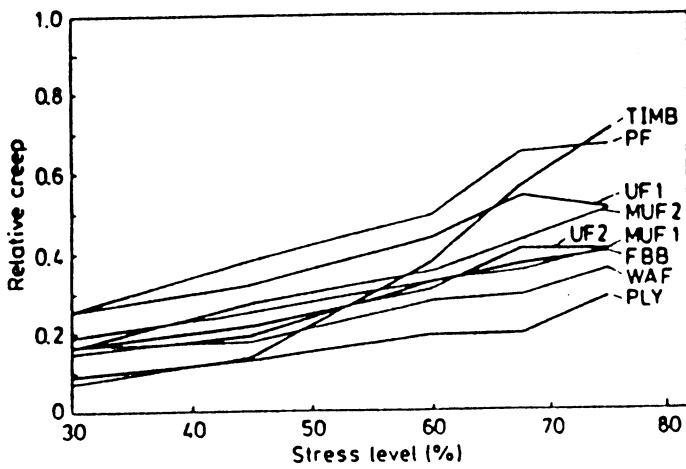


Fig. 3. Plot of relative creep versus stress level for all materials averaged over all temperatures and relative humidities at 1,440 minutes loading

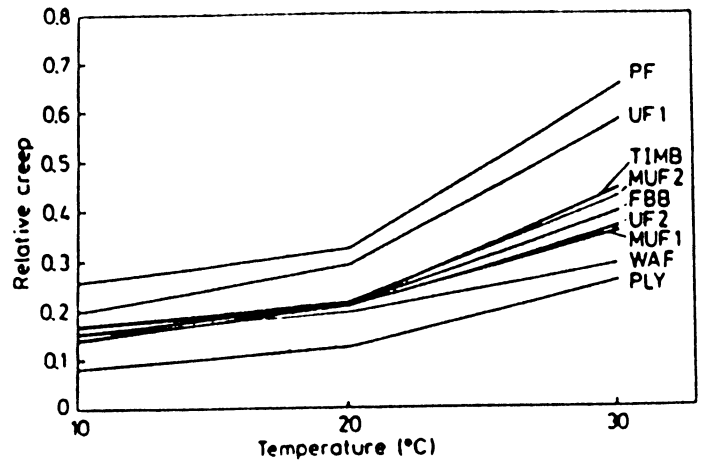


Fig 5. Plot of relative creep vs. temperature for all materials averaged over all stress levels and all relative humidities at 1,440 minutes loading

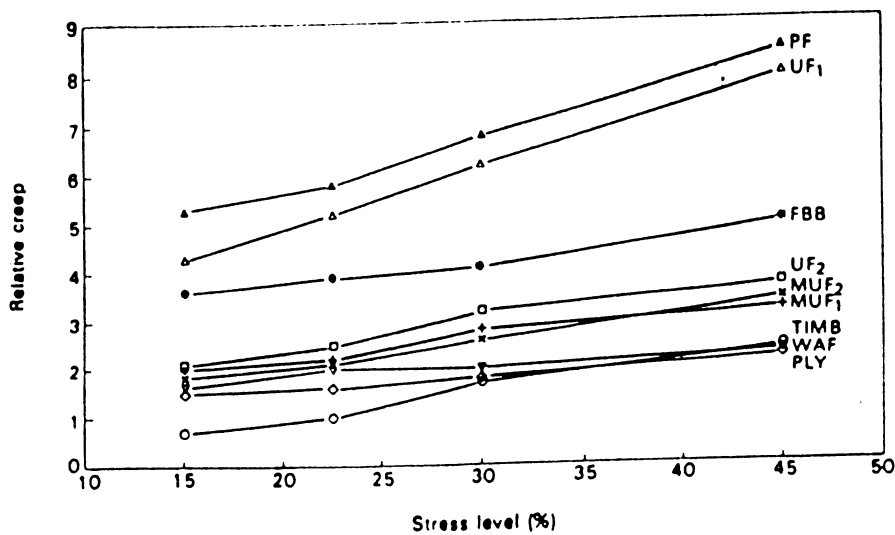
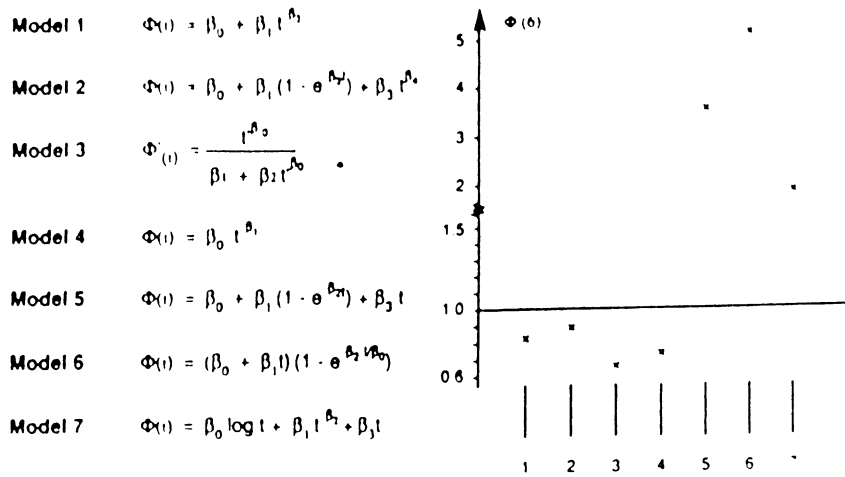


Fig. 4. Relationship between relative creep and stress level for all nine materials, averaged over all four environments at 43,200 minutes (adjusted for missing values by the use of LSMEANS)

# RHEOLOGICAL MODELS AND POWER FUNCTIONS (Kliger 1991)



Where  $\Phi(6) = \frac{\text{Predicted deflection 6m from 1week data}}{\text{Observed deflection at 6m}}$

Figure 6

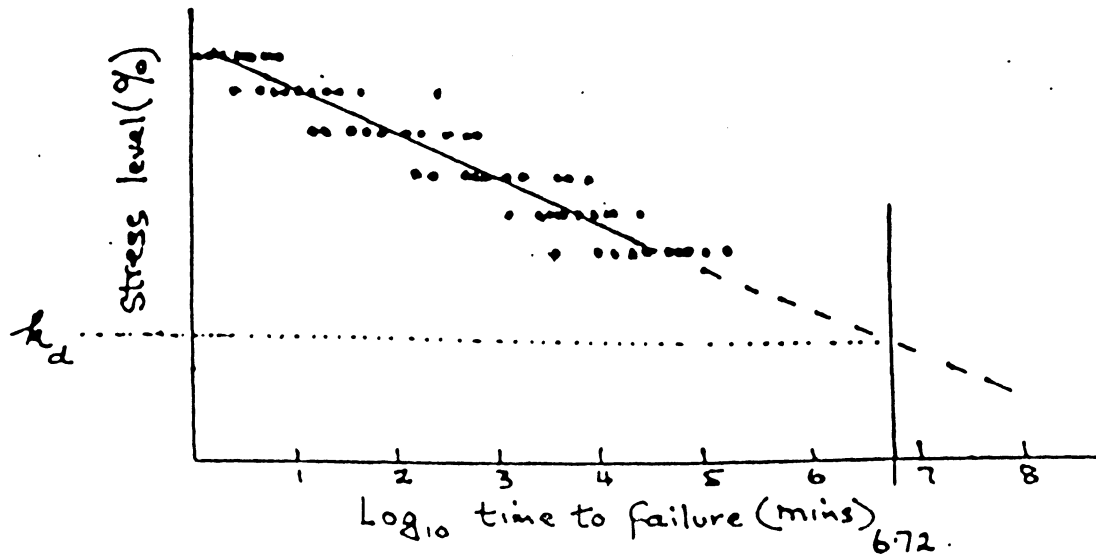


Figure 7a Determination of duration of load factor  $k$  from test results.

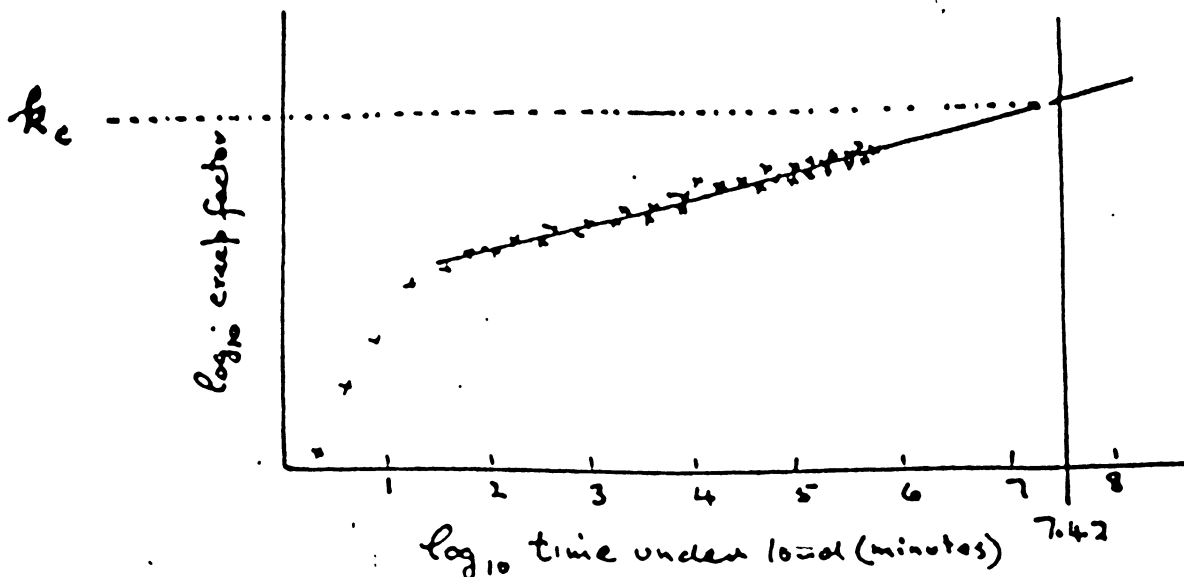


Figure 7b Determination of creep factor at 50 years from test results:





# **EFFET D'ECHELLE ET RESISTANCE A LA FISSURATION PAR CISAILLEMENT DU BOIS.**

**G.VALENTIN, S.MOREL**  
**Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux**

## **RESUME**

Des essais de fissuration par cisaillement de poutres en bois de différentes dimensions ont été réalisés pour identifier des propriétés intrinsèques de résistance. A partir des mesures de charges de rupture de spécimens homothétiques, la loi d'effet d'échelle permet de calculer la résistance caractéristique du matériau et une dimension caractéristique. Ces grandeurs permettent de déterminer la validité des hypothèses de la mécanique linéaire de la rupture selon la dimension de la structure. Lors de ces essais sur un spécimen soumis à la flexion (TENF), des évaluations des énergies de rupture ont montré que ces énergies suivent également la loi d'effet d'échelle.

## **SUMMARY**

Shear crack propagation experiments on wood beams in various dimensions have been made to obtain intrinsic properties of strength. From measurements of fracture loads of geometrically similar specimens, the size effect law allows to compute a characteristic strength and a characteristic length. These values can be used to determine the validity of linear fracture mechanics hypotheses for a given dimension of a structure. In these experiments on an original specimen (called Tapered End Notched in Flexure) fracture energy measurements have shown that they follow the size effect law too.

## **INTRODUCTION**

Déterminer la charge de ruine d'une structure reste un problème essentiel en construction. En particulier, l'effet de la dimension de la structure sur les contraintes de ruine peut être expliqué par la loi d'effet d'échelle. Cet effet est trouvé sur des matériaux hétérogènes fragiles tels que le béton, les roches [Bazant] ou les céramiques ou le bois sollicité en traction [Aicher]. Il peut être attribué à l'influence croissante avec la réduction des dimensions de la structure, de zones endommagées se développant autour des zones de rupture. Cet effet doit être pris en compte dans le calcul de résistance des structures mais il faut aussi en tenir compte pour obtenir des paramètres de rupture intrinsèques à partir des charges de rupture expérimentales.

Mots clés: Fissuration, énergie de rupture, résistance au cisaillement, endommagement.

Le principal objectif de cet article consistera à rechercher ces caractéristiques de rupture sur du bois soumis à un cisaillement dans le plan longitudinal-tangentiel. Les expériences ont été réalisées sur un spécimen mis au point au LRBB. Ce spécimen permet d'obtenir une propagation de fissure stable. On peut cependant s'interroger sur la validité des caractéristiques obtenues lorsque les dimensions du spécimen sont modifiées. Le programme d'essais a porté sur des poutres fissurées d'épaisseur constante et de longueurs variables comprises entre 25cm et 200cm.

#### LA LOI D'EFFET D'ECHELLE.

Des structures géométriquement semblables mais de dimensions différentes ne présentent pas le même comportement ultime. Une structure de petite dimension a plutôt un comportement ductile ou adoucissant alors qu'une structure de dimensions importante présente un comportement plus fragile. Bazant a proposé une approche globale dite "loi d'effet d'échelle" indépendante des mécanismes de rupture mis en jeu dans la zone endommagée. Il a été montré que la contrainte nominale supportée par une structure de dimension caractéristique  $d$  pouvait s'écrire:

$$\sigma_c = \frac{Bf_t}{\sqrt{1 + \frac{d}{d_0}}} \quad (1)$$

avec  $\sigma_c$  contrainte critique,  $f_t$  contrainte maximale de traction,  $d$  dimension caractérisant la structure,  $B$ ,  $d_0$  constantes empiriques.

Cette relation peut également être démontrée dans le cas d'une sollicitation de cisaillement. L'analyse élastique ou plastique d'une poutre sollicitée en cisaillement conduit à introduire une contrainte de cisaillement limite  $\tau_c$ . Cette contrainte produisant la rupture sous la charge maximum peut s'écrire:

$$\tau_c = c_n \frac{P_u}{bd} \quad (2)$$

avec  $P_u$  charge maximale,  $b$  largeur du spécimen,  $d$  dimension caractérisant la structure,  $c_n$  coefficient dépendant du mode de chargement.

Si la rupture implique un mécanisme de fissuration non déviée, la contrainte limite est de la forme:

$$\tau_c = \frac{K_{IIc}}{\sqrt{d}} \frac{1}{k(a/d)} \quad (3)$$

$K_{IIc}$  facteur d'intensité de contrainte critique,  $k(a/d)$  une fonction ne dépendant que de la forme de la structure et de la longueur relative de fissure  $\alpha=a/d$ .

Ainsi pour des structures géométriquement semblables  $k(a/d)$  est constante et  $\tau_c$  varie comme  $1/\sqrt{d}$  alors que  $\tau_c$  est supposée constante dans la relation (1). Cependant, du fait de la présence d'une zone endommagée en bout de fissure, les valeurs expérimentales présentent une déviation par rapport à la relation (3). Cette déviation est d'autant plus importante que la dimension de la structure est petite. Une longueur de fissure équivalente -a- peut-être introduite et calculée comme la somme de la longueur de fissure initiale  $a_0$  et d'une zone élastiquement équivalente à une zone endommagée  $c$ .

L'énergie potentielle totale de telles structures est de la forme: 
$$U = \frac{\tau^2}{2E^*} b d^2 f(a/d) \quad (4)$$

$E^*$  est fonction des raideurs élastiques du matériau orthotrope.

$f(a/d)$  est fonction de la structure et de la longueur relative de la fissure.

Le taux de restitution d'énergie est tel que: 
$$G = -\frac{1}{b} \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right) = -\frac{1}{bd} \left( \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)$$

et la relation (4) entraîne: 
$$G = \frac{\tau^2}{2E^*} d \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha}$$

La valeur critique de  $G$  peut-être obtenue en remplaçant  $\tau$  par sa valeur critique déduite de la relation (2): 
$$G_c = \frac{P_u^2}{2b^2 d E^*} c_n^2 \frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha} = \frac{P_u^2}{E^* b^2 d} g(\alpha) \quad (5)$$

En élasticité, la relation entre  $G$  et  $K$  s'écrit: 
$$K_{II} = \sqrt{E^* G} \quad (6)$$

La relation (3) permet alors d'écrire:

$$K_{II} = \tau_c \sqrt{d} \cdot k(\alpha) = \frac{P_u c_n}{b \sqrt{d}} \sqrt{g(\alpha)} \quad (7)$$

$$\Rightarrow k(\alpha) = \sqrt{g(\alpha)} \quad \text{et} \quad g(\alpha) = -\frac{c_n^2}{2} f'(\alpha)$$

Dans les structures infiniment grandes ( $d \rightarrow \infty$ ), la longueur élastiquement équivalente  $c$  de la zone endommagée tend vers une limite  $c_f$  et le taux de restitution d'énergie tend vers l'énergie de rupture  $G_f$ . Dans ces structures  $c/d$  tend vers zéro et  $\alpha$  tend vers  $\alpha_0 (=a_0/d)$ . La structure peut être considérée comme entièrement élastique, la zone endommagée étant trop petite pour perturber les champs de contraintes et de déformations. On est donc dans le cas de la rupture fragile caractérisée par  $G_f$  et  $c_f$  grandeurs indépendantes de la dimension (grande) de la structure.

La valeur de  $G$  provoquant la propagation de fissure dépend de la dimension de la zone endommagée dont dépend aussi  $c$ . Ainsi la valeur de  $G$  peut-elle être considérée comme fonction de  $c$ . Lorsque  $P$  atteint la valeur ultime  $P_u$ , la valeur de  $c$  fixe la valeur de  $\alpha$ , ce qui

permet de considérer que: 
$$\frac{G}{g(\alpha)} = \frac{G_f}{g(\alpha_f)} \quad (8)$$

En utilisant (5) et (2) il vient: 
$$\frac{G_f}{g(\alpha_f)} = \frac{P_u^2}{E^* b^2 d} = \frac{\tau_c^2}{c_n^2} \frac{d}{E^*} \quad \text{D'où il est possible de déduire } \tau_c.$$

D'autre part,  $g(\alpha)$  peut s'exprimer suivant les premiers termes de son développement en série:

$$g(\alpha) = g(\alpha_0) + (\alpha - \alpha_0)g'(\alpha_0)$$

Pour  $\alpha = \alpha_f \Rightarrow \alpha_f = \alpha_0 + \frac{c_f}{d}$  D'où: 
$$\tau_c^2 = \frac{G_f E^* c_n^2}{dg(\alpha_0) + c_f g'(\alpha_0)} \quad (9)$$

ou bien: 
$$\tau_c = B \tau_{ref} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{d}{d_0}}} \quad (10) \quad \text{avec:} \quad \tau_{ref} = c_n \sqrt{\frac{G_f E^*}{c_f g'(\alpha_0)}}$$

$$d_0 = \frac{g'(\alpha_0)}{g(\alpha_0)} c_f$$

On retrouve la relation (1) proposée pour la rupture par traction. Cette loi permet d'avoir une estimation de la contrainte de rupture en fonction d'une dimension  $d$  de la structure et des caractéristiques  $d_0$  et  $\tau_{ref}$  du matériau. Cette loi est représentée sur la figure 1.

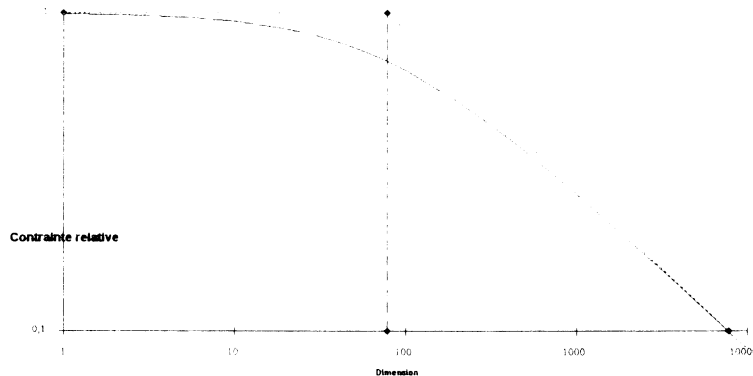


Fig.1 :La loi d'effet d'échelle.

Pour une structure infiniment grande,  $\alpha = \alpha_f$  et  $G_f$  peut être obtenue par la relation (5) qui en tenant compte de la relation (2) devient: 
$$G_f = \frac{\tau_c^2}{c_n^2 E^*} dg(\alpha_f)$$

En remplaçant  $\tau_c$  par son expression tirée de (10), lorsque  $d \rightarrow \infty$  il vient:

$$G_f = \lim_{d \rightarrow \infty} \frac{dg(\alpha_f)}{1 + \frac{d}{d_0}} \quad G_f = \lim_{d \rightarrow \infty} \left[ \frac{B^2 \tau_{ref}^2}{c_n^2 E^*} \frac{dg(\alpha_f)}{1 + \frac{d}{d_0}} \right] = \frac{B^2 \tau_{ref}^2}{c_n^2 E^*} \cdot d_0 g(\alpha_f)$$

Pour ces structures infinies, on est dans le cadre de la mécanique linéaire élastique de la rupture. En particulier,  $c_f$  est négligeable devant  $a_0$ . A partir des relations (3) et (10), il vient:

$$G_c = \frac{K_{IIc}^2}{E^*} = \frac{\tau_{ref}^2}{E^*} k^2(\alpha_0) = \frac{B^2 \tau_{ref}^2}{E^*} k^2(\alpha_0) \frac{d d_0}{d + d_0}$$

D'où: 
$$G_c = G_f \frac{k^2(\alpha_0)}{g(\alpha_f)} c_n^2 \frac{d}{d + d_0} \Rightarrow G_c = G_f \frac{1}{1 + \frac{d_0}{d}} \quad (11)$$

Ainsi l'énergie de rupture  $G_f$  peut-être obtenue à partir de mesures de  $G_c$  sur des structures de dimension  $d$  non infiniment grande.

## EXPERIENCES.

Les essais ont porté sur de l'Épicéa (*Picea abies*) de masse volumique voisine de 0,40. Les spécimens ont été découpés à partir de madriers de 220\*75mm dont l'histoire hygrométrique est inconnue. Les essais se sont déroulés aux température et humidité du laboratoire (21°C et 65% ). La teneur en eau du bois mesurée après dessiccation des échantillons était comprise entre 11% et 13%.

Les spécimens (fig. 2) utilisés pour mesurer  $G_f$  et les contraintes de rupture sont du type TENF (Tapered End Notched in Flexure) Sa forme, permettant une bonne stabilité de la fissuration, a été mise au point au laboratoire (Larricq).

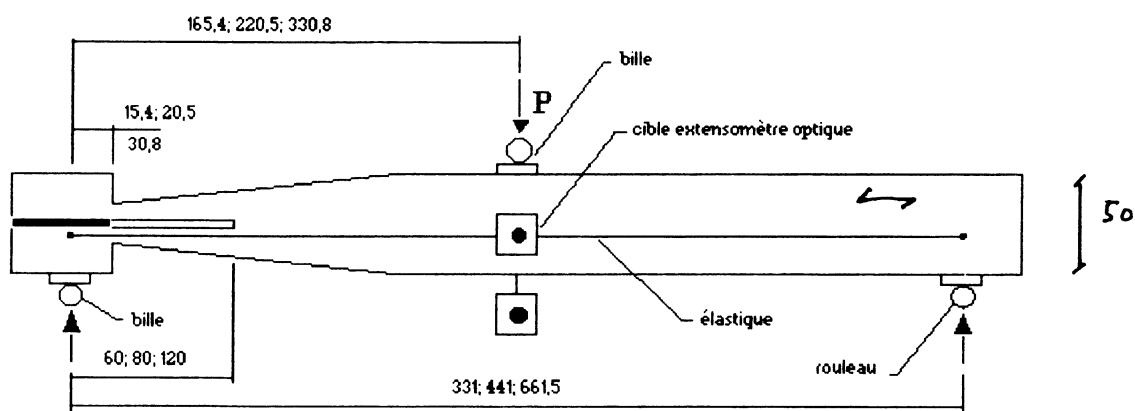


Fig 2 : Dimensions du spécimen TENF ( Eprouvette de flexion fissurée en bout )

Tous les spécimens sont géométriquement semblables dans le plan, la dimension de référence étant la longueur. Par contre, une épaisseur égale à 40mm, est choisie pour tous les spécimens. Six dimensions ont été testées: 25cm, 37,5cm, 50cm, 75cm, 100cm, 200cm. L'entaille était réalisée à la scie à ruban et terminée en chevron. Une amorce de fissure était faite sur 5mm avec un cutter. Des cales en téflon étaient introduites au droit de l'appui situé du côté de la fissure pour éviter sa fermeture lors de la mise en charge.

Les essais étaient réalisés en flexion 3 points à vitesse de déplacement du point d'application de la force constante. En général, dans les essais mécaniques sur le bois, un état de référence vis à vis de la viscosité, est choisi comme celui qui conduit à la rupture en 3 mn ( $\pm 1mn$ ) En conséquence, des vitesses différentes (Tableau1) selon la dimension du spécimen ont été utilisées.

Le déplacement du spécimen est mesuré à l'aide d'un extensomètre optique ou par un LVDT pour les deux plus grands spécimens.

Chaque spécimen est chargé jusqu'à ce qu'une fissure apparaisse et se propage sur une longueur voisine de celle de la partie inclinée. Il est alors déchargé à la même vitesse qu'à la charge. Des courbes typiques sont données sur la figure 3.

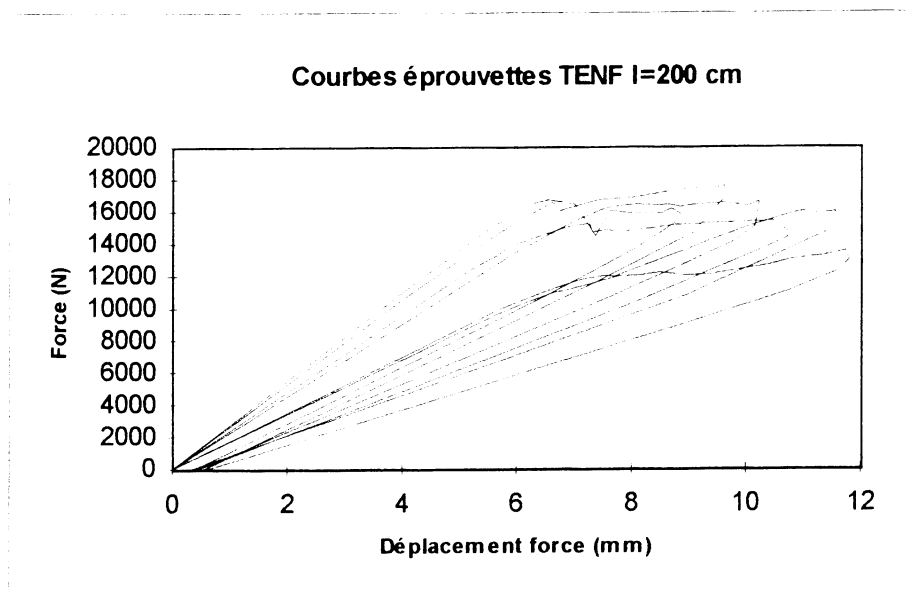


Fig. 3 : Courbes Force-Déplacement des spécimens de longueur 200cm.

L'énergie de rupture est calculée à partir de l'aire sous la courbe Force-Déplacement (Fig. 4) selon la méthode proposée par Bostrom: La courbe de décharge est supposée être une droite joignant le point de déplacement maximum à l'origine. Cette énergie est rapportée à l'unité de surface créée en mesurant la longueur de fissure propagée.

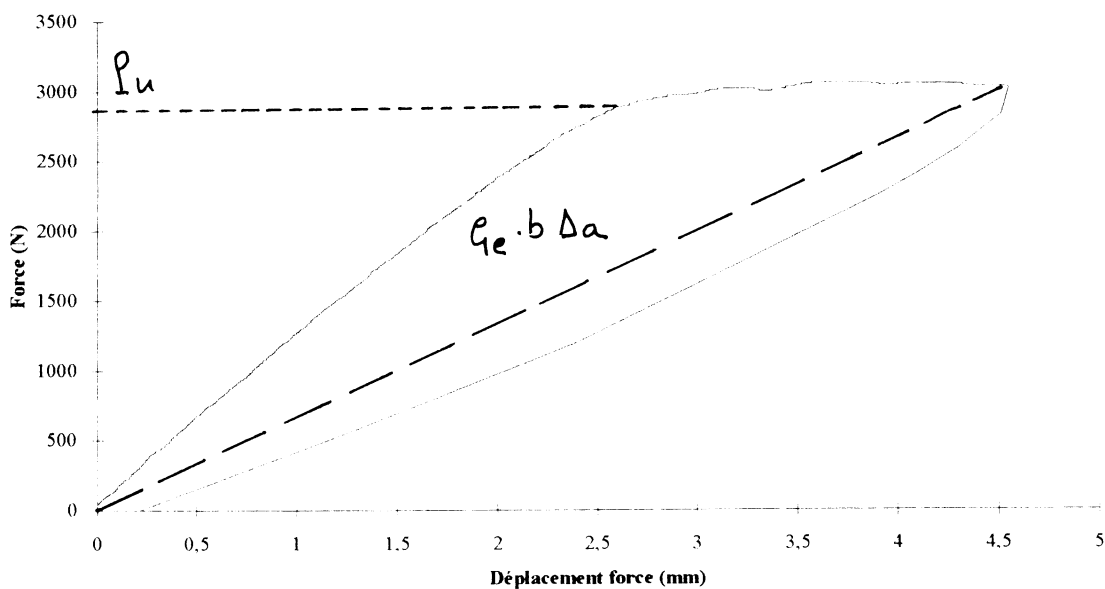


Fig.4 : Définition de  $P_u$  et de l'énergie de rupture.

La contrainte de rupture est calculée à partir de la charge ultime  $P_u$  définie sur la figure 4 comme la valeur de la charge au point de la courbe où s'initie la propagation. Pour des raisons de simplicité,  $\tau_c$  est prise égale à:  $\tau_c = \frac{3}{4} \cdot \frac{P_u}{bh}$  . avec h égale à la hauteur de la section droite correspondant au point où s'initie la fissuration ( la pointe du chevron est négligée).

## RESULTATS ET INTERPRETATIONS.

Les valeurs moyennes des grandeurs mesurées sont données dans le tableau 1 ci-dessous. Pour chaque dimension, de 6 à 8 spécimens ont été testés.

Les paramètres B et  $d_0$  de l'équation (11) peuvent être obtenus en remarquant que cette équation peut-être mise sous la forme linéaire suivante:

$$\left(\frac{\tau_{ref}}{\tau_c}\right)^2 = \frac{1}{B^2} \left(1 + \frac{d}{d_0}\right) \Rightarrow Y = AX + C$$

$$\text{avec } Y = \left(\frac{\tau_{ref}}{\tau_c}\right)^2 ; X = d ; A = \frac{1}{B^2} ; C = \frac{1}{B^2 d_0}$$

Série	25cm	37,5cm	50cm	75cm	100cm	200cm
Vitesse mm/mn	1	1,25	1,5	1,8	3,5	10
Masse Volumique Kg/m <sup>3</sup>		392(42)	356(18)	364(43)		
$\tau_c$ moyen (MPa)	2,08(0,23)	1,96(0,24)	1,66(0,11)	1,40(0,10)	1,46(0,21)	1,21(0,19)
$G_c$ moyen (J/m <sup>2</sup> )	1045(190)	816(148)	886(112)	800(102)	873(230)	970(106)

Tableau 1: Valeurs moyennes des résultats des essais. (Ecart-type entre parenthèses)

Une régression linéaire permet de trouver la meilleure droite (Figure 5) d'où sont déduits les coefficients cherchés.

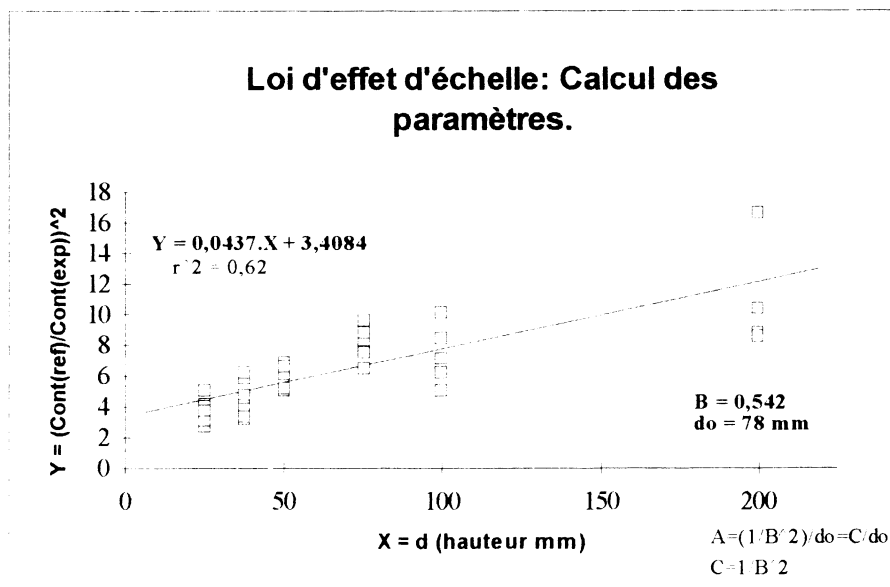


Fig.5 : Calcul des paramètres de la loi d'effet d'échelle.

Tous les calculs ont été faits en supposant une contrainte de référence égale à 5MPa. Les valeurs trouvées sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

	B	$d_0$ (mm)
EPICEA Mode II	0,54	78
EPICEA Mode I (Aicher)	0,44	7,9
PIN MARITIME Mode II	1,07	18

Tableau 2: Valeurs moyennes des constantes calculées et comparaison à d'autres résultats.

Ces valeurs peuvent être comparées aux résultats déjà obtenus en mode I sur la même essence ou sur du Pin Maritime en mode II. On peut noter que la dimension  $d_0$  est plus importante en mode II qu'en mode I. De plus, cette dimension est beaucoup plus grande pour l'Epicéa que pour le Pin Maritime qui, plus dense, est également plus résistant.

Ces valeurs étant déterminées, la loi d'effet d'échelle portée en échelles logarithmique peut être tracée (Fig. 6).

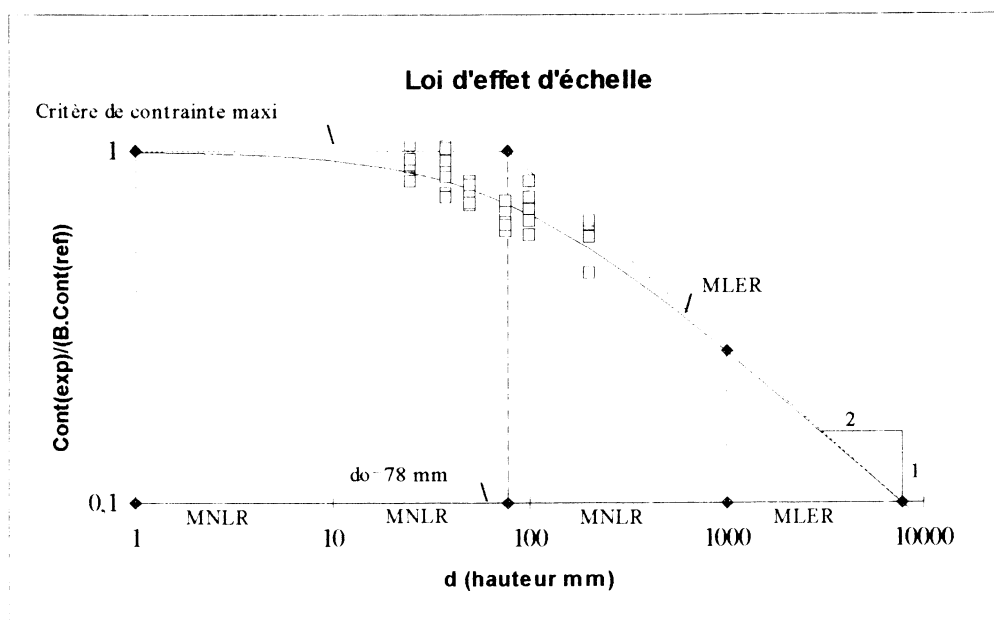


Fig.6 :Loi d'effet d'échelle calculée et points expérimentaux.

MNLR: Mécanique non linéaire de la rupture. MLER: Mécanique linéaire de la rupture.

Sur cette figure, trois zones peuvent être distinguées:

-Hauteur du spécimen inférieure à 10mm.

Les contraintes de rupture suivent la relation (2) c'est à dire l'asymptote horizontale. L'endommagement important pourrait être comparé à une zone plastique étendue dans un métal et le calcul de la charge de rupture pourrait être déterminé par une analyse limite.



-Hauteur du spécimen supérieure à 1000mm.

Les contraintes de rupture suivent la relation (2). La zone endommagée est de dimensions négligeable par rapport au volume de la structure. Ce type de rupture fragile correspond au domaine de la mécanique linéaire élastique de la rupture.

-Hauteur du spécimen comprise entre 10mm et 1000mm

C'est le domaine intéressant en construction. Il y a un écart important à la MLER car le volume de la zone endommagée ne peut plus être négligé devant les dimensions de la structure. Dans cette zone, il faut utiliser la mécanique non linéaire de la rupture.

Par ailleurs, selon la relation (11), le taux de restitution d'énergie  $G_C$  doit croître avec la dimension de la structure. Les valeurs calculées suivant cette relation théorique et les valeurs de B et de  $d_0$  précédentes sont portées sur la figure 7. L'énergie de rupture  $G_f$  est trouvée égale à  $2270\text{J/m}^2$ . ( asymptote).

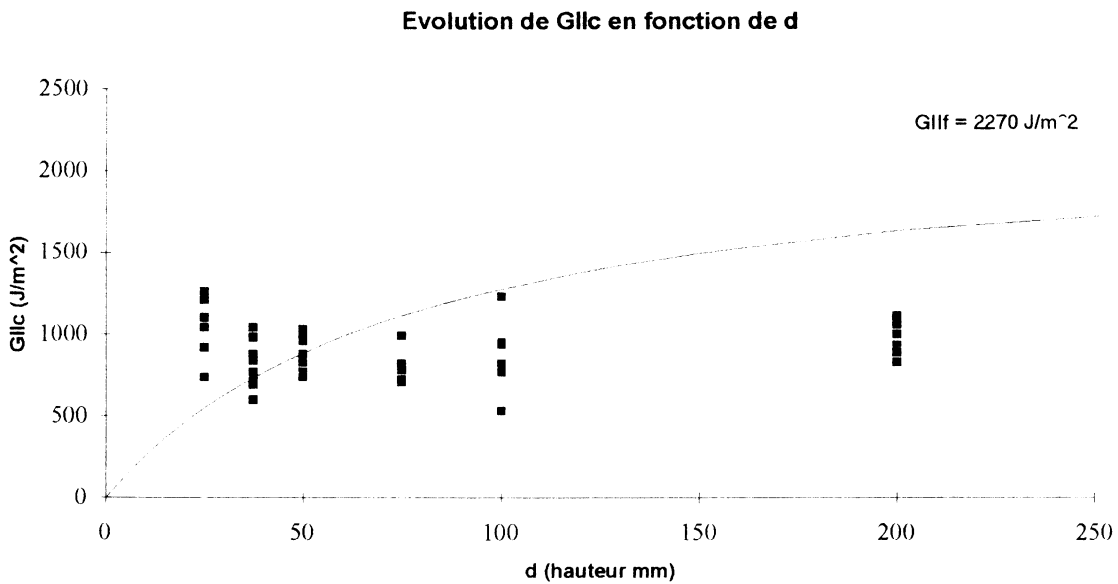


Fig.7 : Valeurs expérimentales et estimation de l'énergie de rupture  $G_f$ .

Les résultats expérimentaux conduisent cependant à des valeurs de  $G_C$  sensiblement indépendantes des dimensions et de l'ordre de la moitié de la valeur théorique de  $G_f$ . Des essais sur le Pin Maritime faits par ailleurs (Morel) montraient quant à eux, une bonne concordance entre évolution expérimentale et prévision théorique.

L'effet d'échelle mis en évidence sur la résistance au cisaillement semble donc ne pas pouvoir se transposer systématiquement à l'énergie de rupture.

## REFERENCES

- AICHER, S.** :Fracture and size effect law for spruce and oak in Mode I. Workshop on determination of fracture properties of wood especially in mode II and mixed mode RILEM TC 133 Meeting Bordeaux April 1992
- BAZANT, Z., KAZEMI, M.** : Size effect in fracture of ceramics and its use to determine fracture energy and effective process zone length. *Jal Amer. Ceramic Soc.*, Vol 73, N°7, pp1841-1853, 1990
- BOSTROM, L.** :Method for determination of the softening behaviour of wood and the applicability of a nonlinear fracture mechanics model. Doctoral thesis Report TVBM-1012, Lund, Sweden , 1992
- LARRICQ, P.** :Une méthode d'estimation des caractéristiques de rupture différée d'un matériau viscoélastique orthotrope. Application au bois. Thèse Université Bordeaux I, 1992
- MOREL, S.** :Endommagement d'assemblages collés; Effet d'échelle., DEA Sciences du Bois; Universités Nancy et Bordeaux I , 1994
- RACOIS, P., VALENTIN, G.** :Proposal of shear specimen for determination of fracture mechanics properties in wood. (2nd Draft) RILEM TC133, Stuttgart meeting 1994

# PRÉDICTION DE LA RUINE D'ASSEMBLAGES ET MATÉRIAU BOIS PAR UNE ANALYSE BASÉE SUR L'ÉCOULEMENT

Myriam CHAPLAIN   Éric FOURNELY

- *Laboratoire de Génie Civil* -  
*Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*

## RÉSUMÉ

Le modèle de dommage présenté dans cette étude traduit à la fois le glissement et la durée de vie d'assemblages bois monoboulonnés à flasques métalliques, soumis à des chargements statiques, rampes et cycliques de forte intensité. La rupture de ce type d'assemblages se produit au niveau du matériau bois et dépend donc du comportement à l'enfoncement de ce dernier. Le modèle a été établi et calé sur les écoulements observés sur éprouvettes de résineux sans défauts en enfoncement cyclique parallèle aux fibres. Ce développement a été réalisé à partir d'un modèle de dommage non linéaire couplé à un modèle rhéologique qui permet la prise en compte du caractère visqueux du bois. Les prédictions de durée de vie obtenues traduisent également de manière satisfaisante les observations expérimentales sur assemblages.

## ABSTRACT

The aim of this study is to provide a reliable damage model in order to predict the flow and the time to failure of wood embedment specimens and thin wood bolted joints with steel plates submitted to static, ramp and cyclic actions under high stress level. The behaviour of these joints is closely depending on the wood mechanical characteristics. A non linear damage model has been chosen, modified by adding a rheological model to take into account the influence of the frequency, and fitted on the results of cyclic embedding tests realized on defect free specimen of spruce. This new model is then applied with success to the results of simple bolted joints submitted to static and ramp loadings. This study should allow us to analyse the behaviour and the life duration of wood, wood joints and timber structures under hard loadings.

## MOTS-CLÉS

- Bois - Enfoncement - Assemblages - Écoulement - Endommagement -

## INTRODUCTION

Les assemblages des structures en bois nécessitent des éléments de poutres de dimension relativement grande afin d'assurer la transmission des efforts qu'ils supportent. De ce fait, les poutres sont souvent largement dimensionnées en travée et, pour cette configuration, dans le cas de chargements sévères, la zone d'assemblage constitue l'élément qui atteint le premier le domaine post-élastique. Quand les liaisons sont réalisées par des assembleurs de type tige, les assemblages peuvent présenter une grande ductilité et donc autoriser des écoulements irréversibles importants, particulièrement favorables à la dissipation d'énergie. La première partie de la présente étude est relative à une campagne d'essais destinée à la caractérisation du comportement mécanique de résineux, sapin et épicéa, dans une zone d'assemblage, ainsi que celui d'assemblages simples mono et multi-boulonnés. La deuxième partie est, quant à elle orientée vers la recherche d'une modélisation pour la prédiction du comportement des structures en bois soumises à un séisme. Les sollicitations de base retenues dans la campagne d'essais sont des forces cycliques et des chargements de type "rampe" avec différentes vitesses de mise en charge. Cet article présente dans un premier temps la campagne d'essais et le matériau bois utilisé, puis dans un deuxième temps les résultats expérimentaux obtenus avec leurs interprétations et enfin dans un troisième temps, une modélisation de la durée de vie des pièces testées ainsi que la comparaison avec les différents résultats expérimentaux.

## PRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE D'ESSAIS

Les liaisons des structures en bois avec des boulons ou des broches correspondent à des zones complexes. Leur comportement intègre le comportement des matériaux eux-mêmes (bois et acier) mais également les phénomènes de contacts et d'interactions. La figure 1 illustre de manière schématique le plan d'expérience suivi [2].

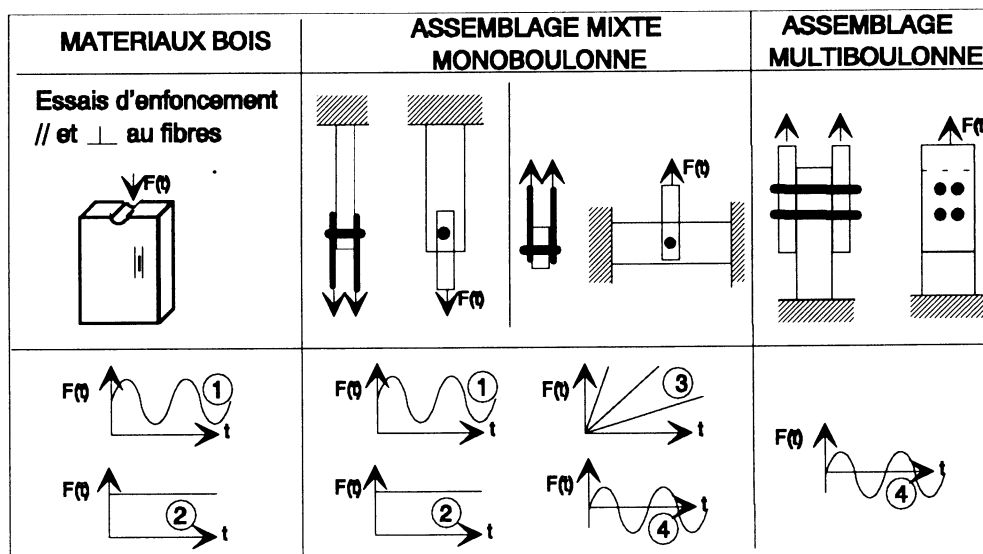


Figure 1 : configurations et histoires de chargement de la campagne d'essais.

Les liaisons sont moisées, les assembleurs sont de diamètre 14mm et sont mis en place avec un jeu de 1mm. Les éléments de poutres ont pour dimensions 56x(84 ou 112 ou 140)x $\simeq$ 700mm<sup>3</sup> pour les pièces centrales et 28x(84 ou 140)x $\simeq$ 700mm<sup>3</sup> pour les pièces latérales en bois. Les talons ont une longueur de sept fois le diamètre de l'assembleur comme le prescrit l'EC5-DAN (Document d'Application Nationale de l'Eurocode

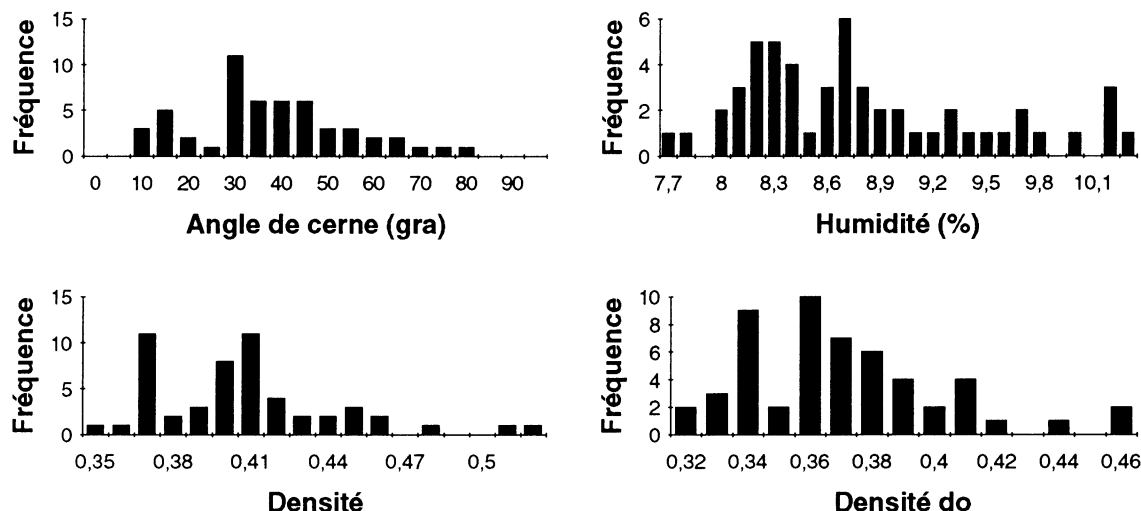
5 relatif aux structures en bois). Les éprouvettes d'enfoncement ont les mêmes dimensions que les talons ; elles permettent d'analyser le comportement du bois dans une zone d'assemblage et également d'estimer la résistance statique des liaisons. Le calcul de cette résistance intègre l'apparition d'une éventuelle rotule plastique du boulon par la théorie de la limite adoptée dans l'EC5. Suivant les cas, les pièces latérales sont en acier (assemblages "mixtes") ou en bois (assemblages "bois-bois"). Les assemblages mixtes, sur les résultats d'un essai, nous permettent de limiter la dispersion des caractéristiques du matériau bois et également de ne mettre en jeu la plasticité que dans le bois (pas de rotule plastique dans le boulon). Les sollicitations sont statiques (1mm/mn), rampes (0,012 à 60 kN/s) et cycliques sinusoïdales (ondulées  $0,1F_{max} \leq F \leq F_{max}$  ou alternées  $-F_{max} \leq F \leq +F_{max}$  avec  $0,95F_s \leq F_{max} \leq 1,3F_s$ ). La gamme de fréquences est comprise entre 0,1Hz et 5Hz qui sont les fréquences majoritairement représentées dans le spectre d'un séisme ; le plus grand nombre d'essais a été réalisé pour  $f=1\text{Hz}$ .  $F_{max}$  correspond à la force maximale reprise par l'éprouvette ou par l'assemblage et  $F_s$  est la résistance statique estimée de cet élément. Le rapport  $F_{max}/F_s$  est noté SL.

Les caractéristiques physiques des bois utilisés apparaissent sur les histogrammes de la figure 2, avec les valeurs moyennes suivantes :

$$\bar{\alpha} = 35^\circ (\simeq 40 \text{ grades}) \quad \bar{H} = 9\% \quad \bar{d} = 0,41 \quad \bar{d}_o = 0,37$$

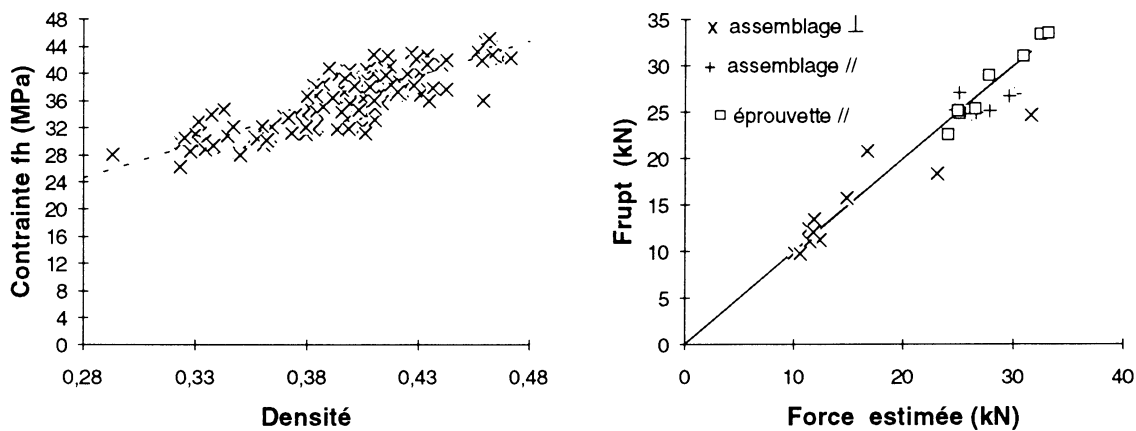
avec  $\alpha$  : angle de cerne  $H$  : % d'humidité  $\gamma_w$  : masse volumique de l'eau

$$d = \frac{Mh}{Vh} \cdot \frac{1}{\gamma_w} : \text{densité humide} \quad d_o = \frac{M_o}{Vh} \cdot \frac{1}{\gamma_w} : \text{densité sèche}$$



**Figure 2 :** distribution des principales caractéristiques physiques des bois testés pendant la campagne d'essais.

La résistance statique à l'enfoncement des éprouvettes peut être analysée en la comparant à la densité  $d$  et à la résistance des assemblages jumelés ou celle d'éprouvettes jumelées. Une éprouvette d'enfoncement est taillée dans l'extrémité de chaque élément de poutre testé et quelques éprouvettes voisines ont été soumises à des essais statiques. Ces comparaisons sont destinées à la caractérisation de l'échantillon retenu, ainsi qu'à la validation de la prédiction des résistances statiques des éprouvettes et des éléments à partir d'éprouvettes d'enfoncement jumelles. La figure 3 rapporte ces différents types de comparaisons.



**Figure 3 :** analyse de quelques grandeurs liées à la résistance statique des bois utilisés.

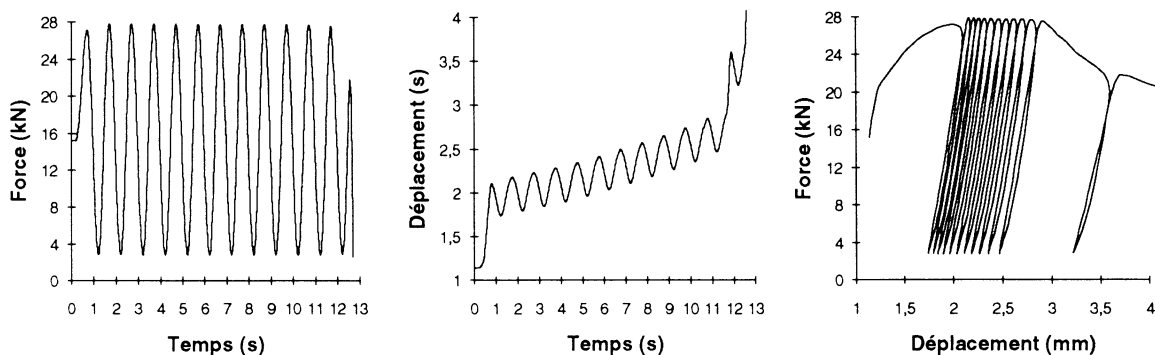
Ces résultats montrent que nous disposons d'un échantillon présentant une dispersion limitée de la densité, que les efforts de jumelage des éprouvettes et des éléments laissent tout de même apparaître une incertitude sur la résistance statique pouvant aller jusqu'à 6%.

En ce qui concerne les boulons, ils sont réalisés en acier doux. Des essais de traction ont confirmé l'appartenance de cet acier à la classe S235.

## RÉSULTATS DES ESSAIS

Les essais rampes ne permettent pas d'observer d'écoulements plastiques. Ils seront utilisés pour comparer les prédictions et les résultats expérimentaux en terme de durée de vie pour une histoire de chargement simple.

Les résultats les plus complets ont été obtenus pour les essais cycliques. Tout au long de l'essai, nous enregistrons le glissement entre les pièces assemblées ou l'enfoncement du cylindre d'acier dans l'éprouvette de bois, la force appliquée et le temps. Ceci nous permet de contrôler l'évolution de la force dans le temps, de tracer le graphe déplacement-temps et le graphe force-déplacement. La figure 4 donne un exemple des trois représentations des résultats pour une éprouvette d'enfoncement sollicitée parallèlement à ses fibres avec une fréquence de 1Hz et une force maximale égale à 110% de sa résistance statique estimée.



**Figure 4 :** exemple de comportement d'éprouvette d'enfoncement sous sollicitation cyclique — force // aux fibres,  $f=1\text{Hz}$ ,  $SL=110\%$ .

Afin de comparer les résultats obtenus pour les différents éléments testés, nous allons utiliser les graphes déplacement-temps et, pour les essais les plus longs et pour ne pas surcharger les figures, nous ne représenterons que les courbes enveloppes et la moyenne de l'évolution des déplacements. La figure 5 présente quelques exemples de ces évolutions.

Il est à noter la similitude des allures de ces courbes. Toutes présentent trois phases d'écoulement, une première pendant laquelle l'écoulement augmente à vitesse décroissante, la deuxième à écoulement croissant avec une vitesse constante et enfin une troisième avec une vitesse d'écoulement croissante. Dans le cas des sollicitations alternées les courbes sont quasiment symétriques par rapport à l'axe des temps (surtout pour les assemblages multi-boullonnés). La différence entre les courbes enveloppes apparaît en fin de durée de vie ; la rupture se développe préférentiellement dans une direction après un endommagement de part et d'autre de l'assembleur. Ces courbes enveloppes relatives aux essais alternés sont tout à fait comparables à la juxtaposition des courbes obtenues pour deux sollicitations ondulées, une positive, l'autre négative. Les allures sont comparables entre assemblages et éprouvettes ainsi qu'entre sollicitations parallèles et perpendiculaires aux fibres du bois. Nous nous intéresserons par la suite aux résultats obtenus pour les éprouvettes "parallèles" pour analyser ces résultats et déterminer une modélisation.

## INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'objectif premier est de rendre compte de la durée de vie des éléments testés, ou mieux, de prédire leur durée de vie pour une sollicitation quelconque de forte intensité. La théorie de l'endommagement permet d'aborder et d'expliquer la rupture d'un élément tout en raisonnant sur un système homogénéisé, sans avoir à faire appel à une simulation de fissure localisée et à la mécanique de la rupture ; c'est ce qui a justifié notre choix. Il est donc indispensable de mesurer cet endommagement.

### Mesure de l'endommagement

La première interprétation peut être considérée comme l'altération de la section de l'élément et donc de sa rigidité apparente [4].

$$D(t) = \frac{E_o - E(t)}{E_o} \quad \text{ou globalement} \quad D(t) = \frac{K_o - K(t)}{K_o}$$

$D$  représente la variable d'endommagement,  $E$  et  $K$  le module d'élasticité et la rigidité apparente. L'indice  $o$  indique l'état initial ou stabilisé.

Pour mesurer cette évolution de la rigidité il faut donc pouvoir décharger et recharger régulièrement le matériau. Les essais cycliques sont donc bien adaptés à ce genre de mesures. Toutefois, d'une part l'état de contrainte n'est pas constant dans l'éprouvette, ce qui nous oblige pour simplification à ne nous intéresser qu'à un endommagement scalaire global pour une éprouvette ou un talon et d'autre part, la rigidité évolue avec la vitesse de sollicitation (et la vitesse évolue continûment pour un signal sinusoïdal). Il faut donc définir une zone de mesure de préférence en décharge ; en effet, c'est dans cette phase que le matériau, après une éventuelle incursion dans le domaine plastique et donc déplacement de la surface limite du critère, retrouve un comportement élastique.

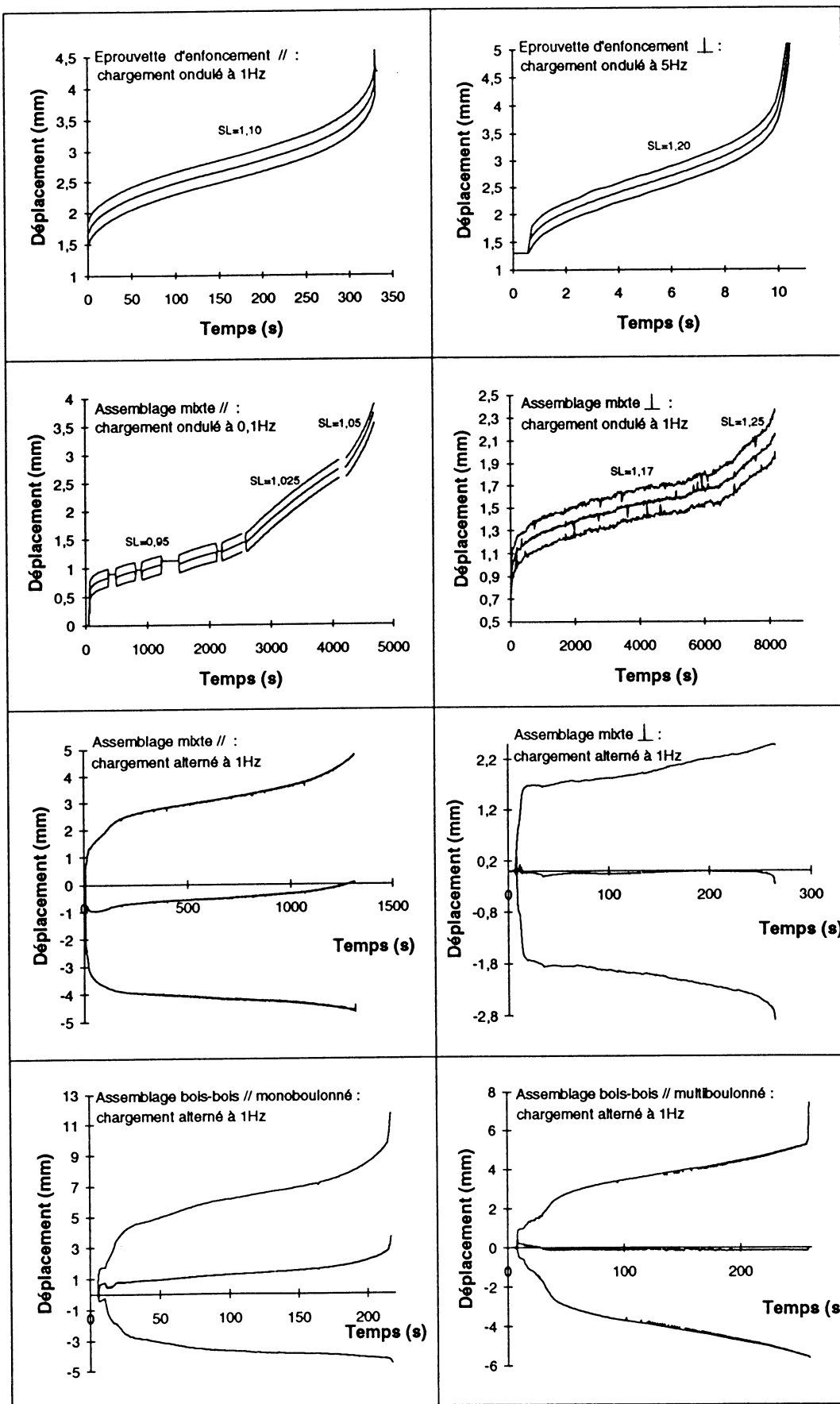


Figure 5 : courbes enveloppes et moyennes des principaux types d'éprouvettes et d'assemblages testés.



[1] En ce qui nous concerne, la mesure de rigidité sur un intervalle entre 85% et 25% de l'amplitude de la force appliquée nous permet de n'intégrer que des variations de 20% de la vitesse de chargement autour d'une valeur moyenne.

[2] Un autre intervalle est souvent utilisé dans la bibliographie, il s'agit de la portion de la courbe comprise entre 25 et 5% de la force. Dans cette phase, la vitesse varie dans un rapport de 1 à 2.

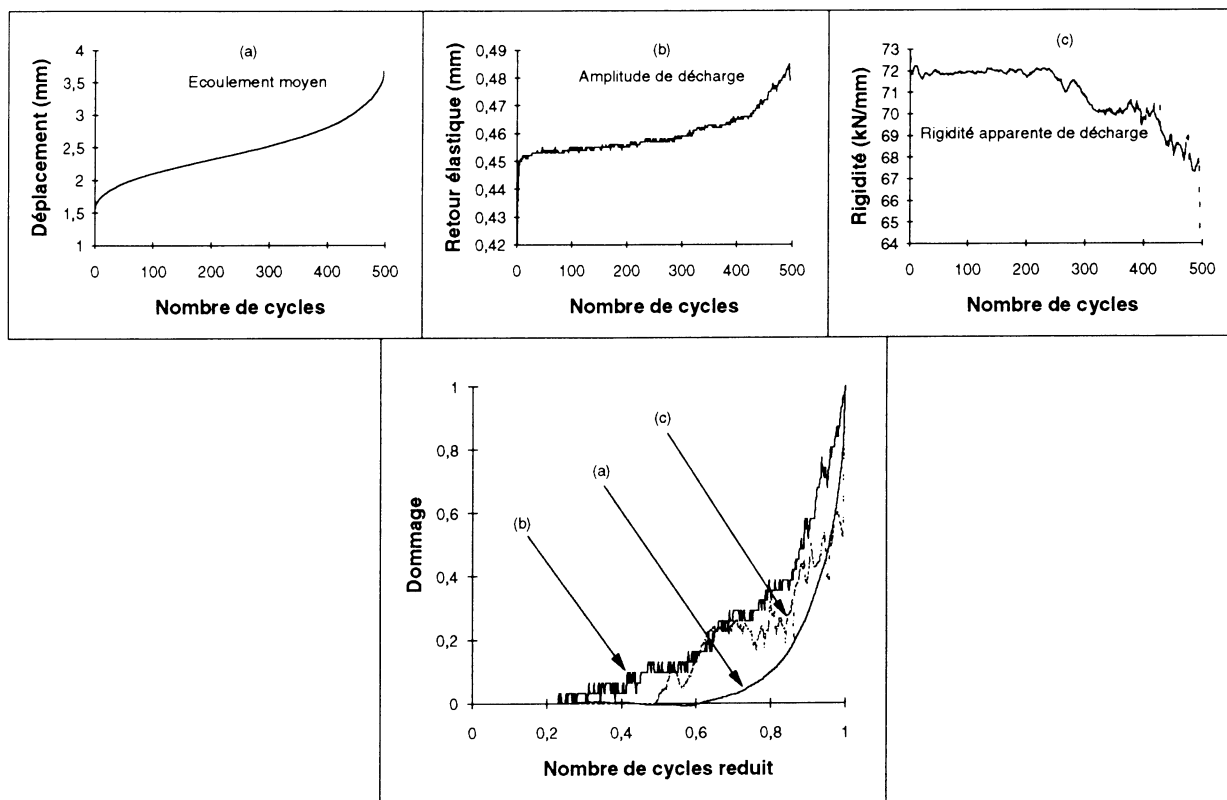
Dans ces deux cas se pose le problème du nombre de points de mesure. Des essais longs, à une fréquence de 1 ou 5Hz, ne nous autorisent pas à prendre en compte un nombre de points de mesure important par cycle ; dans notre cas, nous nous sommes limité à 50 mesures par cycle, ce qui correspond respectivement à environ 11 et 6 points dans les intervalles envisagés. Pour le calcul d'une rigidité, c'est relativement peu et les résultats issus de cette analyse sont nécessairement entachés d'une incertitude considérable, c'est pourquoi nous ne présentons pas d'analyse relative à la définition [2].

[3] Une autre démarche consiste à ne plus raisonner directement sur une rigidité, mais sur l'amplitude du déchargement pour chaque cycle. L'amplitude de la force étant constante, une évolution de l'amplitude du déchargement traduit une évolution de la rigidité élastique de l'élément.

Enfin, l'endommagement peut apparaître comme une dégradation des caractéristiques mécaniques liées à l'écoulement plastique du matériau. C'est cette interprétation qui est retenue pour justifier la phase de fluage tertiaire conduisant à la ruine des pièces soumises à un chargement soutenu.

[4] Nous nous proposons d'analyser les courbes moyennes traduisant l'écoulement plastique de nos éléments pour les essais ondulés afin de caractériser et mesurer le dommage. En effet, les courbes présentées sur la figure 5 ressemblent beaucoup à celles rencontrées pour les essais de fluage. Dans ce cas, il est donc nécessaire de retrancher l'écoulement primaire et secondaire pour mettre en évidence l'évolution des déplacements de la dernière phase seule.

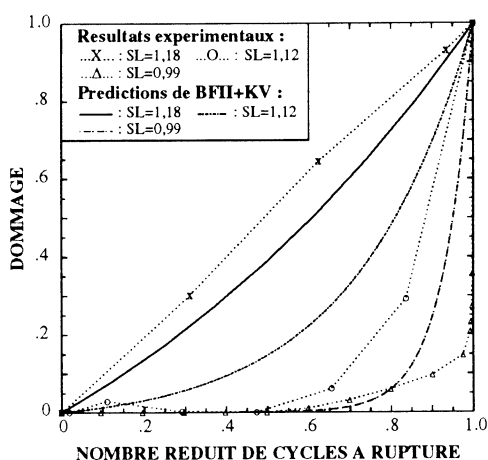
La figure 6 présente, pour un même essai la comparaison de ces différentes mesures.  $D=0$ , correspond à l'état initial du matériau vierge. La ruine quant à elle, correspond à l'atteinte d'une valeur critique du dommage ( $D_{cr} \leq 1$ ). Cette valeur critique peut être différente d'un matériau à un autre, ou d'une sollicitation à une autre (caractérisation du champ de contrainte dans le système étudié). Nous nous intéressons à des éprouvettes et des assemblages pour différentes configurations du chargement ; nous ne retiendrons qu'une seule valeur critique de ruine : 1. Il nous suffit donc de normer les différentes courbes entre 0 et 1. Le dernier graphe de la figure 6 permet de comparer les évolutions de dommage issue des différentes mesures que nous venons de présenter. Les courbes qui apparaissent sur ce graphe sont relativement proches. La courbe issue de l'analyse de l'écoulement est celle qui présente le moins de perturbations de par le nombre de points de mesure pour calculer un écoulement et de par l'importance de la variation de la grandeur mesurée. C'est cette technique que nous avons retenue pour qualifier l'évolution du dommage.



**Figure 6 :** illustration de différentes mesures de l'apparition et du développement d'une dégradation des propriétés mécaniques d'une éprouvette d'enfoncement.

### Évolution du dommage

Nous observons donc que ces courbes traduisent une évolution non linéaire de l'endommagement. Une analyse paramétrée par le niveau de charge (SL) montre que cette non-linéarité évolue avec l'intensité du chargement. La figure 7 illustre ce constat.



**Figure 7 :** influence du niveau de charge sur l'évolution du dommage pour une éprouvette d'enfoncement.

La fréquence, l'orientation de la charge par rapport aux fibres ou le passage d'une éprouvette à un assemblage ne modifie que très peu ces allures. Ces différentes non-linéarités d'évolution et de cumul doivent être intégrées dans la modélisation. En effet, nous nous trouvons face à des sollicitations constantes ou suivant une fonction bien définie pendant toute la durée de vie de l'élément. Pour une sollicitation aléatoire telle

qu'un séisme, il est indispensable de pouvoir cumuler correctement le dommage afin de suivre les dégradations successives des matériaux et de les prendre en compte par itérations dans le calcul des structures.

## MODÉLISATION

Notre choix s'est porté vers un modèle utilisé dans la bibliographie de manière globale (pour rendre compte d'un temps de ruine sans étudier l'évolution des dégradations du matériau). Il s'agit du deuxième modèle proposé par Barrett et Foschi (BFII) basé sur l'intégration de l'histoire de chargement [1]. Nous avons calé les quatre paramètres de ce modèle de façon à prendre correctement en compte les deux non linéarités et nous l'avons complété par le modèle rhéologique de Kelvin-Voigt (figure 8) afin d'intégrer également l'histoire de la vitesse de charge.

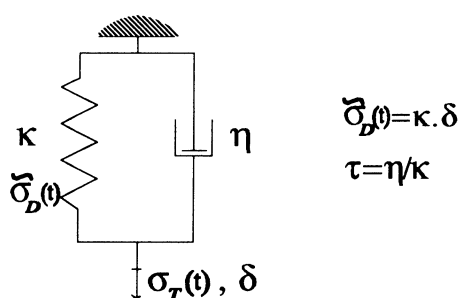


Figure 8 : représentation du modèle de Kelvin-Voigt.

L'expression du modèle modifié est la suivante ([2], [3]) :  $\frac{dD(t)}{dt} = a \cdot \left( \frac{\tilde{\sigma}_D(t)}{\sigma_s} \right)^b + \lambda \cdot D(t)$

Ce nouveau modèle compte toujours quatre paramètres de calage : seul le rapport  $\tau$  entre la viscosité  $\eta$  et la rigidité  $k$  intervient dans la valeur de  $\tilde{\sigma}_D(t)$  et la notion de seuil d'endommagement a été supprimée de par l'implantation du modèle visqueux. Prédications et mesures de l'évolution du dommage présentent les mêmes allures comme l'illustre la figure 7. Les estimations de la durée de vie des éprouvettes et des assemblages sont elles aussi tout à fait satisfaisantes. La figure 9 compare les temps ou nombre de cycles à rupture expérimentaux à ceux prédits par le modèle, ceci pour les essais rampes et cycliques sur éprouvettes.

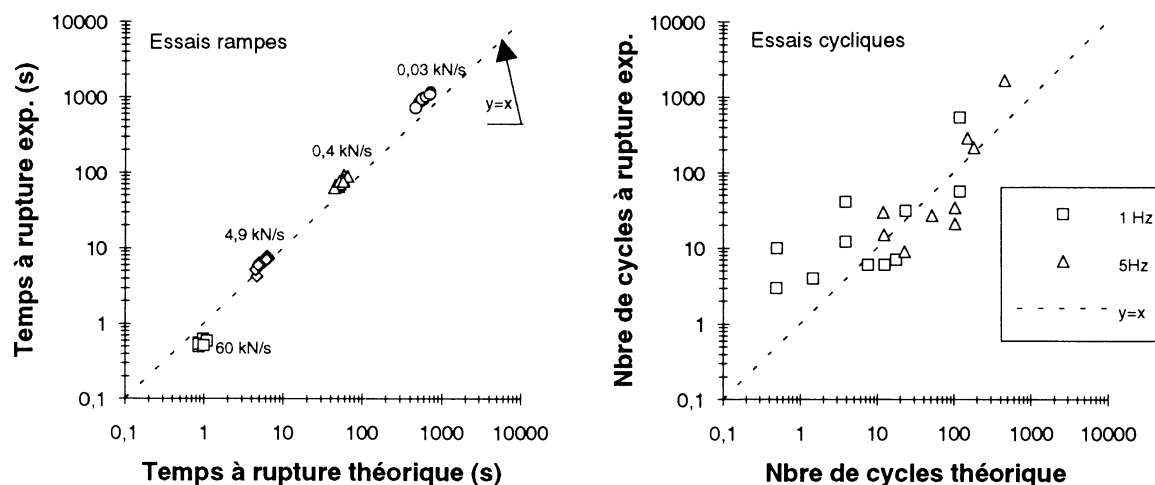


Figure 9 : comparaison du temps ou du nombre de cycles à rupture expérimental à celui prédit par le nouveau modèle de dommage (essais sur éprouvettes).

## CONCLUSION

L'analyse de la réponse des éprouvettes d'enfoncement et des assemblages soumis à une force sinusoïdale a permis de mettre en évidence un type de fonctionnement commun à ces différentes pièces dans les deux configurations extrêmes d'orientation de l'effort par rapport aux fibres. Le constat nous a conforté dans l'intérêt d'utiliser cette particularité commune pour rendre compte de la durée de vie de ces éléments. La recherche de l'influence des paramètres de chargement, fréquence, intensité, orientation a donc pu être limitée aux éprouvettes. La mesure de l'endommagement est basée sur l'analyse de l'écoulement de l'éprouvette, le dommage est interprété comme le facteur lié à l'accélération de cet écoulement. Le modèle proposé prend en compte les non-linéarités d'évolution et de cumul du dommage. L'influence de la fréquence de la sollicitation est également intégrée dans cette modélisation. A partir d'un calage unique sur les résultats des essais cycliques ondulés d'enfoncement parallèle à 1Hz et 5Hz, le modèle permet d'obtenir des estimations de durée de vie comparables aux résultats expérimentaux obtenus sur les éprouvettes et sur les assemblages parallèles et perpendiculaires mixtes sous chargement rampes. Les prédictions sont également acceptables pour un certain nombre d'essais bois-bois avec plastification des boulons y compris dans le cas de sollicitations alternées. Il faut cependant noter que ces derniers résultats expérimentaux présentent une grande dispersion ; ce dernier point mérite une étude plus approfondie. La prédiction de l'écoulement et donc, de l'évolution du jeu dans les assemblages fait actuellement l'objet d'une analyse afin de pouvoir intégrer cet élément dans le calcul des structures.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] **BARRETT J.D., FOSCHI R.O.** – Duration of load probability of failure in wood. Part II. Constant, ramp and cyclic loadings. *Can. J. Eng.*, vol. 5, 1978, pp. 515-532.
- [2] **CHAPLAIN M., FOURNELY E., VERGNE A. et al** – Comportement mécanique des assemblages de structures bois : prévision de leur durée de vie. *Rapport de l'opération financée par le MESR n°92.G.0564, rapport de synthèse et annexe 5, 1995.*
- [3] **CHAPLAIN M., FOURNELY E., VERGNE A.** – Life duration of wood joints under high stress level - Experimentation and modelling -. *COST 508, Wood Mechanics Workshop in Espoo, 1994.*
- [4] **LEMAITRE J., CHABOCHE J.L.** – Mécanique de matériaux solides. *Ed. Dunod, 1988, 545p.*

# Modélisation du comportement du bois soumis à des gradients évolutifs d'humidité

Ferhat HAMMOUM

*Laboratoire de Mécanique et Thermo-mécanique des Matériaux et Structures, Montluçon, France.*

**Résumé :** La présente étude a pour but de proposer un modèle viscoplastique afin de simuler le comportement mécanique du bois soumis à un séchage rapide. Au cours de cette opération, il se développe des contraintes internes qui peuvent être au-dessus du seuil de plasticité. Le modèle présenté est une loi élasto-(visco)-plastique avec écrouissage multilinéaire. La loi prend en compte l'influence du taux d'humidité sur les propriétés mécaniques

**Abstract :** The aim of the present study is to propose a viscoplastic model based on overstress in order to analyse drying and wetting process for wood. The model should be simple and may be implemented in a finite element program. The influence of rate of moisture change on the development of internal stresses in a wood-like material and the effect of varying the mechanical properties of this material as a function of changing moisture content were investigated.

## 1. Introduction

Le bois est matériau hygroscopique poreux. Le comportement et les propriétés du matériau sont conditionnés par la présence d'eau dans la structure. Les processus de séchage et d'humidification du bois met en jeu trois mécanismes physiques plus ou moins couplés : le transfert thermique, le mouvement d'eau et la déformation mécanique.

Le phénomène de gonflement ou de retrait du bois donne naissance à des contraintes internes qui sont à l'origine des dégradations du matériau et des modifications de la forme d'une pièce de bois. Afin de prévoir les contraintes et les déformations résultants lors de l'application de gradients évolutifs d'humidité,

---

**Mots clé :** bois, séchage, humidité, élastoplasticité, algorithme plan sécant.

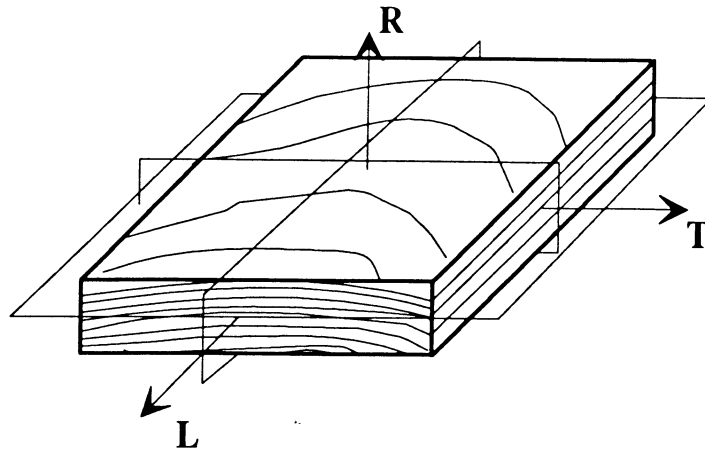


Figure 1.1: Symétries matérielles : trois plans orthogonaux.

nous allons construire un modèle de comportement qui prend en compte la dépendance des propriétés mécaniques vis-à-vis du taux d'humidité.

Généralement, le bois est un matériau orthotrope. Pour déterminer les coefficients de la matrice d'élasticité, des essais d'identification sont nécessaires dans les trois directions d'orthotropie du matériau : **L** (*longitudinal*), **R** (*radiale*) et **T** (*tangentielle*).

A une échelle microscopique, le bois se présente comme un matériau composite à fibre renforcée. Les modules élastiques et la limite d'élasticité sont plus importantes dans la direction des fibres (L) que dans les directions orthogonales. Lors d'un essai de chargement, la réponse mécanique est différente suivant la direction de chargement. Au début de l'essai, le comportement mécanique est élastique linéaire dans les trois directions d'orthotropie.

## 2. Effet du taux d'humidité sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du bois dépendent du taux d'humidité. Les déformations les plus importantes sont dues aux variations d'humidité. Soit  $U_{psf}$  la valeur du taux d'humidité au point de saturation des fibres. Les propriétés mécaniques varient lorsque le taux d'humidité est inférieur à  $U_{psf}$ .

Les travaux expérimentaux effectués par Bodig (1988) sur le bois "Douglas-fir" et plus récemment par Oudjehane et Raclin (1992) sur le chêne montrent l'influence du taux d'humidité sur ces propriétés mécaniques.

Les données expérimentales montrent que le module d'élasticité, la limite d'élasticité tendent à augmenter pour les faibles valeurs du taux d'humidité (Carlington, 1922).

### 3. Comportement mécanique du bois

#### 3.1. Matériau élasto-plastique

Afin de construire une loi de comportement élasto-plastique. Nous devons observer les règles de base. Nous supposons la règle de normalité pour la vitesse de déformation plastique. Avec cette restriction des matériaux standards. La fonction de charge  $f$  et le potentiel plastique  $g$  sont confondus et dépendent de la contrainte de Cauchy  $\sigma$ , et du taux d'humidité  $u$  et un ensemble de variables internes noté collectivement par  $\chi$ . La vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  est décomposée en une partie élastique  $\dot{\epsilon}^e$  et une partie plastique  $\dot{\epsilon}^p$  :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^e + \dot{\epsilon}^p \quad (3.1)$$

Au début du chargement, la vitesse de déformation élastique s'exprime linéairement en fonction de la vitesse des contraintes par :

$$\dot{\sigma} = \mathbf{E} : \dot{\epsilon}^e \quad (3.2)$$

où  $\mathbf{E}$  est le module d'élasticité. Lorsque le niveau de contrainte a atteint la surface de charge définie par la fonction  $f(\sigma, \chi, u) = 0$ , nous introduisons la vitesse de déformation plastique.

Dans la théorie du potentiel plastique (Hill, 1950), on postule également l'existence d'un potentiel scalaire  $g$  régulier tel que le tenseur obtenu par dérivation de  $g$  par rapport à  $\sigma_{ij}$  a la direction du tenseur  $\dot{\epsilon}^p$ .

$$\dot{\epsilon}_{ij}^p = \lambda \frac{\partial g}{\partial \sigma_{ij}} \quad (3.3)$$

avec  $\lambda = 0$  si  $f \leq 0$   
 $\lambda \neq 0$  si  $f > 0$

La combinaison des équations précédentes permet d'écrire :

$$d\sigma = \mathbf{E} \left[ 1 - \frac{\frac{\partial f}{\partial \sigma} : \mathbf{E} : \frac{\partial g}{\partial \sigma}}{H} \right] d\epsilon - \left[ \frac{\frac{\partial f}{\partial u} \cdot \mathbf{E} : \frac{\partial g}{\partial \sigma}}{H} \right] du \quad (3.4)$$

où

$$H = h_e + h = \frac{\partial f}{\partial \sigma} : \mathbf{E} : \frac{\partial g}{\partial \sigma} - \frac{\partial f}{\partial \chi} l(\sigma, \chi) \quad (3.5)$$

#### 3.2. Surface de charge

Pour un matériau plastique obéissant au critère Tsai-Wu, la fonction de charge  $f$  peut être écrite en fonction des composantes  $\{\sigma_{ij}, (i, j) \in [1, 3]\}$  de la contrainte  $\sigma$  dans les axes d'orthotropie  $\{\mathbf{e}_{(i)}, i \in [1, 3]\}$ .

$$f = A(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + B(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + C(\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 2D\sigma_{13}^2 + 2E\sigma_{23}^2 + 2F\sigma_{12}^2 + U\sigma_{11} + V\sigma_{22} - (U + V)\sigma_{33} - k(u)^2 \quad (3.6)$$

Les constantes  $A, B, C, D, E, F, U$  et  $V$  caractérisent le degré d'anisotropie et la fonction  $k$  représente la taille de la surface de charge dans l'espace déviatorique. Rappelons que le critère de Tsai-Wu se réduit au critère de von Mises isotrope pour  $B/A = C/A = D/3A = E/3A = F/3A = 1$ . La convexité stricte de la surface de charge dans l'espace des contraintes déviatoriques à cinq dimensions est assurée par les inégalités ci-dessous :  $A + B > 0, B + C > 0, C + A > 0, D > 0, E > 0, F > 0$  et  $AB + BC + CA > 0$ .

Pour déterminer expérimentalement les huit coefficients, nous devons effectuer des essais mécaniques dans les différentes directions. Le critère de Tsai-Wu permet de représenter la limite d'élasticité pour les matériaux composites à fibres renforcées et la plupart des essences de bois.

### 3.3. Loi d'écrouissage

Pour une valeur moyenne du taux d'humidité, le comportement mécanique du bois présente une plasticité parfaite dans les directions radiale et tangentielle. Par contre, la direction longitudinale présente un radoucissement (Bodig, 1988). Pour des niveaux de contraintes importantes, l'écrouissage dépend du taux d'humidité, de l'essence et de l'âge du bois.

La taille de la surface de charge  $k$  dans l'espace déviateur est une fonction d'une variable interne scalaire  $\chi$ , choisie comme étant la déformation plastique équivalente :

$$\chi(t) = \int_0^t \|\dot{\epsilon}^p(\tau)\| d\tau \quad (3.7)$$

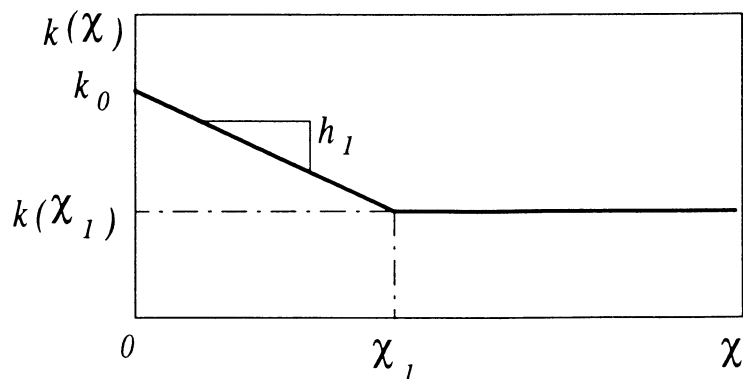


Figure 3.1 : Loi d'écrouissage bilinéaire.



Dans les applications,  $k$  est considérée comme étant une fonction de  $\chi$  linéaire par morceaux :

$$k(\chi, u) = k_0(u) + h_1 [\chi - (\chi - \chi_1) \mathcal{H}(\chi - \chi_1)] \quad (3.8)$$

où  $k_0 > 0$  dépend du taux d'humidité,  $h_1$  et  $\chi_1$  sont des paramètres du matériau satisfaisant l'inégalité  $H > 0$  (Eq. 3.5).

### 3.4. Matériau élasto-(visco)-plastique régularisé

La visco-plasticité est introduite à ce stade comme procédure de régularisation. La même procédure est utilisée initialement par Duvaut et Lions (1972). Il est important de rappeler que la procédure utilisée dans ce travail est différente de la formulation de Perzyna (voir Perzyna, 1971) utilisée en géomécanique.

Pour définir un matériau élasto-(visco)-plastique, nous allons introduire un nouveau paramètre  $\eta > 0$  appelé temps de relaxation. Pour un chargement donné, la loi de comportement s'écrit :

$$\sigma = \mathbf{E} : (\epsilon - \epsilon^{vp}) \quad (3.9)$$

où  $\epsilon^{vp}$  représente la déformation visco-plastique et sa vitesse est définie par la relation suivante :

$$\dot{\epsilon}^{vp} = \frac{\mathbf{E}}{\eta} (\dot{\sigma} - \dot{\sigma}^p) \mathcal{H}(f(\sigma, u)) \quad (3.10)$$

avec  $\mathcal{H}(\cdot)$  désigne la fonction échelon d'Heaviside (i.e,  $\mathcal{H}(x) = 1$  pour  $x > 0$ , sinon  $\mathcal{H}(x) = 0$ ), et  $\sigma^p$  peut être vue comme étant la projection de la contrainte sur la surface de charge.

Pour  $\eta = 0$ , nous aurons une relaxation instantané ( i.e,  $\sigma = \sigma^p$ ), et le modèle visco-plastique se réduit à un modèle élasto-plastique. Cependant le cas  $\eta > 0$  définit la réponse d'un matériau visco-plastique. Une généralisation est obtenue pour les cas limites élastique et *élasto-plastique* en utilisant l'algorithme suivant:

- $\frac{\Delta t}{\eta} \longrightarrow 0$   $\sigma_{n+1} = \sigma_n + \mathbf{E} : \Delta \epsilon_{n+1}$ , élastique.
- $\frac{\Delta t}{\eta} \longrightarrow \infty$  *élasto-plastique*.

## 4. L'algorithme de calcul de la contrainte

### 4.1. Introduction

Etant donné un chemin de déformation  $\epsilon(t)$  dans l'intervalle de temps  $[t_0, t_f]$  et les valeurs initiales des variables d'état au temps  $t = 0$ , un algorithme approprié permet d'obtenir les variables d'état au temps  $t$ ,  $t \in [t_0, t_f]$ . L'intervalle de temps

est divisé en sous-intervalles  $[t_n, t_{n+1} = t_n + \Delta t]$  et l'algorithme procède pas à pas.

Typiquement pour un ensemble donné de conditions initiales au pas  $n$ , à savoir  $\{\sigma, \chi\}_n = \{\sigma(t_n), \chi(t_n)\}$  et pour un incrément de chargement  $\Delta\epsilon$  et un incrément du taux d'humidité  $\Delta u$ , on recherche la réponse matérielle  $\{\sigma, \chi\}_{n+1}$  au pas de temps  $n + 1$ . Classiquement, chaque pas comprend deux étapes. Durant la première étape, la réponse est calculée comme si le comportement était élastique. A noter que cette étape est exacte et cela est dû à la nature hyperélastique de la loi contrainte-déformation; cette formulation est supérieure à une formulation hypoélastique. A la fin de cette étape,

$$\sigma_{n+1} = \sigma_n + \mathbf{E} : \Delta\epsilon \quad (4.1)$$

Si la condition de plasticité n'est pas satisfaite, une seconde étape est nécessaire. La présence d'une surface de charge anisotrope nous force à recourir à un algorithme général itératif comme celui présenté dans Simo et Hughes (1987) dans le but d'imposer la condition de plasticité. Nous allons adopter dans cette étude l'algorithme plan sécant.

L'algorithme plan sécant fournit une intégration des équations constitutives par un processus itératif. Cet algorithme définit une seule variable indépendante, à savoir l'indice de plasticité  $\lambda$ , et une seule condition à savoir  $f = 0$ , ce qui signifie que le tenseur contrainte mécanique reste sur la surface de charge. Cette condition est satisfaite par des linéarisations successives des équations constitutives suivant la variable indépendante  $\lambda$ .

## 5. Résultats numériques

La quantité d'humidité absorbée par le bois dépend des conditions ambiantes par le taux d'humidité relatif. Du fait de cette influence sur les propriétés physiques, le taux d'humidité doit être pris comme le paramètre le plus important dans une étude mécanique sur un tel matériau. Des indications sont données dans la littérature pour montrer l'altération des propriétés mécaniques par l'humidité dans Bodig, 1988 et plus récemment Oudjehane et Raclin, 1992. Nous pouvons représenter numériquement cette altération sur les courbes contrainte-déformation dans un essai de compression radiale pour différents taux d'humidité (Fig.5.1). La réponse élasto-(visco)-plastique du matériau diffère uniquement par les propriétés élastiques et par le taux d'humidité.

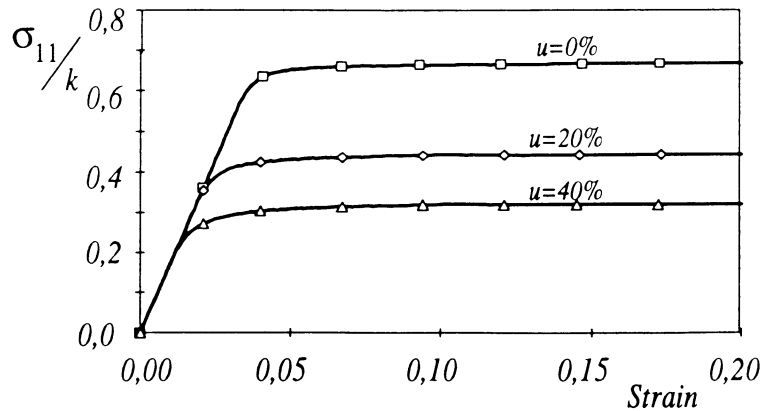


Figure 5.1 : Courbes contrainte-déformation du bois pour différents taux d'humidité

Afin d'observer l'effet du nouveau paramètre  $\eta$  appelé temps de relaxation, on effectue des simulations numériques pour différents valeurs de  $\Delta t/\eta = 0.05, 0.1$  et  $0.2$  puis on reporte sur le même graphe la réponse plastique. La variation du module de Young et du coefficient de Poisson en fonction du taux d'humidité est obtenue à partir des résultats expérimentaux réalisés sur le pin maritime (Castera, 1987). On notera les observations suivantes :

- Au début du chargement, la réponse est élastique linéaire.
- La réponse du matériau élasto-(visco)-plastique diffère notablement durant un processus de séchage. Nous pouvons remarquer sur la figure 5.2 que les contraintes obtenues sont plus importantes dans le cas d'une analyse élasto-(visco)-plastique que dans le cas d'une analyse plastique.

On observe aussi sur cette même figure que la plus grande valeur de la contrainte se produit à la fin du processus de séchage pour une déformation imposée. Nous pouvons anticiper sur la naissance des fissures et des changements de forme dans les régions d'une pièce de bois si la contrainte atteint le seuil de rupture. La vitesse de séchage a une influence sur la contrainte surtout vers la fin du processus.

Cependant, sur la figure 5.3 où la variation du taux d'humidité avec le temps correspond à un processus d'humidification. On constate sur les courbes contrainte-déformation que la plus grande valeur est atteinte au début de l'essai. Les fissures et autres défauts peuvent prendre place à ce stade d'humidification si la contrainte dépasse le seuil de rupture.

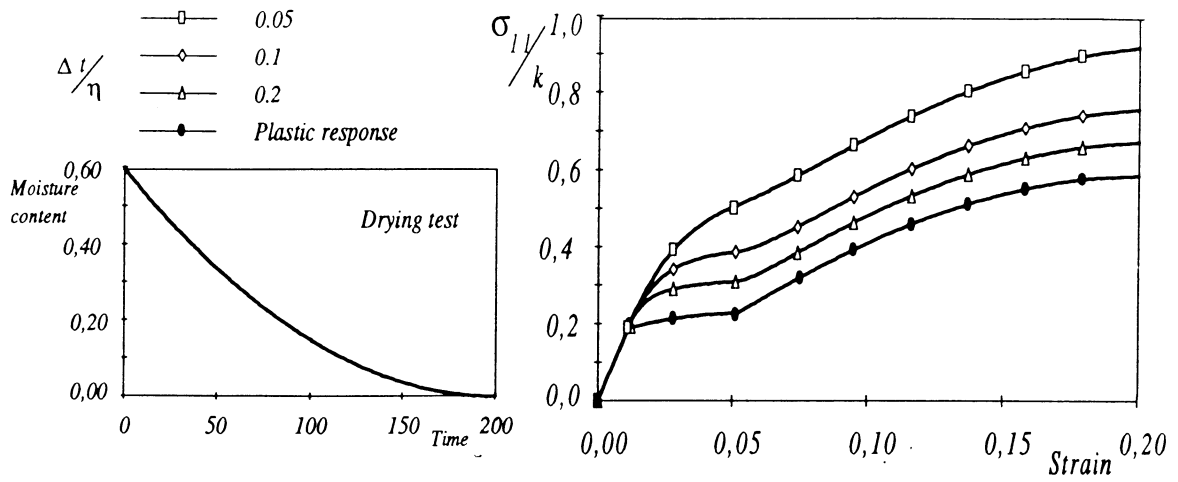


Figure 5.2 : Réponse élasto-(visco)-plastique: processus de séchage

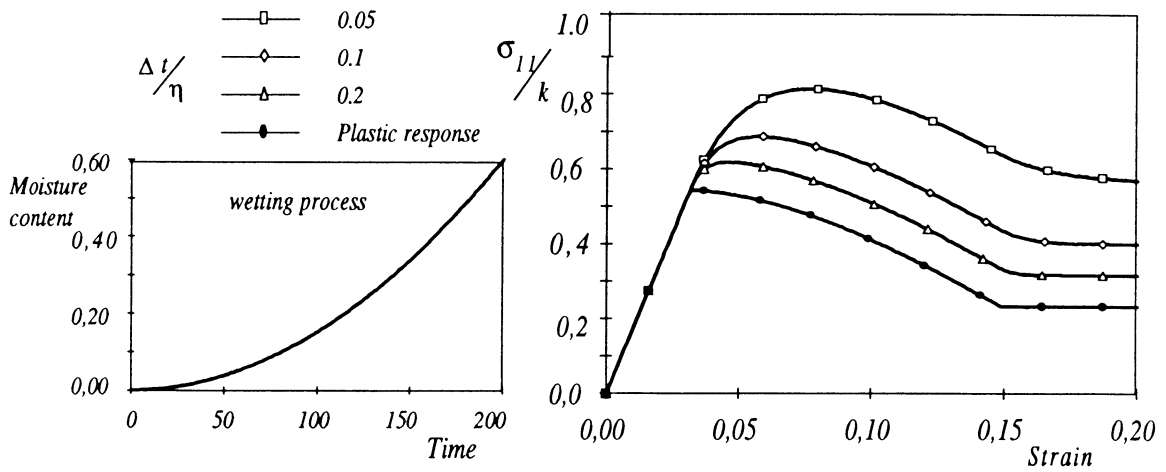


Figure 5.3 : Réponse élasto-(visco)-plastique : processus d'humidification

## 6. Conclusion

Différentes analyses du problème de séchage/humidification du bois utilisant la méthode des éléments finis ont été présentées par plusieurs chercheurs. En particulier, le phénomène d'inversion de contrainte a été bien décrit. Cependant, il est aussi nécessaire de prévoir le développement des fissures et autres défauts en prenant en compte le temps et donc la vitesse de séchage ou d'humidification du bois. Dans cette étude, nous avons montré que non seulement le comportement mécanique dépend du taux d'humidité mais aussi la vitesse de séchage joue un rôle important sur la vitesse obtenue.

Une alternative au comportement élastique correspondant au début d'un processus séchage/humidification est de prendre un modèle mécano-sorptif. Le modèle élasto-(visco)-plastique régularisé reproduit l'accroissement de la contrainte avec la vitesse de séchage. Le modèle présenté dans cette étude est simple à utiliser et peut-être mis en oeuvre dans un code d'éléments finis.

## References

- [1] Bazant Z.P. (1985), "Constitutive equation of wood at variable humidity and temperature", Wood Science and Technology, vol 19, pp. 159-177.
- [2] Bodig J. and Jayne B.A. (1988) "**Mechanics of wood and wood composites**", Van Nostrand Reinhold, New-York.
- [3] Carrington (1922) , "The elastic constants of Spruce as affected by moisture content.", aeron. J., 26, 462.
- [4] Castera P. (1987), "Modélisation du comportement d'une pièce de bois soumise à des gradients évolutifs d'humidité", Université Bordeaux I-France.
- [5] Duvaut G. and Lions J.L.(1972) "**Les inéquations en mécanique et en physique**", Dunod, Paris.
- [6] Gibson L.J. and Ashby M.F.(1988), "**Cellular solids**", Structures and properties, Pergamon Press.
- [7] Hill R.(1950) , "**The Mathematical Theory of Plasticity**", Clarendon Press, Oxford,U.K.
- [8] Leicester. R.H. (1971), "A rheological model for mechano-sorptive deflections of beams" ,Wood Science and Technology, vol 5, pp. 211-220.

- [9] Lemaitre J. et Chaboche J.L.(1985), "Mécanique des matériaux solides", Editions Dunod.
- [10] Lesse P.F. (1970), "A remark on the formulation of the governing equation for the transport of moisture in wood", Wood Science and Technology, vol 4, pp. 155-158.
- [11] Grossman P.U.A. (1976),"Requirements for a model that exhibits mechano-sorptive behavior", Wood Science and Technology, vol 10, pp. 163-168.
- [12] Mårtensson A. and Thelandersson S.(1990)," Effect of moisture and mechanical loading on wooden materials", Wood Science and Technology, vol 24, pp. 247-261.
- [13] Oudjehane A. (1992)," Contributions théoriques et expérimentales à l'étude du comportement de milieux poreux anisotropes : le bois", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - France.
- [14] Perzyna P. (1971) "Thermodynamic theory of viscoplasticity", In advances in applied mechanics, Vol. 11, Academic Press, New-York, pp. 243-377.
- [15] Ranta-Maunus A. (1975)," The viscoelasticity of wood at varying moisture content",Wood Science and Technology, vol 9, pp. 189-205.
- [16] Rybarczyk W. and Ganowicz R. (1974), "A theoretical description of the swelling pressure of wood", Wood Science and Technology, vol 8, pp. 233-241.
- [17] Simo J.C. and Hughes T.J.R.(1987),"General return mapping algorithms for rate-independent plasticity", in Constitutive Laws for Engineering materials: Theory and applications, C.S Desai, E. Krempl, P.D. Kioussis and T. Kundu eds.,Elsevier, New-York,1, pp. 221-232.
- [18] Thomas H.R.(1983),"Numerical analysis of drying induced stresses in timber: an orthotropic model", Mechanics of Materials 2 pp. 249-263.

DISPOSITIF DE FLEXION-COMPRESSION ET ÉMISSION ACOUSTIQUE  
EN TANT QU'AIDE A LA CARACTÉRISATION  
DU BOIS D'ÉPICÉA

G. MUSSOT-HOINARD & G. FERRON

Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux, U.R.A. C.N.R.S. 1215  
Institut Supérieur de Génie Mécanique et Productique, Ile du Saulcy  
57045 Metz - France

RESUME

Un dispositif de flexion-compression a été mis au point à l'aide du code de calcul ABAQUS par éléments finis, afin d'étudier le comportement global du bois en flexion ou en flexion-compression. Le comportement élastique est analysé par comparaison des résultats expérimentaux et simulés en vue de la détermination des coefficients d'élasticité des éprouvettes. On s'intéresse également, pour la flexion jusqu'à rupture, à l'endommagement caractéristique d'une éprouvette, que l'on corrèle à l'évolution de la force sur le montage et de la déformation en fonction de l'allongement montage ainsi qu'aux événements acoustiques détectés durant l'essai.

ABSTRACT

A bending-compression device has been designed with the help of the ABAQUS FEM code, for studying the mechanical behavior of wood in bending and bending-compression. The elastic behavior is analysed by comparison of experimental and numerical results with the aim of determining the elastic coefficients of the specimens. Interest is also given, for bending up to rupture, to the damage specific of wood samples, which is connected on one hand to the plots of load on the device and strain versus elongation of the device and on the other hand to the acoustic events detected during the test.

MOTS-CLE: bois, flexion-compression, comportement élastique, endommagement, rupture, émission acoustique

## I/ INTRODUCTION

Afin de se rapprocher des conditions de chargement réel mixte de flexion et de compression auquel est soumis le matériau bois lors de son utilisation en structure, un dispositif spécifique, conçu au laboratoire pour l'étude de matériaux composites /1/, a été dimensionné par code de calcul ABAQUS pour des éprouvettes de bois normalisées. Ce dispositif permet de combiner dans des rapports différents les effets dus à de la flexion (obtenue conventionnellement par un dispositif de flexion trois ou quatre points) et ceux dus à de la compression. Nous détaillerons dans un premier temps les possibilités offertes par ce montage dit de flexion-compression, puis nous analyserons, à partir des essais réalisés, les comportements élastique, d'endommagement et de ruine du matériau, l'intérêt donné aux phénomènes physiques nous ayant amené à coupler émission acoustique et essais mécaniques.

## II/ DISPOSITIF ET SIMULATIONS

### II 1/ Principe du dispositif

Pour solliciter une éprouvette parallélépipédique en flexion-compression, il est nécessaire d'appliquer à ses extrémités un couple  $C$  et un effort normal  $N$ . Ces efforts sont obtenus à partir de la transmission par des biellettes articulées, d'un effort de traction appliqué aux extrémités du dispositif de flexion-compression (figure 1).

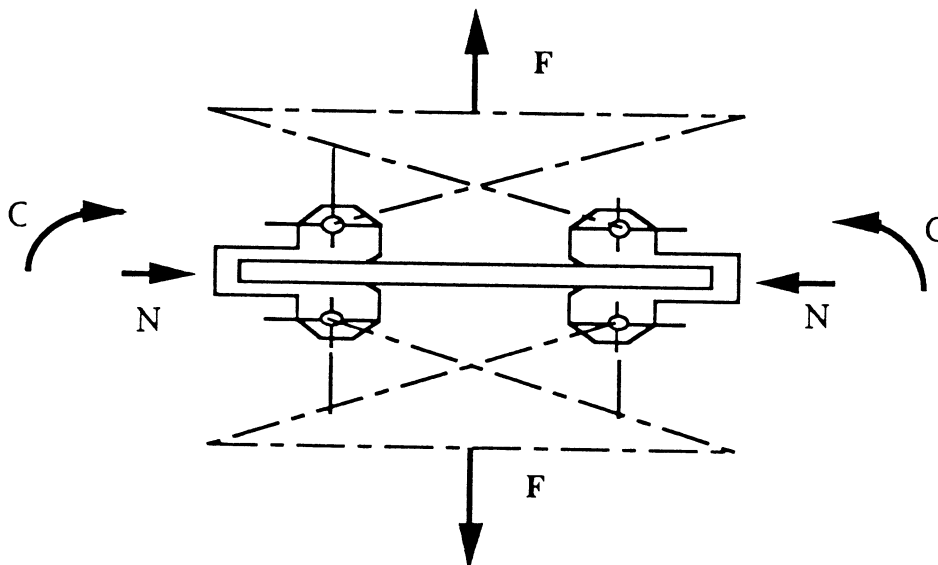


Figure 1: Principe du dispositif de flexion-compression

Selon l'arrangement et la longueur des biellettes utilisées pour la constitution du montage, le rapport ( $M/N$ ) au centre de l'éprouvette du moment de flexion  $M$  sur l'effort normal  $N$  prend des valeurs différentes.



Ainsi, l'éprouvette sera sollicitée soit en flexion dite pure (rapport M/N "grand" = 250 mm), soit en flexion-compression (par exemple, M/N = 3,3 mm et 6,6 mm).

Le code de calcul ABAQUS est utilisé en tant qu'aide à la conception des différents montages (figure 2) composés d'éléments (barres, mors, poutre) reliés entre eux par des articulations. Ce code de calcul nous permet également de simuler le comportement global du système (détails ci-après): ainsi, chaque rapport M/N reste pratiquement constant pour un montage donné au cours du chargement.

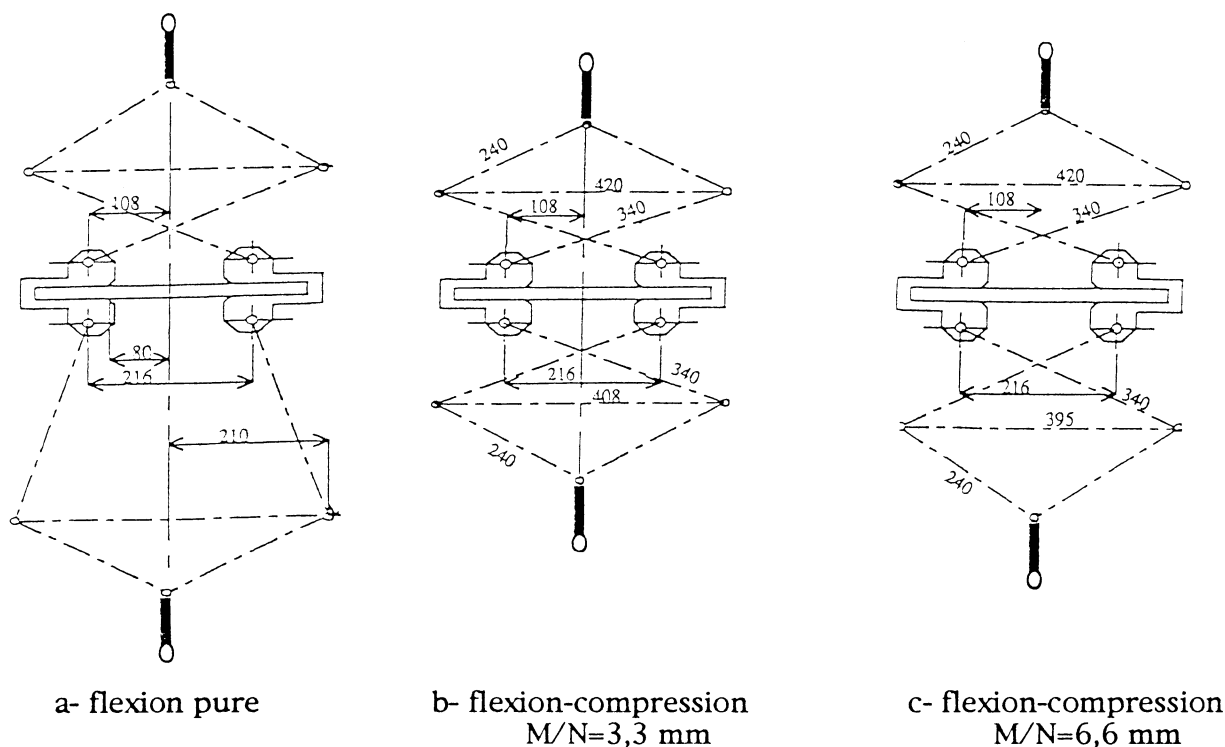


Figure 2: arrangement des biellettes pour différents rapports M/N

Les barres de liaison montage/machine représentées à chaque extrémité du montage schématisent l'ensemble (ligne d'amarrage, machine). Leur rigidité, nécessairement prise en compte lors des simulations, a été estimée à 6630 N/mm à partir d'un essai de traction sur une éprouvette de laiton parallélépipédique à congés. D'autre part, afin de prévenir toute instabilité conduisant à une rotation non symétrique des mors au niveau de l'éprouvette (comme il a été observé lors des premiers essais de flexion-compression), un montage annexe de stabilisation vient s'adapter sur le montage principal permettant ainsi d'assurer la perpendicularité entre l'axe vertical du dispositif et l'axe joignant deux points symétriques, solidaires des mors de l'éprouvette.

Chaque rapport M/N engendre dans l'épaisseur de l'éprouvette une distribution de contraintes particulière. Ainsi:

- en flexion pure, figure 3a, le moment de flexion induit une contrainte normale variable dans l'épaisseur de l'éprouvette dont l'intensité maximale, obtenue sur les faces inférieure et supérieure, vaut

$\sigma_{fmax}=6M/bh^2$ . Cette expression est obtenue à partir de la relation  $|\sigma_f|=|My/Lz|$  où  $y$  est la distance à l'axe neutre(o, z) de l'éprouvette,  $Lz$  le moment quadratique autour de (o, z) (égal à  $bh^3/12$ ),  $h$  est la hauteur et  $b$  la largeur de l'éprouvette.

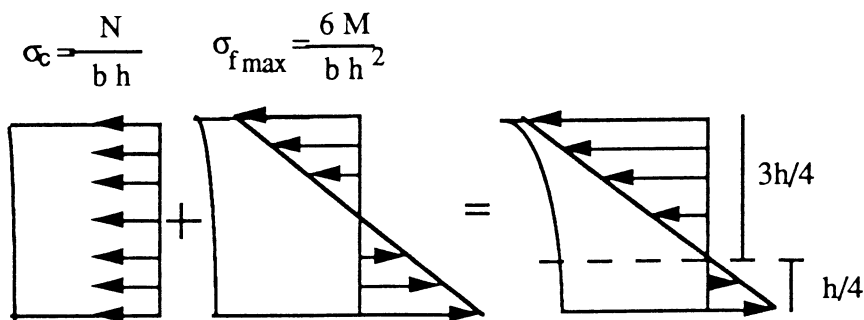
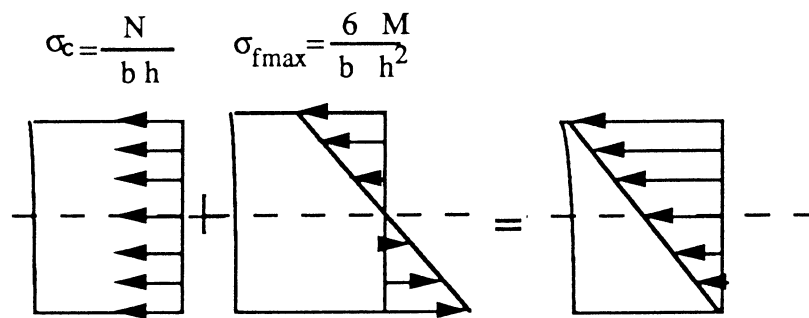
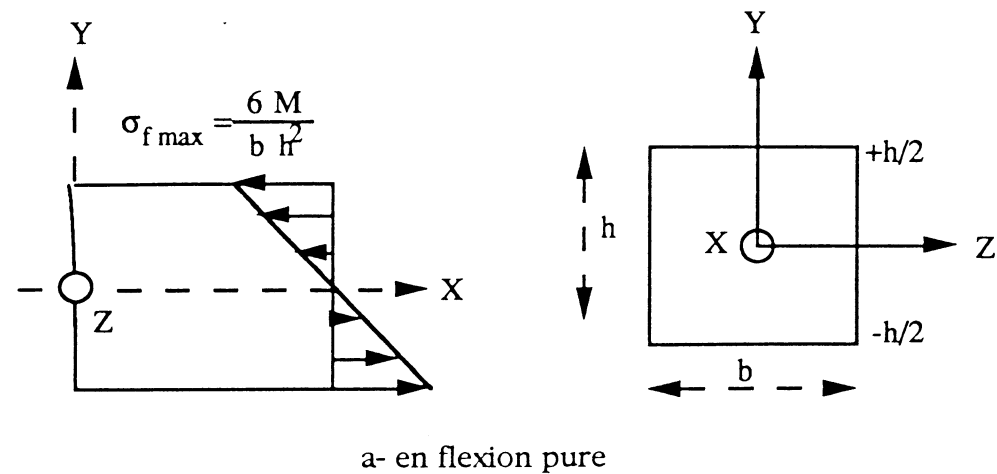


Figure 3: distribution des contraintes dans l'épaisseur de l'éprouvette

- en flexion-compression de rapport  $M/N = 3,3$  mm, figure 3b, à la contrainte normale  $\sigma_c=N/bh$  uniforme dans l'épaisseur de l'éprouvette (induite par l'effort normal) vient s'ajouter une contrainte normale variable dans l'épaisseur de maximum  $\sigma_{fmax}=6M/bh^2$  (induite par le

moment de flexion). Les contraintes  $\sigma_{fmax}$  et  $\sigma_c$  étant égales la fibre neutre se situe sur la face inférieure de l'éprouvette ◦

- en flexion-compression de rapport  $M/N = 6,6$  mm, figure 3c,  $\sigma_{fmax} > \sigma_c$  conduit à une distribution de contraintes normales variable dans l'épaisseur de l'éprouvette, la fibre neutre étant située à  $h/4$  de la face inférieure en traction.

## II 2/ Simulations

Les simulations permettent, à déplacement de traverse imposé et dans l'hypothèse d'un comportement élastique linéaire de l'éprouvette, outre le dimensionnement des montages, des confrontations avec les résultats expérimentaux à partir des paramètres, force sur le montage (F), allongement du montage ( $\Delta L$ ), effort normal et moment de flexion au centre de l'éprouvette (N et M, respectivement) et déformations longitudinales au centre de l'éprouvette sur les faces supérieure et inférieure ( $\epsilon_{sup}$  et  $\epsilon_{inf}$ , respectivement) .

Les simulations, ainsi effectuées, conduisent à des  $\Delta L$  inférieurs à ceux obtenus expérimentalement. Ce désaccord, correspondant à une surestimation de la rigidité du montage, peut être dû au fait que la déformation des axes d'articulation est négligée dans la modélisation. Pour rendre compte de cette déformation, nous avons artificiellement diminué dans les simulations les modules d'Young des barres constitutives du montage. De nouvelles simulations ont été effectuées afin d'obtenir une bonne superposition des courbes  $F(\Delta L)$  expérimentales et simulées (rigidité machine égale à 6630N/mm et modules des barres constitutives du montage variables). On note toutefois que le choix de la valeur du module d'Young des barres affecte très peu les relations entre N et F ou entre M et F (qui dépendent essentiellement du montage) et que les relations entre les variables d'efforts (M et N) et de déformation ( $\epsilon_{sup}$  et  $\epsilon_{inf}$ ) dépendent essentiellement du montage et du module d'Young de l'éprouvette.

On montre , de la comparaison entre les trois montages , qu'à force sur le montage F donnée:

- l'effort normal au centre de l'éprouvette augmente bien de la flexion pure vers la flexion-compression ( $M/N = 3,3$  mm) (courbes (N, F) simulées, figure 4) alors que le moment au centre de l'éprouvette exercé par le montage décroît de la flexion pure vers la flexion-compression de rapport  $M/N = 3,3$  mm (courbes (M, F) simulées, figure 4)

- la déformation en flexion pure est pratiquement symétrique sur les faces supérieure en compression et inférieure en traction, contrairement à la flexion-compression intermédiaire ( $M/N=6,6$  mm) où le rapport des déformations supérieure et inférieure est égal à 3 alors qu'en flexion-compression de rapport  $M/N=3,3$  mm, l'éprouvette ne

se déforme qu'en compression et ce conformément aux objectifs du montage (courbes ( $\epsilon$ , F) simulées, figure 5).

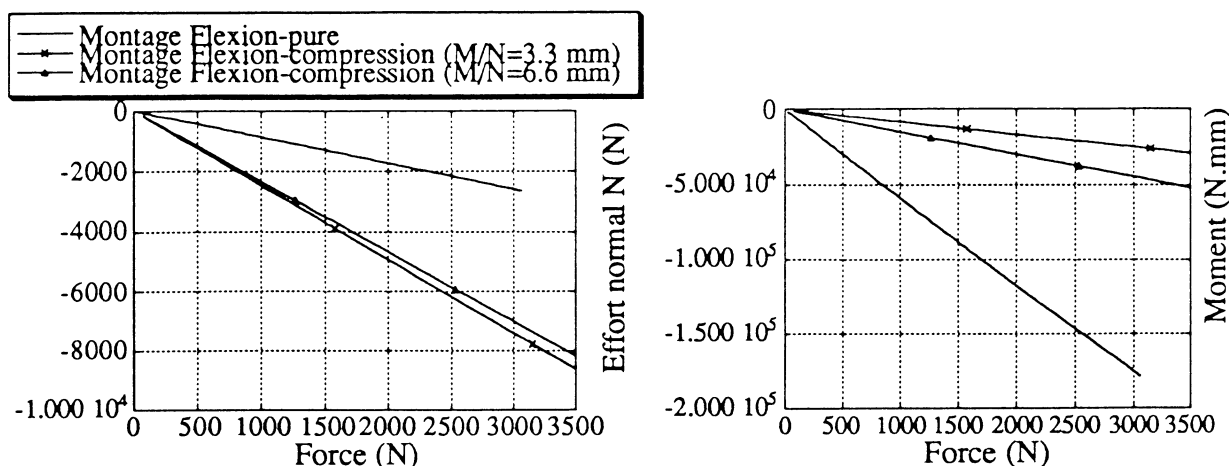


Figure 4: Comparaison pour les trois montages des courbes (N, F) et (M, F) simulées

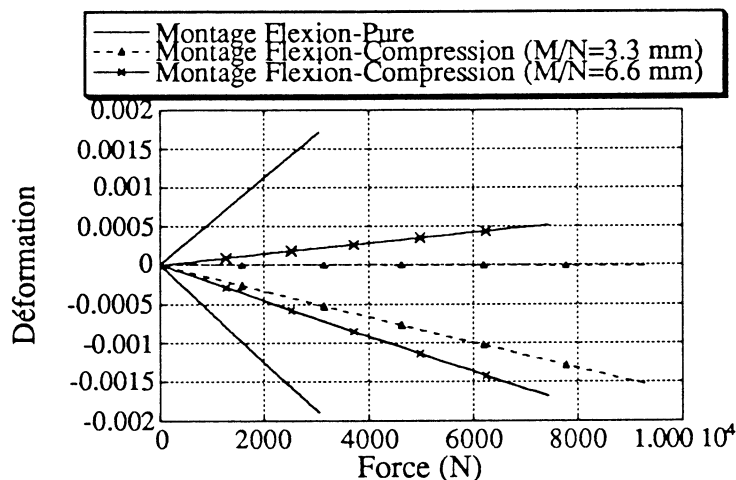


Figure 5: comparaison pour les trois montages des courbes ( $\epsilon$ , F) des faces supérieure et inférieure

Les simulations ainsi décrites vont nous permettre de déterminer les valeurs du module bois  $E_b$  par simple comparaison des courbes ( $\epsilon$ , F) expérimentales et simulées.

### III/ DEMARCHE EXPERIMENTALE

#### III 1/ Instrumentation des éprouvettes

Les essais sont effectués sur des éprouvettes de bois d'épicéa d'origine vosgienne dont les dimensions répondent aux normes AFNOR /2/ de 20 x 20 x 360 mm<sup>3</sup>.

Ces éprouvettes présentent deux faces longitudinales tangentielles (L, T) à 180° et deux faces longitudinales radiales (L, R) à 90° des deux autres. L, R et T sont les directions d'orthotropie du bois /3/.

Dans un premier temps, nous avons choisi de prendre pour faces supérieure et inférieure les faces longitudinales radiales.

Nous avons sélectionné dans l'échantillonnage en notre possession, des éprouvettes de droit fil, sans noeud et à nombre élevé de cernes afin de pouvoir considérer le matériau comme macroscopiquement homogène par rapport aux dimensions de la section des éprouvettes. L'ensemble de ces éprouvettes sont instrumentées de manière à acquérir des paramètres:

- mécaniques, à partir de jauges de déformation de type Kyowa support papier, choisies pour leur faible rigidité, placées au centre des faces supérieure et inférieure de l'éprouvette qui vont nous permettre de déterminer les déformations locales longitudinale et transversale sur chacune des faces.

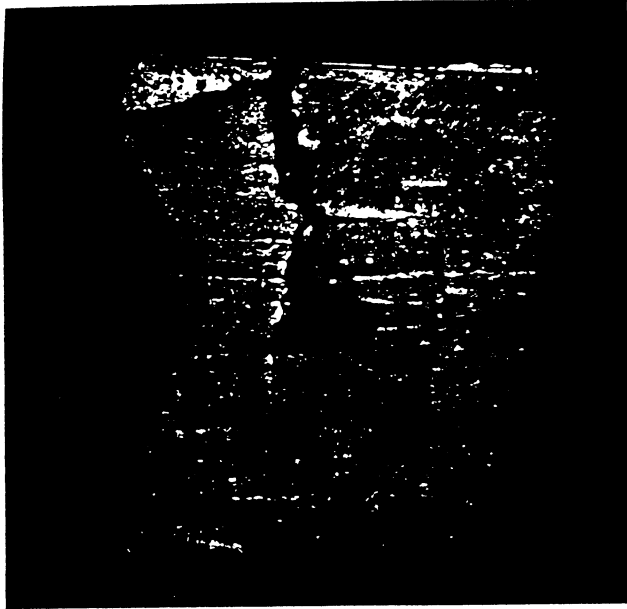
- physiques, par l'utilisation de capteurs d'émission acoustique piézo-électrique résonnant de type R15, choisis pour leur gamme de sensibilité, du fait du fort pouvoir amortissant du bois, fixés au plus près de chacun des deux mors sur la face inférieure, afin d'éviter tout risque de contact entre mors et capteurs. Les ondes élastiques transitoires générées par l'apparition de micro déplacements internes au matériau sous l'effet d'une sollicitation sont ainsi détectées avant d'être converties en un signal électrique qui est ensuite conditionné c'est à dire préamplifié puis transmis à un amplificateur intégré à un système multivoie de caractérisation et de localisation des sources d'émission acoustique, le LOCAN 320 de chez Physical Acoustics Corporation.

### III 2/ Résultats

Dans cet article, nous nous intéressons plus spécifiquement aux essais de flexion pure menés à rupture sur une machine de traction ZWICK 20 tonnes asservie. Les essais se font à déplacement de traverse imposé (1 mm/min). Nous allons tout d'abord décrire les observations faites au cours des essais (a) puis nous utiliserons les données tirées de l'instrumentation en superposant en fonction de l'allongement du montage, d'une part les courbes expérimentales force sur le montage et niveau d'énergie d'émission acoustique (b) et d'autre part les courbes expérimentales déformations supérieure et inférieure au centre de l'éprouvette à celles des niveaux d'énergie acoustique (c). Nous constatons que:

a- lors de ces essais, les éprouvettes s'endommagent visuellement de manière comparable (photo 1). On observe un premier phénomène d'endommagement macroscopique qui consiste en des écrasement très localisés, survenant sur la face longitudinale radiale supérieure en compression et progressant lentement dans l'épaisseur de l'éprouvette jusqu'à atteindre la mi-épaisseur. Les écrasements progressent en moyenne perpendiculairement à la direction de l'éprouvette, et sont

accompagnés d'un déchaussement visible sur les faces latérales de l'éprouvette. Les efforts intérieurs étant pratiquement indépendants de la position le long de l'échantillon en raison de la faible valeur de l'effort normal, on observe ces écrasements en plusieurs endroits le long de l'éprouvette. La poursuite de l'essai conduit à une rupture brutale de traction sur la face opposée, avec fissuration selon l'angle de fil de l'éprouvette.



a- sur la face (L, R) de compression

b- sur la face (L, T)

photo 1: endommagement d'un éprouvette

On notera que, bien que les éprouvettes se soient toutes rompues sur la face longitudinale radiale inférieure, la localisation de la rupture reste aléatoire.

b- les courbes  $F(\Delta L)$  pour les éprouvettes testées présentent la même allure (figure 7); trois zones sont distinguées:

- une première zone linéaire ( $0 \text{ mm} < \Delta L < 7 \text{ mm}$ ) de pente forte avec une activité acoustique régulière. Les pics de niveau d'énergie plus importants peuvent correspondre à l'amorce de microdéplacements, soit non encore visibles à l'oeil, soit correspondant à l'endommagement (décrit en -a) qui s'initie sur la face supérieure longitudinale radiale. Cette portion des courbes est toutefois compatible avec un comportement globalement élastiques des éprouvettes

- une seconde zone ( $7 \text{ mm} < \Delta L < 13 \text{ mm}$ ) , où la courbe est incurvée. En correspondance, on remarque la présence de pics d'émission acoustique relatifs apparemment à l'amorce ou la poursuite de l'endommagement sur la face (L, R) suivie de l'apparition des déchaussements observés sur les faces longitudinales tangentielles.

- une troisième zone ( $\Delta L > 13 \text{ mm}$ ) avec des chutes brutales qui correspondent à la rupture de l'éprouvette décrites en -a et reliée à des pics d'émission acoustique de niveaux très importants.

Notons que les niveaux d'énergie sont à considérer uniquement de manière qualitative.

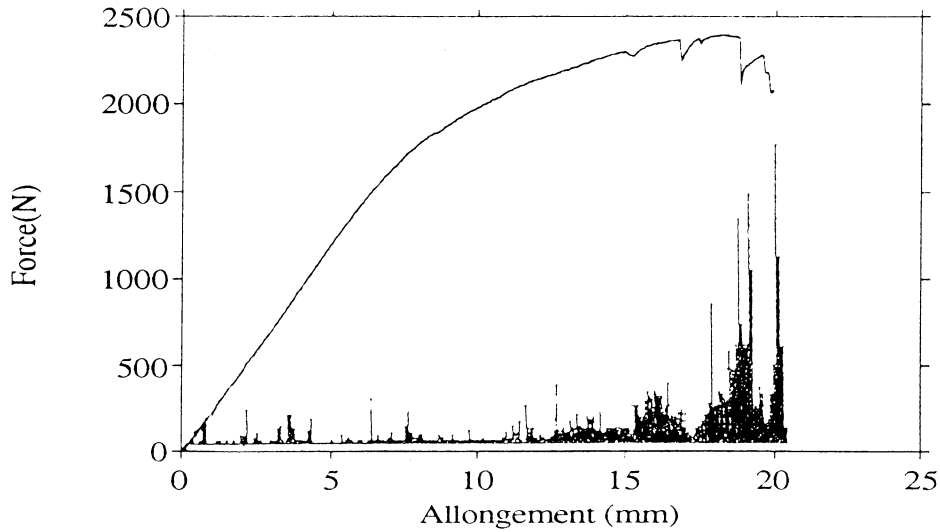


Figure 7: superposition en fonction de l'allongement de l'effort montage (F) et du niveau d'émission acoustique pour une éprouvette de bois sollicitée en flexion pure à rupture

c- les courbes  $\mathcal{E}(\Delta L)$  pour les différents échantillons testés présentent également une allure globale comparable (figure 8).

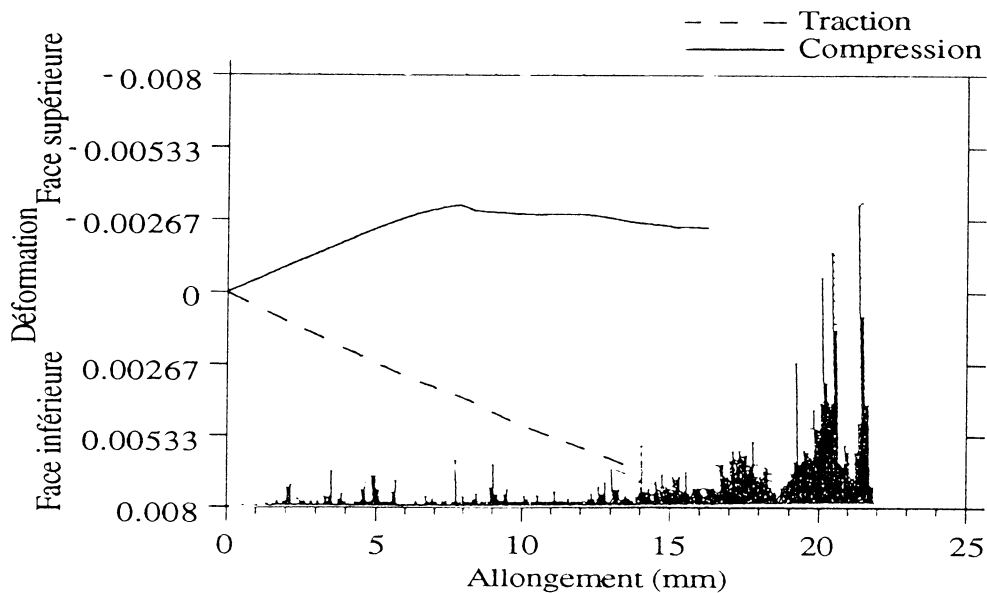


Figure 8: superposition en fonction  $\Delta L$  des courbes de déformations et de niveau d'énergie d'émission acoustique pour une éprouvette de bois sollicitée en flexion pure à rupture

On peut constater que la déformation des deux faces (supérieure et inférieure) est quasi-symétrique dans la première zone, puis qu'elle commence à différer entre les deux faces. Cette différence peut être

expliquée par le fait que les endommagements qui se propagent de la face supérieure vers la face inférieure stabilisent l'état des contraintes et de déformation dans la partie supérieure de l'éprouvette, en dehors des zones endommagées. Dans le même temps, la déformation de la face inférieure continue à augmenter jusqu'à rupture.

## CONCLUSION

Un dispositif de flexion-compression a été mis au point pour l'étude d'éprouvettes de bois normalisées dans le but de se rapprocher des conditions réelles de chargement mixte obtenu dans les structures bois.

Le code de calcul ABAQUS a été utilisé, à la fois pour la conception des montages et la simulation du comportement global du système, en vue de l'exploitation des résultats expérimentaux.

Les essais à rupture en flexion pure font apparaître une succession de phénomènes d'endommagement caractéristiques qui ont pu être reliés respectivement aux graphes force sur le montage en fonction de l'allongement et déformation en fonction de l'allongement. En ce qui concerne l'émission acoustique, nous avons très bien pu corrélérer les endommagements aux événements acoustiques.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions J.M. Leban du Service Recherche Qualité Bois de l'INRA de Champenoux (54) pour nous avoir fourni les éprouvettes de bois normalisées.

## REFERENCES

- 1- J. C. Grandidier, G. Ferron, M. Potier-Ferry, Microbuckling and strength in long-fiber composites, theory and experiments; Int. J. Solids Structures, Vol. 29, No 14,15, pp 1753-1761, 1992
- 2- Recueil de normes françaises (afnor), bois et liège, 2ème édition, 1988
- 3- J. Bodig, B.A. Jayne, Mechanics of wood and wood composites, Collection Van Nostrand Rein Hold Company, 1982



## EFFET MECANOSORPTIF OBSERVE SUR LE BOIS DE FAIBLE EPAISSEUR

Valérie Pittet, Parviz Navi, Christian Huet.  
*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*  
*Laboratoire de Matériaux de Construction, Département des Matériaux*  
*CH - 1015 Lausanne, Suisse.*

### Résumé:

Un dispositif expérimental a été mis au point pour permettre la réalisation d'essais mécanosorptifs sur des éprouvettes de bois de petites dimensions coupées dans le sens longitudinal. Les deux particularités de ce dispositif sont la mise en place d'une cellule hygrothermique autour de l'éprouvette et la possibilité de prendre des mesures de déformation très précises, à l'aide d'un extensomètre. Des essais de fluage-recouvrance ont été réalisés avec variations d'humidité entre deux paliers. Divers programmes de charge et décharge avec cyclages d'humidité ont été étudiés. Les résultats semblent faire apparaître un certain découplage entre l'effet mécanosorptif et la réponse viscoélastique du matériau.

### Abstract:

An experimental device has been developed for conducting creep-recovery tests on small specimens of wood in a variable environment. The two features of this device are a hygrothermic cell which is built around the clamps and the possibility to have accurate measurements through a small extensometer fixed on the specimen. Different creep-recovery tests under variable climatic conditions were carried out. The results show certain decoupling between creep and mechanosorptive deformation response of the wood.

**Mots clé:** bois - effet mécanosorptif - cinétique de fluage - charges / décharges - histoire de teneur en eau

## I - INTRODUCTION

Les effets de la température et de l'humidité sur les propriétés viscoélastiques du bois sous climat constant sont relativement faciles, cf. par exemple Huet (1988). Il n'en est pas de même pour l'effet de couplage entre l'application d'une contrainte et la variation simultanée de l'humidité, connu pour le bois sous le nom d'effet mécanosorptif, Grosmann (1976). Cet effet entraîne, pour le matériau bois ou ses dérivés, l'apparition d'une déformation ne pouvant être caractérisée par le simple cumul de la déformation due à chaque sollicitation prise séparément. Elle est, en fait, d'amplitude plus importante, pouvant amener dans certains cas de sollicitation, à une rupture prématurée de la structure

De nombreux travaux ont été effectués durant ces trente dernières années, pour tenter de caractériser le comportement observé, Armstrong et Kingston (1960 et 1962); Hearmon et Paton (1964); Eriksson et Noren (1965); Hunt (1979 à 1994); Mohager et Toratti (1993); Andriamitantoa (1988). Plusieurs hypothèses ont été proposées pour tenter d'expliquer l'effet mécanosorptif à différents niveaux de la structure du bois. Certains auteurs considèrent comme importants les mécanismes intervenant au niveau des liaisons secondaires (ponts hydrogènes) des chaînes de cellulose, Eriksson et Noren (1965); Gibson (1965). Une hypothèse basée sur les processus de diffusion a été proposée par Bazant (1985). Au niveau de l'ultrastructure, Boyd (1982) explique l'effet mécanosorptif en termes d'interactions physiques intervenant entre composants amorphes et cristallins de la paroi cellulaire. Une autre hypothèse, basée sur la microstructure du bois, est envisagée par Mukudai et Yata (1986) reliant l'effet mécanosorptif à une rupture momentanée de l'interface entre les couches S1 et S2 lors du passage d'un front d'eau.

Au niveau modélisation, plusieurs auteurs ont proposé l'écriture d'une loi de comportement au niveau macroscopique: Leicester (1971), Bazant (1985), Martensson (1988), Hoffmeyer et Davidson (1989). Une théorie de l'hydroviscoélasticité, supposant que la déformation mécanosorptive est liée linéairement à la contrainte et à la variation de teneur en eau, a été développée par Ranta-Maunus (1975). Hunt (1986) a introduit une modélisation se basant sur l'hypothèse d'existence d'une limite du fluage mécanosorptif. Toratti (1990) propose une modélisation tenant compte des deux considérations précédentes. D'autres modélisations ont été proposées par Gril (1988), basée sur l'ultrastructure du bois; Van Der Put (1989), qui a développé une théorie thermodynamique reliée aux mécanismes de liaisons.

Plusieurs hypothèses d'explication de l'effet mécanosorptif ont été proposées, mais aucune n'est cependant acceptée de façon unanime. De même, la limite de validité des modélisations proposées n'est pas connue avec certitude. Ceci malgré les efforts fournis, et la diversité des essais réalisés pour tenter de dégager le maximum d'informations tant au niveau du type de sollicitation - traction, compression, flexion -, pourcentage de contrainte appliquée, qu'au niveau de la direction de mesure - longitudinale, radiale ou tangentielle -, de la diversité des essences, de la taille des éprouvettes - section variant du mm<sup>2</sup> au cm<sup>2</sup> -, des variations d'humidité - contrôlées ou aléatoires, lentes ou rapides. L'explication de l'effet mécanosorptif reste donc un problème difficile à résoudre, la cause étant probablement liée à la complexité du matériau bois lui-même.

Le but de cet article est de présenter les particularités du dispositif expérimental utilisé, ainsi que les premiers résultats des essais de fluage sous variations climatiques qui ont été réalisés sur des éprouvettes de très faibles dimensions.

## II - CARACTERISATION DES EPROUVETTES

Les essais visant à mettre en évidence l'effet mécanosorptif ont été réalisés sur des éprouvettes de bois de Pin Maritime (*Pinus Pinaster*) de faibles dimensions: 30 mm dans la direction longitudinale, 3 mm dans la direction transversale et de l'ordre de 0.7 mm dans la direction radiale. Le choix de dimensions faibles se base, d'une part, sur la volonté d'avoir un bois sans défauts. Ceci permet de choisir des éprouvettes soit dans le bois d'été soit dans le bois de printemps. D'autre part, le choix d'une éprouvette de faible épaisseur permet surtout d'obtenir un temps de stabilisation vis-à-vis de la teneur en eau suffisamment court, ce qui diminue ainsi la durée d'un essai, et de mieux percevoir les découplages ou découplages éventuels.

Cependant, l'utilisation d'éprouvettes de faibles dimensions comporte également des inconvénients. Une éprouvette mince peut être non-uniforme sur sa longueur. D'autre part, la section d'une éprouvette donnée, dans son épaisseur, n'est pas représentative. Ceci nous a obligé, non seulement à sélectionner minutieusement les éprouvettes, mais également à réaliser le maximum d'essais et de mesures sur un même échantillon.

Cela nous a amené à effectuer plusieurs tris, de manière à obtenir des éprouvettes par séries. Une première sélection a été faite sur les cernes de bois d'été. Sur une longueur de cerne, ont alors été découpées des "plaquettes" de bois d'épaisseur voulue, formant chacune un groupe, ayant environ les mêmes propriétés. Les groupes sont classés entre-eux par un tri sur le module d'élasticité. Dans un groupe donné, la mesure

systématique du gonflement de chaque éprouvette est effectuée avant la charge, ce qui donne une idée de la variabilité dont il faudra tenir compte dans la comparaison des résultats expérimentaux.

### III - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé se compose d'une presse prototype de traction - compression, élaborée d'après nos spécifications par la firme Walter & Bai AG. Elle comporte une cellule de charge de capacité maximale 500 N. Celle-ci est pilotée par un ordinateur (Fig.1).

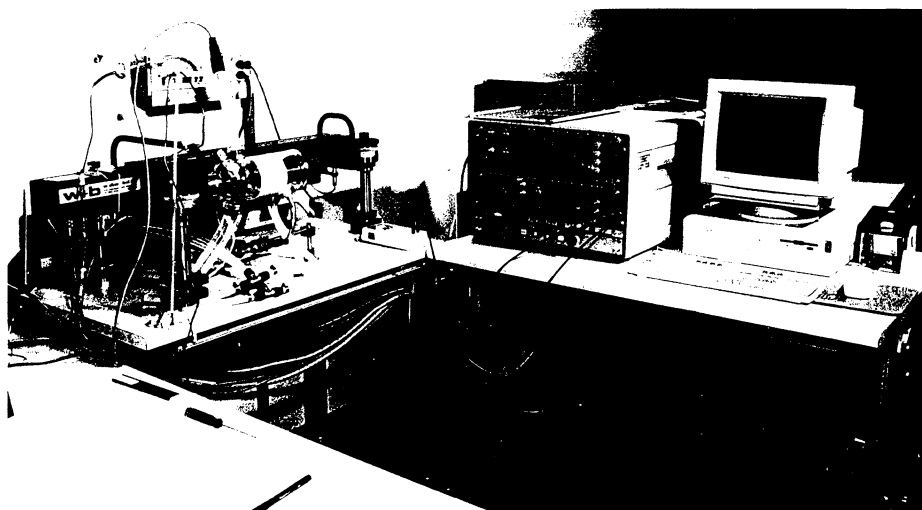


Fig.1: Ensemble expérimental.

Un logiciel permet de définir des programmes de sollicitation en force, déplacement ou déformations. Il est, en outre, possible d'effectuer une régulation de force nulle, permettant une mesure précise du gonflement. Les mesures de déformation se font à l'aide d'un extensomètre très léger (7 g) pouvant être pincé sur l'éprouvette de bois. Enfin, la presse est posée sur des vis micrométriques, offrant ainsi la possibilité de réaliser des observations microscopiques in situ.

Une autre particularité du dispositif expérimental est la mise en place d'une cellule hygrothermique cylindrique, de 20 cm de longueur et 8 cm de diamètre, autour de l'éprouvette (Fig.2). Les deux demi-cylindres qui la composent peuvent glisser sur les bras des mors, de manière à permettre la fixation de l'échantillon de bois. Il est alors possible de maintenir une température contrôlée constante dans la chambre d'expérimentation, et d'y faire varier l'humidité relative rapidement entre différents paliers. En effet, la cellule comporte une double-paroi dans laquelle circule de l'eau à température constante (régulation par un bain thermostatique). L'humidité relative, quant à elle, consiste en un mélange approprié d'air comprimé sec et humide.

Les conditions environnementales font donc l'objet d'un contrôle suivi pendant toute la durée d'un essai.

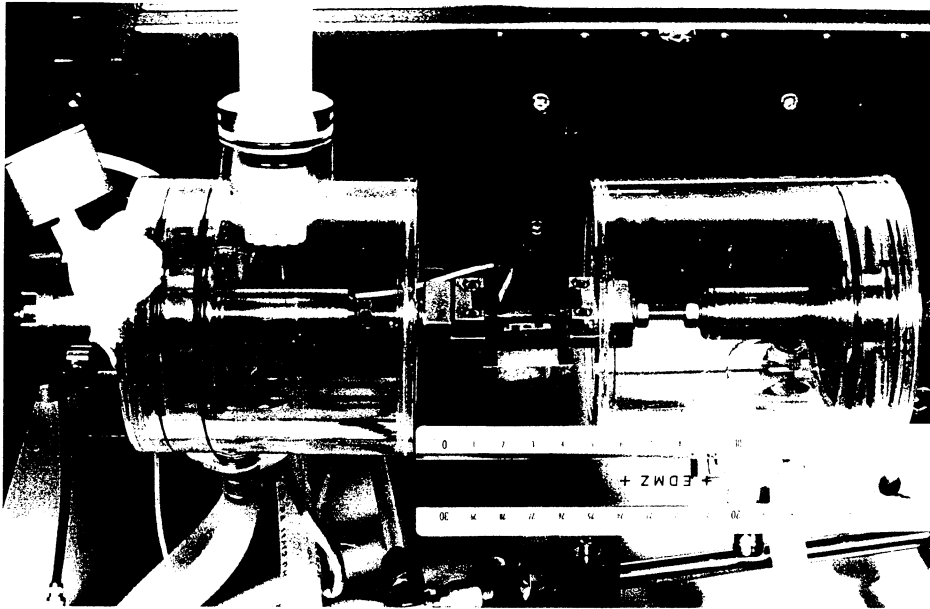


Fig. 2: Vue de la cellule hydrothermique, et de l'éprouvette.

#### IV - ESSAIS REALISES

Des essais de fluage et recouvrance en traction avec variations d'humidité ont été réalisés sur des éprouvettes de bois de faible épaisseur, telles que décrites plus haut.

L'importance des hétérogénéités qui peuvent apparaître entre les éprouvettes, et le fait que l'échelle de la structure à laquelle on se place ne permet pas d'atteindre le volume représentatif, nous ont amené à être, d'une part très minutieux sur un choix d'éprouvettes permettant les comparaisons, et d'autre part, à effectuer le maximum de mesures sur le même échantillon. Le gonflement est donc systématiquement mesuré avant chaque essai, sur une éprouvette donnée, ainsi qu'une partie de fluage à climat maintenu constant (suivant le type d'essai), puis le fluage et la recouvrance à climat variable.

Plusieurs types d'essais ont été menés pour mettre en évidence les couplages pouvant exister entre l'histoire du chargement et l'histoire des variations d'humidité.

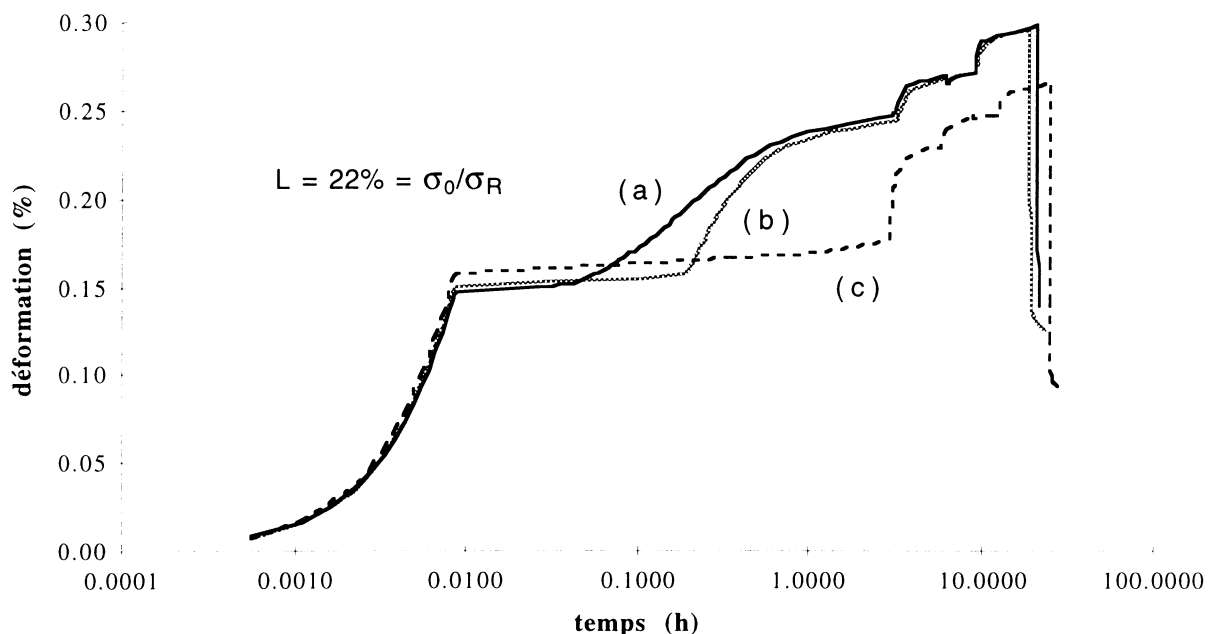
##### IV.1 - Influence du délai de mise en route des cycles d'humidité.

Deux séries de réponses en déformation sous contrainte constante de traction avec variations d'humidité ont été réalisés pour deux niveaux de 22% et 35% de la force de rupture.

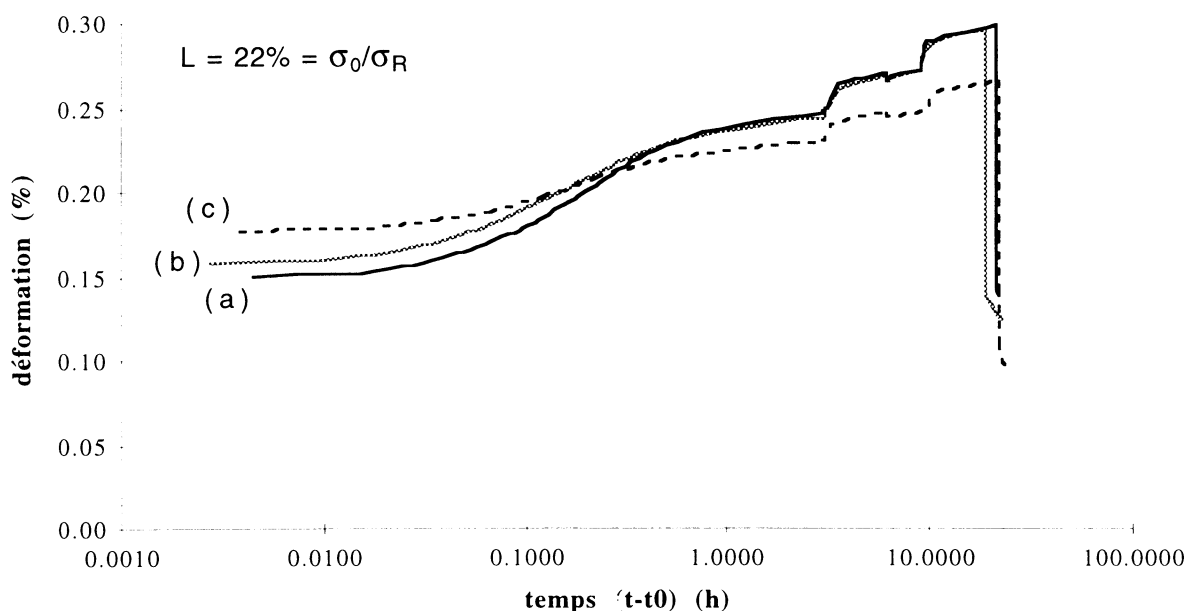
Les déformations obtenues après soustraction des variations dimensionnelles nominales, sont donnés sur une échelle semi-logarithmique Fig.3 et 5 respectivement. Les variations dimensionnelles nominales avaient été mesurées sur chaque éprouvette avant tout chargement. Les Fig. 4 et 6 représentent les déformations obtenues à partir du premier changement d'humidité, après translation des courbes

sur l'axe des temps ( $t-t_0$ ), de manière à ce que les instant de départ coïncident.

La première série d'essais ( $\sigma_0/\sigma_R = 22\%$ ) a été réalisée sur trois éprouvettes. Après mise en charge, le premier changement d'humidité relative entre 30% et 76% a été effectué après 60 secondes pour l'éprouvette (a) et 10 minutes pour l'éprouvette (b). Pour l'éprouvette (c), les variations d'humidité ont débuté après 3 heures.



**Fig. 3:** Comparaison entre les résultats obtenus pour des essais de fluage à 22% de niveau de force appliquée avec variations d'humidité débutant après (a): 60 secondes; (b): 10 minutes; (c): 3 heures.



**Fig. 4:** Comparaison entre les déformations obtenues, à partir du premier changement d'humidité, correspondant à  $t_0$ , pour un niveau de force appliquée de 22%.

La deuxième série ( $\sigma_0/\sigma_R = 35\%$ ) d'essais a porté sur deux éprouvettes. Les variations d'humidité ont débuté 5 minutes après l'application de la charge, pour l'éprouvette (d), et après 48 heures pour l'éprouvette (e).

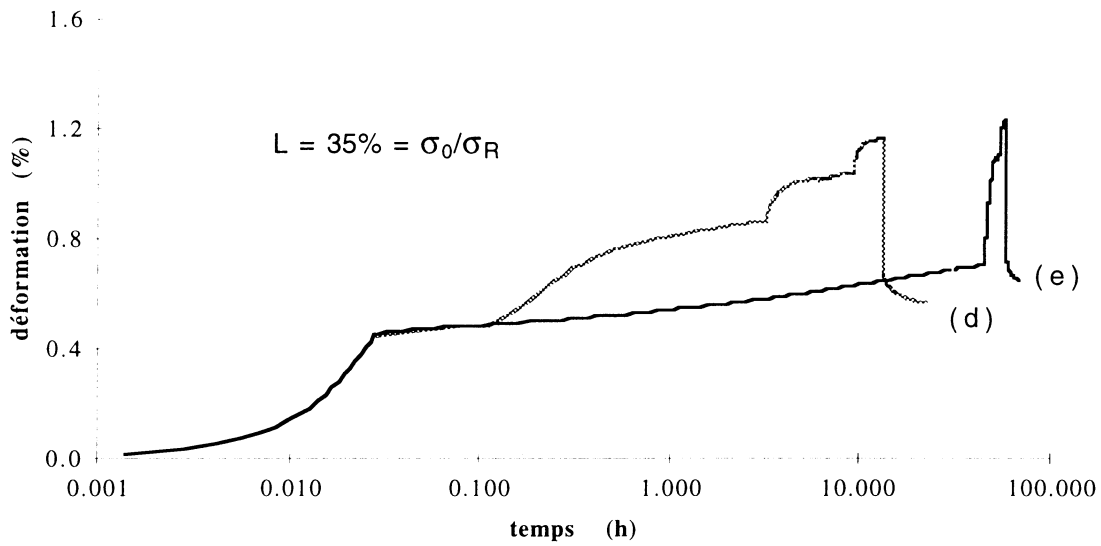


Fig. 5: Comparaison entre les résultats obtenus pour des essais de fluage à 35% de niveau de force appliquée avec variations d'humidité débutant après (d): 5 minutes; (e): 48 heures, et décharge à humidité constante.

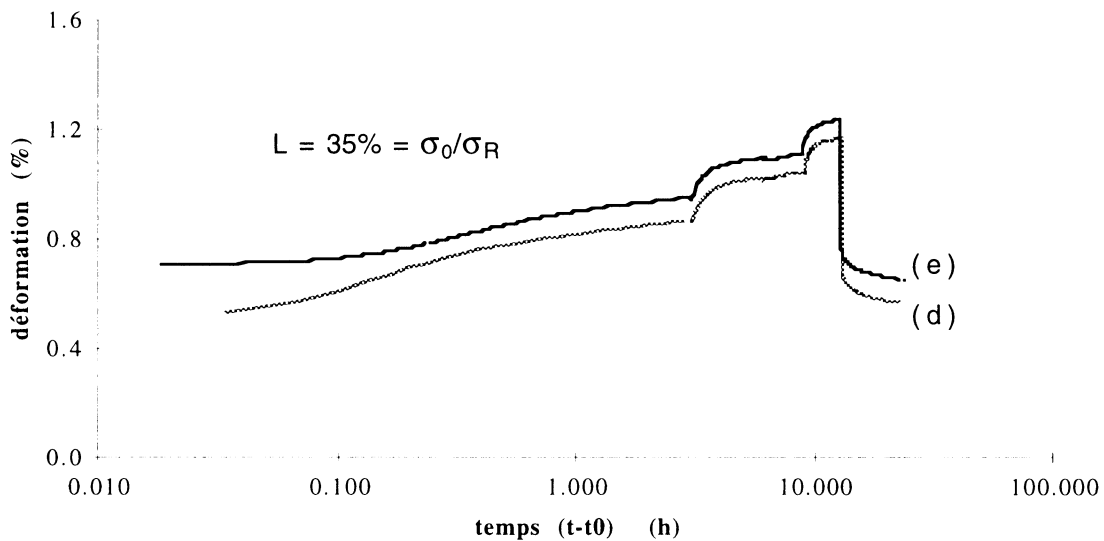


Fig. 6: Comparaison entre les déformations obtenues, à partir du premier changement d'humidité, correspondant à  $t_0$ , pour un niveau de force appliquée de 35%.

#### IV.2 - Influence des cycles d'humidité sur la réponse sous cycles de charge.

Des essais consistant en des cycles de charge-décharge avec variation d'humidité relative entre deux paliers ont été réalisés pour deux niveaux de charge de 12% et 22%. Les résultats obtenus sont donnés

Fig.7. Les déformations totales sont en pointillé. Les déformations obtenues après soustraction des variations dimensionnelles nominales sont en trait plein.

Après stabilisation des éprouvettes à 30% d'humidité relative, celles-ci sont chargées jusqu'à 12% de la force de rupture (a), respectivement 22% (b). Le fluage à climat constant est alors mesuré durant 24 heures ( $A_1B_1$ ; resp.  $A_2B_2$ ), puis l'humidité est cyclée 6 fois entre 30% et 76% durant des périodes de 6 ou 12 heures ( $B_1C_1$ ; resp.  $B_2C_2$ ). Une première décharge est alors effectuée, et la recouvrance est mesurée à climat constant ( $D_1E_1$ ; resp.  $D_2E_2$ ).

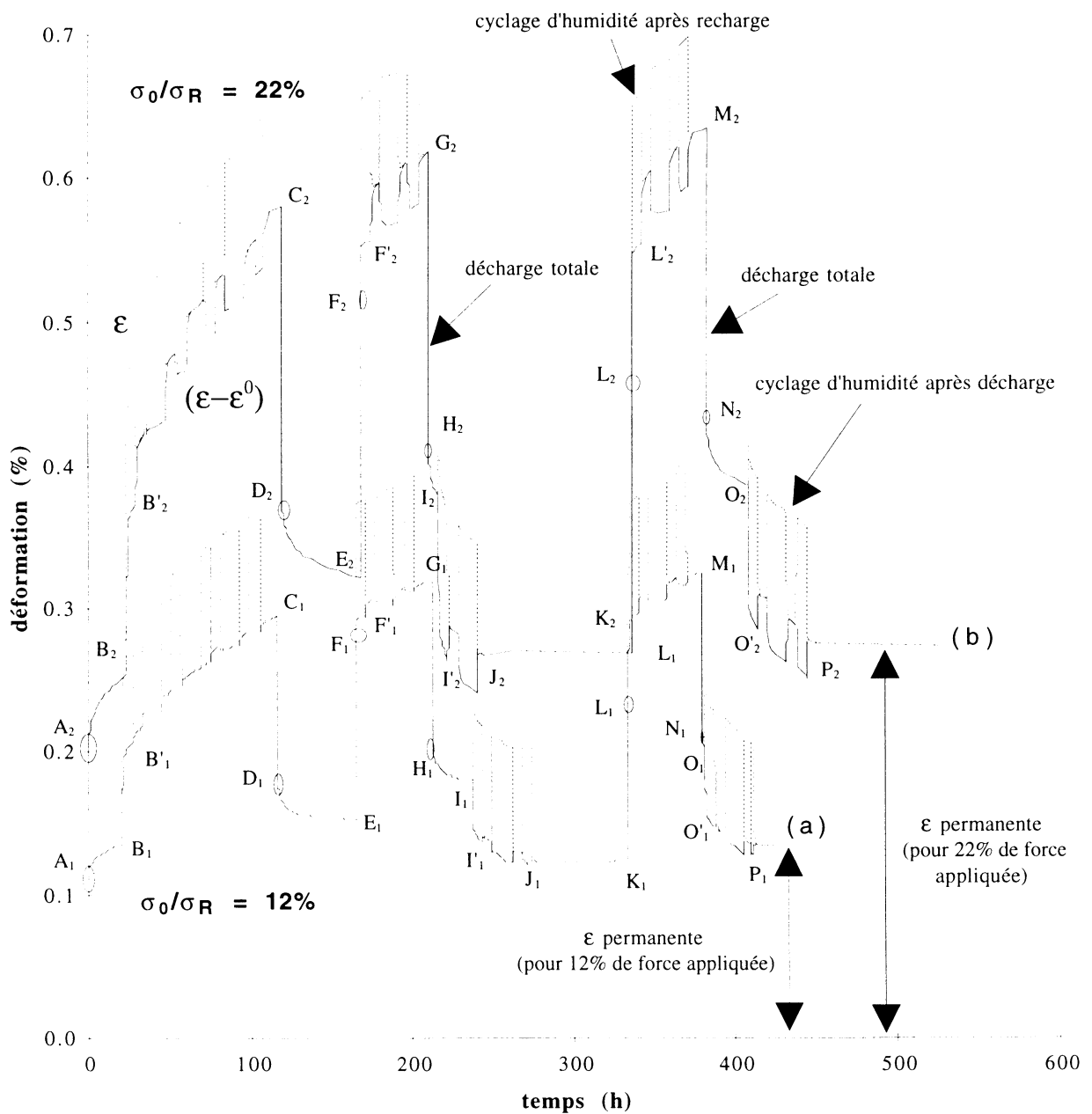


Fig. 7: cycles de fluage-recouvrance avec variation d'humidité relative entre 30% et 76%, pour un niveau de charge d'enviro. 12% (a), et 22% (b), par rapport à la charge de rupture.



Après 48 heures, l'éprouvette est chargée une deuxième fois, et l'humidité relative est changée après 5 minutes. Après 3 cycles de variation d'humidité ( $F_1G_1$ ; resp.  $F_2G_2$ ), une deuxième décharge est effectuée. L'humidité relative est alors cyclée, soit après un temps très court ( $I_2J_2$ ), soit après 24 heures ( $I_1J_1$ ), puis est à nouveau maintenue à une valeur constante de 30%.

L'éprouvette subit ensuite un troisième cycle de charge-décharge avec variations d'humidité ( $K_1P_1$ , resp.  $K_2P_2$ ), qui se déroule de la même manière que précédemment.

## V - ANALYSE DES RESULTATS

Sur les Fig. 3 et 5, on peut observer que le premier changement d'humidité est celui qui entraîne la plus grande déformation, quel que soit l'instant où débutent les variations d'humidité.

Les Fig. 4 et 6, nous permettent de constater que la cinétique de déformation, lors du premier changement d'humidité, est plus importante lorsque les variations d'humidité débutent rapidement après la charge. On observe également que l'augmentation de la déformation est d'amplitude plus élevée dans ce cas. Lors des cycles suivants, par contre, l'allure des courbes obtenues est quasiment identique.

On peut en déduire que le délai de fluage avant cyclages hygrique n'influence que la réponse au premier changement d'humidité, et non les cycles suivants.

Sur la Figure 7, on peut constater que, comme précédemment, l'augmentation la plus importante de la déformation due à l'effet mécanosorptif est induite par le premier changement d'humidité. Ceci est vrai que ce soit en charge ou en décharge ( $B_1B'_1$  et  $B_2B'_2$ ,  $L_1L'_1$  et  $L_2L'_2$ ,  $I_1I'_1$  et  $I_2I'_2$ ,  $O_1O'_1$  et  $O_2O'_2$ ).

Cette augmentation est cependant beaucoup moins marquée lorsque l'éprouvette subit, après décharge à climat constant, une deuxième charge de même niveau avec variations d'humidité ( $F_1F'_1$  et  $F_2F'_2$ ). Après la deuxième décharge, les cycles d'humidité, entraînent une augmentation de la recouvrance, et une stabilisation de la déformation à une valeur inférieure à celle relevée après la première décharge sans cyclage ( $E_1$  et  $E_2$ ). Une déformation permanente après cyclage hydrique en cours de recouvrance est en outre mise en évidence. Elle dépend du niveau de force appliquée et de l'histoire de la teneur en eau.

La comparaison entre les points  $K_1$  et  $P_1$ , respectivement  $K_2$  et  $P_2$ , semble montrer que une fois cette déformation permanente atteinte, la

déformation engendrée lors de la répétition d'un cycle de fluage-recouvrance avec variations d'humidité est réversible.

## VI - BIBLIOGRAPHIE

- Armstrong L. et Kingston R.**, 1960: The effect of moisture changes on creep in wood. *Nature* 185: 862-863.
- Armstrong L. et Kingston R.**, 1962: The effect of moisture content changes on the deformation of wood under stress. *Austr. J. Appl. Sci.* 13: 257-276.
- Andriamitantsoa L.D.**, 1988: Approche ultrastructurale de la mécanosorption sur le pin maritime. *Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux I.*
- Bazant Z.P.**, 1985: Constitutive equation of wood at variable humidity and temperature. *Wood Sci. Technol.* 19: 159-177.
- Boyd J.D.**, 1982: An anatomical explanation for visco-elastic and mechano-sorptive creep in wood, and effects of loading rate on strength.
- Eriksson L. et Noren B.**, 1965: Der Einfluss von Feuchtigkeitsänderungen auf die Verformung von Holz bei Zug in Faserrichtung. *Holz Roh. Werk.* 23, 5: 201-209.
- Gril J.**, 1988: Une modélisation du comportement hygro-rhéologique du bois à partir de sa microstructure. *Thèse de doctorat, Université de Paris.*
- Grossman P.U.A.**, 1976: Requirements for a model that exhibits mechano-sorptive behaviour. *Wood Sci. Technol.* 10: 163-168.
- Huet C.**, 1988: Modelizing the kinetics of the thermo-hygro-viscoelastic behaviour of wood in constant climatic conditions. *Proceedings of the International conference on Timber Engineering, Seattle.* 395-402.
- Hunt D.G.**, 1986: The mechano-sorptive creep susceptibility of two softwoods and its relation to some other materials properties. *J. Materials Sci.* 21: 2088-96.
- Mohager S. et Toratti T.**, 1993: Lon term bending creep of wood in cyclic relative humidity. *Wood Sci. Technol.* 27: 49-59.
- Mukudai J. et Yata S.**, 1986: Modeling and simulation of viscoelastic behavior (tensile strain) of wood under moisture change. *Wood Sci. Technol.* 20: 335-348.
- Navi P., Rastogi P.K., Pittet V. et Tolou A.**, Micromechanics of wood subjected to axial tension. *Wood Sci. Tecnol., en publication.*
- Navi P. et Pittet V.**, 1995: Mechanosorptive effect deformation of thin wood specimens in grain direction. *COST 508, en publication.*
- Ranta-Maunus A.**, 1975: The viscoelasticity of wood at varying moisture content. *Wood Sci. Technol.* 9: 189-205.
- Van Der Put T.A.C.M.**, 1988: Derivation of the mechano-sorptive effect by the kinetic approach. *COST 508, Bordeaux.*

**'CONCEPTION ET QUALIFICATION ELASTIQUE DE STRUCTURES  
MULTICOUCHES GAUCHES ET COURBES A BASE DE BOIS'**

**F.BOS - C.CECOT - D.GUITARD**

Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux (LRBB)  
Domaine de l'Hermitage - BP 10 - 33 610 CESTAS GAZINET

**Résumé :**

Sous l'hypothèse de faible rayons de courbure et de torsion, l'estimation des propriétés élastiques de panneaux multicouches moulés, gauches et courbes, à plis de bois ou multimatériaux est réalisée à partir de grandeurs locales issues d'une modélisation mécanique basée sur la théorie des plaques minces orthotropes stratifiées, validée par ailleurs dans le cas de matériaux plans.

La pertinence des simulations est vérifiée au moyen d'un banc d'essais de flexion 4 points original, dont les appuis sont constitués de doublets ponctuels libres de pivoter autour de l'axe longitudinal des éprouvettes. L'adaptation d'un essai de torsion à la caractérisation de structures gauches est discutée.

**Summary :**

On low curvature and torsion radius hypothesis, the elastic properties estimation of wood or multimaterial laminated panels, courbed and curved, is made from local elastic characteristics obtained by a modelisation based on the thin laminated orthotropic plates theory, validated for plane materials.

The pertinence of the predictions were confirmed with a four points bending original apparatus, whose supports are pin supports free to rotate around the sample long axis. The adaptation of a torsion apparatus for courbed structures characterization is discussed.

**Mots clés :**

- \* Modélisation prévisionnelle
- \* Elasticité
- \* Caractérisation expérimentale
- \* Plaques minces stratifiées
- \* Panneaux gauches

## Introduction :

Les contreplaqués constituent une classe de matériaux à base de bois dont la conception en fonction de performances requises, peut, d'ores et déjà, être réalisée avec une grande précision (Bos-Guitard, 1995; Bos, 1995). Ceci, paradoxalement en regard de la grande variabilité des propriétés mécaniques du matériau bois couramment avancée dans la littérature (Bodig, 1987). Il devient ainsi possible, à partir d'une modélisation mécanique basée sur la théorie des plaques minces orthotropes stratifiées (Hearmon, 1948), de prévoir l'ensemble des caractéristiques élastiques d'un contreplaqué (Guitard, 1987). La pertinence de telles simulations a déjà été montrée à partir d'essais de flexion et de torsion conduits sur des éprouvettes planes issues de panneaux de contreplaqués 7 plis tout Okoumé. L'originalité des moyens expérimentaux retenus (essais Bogui et Gobogui : Bos, 1995 ; Bos-Guitard, 1995) repose sur les dispositions particulières mises en oeuvre au niveau des appuis (appuis ponctuels, rotation des appuis libérée...).

Notre objectif est de montrer que les moyens expérimentaux ainsi que la modélisation mécanique développés peuvent être utilisés, moyennant certains aménagements, pour évaluer les propriétés élastiques de structures multicouches moulées non planes (structures gauches et courbes). Concernant les propriétés locales issues des simulations, l'hypothèse de rayons de courbure et de torsion faibles permet de conserver le cadre théorique évoqué ci-dessus. En revanche l'adaptation de ces dispositifs à la caractérisation d'éprouvettes gauches et courbes est discutée. Une excellente concordance entre prévision et expérimentation dans le cas de la flexion est démontrée. Dans le cas de la torsion, une adaptation du dispositif expérimentale est justifiée.

## Les matériaux : panneaux stratifiés gauches et courbes

Les matériaux retenus pour illustrer la démarche sont des panneaux multicouches stratifiés gauches et courbes de 600×600 mm<sup>2</sup>. Ces panneaux, référencés dans le tableau I, sont constitués de plis de hêtre associés ou non à des plis de fibre de verre-époxy unidirectionnels.

	Panneaux à plis de bois : Contreplaqués ( <i>CTP</i> )		Panneaux multimatériaux : Multicouches Composites ( <i>MC</i> )	
Nom du produit	<i>CTP1</i>	<i>CTP2</i>	<i>MC1</i>	<i>MC2</i>
Plis bois	9	9	9	9
Plis non bois	0	0	2	4
Séquence d'empilement	0/90/0/90/0/sym	0/0/45/-45/0/ 45/-45/0/0	0/0/0/90/0/90/0/ 90/90/0	0/0/0/45/-45/90/ 0/90/0/90/0/90/0
épaisseur des plis de bois	$e_n=1,15$ mm		$e_n=1,15$ mm	
épaisseur des plis verre-époxy			$e_n=0,16$ mm	

Tableau I : Descriptif des panneaux multicouches. (Les orientations de plis indiquées en caractères gras dans les séquences d'empilement des multicouches correspondent aux couches de verre-époxy)

Remarques :

- Les multicouches *CTP2*, *MC1* et *MC2* ne sont pas équilibrés. Un couplage entre état mécanique de membrane et état mécanique de flexion est donc prévisible.

Les éprouvettes prélevées dans les panneaux possèdent une longueur utile  $L$  de 500 mm, une largeur  $b$  de 100 mm, leur épaisseur  $e$ , liée à la constitution des multicouches, est comprise entre 10,3 et 11 mm.

La géométrie des éprouvettes est décrite par la côte  $w(x_1, x_2)$  de la surface moyenne de l'éprouvette comptée par rapport au plan de référence : plan ( $x_3=0$ ) (cf. figure 1).

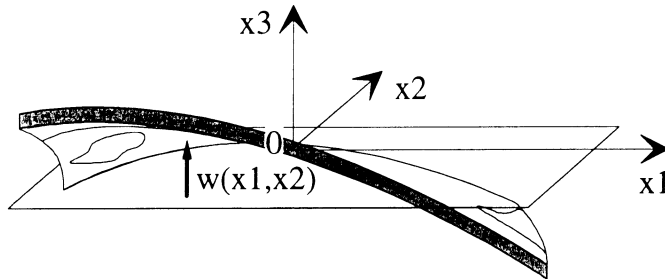


Figure 1 : Eprouvette stratifiée gauche et courbe

Cette description au voisinage du centre de l'éprouvette est limitée à une conique paramétrée par les rayons de courbure et de torsion de la surface moyenne (respectivement  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_6$ ) :

$$w(x_1, x_2) = \frac{1}{2R_1} x_1^2 - \frac{1}{2R_2} x_2^2 - \frac{2}{R_6} x_1 x_2$$

(1) avec

$$R_1 \approx 1,25m ; R_2 \approx 1,00m ; R_6 \approx 0,83m$$

En regard de l'épaisseur totale des éprouvettes étudiées ( $e \approx 10\text{mm}$ ), les rayons de courbure et de torsion mesurés demeurent faibles (cf. tableau II). L'estimation des propriétés locales des multicouches gauches sera donc réalisé dans le cadre des hypothèses de la théorie des plaques minces stratifiées.

<b>Rayon de courbure/torsion</b>	$R_1=1,25m$	$R_2=1,00m$	$R_6=0,83m$
<b>Rapport <math>e/R_i</math></b>	$e/R_1=0,008$	$e/R_2=0,010$	$e/R_6=0,013$

Tableau II : Comparaison des rayons de courbure et de torsion avec l'épaisseur des multicouches.

## Modélisation mécanique des multicouches

### Principe de l'algorithme

La loi de comportement élastique des plis d'un contreplaqué est évaluée à partir de modèles prévisionnels tridimensionnels de comportement élastique formulés pour le bois massif. Ces modèles reprennent l'idée de Bodig (Bodig, 1973), visant à donner une prévision des constantes élastiques du bois en fonction de sa masse volumique.

Le choix du modèle utilisé dépend de la nature de l'essence retenue (feuillus ou résineux), (Guitard - El Ameri, 1986 ; Guitard - Fournier, 1994). Deux modèles de prévision des caractéristiques élastiques sont donc établis. Ils reposent sur des lois de régression

déterminées à partir de données bibliographiques couvrant une large gamme de densité. On définit ainsi le *feuillu standard* et le *résineux standard*.

Dans le cas du *feuillu standard* que nous utiliserons par la suite, les complaisances élastiques des plis  $\bar{S}_{ij}$ , correspondent à un bois de masse volumique  $\rho = 0,65 \text{ g/cm}^3$  à 12% de taux d'humidité. L'adaptation du modèle à une essence donnée est assurée par une correction en loi puissance de la masse volumique  $\rho$ , applicable sur une large plage de densité (de 0,1 à 1,28  $\text{g/cm}^3$ ) :

$$(2) \quad S_{ij,12}^{-1} = \bar{S}_{ij}^{-1} \left( \frac{\rho}{0,65} \right)^k \quad \text{avec } i,j \in (1,2,3,4,5,6)^2$$

On réalise d'autre part un ajustement linéaire de coefficients  $a_{ij}$ , des caractéristiques élastiques pour un taux d'humidité voisin de 12 % (i.e. compris entre 6 et 20%) qui s'écrit sous la forme :

$$(3) \quad S_{ij,H}^{-1} = S_{ij,12}^{-1} [1 - a_{ij}(H - 12)] \quad \text{avec } i \in (1,2,3,4,5,6)$$

### ***Caractéristiques des plis de hêtre :***

La masse volumique du hêtre utilisé est  $\rho=0,75 \text{ g/cm}^3$  à un taux d'humidité de 9 %. Les caractéristiques du pli données par le logiciel sont :

$S_{22}^{-1}$ MPa	$S_{11}^{-1}$ MPa	$\frac{S_{12}}{S_{22}}$	$S_{12}^{-1}$ MPa
1300	17000	0,45	1200

Tableau III : Propriétés élastiques d'un pli de hêtre de masse volumique  $\rho=0,75 \text{ g/cm}^3$  à un taux d'humidité de 9 % selon le modèle feuillu standart.

### ***Caractéristiques des plis non bois :***

Les plis non bois (type *fibre + résine*) sont caractérisés suivant les axes principaux du plis sous hypothèse d'orthotropie élastique à isotropie transverse par 5 composantes.

Le taux de fibres  $V_f$  des plis verre-époxy unidirectionnels est de 45%. Faute de données propres aux fibres utilisées, les caractéristiques retenues dans un premier temps sont des données bibliographiques issues des travaux de Weiss et Bord (Wiess - Bord, 1987) :

$S_{22}^{-1}$ MPa	$S_{11}^{-1}$ MPa	$\frac{S_{12}}{S_{22}}$	$S_{12}^{-1}$ MPa	$\frac{S_{23}}{S_{11}}$
8300	39000	0,26	4100	0,4

Tableau IV : Propriétés élastiques d'un pli fibre verre-époxy possédant un taux de fibres  $V_f=45\%$  selon Weiss et Bord (Wiess - Bord, 1987).

### ***Estimations des caractéristiques des multicouches étudiés :***

La loi de comportement du multicouche est assemblée sur les bases de la théorie des plaques minces orthotropes stratifiées, sous l'hypothèse de faibles déflexions, du type Love Kirchhoff, en contraintes planes (Guitard, 1987). Les souplesses élastiques de flexion-torsion,

$d_{ij}$ , sont obtenues par inversion du tenseur des rigidités  $D_{ij}$  dont chaque terme est évalué conformément à la relation (4).

$$(4) \quad D_{ij} = \sum_{p=1}^n Q_{ij_p} \left( z_p^2 e_p + \frac{e_p^3}{12} \right) \text{ avec } i,j \in (1,2,6)^2$$

Dans cette expression, pour chaque pli de rang  $p$ , les  $Q_{ij}$  représentent les modules d'élasticité sous l'hypothèse de contraintes planes,  $e_p$  l'épaisseur du pli et  $z_p$  la côte du plan moyen du pli comptée par rapport au plan moyen du panneau. Pour s'affranchir de l'influence de l'épaisseur des multicouches sur les souplesses estimées et en vue de faciliter les comparaisons avec les résultats expérimentaux, les caractéristiques élastiques de flexion-torsion sont présentées sous forme de grandeurs homogènes à des modules d'Young :

$$(5) \quad E_{ij} = \frac{12}{e^3 d_{ij}}$$

Les modules faisant l'objet d'une confrontation expérimentale sont portés dans le tableau V.

	<i>CTP1</i> (0/90/0/90/0/sym)	<i>CTP2</i> (0/0/45/-45/0/sym)	<i>MCI</i> (0/0/0/90/0/90/0/90/0/90/0)	<i>MC2</i> (0/0/0/45/45/90/0/90/0/90/0/90/0)
<b>E<sub>11</sub></b> <b>MPA</b>	13200	16400	14600	14800
<b>E<sub>61</sub></b> <b>MPA</b>	∞	∞	∞	-2800000
<b>E<sub>66</sub></b> <b>MPA</b>	1400	1900	1500	1800

Tableau V : Modules apparents de flexion-torsion issus des simulations

Les modules  $E_{11}$  et  $E_{66}$  sont représentatifs de propriétés élastiques évaluées respectivement en flexion et en torsion. Les modules apparents de flexion-torsion  $E_{61}$  traduisent, lorsqu'ils ont une valeur finie, le couplage flexion-torsion des multicouches. On notera un découplage flexion-torsion pour les deux contreplaqués (*CTP1* et 2) ainsi que pour le composite multimatériaux *MCI*.

## Expérimentation

Les dispositifs expérimentaux de flexion et de torsion utilisés ont été spécialement réalisés en vue de la qualification de plaques orthotropes planes. Leurs particularités résident dans la nature des appuis, constitués de doublets ponctuels, et dans les degrés de liberté de rotation qui leur sont laissés.

### - Essai de flexion (essai BOGUI-Bos, 1995) :

Ce bâti de flexion 4 points possède 3 appuis libres en rotation autour du grand axe  $x_1$  de l'éprouvette (appuis a, c et d ; cf. fig. 2). Ce degré de liberté des appuis permet de libérer un éventuel couplage de torsion parasite,  $k_6$ , induit lors de la sollicitation en flexion. De plus des doublets d'appuis ponctuels laissent s'exprimer librement la courbure anticlastique des éprouvettes  $k_2$ .

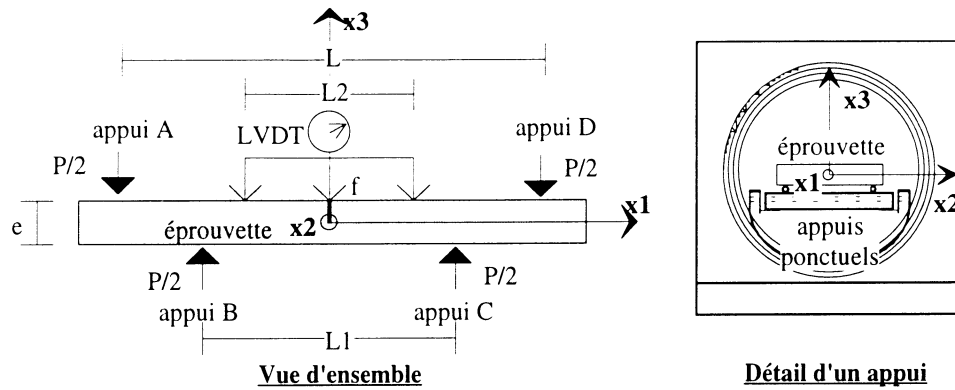


Figure 2 : Schéma de principe du dispositif de flexion quatre points et notations utilisées.

Ces dispositions expérimentales permettent d'appliquer, dans la zone centrale de l'éprouvette, une sollicitation de flexion pure (i.e.  $M_2=M_6=0$ ), correspondant au moment fléchissant  $M_1$  (Bos, 1995). Les mesures effectuées concernent la courbure principale  $k_1$  ainsi que la torsion induite  $k_6$  (la courbure anticlastique des éprouvettes n'est pas mesurée). La souplesse de flexion longitudinale  $d_{11}$  est déterminée à partir de l'enregistrement de la variation  $k_1$  de la courbure principale  $1/R_1$  de l'éprouvette sous l'application d'un moment fléchissant croissant  $M_1$ :

$$(6) \quad d_{11} = \frac{k_1}{M_1}$$

La souplesse de flexion-torsion  $d_{61}$  est déterminée à partir de la mesure de la variation  $k_6$  de torsion  $1/R_6$  résultante de l'application du moment linéique  $M_1$  :

$$(7) \quad d_{61} = -\frac{k_6}{M_1}$$

**- Essai de torsion (essai GOBOGUI-Godet, 1993 ; Bos,1995) :**

Le dispositif de torsion possède également des appuis ponctuels (cf. fig. 3). Il permet de mesurer la torsion d'une éprouvette  $k_6$  sous l'application d'un moment de torsion pure  $M_6$ .

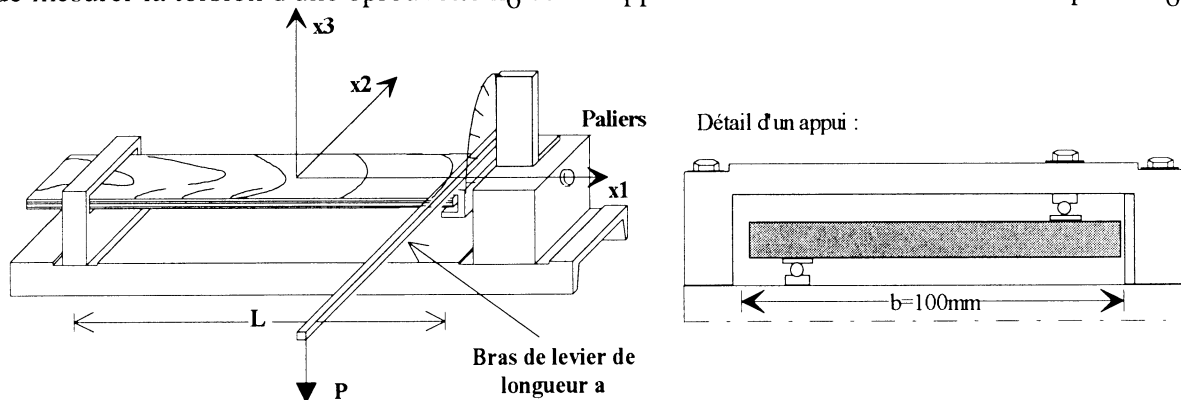


Figure 3 : Schéma de principe du dispositif de torsion et notations utilisées. (Pour des raisons de commodité et de clarté l'éprouvette représentée sur le banc d'essai est plane)

La souplesse de torsion est déterminée à partir de la mesure de la torsion  $k_6$  sous l'application du moment linéique de torsion  $M_6$  :



$$(8) \quad d_{66} = \frac{k_6}{M_6}$$

### Résultats et discussion

Au total, 16 éprouvettes ont été testées : 4 du type *CTP1*, 4 *CTP2*, 4 *MC1* et 4 *MC2*. Pour chaque éprouvette, on réalise 3 essais de flexion et 3 essais de torsion. La totalité des résultats est portée dans le tableau VI.

	Simulation	Expériment.	Simulation	Expériment.	Simulation	Expériment.
	E11 Mpa	E11 MPa	E61 Mpa	E61 MPa	E66 Mpa	E66 MPa
Contreplaqué CTP1 Séquence d'empilement (0/90/0/90/0/sym)						
CTP1-1	valeur :  13200	13100	valeur :  infini	-113000	valeur :  1400	1800
CTP1-2		14500		-180000		2000
CTP1-3		11400		-89000		2000
CTP1-4		13000		-80000		2100
Moyenne	écart entre	13000		-116000	écart entre	2000
Ecart type	exp et sim :	1270		45200	exp et sim :	126
CV en %	-2%	10		-39	30%	6
Contreplaqué CTP2 Séquence d'empilement (0/0/45/-45/0/sym)						
CTP2-1	valeur :  16400	14800	valeur :  infini	-185000	valeur :  1900	2400
CTP2-2		16000		-177000		2600
CTP2-3		14900		-106000		2600
CTP2-4		19500		-140000		2500
Moyenne	écart entre	16300		-152000	écart entre	2500
Ecart type	exp et sim :	2202		36396	exp et sim :	96
CV en %	-1%	14		-24	24%	4
Contreplaqué MC1 Séquence d'empilement (0/0/0/90/0/90/0/90/0/90/0)						
MC1-1	valeur :  14600	15200	valeur :  infini	-119000	valeur :  1500	2600
MC1-2		11700		-119000		2600
MC1-3		16200		-84000		2300
MC1-4		15900		-93000		2400
Moyenne	écart entre	14600		-98700	écart entre	2400
Ecart type	exp et sim :	2516		18175	exp et sim :	153
CV en %	0%	17		-18	38%	6
Contreplaqué MC2 Séquence d'empilement (0/0/0/45/-45/90/0/90/0/90/0/90/0)						
MC2-1	valeur :  14800	14400	valeur :  -2800000	-125000	valeur :  1800	3000
MC2-2		13900		-113000		3000
MC2-3		16100		-195000		3200
MC2-4		19200		-104000		3300
Moyenne	écart entre	15900		-134000	écart entre	3200
Ecart type	exp et sim :	2663		50143	exp et sim :	153
CV en %	7%	17		-37	44%	5

Tableau VI : Comparaison des modules apparents de flexion - torsion obtenus par la simulation et l'expérimentation.

Les valeurs expérimentales de  $E_{11}$  et  $E_{61}$  sont obtenues à partir de l'essai de flexion. Ces résultats traduisent une excellente concordance entre les valeurs expérimentales des modules apparents de flexion  $E_{11}$  et les estimations fournies par la modélisation mécanique. L'écart maximal observé est inférieur à 10 % et les grandeurs expérimentales sont réparties de façon aléatoire autour des grandeurs prévisionnelles. Contrairement aux simulations qui prévoient un découplage entre flexion et torsion ( $E_{61} = \infty$ ) pour les multicouches *CTP1*, *CTP2* et *MC1* l'évaluation expérimentale de  $E_{61}$  donne des valeurs finies. Ce couplage expérimental résulte principalement d'un effet de structure et plus particulièrement de la modification du caractère gauche des éprouvettes induit lorsque la flexion est appliquée. La libération du degré de rotation des appuis autour de l'axe  $x_1$  est donc justifiée.

L'essai de torsion en l'état ne permet l'évaluation que du module  $E_{66}$ . Concernant les modules apparents de torsion  $E_{66}$ , il apparaît clairement, pour chaque type de multicouche testé, que l'expérimentation donne une valeur par excès des grandeurs simulées. L'écart observé entre expérimentation et simulation est de l'ordre de 30% pour les contreplaqués **CTP1** et **CTP2** ; de 40% pour les **MCI** et **MC2** contenant des plis de type fibre-résine. Cet écart important apparaît en grande partie imputable au principe de l'essai de torsion retenu (essai Gobogui). Le couplage structural flexion-torsion  $E_{61}$ , évoqué à propos de l'essai de flexion, implique dans l'essai de torsion l'induction d'une flexion. Les degrés de liberté des appuis du dispositif Gobogui ne permettent pas le déplacement associé, un moment fléchissant parasite se développe au cours de l'essai.

## Conclusion

Nous venons de montrer que l'utilisation de grandeurs locales issues d'une modélisation mécanique basée sur la théorie des plaques minces et planes permet de fournir une indication précise des propriétés élastiques d'éléments structuraux stratifiés courbes et gauches. Cette démarche laisse entrevoir la perspective d'une démarche déterministe de conception de produits nouveaux à base de bois qui devrait se substituer à une démarche souvent guidée par le seul empirisme.

La pertinence de la modélisation mécanique est confirmée dans le cas de la flexion (essai Bogoui) par un écart observé entre modules apparents de flexion expérimentaux et simulés inférieur à 10%. Les écarts importants constatés entre expérimentation et simulations (de l'ordre de 40%) dans le cas de la torsion (essai Gobogui) proviennent du couplage flexion-torsion induit par la forme gauche des éprouvettes. Un degré de liberté de type glissière d'un des jeux d'appuis ponctuels d'extrémité devrait permettre de réduire considérablement cet écart.

## Bibliographie

- BODIG J., 1973.** Prediction of elastic parameters for wood - Wood Sci. and Tech. - vol. 5 n°4 - pp. 249/264.
- BOS F., 1995.** Thèse de l'Université Bordeaux I. '*Influence des conditions limites sur la caractérisation mécanique élastique et différée des contreplaqués en flexion*'.
- BOS F.- GUITARD D., 1995.** 'Validation expérimentale d'un outil de conception des contreplaqués'. A paraître dans les Annales des Sciences Forestières dans le numéro 5.
- GODET V., 1993.** Mémoire de projet de fin d'étude de l'ENI de Tarbes. '*Calcul prévisionnel et qualification expérimentale des propriétés élastiques des composites multicouches à base de bois*'.
- GUITARD D., 1987.** '*Mécanique du matériau bois et composites*' - Collection Nabla - Cepadus Editions
- GUITARD D.- FOURNIER M., 1994** '*Le bois matériau d'ingénierie*' Chapitre III : Comportement mécanique du bois. A.R.BO.LOR.
- GUITARD D.-EL AMRI F., 1987,** 'Modèles prévisionnels du comportement élastique des bois massifs, feuillus et résineux' - Ann. Sci. For. - pp 335/358 - Tome 44 - Vol. 3.
- HEARMON R.F.S., 1948.** '*The elasticity of wood and plywood*' - Department of scientific and industrial research - Forest product research - Special report n°7 - His Majesty's Stationery Office - LONDON.
- WEISS J.-BORD C., 1987.** '*Les matériaux composites*'. Editions de l'Usine Nouvelle. Tomes 1 et 2.

**COMPORTEMENT DIFFERE  
DE POUTRES EN BOIS HOMOGENEISE (LVL)  
EN DIMENSION D'EMPLOI**

Muriel LEBATTEUX - Philippe GALIMARD  
Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux  
Domaine de l'Hermitage - BP10  
33610 CESTAS-GAZINET  
tel: (33) 57 97 91 00

**RESUME**

Afin d'étudier la durée de vie de poutres en bois homogénéisé en dimensions d'emploi, des bâtis de flexion, installés dans un abri ouvert du Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux, permettent de tester 40 éléments de LVL de 2 mètres de portée dans des conditions climatiques naturelles enregistrées en continu. La courbure est mesurée sous un chargement en 4 paliers constants représentant de 50% à 80% de la contrainte de rupture instantanée. Ce chargement doit conduire à la rupture d'au moins 50% des poutres sous 2 mois. La température se révèle un facteur important. La rupture est relativement localisée dans le temps. Un modèle de fluage mécano-sorptif construit par TORATTI [1] a été calé sur les données expérimentales. Il présente une bonne approximation du fluage secondaire. Il doit être complété pour tenir compte du fluage tertiaire et évaluer la Durée de Vie des éléments testés.

**ABSTRACT**

In order to describe the Duration Of Load of structural homogenized timber beams in natural environment, 40 LVL specimen of two meter span are subjected to four point bending under an open shed of the Laboratoire de Rhéologie du Bois de Bordeaux. A step loading from 50% up to 80% of the short term strength ought to conduct to have more half the specimen failed in two months. Deflections of the beams are monitored with relative humidity and temperature. The latter is also an important factor in the behaviour of the beams. The failure happens generally at the same loading step. An existing mechano-sorptive creep model of TORATTI [1] was used to fit the experimental data. It gives good results for the secondary creep, even for high stress levels, but has to be developed to model the time failure.

**MOTS CLE**

Laminated Veneer Lumber - Tests en Environnement naturel - Modèle de Fluage - Mécano-sorption.

## INTRODUCTION

Le comportement différé du bois sous charge permanente revêt une grande importance pour la sécurité des structures en bois. De nombreux travaux ont été entrepris depuis des décennies sur ce sujet. Ils ont d'abord concerné l'étude d'éprouvettes de bois sans défaut en environnement contrôlé: constant ou cyclique. Cependant, face à l'insuffisance de corrélation des propriétés mécaniques, les poutres en dimensions et en conditions d'emploi font maintenant l'objet d'attentions sans cesse accrues. MEIERHOFER 79, HOFFMEYER 90, GUPTA 95

Bien que fonctions des mêmes variables; la loi de comportement et la durée de vie des éléments ont souvent été étudiés séparément: l'un est relatif aux états limites de service et l'autre, aux états limites ultimes.

Les propriétés mécaniques varient avec de nombreux paramètres dont la température, le taux de chargement, l'humidité du bois, elle même fonction de la température et de l'humidité de l'air ambiant, et aussi la variation de ces grandeurs.

La variabilité naturelle du matériau, et la présence de singularités rendent les études lourdes et complexes.

Ainsi, le projet européen A.I.R PL 92 1057 s'est fixé pour objectif une meilleure évaluation de la durée de vie de poutres homogénéisées droites, courbes ou entaillées en dimensions d'emploi. Il regroupe les laboratoires suivants: LRBB (Bordeaux), CEBTP (Paris), TUD (Copenhague), (Helsinki), (Stuttgart).

Il concerne l'étude de poutres de longueurs variables (1 à 12 mètres), droites, courbes ou entaillées, en matériau reconstitué de type lamellé-collé ou L.V.L. (Laminated Veneer Lumber).

Nous présentons ici les premiers résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce projet sur des éléments LVL en flexion de 2 mètres de portée: échantillonnage, propriétés mécaniques instantanées, courbes de comportement, temps et mode de rupture.

Enfin, des modèles mécaniques ou empiriques ont été développés et sont proposés par différents auteurs HOFFMAYER 90. Nos résultats sont comparés à l'analyse prédictive d'un modèle mécanique de fluage mécanosorptif construit par TORATTI.

## I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### I 1 - Principe

Le type d'essai effectué est une flexion quatre points dont la longueur de la portée est de 2000 mm et la longueur de la région de moment constant est de 650 mm. Une série d'essai dure deux mois et commence avec chaque saison. Le type de chargement établi est croissant par quatre paliers de charge sur une durée de quinze jours chacun. Le matériau étudié est le Kerto-L.V.L. fabriqué en Finlande et sollicité sur le champ. Quarante poutres sont testées en même temps prenant en compte ainsi quatre paramètres : deux sections différentes ( 10 poutres de chaque ), des poutres enduites d'un produit imperméabilisant et d'autres non ( 10 poutres de chaque également ).

Les mesures sont :

- la flèche, relevée à l'aide d'un comparateur mécanique ( précision au centième de millimètre, mesure manuelle ) ou d'un capteur inductif ( précision au millième de millimètre,

mesure par acquisition ) fixé sur un support placé dans la région de moment constant près des appuis ( distance entre les pieds de 480 mm ).

- l'humidité relative de l'air et la température ambiante dans l'abri, par acquisition toutes les heures.

La campagne d'essais est arrêtée quand plus de la moitié des poutres ont cassé. Les poutres restantes sont alors testées en rupture instantanée, sur le même banc de flexion utilisé pour les essais à court terme, afin d'obtenir la contrainte résiduelle.

Les quatre paliers de chargement correspondent à :

50%  $\Rightarrow$  30 MPa

60%  $\Rightarrow$  35 MPa

70%  $\Rightarrow$  40 MPa

80%  $\Rightarrow$  45 MPa

## I 2 - Bâti

Le bâti utilisé est schématisé ci-dessous ( figure 1 ) :

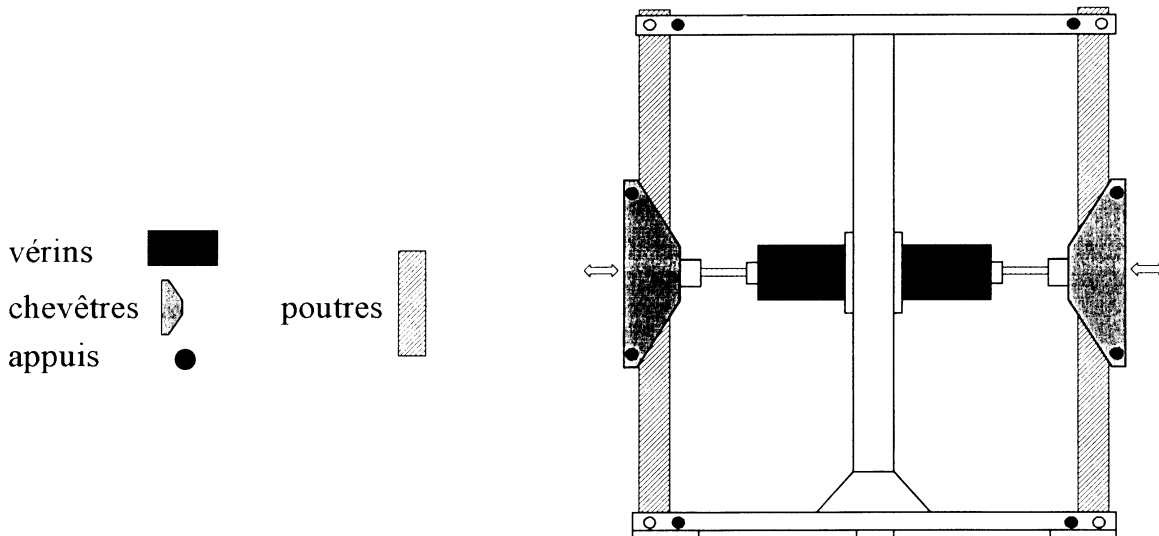


Figure 1 : Schéma type des bâtis de chargement.

Chaque bâti est conçu pour mettre en charge deux poutres à la fois. Le chargement est effectué par un vérin pneumatique alimenté par un compresseur couplé à un déshumidificateur d'air.

### I 3 - Résultats

#### Essais à court terme

Une série d'essais à court terme a été préalablement effectuée sur le lot de poutre choisie pour la première série d'essais à moyen terme. Ce lot a été conditionné pendant 2 mois dans un environnement climatique naturel sous abri ( MC=11% ).

Section	45x100 mm <sup>2</sup>		45x150 mm <sup>2</sup>	
	Nombre			
Nombre	32	6	24	4
Fonction	E ( GPa )	$\sigma_R$ ( MPa )	E ( GPa )	$\sigma_R$ ( MPa )
Moyenne	11,63	50,62	12,01	56,8
Ecart-type	0,4	3,07	0,87	4
Coef de var	0,03	0,06	0,07	0,07
Max	12,33	54,2	13,55	60,6
Min	10,61	45,6	10,49	53

Tableau 1 : Essais instantanés pour la première série d'essais à moyen terme.

## II - CARACTERISATION MECANIQUE DES POUTRES

#### Essais à court terme

Cette série d'essais doit caractériser mécaniquement le lot de kerto-L.V.L employé en déterminant le module élastique E et la contrainte à rupture  $\sigma_R$ . 60 poutres ont été testées à une teneur en eau de 9% ( Tableau 2 ) :

Section générique	Section moyenne	Nombre	Plaque	Teneur en eau
45x100 mm <sup>2</sup>	44,8±0,5 x97,1±0,01 mm <sup>2</sup>	30	A, B, C, D et E	8,9±0,1%
45x150 mm <sup>2</sup>	44,8±0,5 x147,7±0,01 mm <sup>2</sup>	30	A, B, C, D, E et F	8,9±0,1%

Tableau 2 : Taille et origine des éléments.

Un test statistique portant sur la dépendance de l'appartenance des poutres aux différentes plaques ( test d'Anderson-Darling ) a montré l'indifférence de l'origine des poutres.

Le système de mesure est schématisé par la figure ci-dessous ( figure 2 ) :

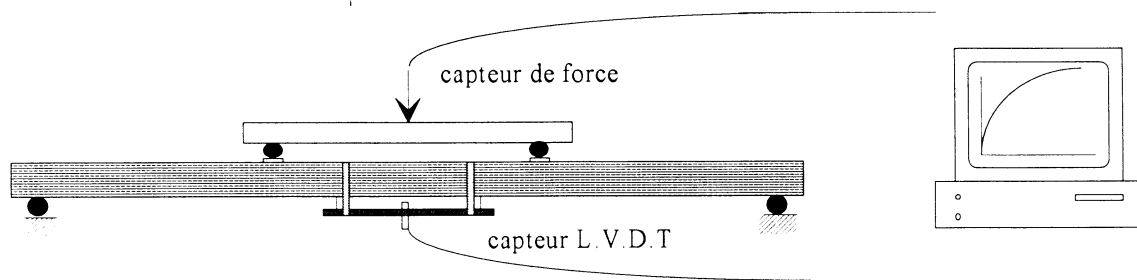


Figure 2 : Système de mesure

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 :

Fonction	E ( GPa )		Rupture ( kN )		Contrainte ( MPa )	
	45x100	45x150	45x100	45x150	45x100	45x150
<b>Moyenne</b>	<b>12,9</b>	<b>12,5</b>	12,5	28,4	<b>59,8</b>	<b>58,7</b>
<b>Ecart-type</b>	0,5	0,6	0,9	2,2	4,1	4,5
<b>Coef var</b>	0,04	0,05	0,07	0,08	0,07	0,08
<b>Max</b>	14,1	13,8	14,1	32,7	67,1	67,5
<b>Min</b>	12,1	11,2	10,2	23,8	48,7	49,1

Tableau 3 : Résultats pour les deux sections.

Une analyse statistique effectuée sur ces résultats a donné, pour  $\sigma_R$  et E, des distributions et des lois cumulées suivant la loi normale. Une homogénéisation des sections a donc été réalisée et a abouti au tableau récapitulatif suivant ( tableau 4 ).

Une campagne d'essai, réalisée par T. Toratti en 1994, concernant la caractérisation mécanique d'un lot de poutres en Kerto-L.V.L, de section 27x50 mm<sup>2</sup> et de 1m de portée, est également reportée dans le tableau 4 :

MC (%)	Propriétés	Moyenne GPa	Coefficient de variation %	Valeur min GPa	Valeur max GPa
9%	E	12,7	4,5	11,2	14,1
	$\sigma_R$	59,2	7,3	48,6	67,5
10%	E	15,8	7,3	11,4	18,4
	$\sigma_R$	63,9	10,4	47,3	87,1
11%	E	11,76	0,06	10,49	13,55
	$\sigma_R$	53,09	0,09	45,6	60,6
16%	E	14,8	7,7	12,9	18,5
	$\sigma_R$	51,2	7,8	43,5	60,6

Tableau 4 : Comparaison des résultats.

Les essais à 10 et 16% sont effectués sur un lot de kerto-L.V.L différent de celui utilisé pour les essais à 9 et 11%. Les résultats obtenus pour ces deux lots sont assez différents. En effet, dans chaque lot, le module d'élasticité et la contrainte à rupture augmentent avec la teneur en eau mais la valeur de ces propriétés mécaniques, pour des valeurs de teneur en eau très proches, sont très différentes ( MC=10% : E=15,8 GPa  $\sigma_R$  =63,9 MPa et MC=11% : E=11,76 GPa  $\sigma_R$  =53,09 MPa ).

### III - PRESENTATION DU MODELE DE FLUAGE MECANO-SORPTIF

Ce modèle permet de calculer la déflexion d'une poutre de section rectangulaire soumise à un chargement donné, en considérant que les variations des conditions climatiques créent, dans la section, un champ d'humidité modifiant les caractéristiques mécaniques du bois.

L'état de déformation créé doit rester en équilibre statique sous les hypothèses de la théorie des poutres. Sous les hypothèses de superposition:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_E + \varepsilon_C + \varepsilon_{ms} + \varepsilon_U \dots\dots\dots(1)$$

où  $\varepsilon(t)$  est la déformation totale,  $\varepsilon_E$  la partie élastique,  $\varepsilon_C$  le fluage normal,  $\varepsilon_{ms}$  le fluage mécano-sorptif et  $\varepsilon_U$  le retrait/gonflement négligé dans notre mesure.

Les formulations présentées ci-après sont discrétisées en fonction du temps afin d'être intégrées à un code de calcul.

Le modèle est indépendant de la température.

### III 1 - Equation constitutive

Les théories des viscoélasticités linéaire et non-linéaires sont développées dans de nombreux ouvrages. Nous considérerons, pour le fluage, la loi non-linéaire constitutive suivante

$$\varepsilon(t) = \frac{g_0 \sigma}{E} + \int_0^t S^t(t-\tau) \frac{d(g\sigma)}{d\tau} d\tau \quad \dots\dots\dots(2)$$

où  $S^t$  est la partie différée des complaisances de fluage,  $g$  une fonction non-linéaire des contraintes qui tient compte du comportement élastoplastique sous un taux de chargement élevé, et  $E$ , le module d'Young instantané.

L'expression de la complaisance est donnée par le modèle à 6 éléments de KELVIN.

Sous réserve que les charges restent constantes à partir de  $t=0$ , le problème uniaxial peut être résolu par le principe de correspondance.

Si  $u$  est le taux d'humidité du bois, les souplesses longitudinales s'expriment par:

$$E_0(u) = S_0^{-1}(u) = E_0^{mesuré} (1 - 1.06u) \text{ en MPa} \quad \dots\dots\dots(3)$$

### III 2 - Déformation due à la mécano-sorption

Plusieurs modèles ont été élaborés depuis LEICESTER en 1971. L'expression de HUNT & SHELTON, dit du fluage limite, a été modifiée par TORATTI afin de tenir compte d'un effet mémoire. C'est celle que nous utilisons:

$$\varepsilon_{ms}(t) = J \int_0^t (1 - \exp(-c \int_{t'}^t |du(t'')|)) d\sigma(t') \quad \dots\dots\dots(4)$$

où  $u$  est le taux d'humidité,  $c$ ,  $J$  les paramètres du modèle.

### III 3 - Application à la théorie des poutres

Sous réserve des hypothèses de la théorie des poutres (i.e. les sections droites restent droites) et de la symétrie traction compression du comportement du bois, la contrainte normale s'exprime en fonction du moment de flexion  $M$ , de l'inertie  $I$ , et l'ordonnée  $y$  de la fibre

$$\text{par: } \sigma = \frac{My}{EI}$$

En appliquant le principe de correspondance à l'expression de la déflexion  $\delta(t)$

$$\delta(t) = \frac{Mg_0}{EI\kappa} + S^t(t) \frac{Mg}{I\kappa} \quad \dots\dots\dots(5)$$

avec  $\kappa = L^2/8 - x^2/6$  si la mesure est réalisée au centre de la portée  $L$ .

### III 4 - Propriétés du transfert d'humidité

L'humidité relative de l'air ambiant varie et modifie la répartition de l'humidité du bois. Cette modification est fonction de la diffusion de l'humidité dans le bois  $D(w)$ , de la fonction sorption isotherme  $u(RH)$ , et de l'émissivité de la surface  $S$ .

$$D(u) = D_0 \exp\left\{ \left[ a \cdot \exp(u/u_0)^n + b \cdot \exp(T/T_0)^m + c \right] / RT \right\} \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$u = 0.01RH / (-0.000928RH^2 + 0.12545RH + 0.33467) \quad \dots\dots\dots(7)$$

où  $D(u)$  est le coefficient de diffusion, fonction de l'humidité du bois  $u$ ,  $RH$  est l'humidité relative de l'air. Les autres valeurs sont des paramètres tirés de la littérature.



## IV - RESULTATS

### IV 1 - Conditions d'essais

Bien que n'étant pas apparue lors des essais préliminaires, l'indentation créée par les appuis cylindriques de 30 mm est très importante. Les grosses sections sont soumises à des charges plus élevées qui ont maté dissymétriquement le bois aux appuis provoquant un déversement précoce. Il est aussi vraisemblable que cette indentation exerce une précontrainte dans la poutre.

### IV 2 - Courbes expérimentales et simulations

Une simulation est faite pour chaque section couverte et non couverte ( figures 3 et 4 )

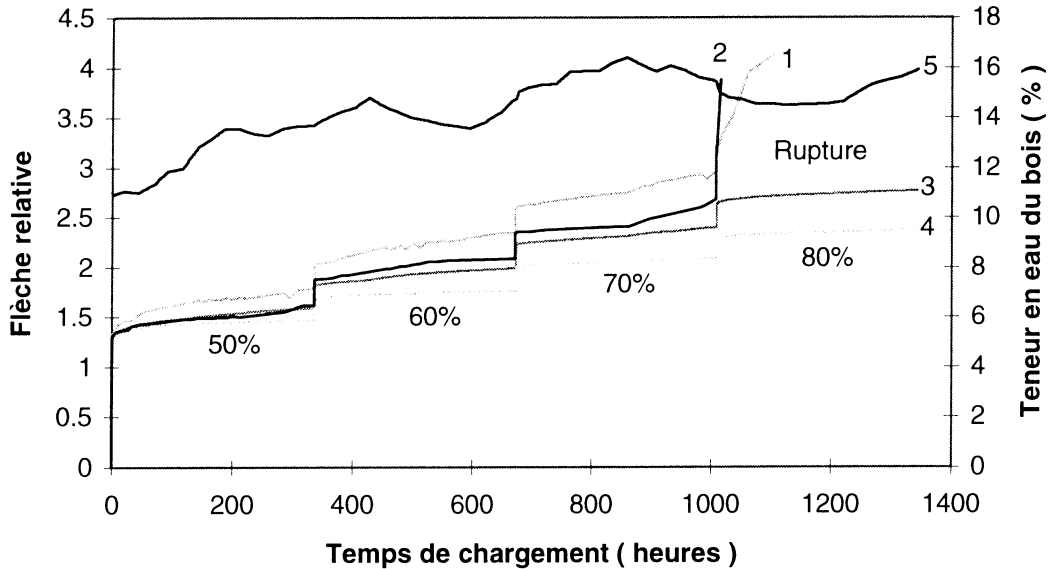


Figure 3 : Courbe expérimentale et simulation pour la section 45x100 mm<sup>2</sup>, pour une poutre couverte et une poutre non couverte.

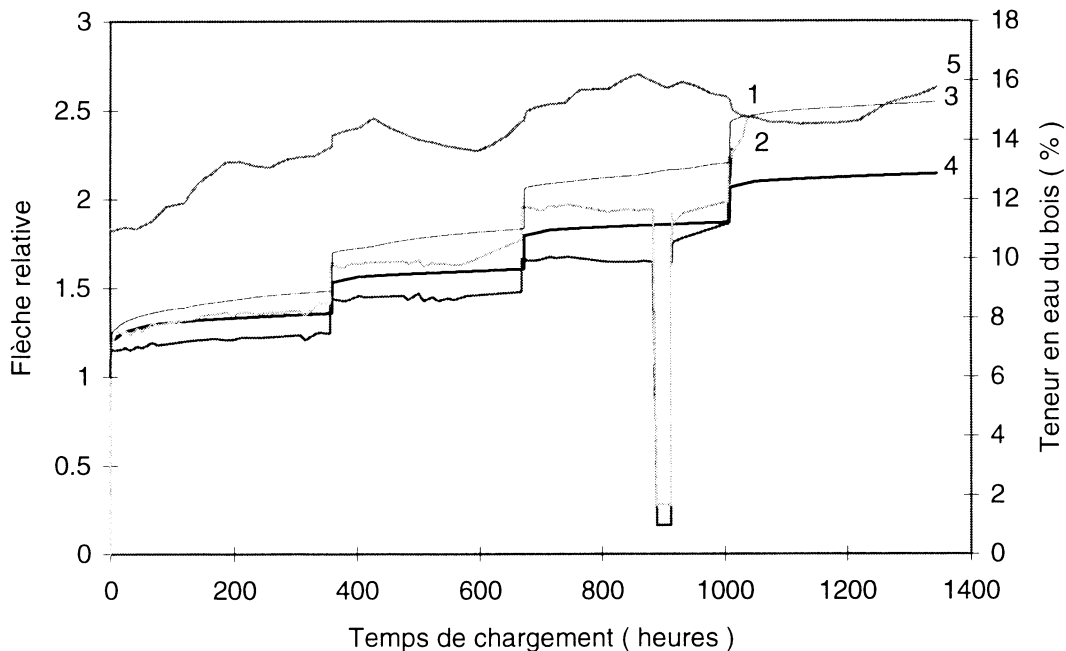


Figure 4 : Courbe expérimentale et simulation pour la section 45x150 mm<sup>2</sup>, pour une poutre couverte et une poutre non couverte.

- 1 expérimentale non-couverte
- 2 expérimentale couverte
- 3 simulation non-couverte
- 4 simulation couverte
- 5 teneur en eau du bois

Le principal problème rencontré lors de cette série d'essais a été le déversement des poutres de section 45x150 mm<sup>2</sup>. Ainsi, peu de courbes expérimentales concernant cette section sont exploitables.

Le phénomène de déversement peut être aperçu sur les courbes. En effet, pour la section 45x150 mm<sup>2</sup>, la courbe expérimentale se situe au-dessous de la courbe simulée.

En ce qui concerne la section 45x100 mm<sup>2</sup>, la courbe expérimentale se situe au-dessus de la courbe simulée. Ce phénomène peut s'expliquer par l'absence, dans le logiciel de simulation, d'une loi d'endommagement. En effet, le chargement est effectué à un pourcentage de la contrainte à rupture assez élevé ( hors domaine élastique ). Ainsi, l'endommagement doit être pris en compte.

Les flèches obtenues pour les poutres couvertes sont, pour les deux sections, moins élevées que les flèches obtenues pour les poutres non couvertes. Les poutres couvertes sont restées à 11% d'humidité ( sèches ) alors que les poutres non couvertes se sont humidifiées. Ainsi, les poutres sèches ont "normalement" cassé avant les poutres humides. La supériorité des flèches relatives des poutres humides sur les poutres sèches est due aux variations d'humidité qu'ont subi les poutres humides.

### IV 3 - Ruptures

Le tableau ci-dessous regroupe les différents modes de rupture obtenus lors de cette saison ( Tableau 5 ) :

- cassée :
  - sous l'appui intérieur supérieur ( AIS )
  - sous l'appui intérieur inférieur ( AII )
  - entre les deux appuis intérieurs ( EAI )
- pas cassée : - ( PC )

Rupture	45x100	45x150
<b>AIS</b>	3	8
<b>AII</b>	8	3
<b>EAI</b>	3	0
<b>PC</b>	5	9

*Tableau 5 : Récapitulatif des différents modes de rupture obtenus.*

Le nombre de ruptures obtenues sous appui intérieur est, en évidence, beaucoup trop important. Au lancement des essais, aucune cale n'a été placée entre les appuis et la poutre. Ainsi, la poutre a subi une concentration de contrainte importante sous les rouleaux. Ce phénomène rejoint l'étude établie par MUSZYNSKI [7] sur l'influence des cales sous les points d'application de la charge. Pour la prochaine saison, des cales en chêne seront donc positionnées entre les appuis et la poutre.

Au total, 25 poutres ont cassé. 14 petites et 11 grosses ( resp. 10 et 6 couvertes ). Pour la petite section, toutes les ruptures ont eu lieu au quatrième palier de charge, soit 80% de la charge à rupture, étalées sur une semaine. Pour la grande section, 7 ruptures ont eu lieu

au quatrième palier et 4 au cinquième, soit 90% de la charge à rupture. Le cinquième palier n'était tout d'abord pas envisagé mais les 50% de rupture de l'ensemble des poutres n'ayant pas été atteint, pour la grande section, le palier de 90% a été appliqué. Ces dernières ruptures sont intervenues dans la journée suivant ce dernier chargement. Du au principe de ce chargement, une représentation de Wood ne peut être effectuée.

## CONCLUSION

Les problèmes expérimentaux sont maintenant circonscrits. Les premiers résultats se montrent en bonne adéquation avec le modèle prédictif bien que peu de calage, hormis le module d'Young et le coefficient de diffusion  $D_0$ . De nombreuses autres mesures sont en cours:

- retrait/gonflement,
- flexion 4 points de poutres identiques de longueur  $1 m$ ,
- compression différée.

En revanche, des compléments sur la durée de vie doivent renforcer le modèle. Plusieurs approches sont possibles, mais l'ajout d'un terme d'endommagement est privilégié.

## BIBLIOGRAPHIE

1. GUPTA R. & Y. SHEN 1995 '*Evaluation of creep behaviour of structural lumber in natural environment*' CIB-W18/28-9-1 Copenhagen Denmark April 1995
2. MORLIER P. '*Creep in timber structures*' RILEM REPORT 8 Technical Committee 112-TSC - Edited by P. MORLIER
3. MEIERHOFER U. & J. SELL 1979 '*Physical phenomena in timber construction elements exposed to weathering, Part 2: Structural timber elements exposed to outdoor weathering under shelter*' Holz als Roh-und Werkstoff 37:227-234
4. TONG L., T. TORATTI, K. ÖDEEN 1992 '*Creep of wood under long-term loads in constant and varying environments - Experimental and theoretical studies*' Rapport interne du Royal Institut of Technology - Byggnadsmateriallära - Kungliga Tekniska Högskolan 100 44 Stockholm
5. HOFFMEYER P. 1990 '*Failure of wood as influenced by moisture and load duration*' 1989-1990 CEC contract #MA1B-0042-DK - Depaartment of Civil Engineering - The Technical University of Denmark
6. LEBATTEUX M. & Ph. GALIMARD '*Short term experiments on two-meter span LVL beams - Mechanical characteristics for duration of load tests*' Rapport interne LRBB février 1995
7. MUSZYNSKI L. & R. SZUKALA '*On the influence of loading head profiles on determined bending strength*' CIB-W18/28-9-1 Copenhagen Denmark April 1995



# Simulation numérique de l'écoulement d'un fluide viscoélastique autour d'un obstacle

L.MEYLHEUC\*\*, D.ANNE-ARCHARD\*, H.C.BOISSON\*, R.GAUDU\*\*

\*\*

M.A.S.T.E.R.  
Laboratoire E.N.S.C.P.B.  
Avenue Pey-Berland  
BP 108  
33402 TALENCE Cedex

\*

I.M.F.T.  
C.N.R.S., U.R.A. D0005  
Avenue du Professeur  
Camille Soula  
31400 TOULOUSE

## Résumé

Nous présentons des résultats numériques concernant l'écoulement d'un fluide viscoélastique de type Oldroyd-B. Le fluide s'écoule autour d'un obstacle de section carrée placé entre deux plaques. Notre code numérique est fondé sur la méthode du lagrangien augmenté associée à la technique des volumes finis. Nous décrivons notamment l'influence de l'élasticité et des forces d'inertie sur la forme des lignes de courant et l'évolution du coefficient de traînée.

## Abstract

This paper presents some numerical results concerning the flow of a viscoelastic fluid modelled by the Oldroyd-B constitutive equation. The flow past a square obstacle in the presence of walls is simulated using a finite volume method. We examine the effects of both viscoelasticity and inertia of the fluid on the streamlines. We also discuss the influence of the Reynolds and Weissenberg numbers on the drag coefficient evolution.

Mots clés : Oldroyd-B, volumes finis, inertie, élasticité, lignes de courant, coefficient de traînée.

# 1 Introduction

Classiquement, les comportements de fluides complexes sont étudiés au moyen de deux configurations géométriques particulières d'écoulements. Depuis plusieurs décennies, la circulation de fluides viscoélastiques dans un convergent 4:1, plan ou axisymétrique, a fait l'objet de nombreuses publications. Le second écoulement canonique examine le comportement de ces fluides en mouvement autour d'un obstacle circulaire en milieu confiné ou infini. Ces configurations comportent des particularités très intéressantes : présence d'un point singulier pour la contraction, fort écoulement élongationnel à proximité de l'obstacle et de la contraction.

Les deux classes d'écoulements présentés soulèvent, encore aujourd'hui, de nombreuses questions sans réponse. Tous les auteurs montrent la difficulté de convergence, lors d'essais numériques, pour des taux d'élasticité élevés compromettant à la fois la validité des lois de comportement et l'efficacité des méthodes numériques employées pour résoudre des équations de type mixte elliptique-hyperbolique. Quant aux recherches sur les écoulements autour d'obstacles, peu d'auteurs s'accordent sur les résultats obtenus. Il existe notamment une grande diversité d'opinions concernant, par exemple, l'évolution des lignes de courant avec les nombres de Reynolds et/ou de Weissenberg (taux d'élasticité).

Nous avons choisi d'étudier, par voie numérique, l'écoulement d'un fluide d'Oldroyd-B autour d'un cylindre de section carrée situé entre deux plaques. Bien que l'obstacle soit carré, nos résultats peuvent être comparé qualitativement à ceux disponibles dans la littérature relatifs aux écoulements viscoélastiques autour d'obstacles circulaires.

## 2 Position du problème

On distingue essentiellement deux catégories de travaux consacrés aux écoulements stationnaires de fluides viscoélastiques autour d'un obstacle. Ce dernier peut être placé soit dans un milieu infini : c'est le cas de l'écoulement autour d'une sphère ou d'un cylindre, soit dans un milieu confiné : c'est le cas d'une sphère qui « tombe » dans un tube cylindrique. Notre travail ne peut être assimilé exactement aux exemples ci-dessus. Cependant, il existe de nombreux points communs à toutes ces études qui sont autant d'éléments auxquels nous nous référerons pour comparer nos résultats.

Les principaux résultats obtenus concernant de tels écoulements sont la valeur du coefficient de traînée, l'étendue de la zone dite morte derrière la sphère, la forme des lignes de courant. Toutes ces données sont étudiées en fonction de l'élasticité, de l'inertie et, le cas échéant, de la viscosité.

Les différentes études, numériques ou expérimentales, menées jusqu'à présent ont fait apparaître quelques traits de comportement essentiels. Concernant les écoulements rampants autour d'un obstacle en milieu confiné, Zheng *et al.* ont montré qu'il n'existe pas de solution symétrique, pour un fluide d'Oldroyd-B, au delà d'un taux d'élasticité critique [4]. Ce fait important expliquerait, selon les auteurs, le manque de convergence de pratiquement tous les codes pour un nombre de Weissenberg supérieur à l'unité. Précisons que la difficulté majeure de la simulation numérique pour des fluides viscoélastiques est la perte de convergence des algorithmes lorsque le taux

d'élasticité devient important. Un des enjeux de la simulation d'écoulements de fluides viscoélastiques dans un convergent 4:1 est justement d'atteindre des valeurs de  $We$  de plus en plus élevées, sachant qu'aujourd'hui peu de codes permettent une étude au delà de  $We = 5$ . Notons que si  $Re \neq 0$  la démonstration établie par Zheng *et al.* n'est plus valable. D'autres auteurs ont étudié numériquement le même écoulement en supposant que les effets d'inertie n'étaient pas négligeables. Dans ce cas les nombres de Weissenberg atteints peuvent dépasser l'unité. Cependant, il est difficile d'étudier un écoulement dont les nombres de Reynolds et de Weissenberg sont simultanément élevés.

Les résultats concernant l'évolution du coefficient de traînée d'un obstacle, situé dans une conduite, en fonction de l'élasticité se contredisent. Cependant, il semblerait que plus le nombre de Weissenberg est grand, plus le  $Cx$  diminue. Sugeng *et al.* évaluent la diminution de ce coefficient à 25%, pour  $We = 0.7$ , par rapport à celui obtenu dans un écoulement de Stokes [1]. D'une manière générale, on peut observer un consensus sur le fait que l'élasticité et l'inertie du fluide augmentent les perturbations de l'écoulement autour de l'obstacle. On observe par ailleurs que plus les effets des murs sont présents, plus les conséquences dues à l'élasticité du fluide sont importantes. Ceci nous amène à évoquer, en quelques mots, les caractéristiques des écoulements de fluides viscoélastiques autour d'un obstacle en milieu non confiné.

Deux groupes d'auteurs ont travaillé séparément sur l'écoulement inertiel d'un fluide de Maxwell autour d'un cylindre en milieu infini [5] [2]. Hu *et al.* ont établi des résultats au moyen d'une méthode numérique basée sur les volumes finis, tandis que Delvaux *et al.* ont abouti aux mêmes observations par une technique d'éléments finis. Tous deux observent l'apparition d'une zone morte de plus en plus importante lorsque le taux d'élasticité croît. Les auteurs utilisent deux nombres caractéristiques des écoulements de fluides viscoélastiques :  $M = \sqrt{WeRe}$ , le nombre de Mach viscoélastique et  $E = \frac{We}{Re}$ , le nombre d'élasticité. Si  $M < 1$ , la valeur du coefficient de traînée ( $Cx$ ) est la même que celle d'un fluide newtonien et ceci quel que soit  $E$ . Par contre, si  $M > 1$ , le coefficient de traînée augmente avec le nombre d'élasticité. Le cas  $M = 1$ , qui correspond au changement de type de l'équation de vorticité, coïncide également avec un changement de comportement des grandeurs physiques.

La suite de l'exposé comprend une description des équations et des particularités géométriques relatives à l'écoulement stationnaire incompressible d'un fluide viscoélastique autour d'un obstacle. Enfin, la présentation de notre méthode numérique pr c dera celle des résultats.

### 3 Mise en forme du problème

#### 3.1 Modèle mathématique

Nous avons adopté une loi constitutive de type Oldroyd-B. Ce modèle différentiel est représentatif du comportement d'un fluide viscoélastique non rhéofluidifiant (viscosité constante).

Soit  $\overline{\overline{\Sigma}}$  le tenseur des contraintes, le tenseur des extra-contraintes  $\overline{\overline{T}}$  est défini par

l'équation suivante :

$$\bar{\Sigma} = -p\bar{I} + \bar{T} \quad (1)$$

où  $p$  est la pression hydrostatique. La viscosité  $\eta$  est le coefficient multiplicatif qui lie le tenseur  $\bar{T}$  au tenseur des taux de déformations des particules en mouvement de fluides newtoniens :

$$\bar{T} = 2\eta\bar{D}$$

Les modèles viscoélastiques ont un comportement intermédiaire entre les fluides purement visqueux, par exemple de type newtonien, et les corps parfaitement élastiques. Ainsi, leur tenseur  $\bar{T}$  s'écrit sous la forme :

$$\bar{T} = 2\eta\bar{D} + \bar{\bar{T}} \quad (2)$$

où  $\bar{\bar{T}}$  est la contribution non-newtonienne. Ce nouveau tenseur, et sa dérivée surconvectée objective, est lié au tenseur  $\bar{D}$  par la loi d'Oldroyd-B. Cette dernière s'exprime comme suit :

$$\bar{\bar{T}} + \lambda \overset{\circ}{\bar{\bar{T}}} = 2\eta'\bar{D} \quad (3)$$

où  $\overset{\circ}{\bar{\bar{T}}}$  est le tenseur résultant de la dérivée (surconvectée objective) de  $\bar{\bar{T}}$ .  $\lambda$  et  $\eta'$  représentent respectivement le temps de relaxation et la viscosité non-newtonienne du modèle. L'équation (3) s'écrit également sous la forme :

$$\bar{\bar{T}} + \lambda((\vec{V} \cdot \nabla)\bar{\bar{T}} - \nabla\vec{V} \cdot \bar{\bar{T}} - \bar{\bar{T}} \cdot \nabla\vec{V}^T) = 2\eta'\bar{D} \quad (4)$$

L'équation (4) est naturellement couplée aux relations fondamentales de la dynamique traduisant l'écoulement incompressible d'un fluide isotherme. Ce sont les équations du mouvement ( $\Sigma forces = masse \times accélération$ ) et l'équation de conservation de la masse ( $\frac{dmasse}{dt} = 0$ ).

Nous utilisons des grandeurs dynamiques caractéristiques de l'écoulement ( $V_0$  et  $H$ ) pour adimensionnaliser les vitesses, pression et contraintes recherchées. On note :

$$V^* = \frac{V}{V_0}, \quad T^* = \frac{TH}{(\eta + \eta')V_0} \quad \text{et} \quad p^* = \frac{p}{\rho V_0^2}$$

Dans la suite de l'exposé, les variables adimensionnelles seront notées sans astérisque. Ainsi, le système représentatif de l'écoulement permanent incompressible d'un fluide d'Oldroyd-B correspond à :

- $(\vec{V} \cdot \nabla)\vec{V} = -\nabla p + \frac{(1-\alpha)}{Re}\Delta\vec{V} + \frac{\nabla \cdot \bar{\bar{T}}}{Re}$
- $\nabla \cdot \vec{V} = 0$
- $\bar{\bar{T}} + We((\vec{V} \cdot \nabla)\bar{\bar{T}} - \nabla\vec{V} \cdot \bar{\bar{T}} - \bar{\bar{T}} \cdot \nabla\vec{V}^T) = 2\alpha\bar{D}$

(5)



où  $\alpha = \frac{\eta'}{\eta' + \eta}$ . On voit apparaître deux des nombres sans dimension caractéristiques de l'écoulement d'un fluide viscoélastique :

$$Re = \frac{\rho V_0 H}{\eta + \eta'} \quad \text{et} \quad We = \frac{\lambda V_0}{H}$$

Rappelons que le nombre de Weissenberg est proportionnel à l'élasticité du fluide : c'est le rapport du temps caractéristique  $\lambda$  et du temps caractéristique de l'écoulement  $H/V_0$ .

Le système d'équations couplées (5) est un système de type mixte elliptique-hyperbolique. Il comprend, pour une étude plane en coordonnées cartésiennes, six inconnues :  $V_x$ ,  $V_y$ ,  $T_{xx}$ ,  $T_{xy}$ ,  $T_{yy}$  et  $p$ . La méthode numérique employée résout globalement ce système à l'aide d'une technique adaptée. Avant d'exposer les principales caractéristiques de cet outil, détaillons les particularités géométriques du problème étudié.

### 3.2 Géométrie

Le schéma 1 représente l'écoulement dont nous avons fait l'étude. Nous supposons qu'il n'existe pas d'effet dû à la troisième dimension  $z$ . Le domaine et les conditions aux limites utilisées sont explicitées figure 2.

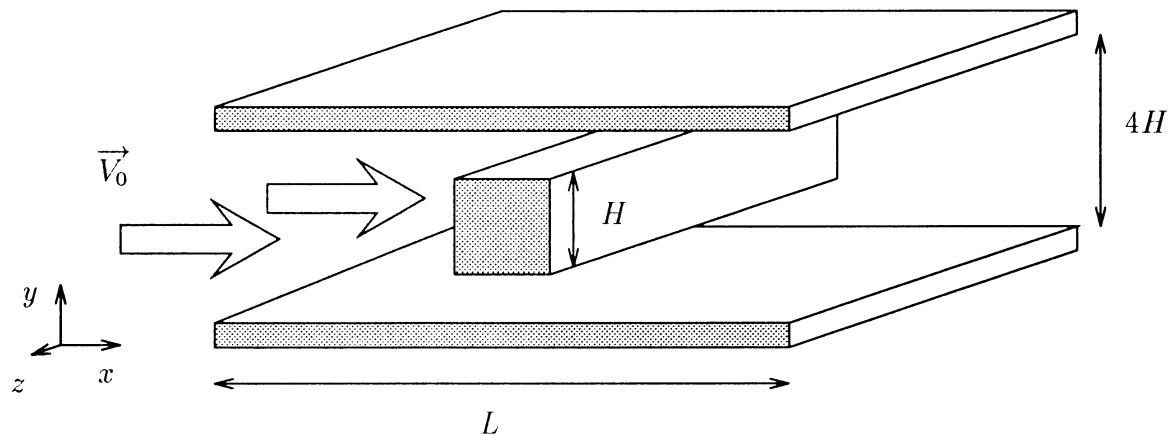


Figure 1 : Obstacle 2D.

Les conditions aux limites que nous proposons jouent un rôle important dans la résolution numérique du problème. Elles respectent naturellement la physique de l'écoulement tout en permettant de clore le système d'équations aux dérivées partielles (5). Il convient également de remarquer que nous n'adoptons aucune condition aux limites particulière concernant les contraintes et la pression. Cependant, l'utilisation d'un schéma de discrétisation à cinq points (centré ou non) nécessite un traitement particulier des contraintes aux frontières du domaine (voir paragraphe suivant). Nous allons maintenant décrire la méthode numérique utilisée pour notre travail.

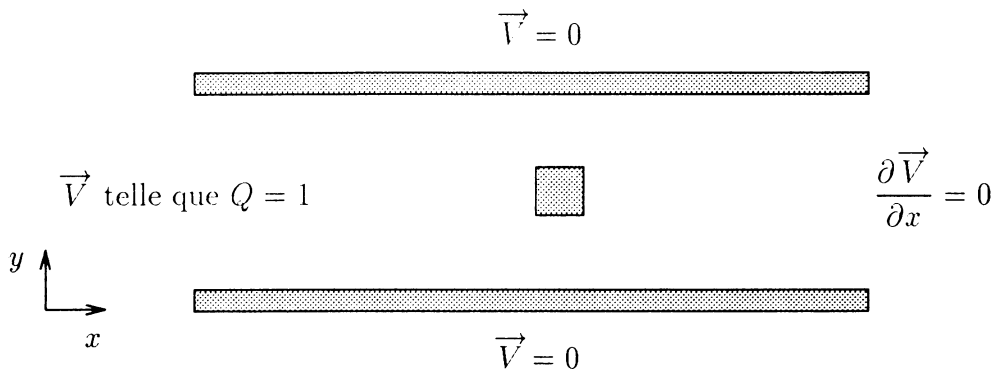


Figure 2 : Conditions aux limites.

## 4 Méthode numérique

L'intérêt de l'utilisation de la technique du «lagrangien augmenté» pour résoudre numériquement un problème de mécanique des fluides apparaît clairement après analyse des équations liées au dit problème.

Plusieurs numériciens ont montré que les équations de Stokes représentent les conditions d'optimalité d'un problème de minimisation quadratique [3]. L'équation de conservation de la masse constitue la contrainte (égalité) à satisfaire; la technique du lagrangien augmenté consiste à imposer celle-ci par le biais d'un multiplicateur de Lagrange. Dans le cas des équations de Stokes, la pression  $p$  joue le rôle de multiplicateur. L'algorithme d'Uzawa, conçu pour résoudre le problème d'optimisation sous contraintes de Stokes, permet d'obtenir par itérations successives les champs de vitesses et de pression. Par analogie, on a construit un algorithme tenant compte du terme d'inertie et de la contribution non newtonienne du tenseur des extra-contraintes d'un fluide viscoélastique. La loi de comportement est ensuite couplée à la version non linéaire de l'algorithme d'Uzawa.

Cependant, le système (5) n'est pas traité sous sa forme continue. Ce sont les équations discrétisées qui sont résolues par la méthode itérative décrite ci-dessus. Nous avons choisi la technique des volumes finis pour obtenir un système discrétisé des équations. Le domaine représenté figure 2 est divisé en «volumes de contrôle» rectangulaires. Les coins des rectangles sont appelés les nœuds du maillage et les

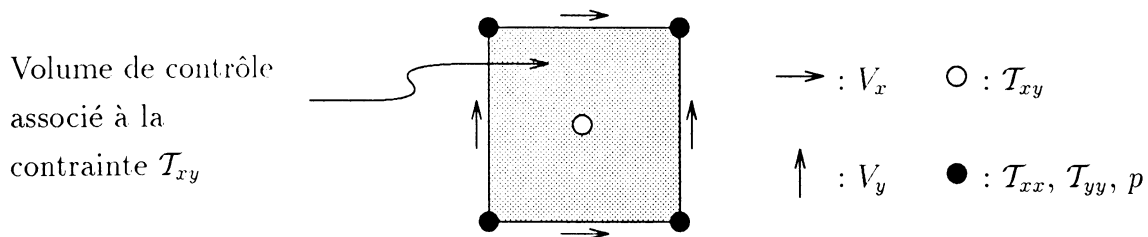


Figure 3 : Maillage décalé.

variables sont évaluées en fonctions des coordonnées de ces nœuds. Chaque variable possède une grille de maillage spécifique. Le schéma 3 indique les emplacements des

vitesse, contraintes et de la pression d'une cellule particulière. Nous avons utilisé des schémas spatiaux centré du 2<sup>ème</sup> ordre pour les variables hydrodynamique et pour les contraintes. Signalons que notre approche est instationnaire, c'est à dire que les dérivées totales résultent à la fois des dérivées partielles par rapport au temps et à l'espace. La présence des termes liés au temps stabilise la convergence de l'algorithme sans altérer la solution recherchée. Ainsi, notre méthode de résolution nous a permis d'établir les résultats présentés dans le paragraphe suivant.

## 5 Présentation des résultats

Nous avons choisi d'étudier l'écoulement autour d'un obstacle situé entre deux plaques. La hauteur qui sépare ces deux parois est égale à quatre fois celle de la section carrée de l'obstacle (voir figure 1 ou 2). La dimension  $L$  est suffisamment importante pour que l'on puisse supposer l'écoulement établi à l'entrée et à la sortie de la conduite. Généralement, l'obstacle est situé au milieu du domaine et  $L = 16 \times H$ .

L'objectif de notre travail est l'étude du comportement d'un fluide de type Oldroyd-B en écoulement stationnaire inertiel. Nous présentons les changements qui se produisent au sein de l'écoulement lorsque les nombres de Reynolds et de Weissenberg augmentent. Commençons par étudier l'influence de l'élasticité et des forces d'inertie sur le champ de vitesses.

Les modifications des vitesses, occasionnées par l'augmentation du nombre de Reynolds et/ou de Weissenberg, sont essentiellement localisées en aval de l'obstacle. Le profil de la vitesse axiale<sup>1</sup> est représenté figure 4. La présence d'élasticité au sein du fluide tend à diminuer le « pic » de la vitesse situé entre les abscisses 3 et 5. Inversement, cette accélération est d'autant plus marquée que le nombre de Reynolds est élevé. Les forces d'inertie et d'élasticité jouent donc des rôles antagonistes sur le profil de la vitesse axiale. Les premières créent une zone dans laquelle l'écoulement est accéléré tandis que les secondes ont tendance à « freiner » l'écoulement. On retrouve figures 6 et 7 les variations des vitesses entre l'écoulement newtonien et viscoélastique ( $We = 1.75$ ).

Les lignes de courant relatives à un écoulement newtonien diffèrent légèrement de celles d'un fluide viscoélastique. Elles se déplacent vers l'aval de l'écoulement lorsque le taux d'élasticité atteint 1.75.

Hu *et al.* ont observé, pour un écoulement autour d'un cylindre en milieu infini, que les profils de la vitesse axiale et des fonctions de courant sont identiques pour des couples de nombres de Reynolds et de Weissenberg égaux à (10;0) et (10;0.1). C'est seulement à partir de  $We = 2.5$  qu'un véritable changement des lignes de courants s'opère au sein de leur écoulement.

La différence de contraintes normales ( $\mathcal{N}_1 = T_{xx} - T_{yy}$ ) le long de l'axe de symétrie<sup>2</sup> est représenté figure 8. Dans le cas d'un écoulement newtonien,  $\mathcal{N}_1$  correspond à l'accélération de l'écoulement axiale. Le caractère symétrique de  $\mathcal{N}_1$  disparaît lorsque le taux d'élasticité augmente. Le déplacement des lignes de courant vers l'aval après

<sup>1</sup>l'obstacle est situé entre les abscisses 0 et 1.

<sup>2</sup>s est la distance du centre de l'obstacle au point considéré.

l'obstacle coïncide de façon prévisible à une augmentation des contraintes normales. Le « pic » du coefficient  $\mathcal{N}_1$  avant l'obstacle n'est pas suffisamment important pour constater un déplacement vers l'amont des lignes de courant à ce même endroit.

Le coefficient de traînée est sensible à l'augmentation du taux d'élasticité. On constate, figure 9, que plus  $We$  augmente plus  $Cx$  diminue. Cette baisse confirme la présence d'un sillage sensiblement plus important lors d'écoulements de fluides viscoélastiques.

## 6 Conclusion.

Nous avons présenté l'étude de l'écoulement stationnaire d'un fluide viscoélastique de type Oldroyd-B. Le fluide s'écoule autour d'un obstacle de section carrée placé entre deux plaques. Notre travail a été réalisé à l'aide d'un code numérique basé sur la méthode du lagrangien augmenté associée à la technique des volumes finis. Nous avons utilisé des schémas de discrétisation centrés d'ordre deux. L'augmentation du nombre de Weissenberg de 0. à 1.75 occasionne des changements observés sur les champs de vitesses et contraintes.

La géométrie particulière que nous avons choisie peut être assimilée à un convergent suivi d'un divergent. Les points singuliers, qui sont au nombre de quatre, ne facilitent pas la convergence de l'algorithme pour des valeurs élevées du nombre de Weissenberg. De plus, le confinement de l'écoulement est à l'origine d'un gradient de vitesse entre les parois et l'obstacle inexistant dans le cas d'un écoulement autour d'un cylindre en milieu infini. Cependant, nous avons pu constater que l'algorithme original que nous avons choisi permet d'obtenir des résultats intéressants et cohérents avec ceux existant dans la littérature.

## Références

- [1] F.Sugeng and R.I.Tanner. The drag on spheres in viscoelastic fluids with significant wall effects. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 20:281–292, 1986.
- [2] H.H.Hu and D.D.Joseph. Numerical simulation of viscoelastic flow past a cylinder. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 37:347–377, 1990.
- [3] M.Fortin and R.Glowinski. *Méthodes de lagrangien augmenté*. Dunod, 1982.
- [4] N.Phan.Thien R.Zheng and R.I.Tanner. On the flow past a sphere in a cylindrical tube : limiting weissenberg number. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 36:27–49, 1990.
- [5] V.Delvaux and M.J.Crochet. Numerical prediction of anomalous transport properties in viscoelastic flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 37:297–315, 1990.

# Figures

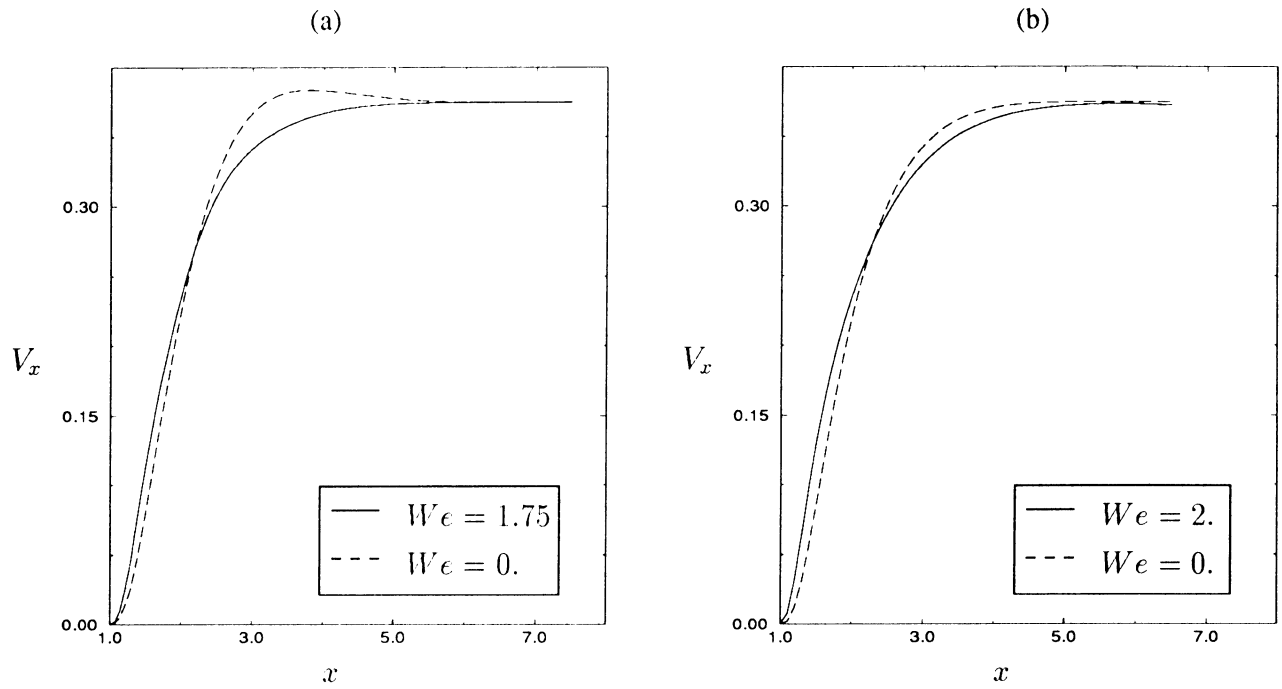


Figure 4 : Vitesse axiale : (a)  $\leftrightarrow Re = 10.$  ; (b)  $\leftrightarrow Re = 0.1$

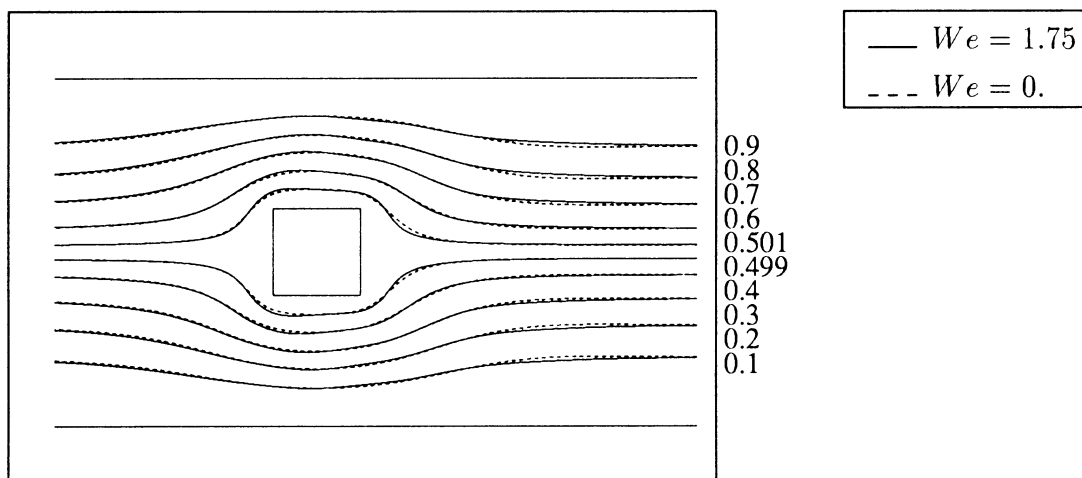


Figure 5 : Fonction de courant :  $Re = 10.$

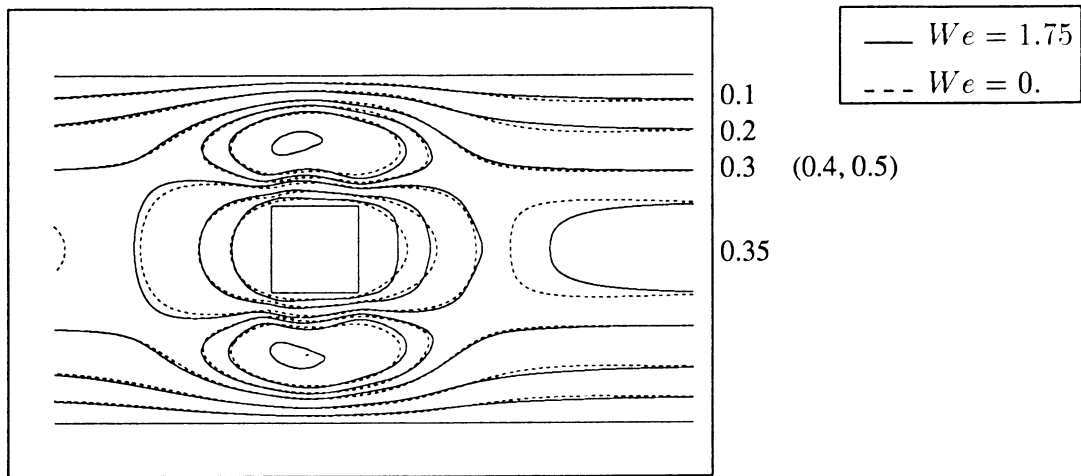


Figure 6 : Vitesse longitudinale :  $Re = 10$ .

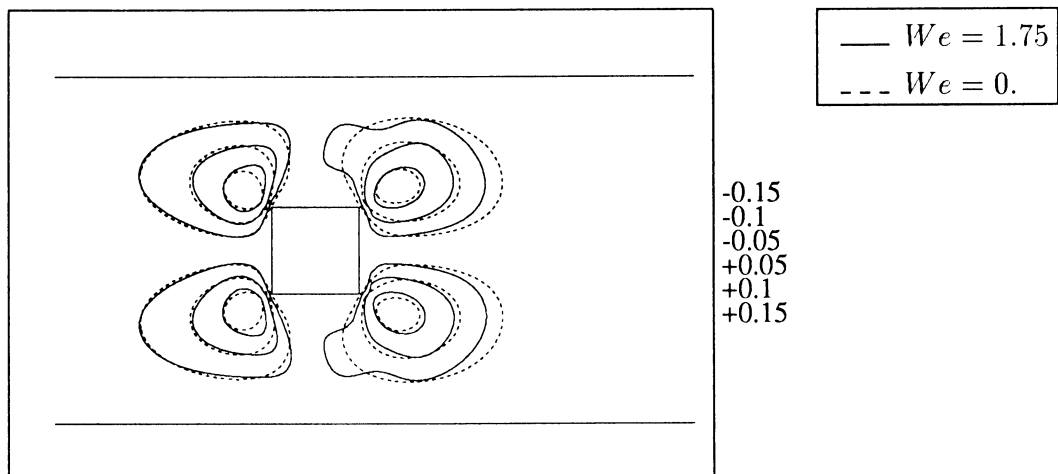
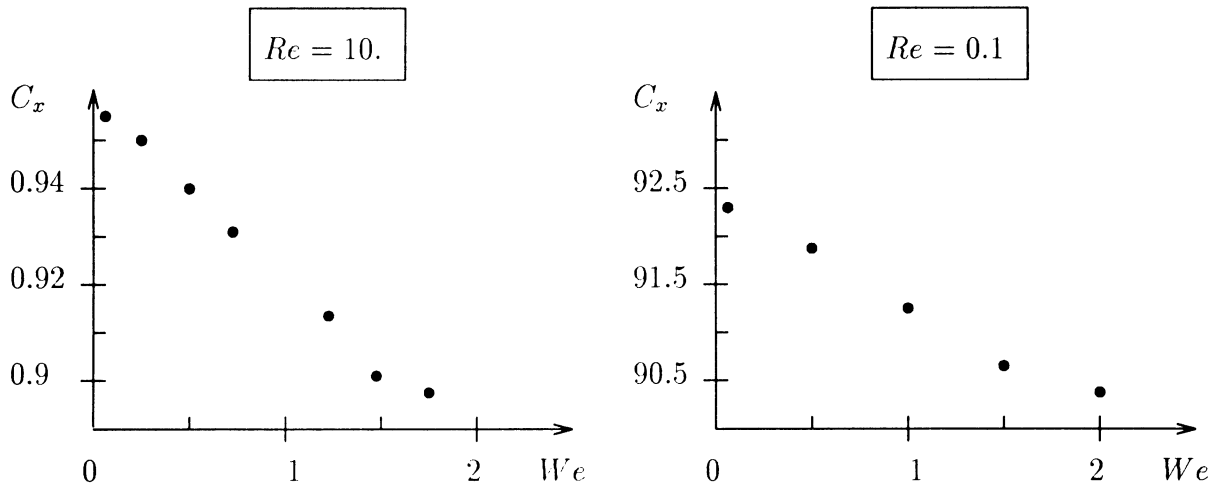
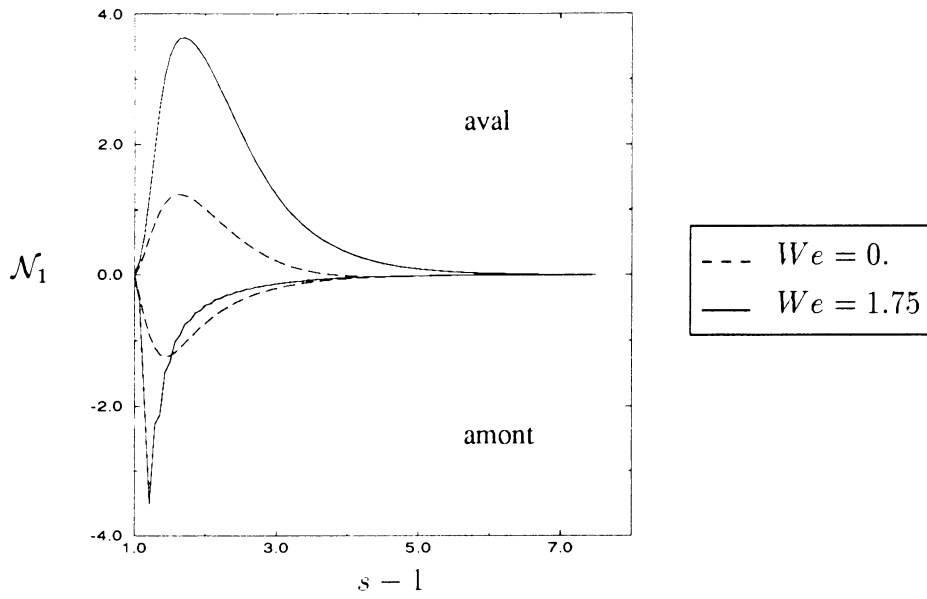


Figure 7 : Vitesse perpendiculaire :  $Re = 10$ .







# NUMERICAL SIMULATION OF FILM CASTING : VISCOELASTIC EFFECTS

Benoît DEBBAUT and Jean-Marie MARCHAL  
POLYFLOW s.a.

Place de l'Université 16, B - 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium (Europe)

**Abstract.** Viscoelastic effects on film casting process are analysed by means of the finite element method. In the present analysis, a planar stress model is applied to the stretched film considered as a fluid membrane. Numerical simulations for the film casting process are performed for Newtonian and differential viscoelastic fluid models. Edge-beading and neck-in phenomena are evidenced in the simulation results, and analysed within the light of viscoelastic properties and of the fluid behaviour in extension in particular.

**Résumé.** L'influence des effets viscoélastiques dans le procédé d'étirage de films est analysée par la méthode des éléments finis. L'article présente un modèle de tensions planes appliqué au film étiré considéré comme une membrane fluide. Les simulations numériques du procédé d'étirage sont réalisées pour des modèles de fluides newtonien et viscoélastiques différentiels. Les phénomènes de surépaisseur et de striction sont mis en évidence dans les résultats de simulation, et analysés à la lumière des propriétés viscoélastiques et du comportement du fluide en extension.

## 1. Introduction

Film casting is an important industrial process, which leads to the production of several thousands of tons of films every year. The process is described in [1]. As sketched in Fig. 1, a thin film of thermoplastic is extruded through a slot die and stretched by a chilled metal roll, at a specified take-up velocity  $V_0$ . In this process, the film width and the distance between the slot die and the roll are several order of magnitude larger than the film thickness.

A neck-in phenomenon is observed in the stretching direction, and which originates from the vanishing contact forces along the edges. This phenomenon is accompanied by the formation of edge beads [2] surrounding a central area of constant thickness, and which are usually trimmed. It is

---

*Keywords* : film casting - viscoelastic effects - extensional viscosity - numerical simulation - finite elements

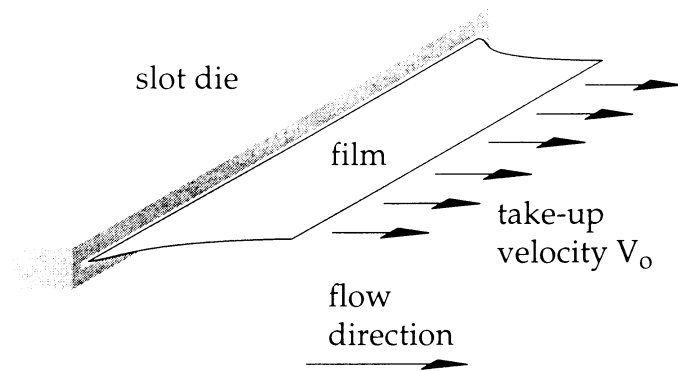


Fig. 1. Film casting process.

therefore clear that an important criterion for the process optimisation is the production of films characterised by a uniform thickness distribution.

Stretching is a major flow component in film casting process [1,3] ; and polymeric materials usually show specific behaviour in extensional flows. The combination of both these ingredients makes it relevant to consider fluid viscoelasticity for understating the occurrence of neck-in and edge beading phenomena.

In two numerical analyses carried out by d'Halewyn and Agassant [4] and Barcq et al. [5], edge-beading has been evidenced for a Newtonian fluid model. Recently, Debbaut et al. [6] have developed a membrane flow model for viscoelastic films, based on earlier developments done by Naghdi [7]. Numerical results obtained in [6] have shown, in particular, that viscoelasticity may lead to the formation of a large central portion of film of constant thickness.

Our purpose in the present paper is to investigate the effect of viscoelastic properties, on the basis of a typical film casting situation. Here, we concentrate on the early formation of the film, and we neglect non-isothermal effects, gravity and contact at the roll as well. In the next section, we introduce the mathematical flow model together with the fluid constitutive equations and their basic properties. We refer to [6] for a complete description of the technique. Also, we shortly describe the numerical algorithm for solving the equations. In sections 3 and 4, we will display our numerical results and comment on the observed effects within the light of viscoelasticity.

## 2. Modelling

### *Flow equations*

The geometry of the flow problem is sketched in Fig. 2, where we display the mean surface of the fluid sheet. The geometry is symmetric with

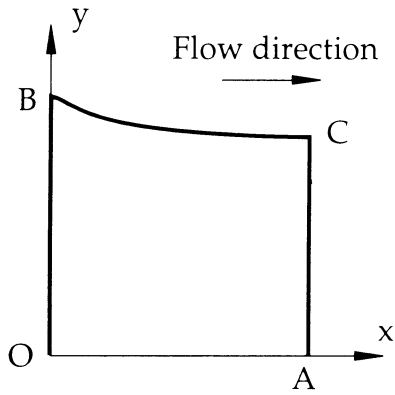


Fig. 2. Flow geometry and boundaries.

respect to line OA. Line OB corresponds to the slot die exit where the fluid enters the computational domain with an inlet velocity  $V_i$ . Along OB, both the width and the thickness of the sheet are known. Along the chill line AC, a uniform (take-up) velocity  $V_o$  is imposed across the width of the film. Its width  $w$  is unknown, and depends upon the take-up velocity and upon the fluid properties. Its reduction actually characterises the neck-in of the film. The line BC is a free boundary ; its shape is also unknown at the outset, and obeys a kinematic condition. Finally, the thickness distribution will be calculated all over the computational domain, allowing the prediction of edge beads.

For the flow situation investigated in sections 3 and 4, the distance between the die exit and the chill line is 1 m. Half the width of the sheet at the die exit is also 1 m, while its initial thickness  $h_i$  is constant and equals  $10^{-3}$  m (1 mm). However, it is possible in general to consider a slot die the opening of which is not constant. This geometric aspect ratio justifies the plane stress assumption which is used for our modelling, as developed in [6].

For a steady-state flow, the local form the mass conservation for a thin fluid membrane is written as follows :

$$\nabla \cdot (h\mathbf{v}) = 0, \quad (1)$$

where  $h$  is the local thickness, and  $\mathbf{v}$  is the local thickness-averaged 2-D velocity vector. For an incompressible fluid material, the 3-D Cauchy stress tensor  $\sigma$  is given by

$$\sigma = -p\mathbf{I} + \mathbf{T}, \quad (2)$$

where  $p$  is the pressure and  $\mathbf{T}$  is the extra-stress tensor. The planar stress assumption (in a  $\{x,y\}$  reference frame) allows to write

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0, \quad (3)$$

and thus

$$p = T_{zz} . \quad (4)$$

It is now possible to build a 2-D tensor  $N$  of contact forces per unit of length, by weighting in  $h$  the 3-D tensor  $\sigma$  and using equations (3) and (4) :

$$N_{\alpha\beta} = \int_{-h/2}^{h/2} ( T_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} T_{zz} ) dz , \quad (5)$$

where the subscripts  $\alpha$  and  $\beta$  stand for  $x, y$ . If we neglect inertia and gravity forces, the 2-D momentum equation can be written as follows :

$$\nabla \cdot N = 0 \quad (6)$$

For the extra-stress tensor  $T$ , three constitutive equations will be considered here. (i) The Newtonian fluid model :

$$T = 2\eta D , \quad (7)$$

where  $\eta$  is the viscosity and  $D$  is the 3-D rate of deformation tensor ; (ii) the Maxwell fluid model :

$$T + \lambda \overset{\nabla}{T} = 2\eta D , \quad (8)$$

where  $\lambda$  is the relaxation time, while the symbol  $\overset{\nabla}{\phantom{T}}$  denotes the upper-convected time-derivative operator ; (iii) the Giesekus fluid model [8] :

$$\left[ I + \frac{\alpha\lambda}{\eta} T \right] T + \lambda \overset{\nabla}{T} = 2\eta D , \quad (9)$$

where  $\alpha$  is a non-dimensional material parameter.

For a Newtonian flow, equation (6) can be directly expressed in terms of velocity components, and we obtain a velocity-thickness formulation given by equations (1) and (6), while the tensor  $N$  can be calculated by means of a post-processor. For viscoelastic flows however, we solve the equations (1), (6) and (8) or (1), (6) and (9) in the frame of a stress-velocity-thickness formulation.

### *Numerical algorithm*

Next to the above flow equations, we add a kinematic condition for calculating the free border BC, and which allows the prediction of neck-in. This non-linear set of equations will be solved by means of the finite element technique [9]. In particular, for viscoelastic flows, we use the algorithm

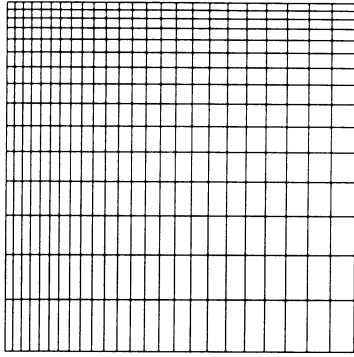


Fig. 3. Finite element mesh.

developed in [10,11]. A full Newton iterative scheme is used for solving the set of non-linear equations.

The calculation will be performed with the finite element mesh displayed in Fig. 3. The mesh contains 360 shell elements which are partly concentrated along the die exit (left) and along the free boundary (top) ; it is characterised by 3463 and 27131 unknowns for the Newtonian and viscoelastic flows, respectively.

### 3. Film casting of a Newtonian fluid

We first investigate the film casting process for a Newtonian fluid, the viscosity  $\eta$  of which equals  $10^4$  Pa s. The fluid leaves the slot die and enters the computational domain at a velocity  $V_i$  of 0.1 m/s. Along the chill line, it is drawn at a take-up velocity  $V_o$  ranging from 0.1 to 5 m/s. The draw ratio  $Dr$ , defined as  $Dr = V_o/V_i$ , ranges between 1 and 50.

Fig. 4(a) displays the neck-in ratio as a function of  $Dr$ . For high  $Dr$ , we find that the width  $w$  of the sheet is reduced by a factor of about 5. This is

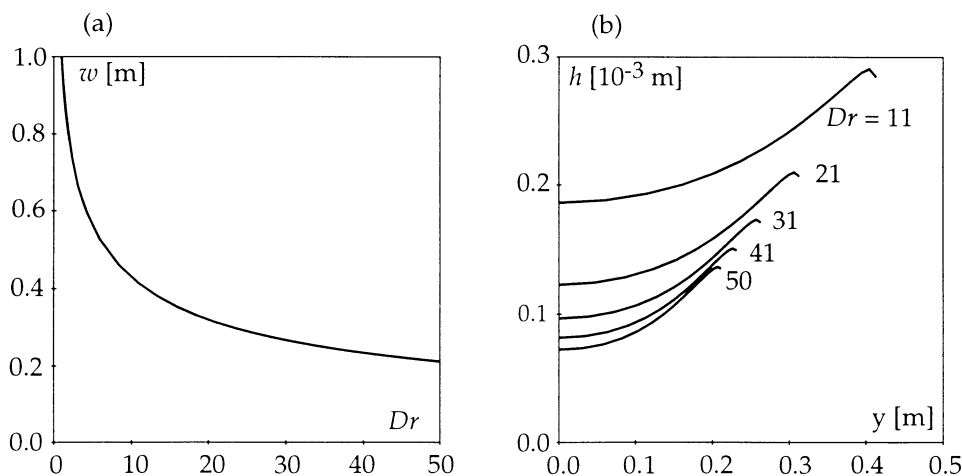


Fig. 4. Film casting of a Newtonian fluid. (a) : Film width as a function of  $Dr$ , (b) : Thickness profile at the chill line for various draw ratios  $Dr$ .

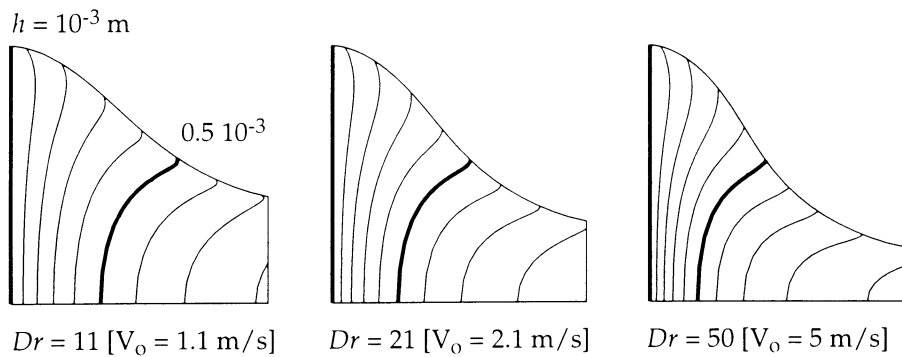


Fig. 5. Thickness contour lines of the sheet for a Newtonian fluid, at various values of  $Dr$ .

also observed in Fig. 4(b), where we display the thickness profile of the film along the chill line for various  $Dr$ . We can see that this profile is almost parabolic with a change of curvature near the edge. In this case, the entire film is affected by the thickness non-uniformity.

In Fig. 5, we show the thickness distribution over the computational domain, for several values of  $Dr$ . In absence of viscoelasticity, we clearly see that the production of a wide film with a uniform thickness distribution is almost impossible. In the next section, we shall examine how far the viscoelastic properties of the fluid may affect the cast film.

#### 4. Film casting of a viscoelastic fluid

Let us now investigate the effects on viscoelasticity upon neck-in and edge beading. Here, we consider both the Maxwell and Giesekus fluid models given by equations (8) and (9) respectively. For both models, we have  $\eta = 10^4$  Pa s, and  $\lambda = 0.2$  s. In addition, for the Giesekus model, we have selected  $\alpha = 0.1$ . In Fig. 6, we display the shear and extensional viscosities for

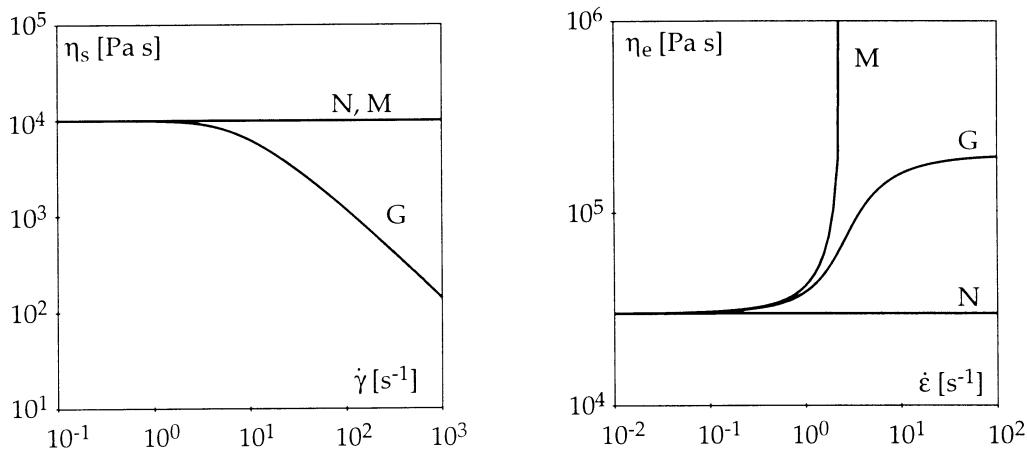


Fig. 6. Shear viscosity  $\eta_s$  as a function of shear rate and steady extensional viscosity  $\eta_e$  as a function of the extension rate for the Newtonian (N), the Maxwell (M) and the Giesekus (G) fluids.

both these models, together with those of the Newtonian fluid considered in section 3.

The Newtonian fluid has a constant shear viscosity, and its extensional viscosity  $\eta_e$  equals  $3\eta_s$ . In Fig. 6, we see that the Maxwell fluid is characterised by a constant shear viscosity, while its steady extensional viscosity is unbounded at the extension rate  $\dot{\epsilon} = 2.5 \text{ s}^{-1}$ . Finally, shear-thinning is observed for the Giesekus fluid, while the extensional viscosity  $\eta_e$  remains bounded for all values of  $\dot{\epsilon}$ . In the present context, the use of a Maxwell model is relevant because of its strong viscoelastic response in an extensional flow, while the Giesekus model is a more realistic candidate for actual polymers.

We analyse the same flow as in section 3, for which the velocity at the die exit is  $0.1 \text{ m/s}$  and the take-up velocity  $V_0$  increases from  $0.1$  up to  $5 \text{ m/s}$ . This means that the draw ratio  $Dr$  ranges from  $1$  to  $50$ . In Fig. 7(a), we display the neck-in ratio as a function of  $Dr$  for both viscoelastic fluids. For comparison purposes, we have also added the curve of Fig. 4(a). Here, we observe the dramatic changes which originate from viscoelasticity. For both viscoelastic fluids, the film width  $w$  decreases for values of  $Dr$  lower than  $10$ . Beyond  $Dr = 10$ , the neck-in phenomenon is reversed, and the film width increases. Moreover, at high  $Dr$ , and for the Maxwell fluid, one observes that the film width at the chill line is almost as large as the slot die. We believe that the extensional viscosity plays a significant role in the reversion of neck-in phenomenon.

The deviation from the Newtonian behaviour is further emphasised in Fig. 7(b) where we plot the thickness profile along the chill line for the three fluid models at various values of  $Dr$ . At moderate  $Dr$ , the thickness profile is essentially parabolic for all three fluids. However, at high  $Dr$ , improvement

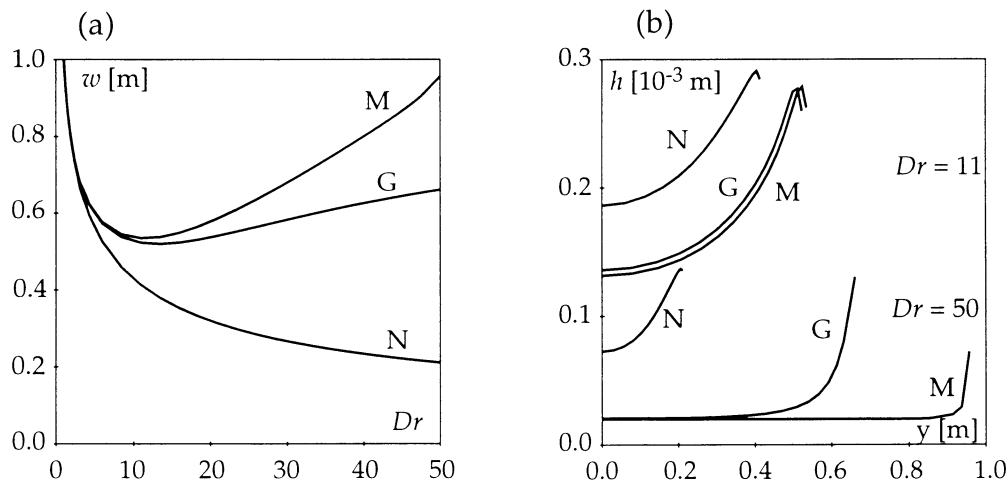


Fig. 7. Film width as a function of  $Dr$  (a) and thickness profile at the chill line for  $Dr = 11$  and  $50$  (b), for the Newtonian, the Maxwell and the Giesekus fluids.

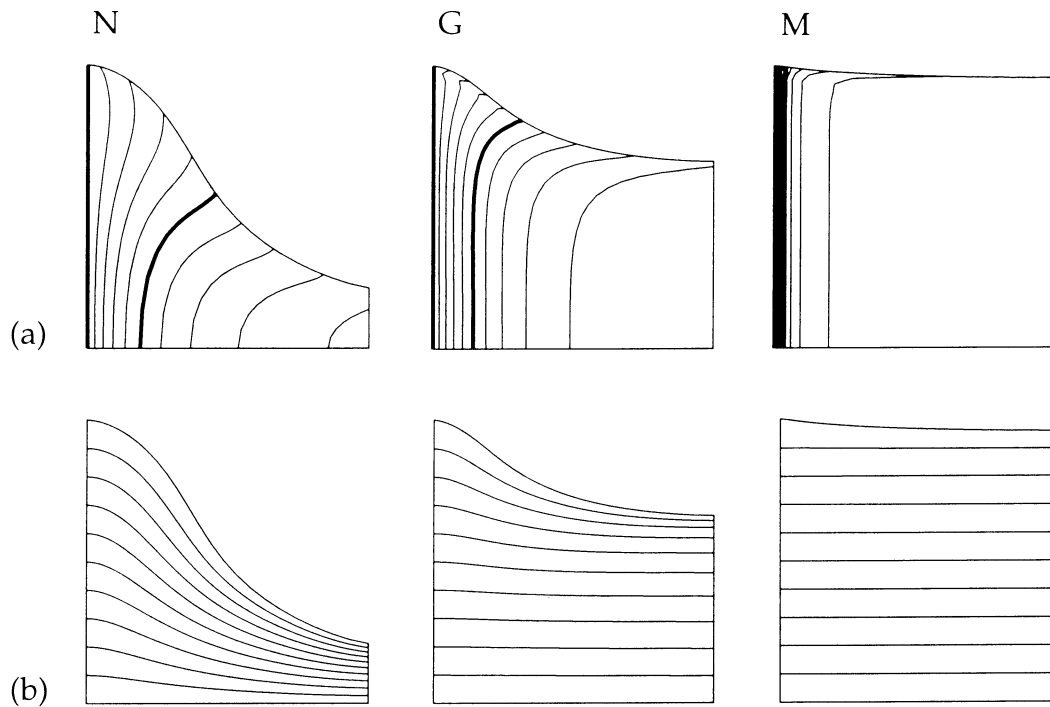


Fig. 8. Thickness contour lines (a) and streamlines (b) in the mid-plane of the sheet, for the Newtonian, the Giesekus and the Maxwell fluids, at  $Dr = 50$ .

of thickness distribution is significant. Indeed, both viscoelastic fluids exhibit a large zone of uniform thickness surrounded by narrow regions where edge beads are relatively more pronounced. This observation is more striking for the Maxwell fluid than for the Giesekus one, in view of their respective extensional behaviour. In the core of the sheet, the fluids essentially experience a planar extensional flow, while the kinematics is more complex in the beading regions.

Fig. 8 summarises the observations at  $Dr = 50$ , and shows the thickness contour lines and the streamlines for all three fluids. In particular we see that the neck-in phenomenon has almost disappeared for the Maxwell fluid and that, in a large part of the film, the fluid motion is essentially aligned with the take-up velocity.

## 5. Conclusions

We have developed a membrane model for the simulation of film casting flow problems. With the use of a finite element method, we have been able to emphasise that viscoelasticity plays a significant role in the process. In particular, we have shown that an increase of the extensional viscosity of the polymer leads to the production of a sheet the core of which is essentially flat and surrounded by narrow regions of edge beads.



## 6. References

- [1] J.R.A. Pearson, Mechanics of polymer processing, Elsevier Applied Science, 1985.
- [2] T. Dobroth and L. Erwin, Causes of edge beads in cast films, *Polym. Eng. Sci.*, 26 (1986) 462-467.
- [3] C.J.S. Petrie, Elongational flows, Pittman, 1979.
- [4] S. d'Halewyn and J.F. Agassant, Numerical simulation of the cast film process, *Polym. Eng. Sci.*, 30 (1990) 335-340.
- [5] P. Barcq, J.M. Haudin and J.F. Agassant, Isothermal and non-isothermal models for cast film extrusion, *Int. Polym. Proc.*, 7 (1992) 334-349.
- [6] B. Debbaut, J.M. Marchal and M.J. Crochet, Viscoelastic effects in film casting, *ZAMP*, (1995), in press.
- [7] P.M. Naghdi, On the applicability of directed fluid jets in Newtonian and non-Newtonian flows, *J. non-Newtonian Fluid Mech.*, 5 (1979) 233-265.
- [8] H. Giesekus, A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation dependent tensorial mobility, *J. non-Newtonian Fluid Mech.*, 11 (1982) 69-109.
- [9] M.J. Crochet, M. Davies and K. Walters, Numerical simulation of non-Newtonian flow, Elsevier, 1984.
- [10] J.M. Marchal and M.J. Crochet, A new mixed finite element for calculating viscoelastic flows, *J. non-Newtonian Fluid Mech.*, 26 (1987) 77-114.
- [11] B. Debbaut, J.M. Marchal and M.J. Crochet, Numerical solution of highly viscoelastic flow through an abrupt contraction, *J. non-Newtonian Fluid Mech.*, 29 (1988) 119-146.



# EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES D'UN GEL EN COURS DE FORMATION.

K. Sigale, A. Omari

Laboratoire MASTER-ENSCP, Avenue Pey-Berland, B.P.108, 33402 Talence Cedex, France

## Résumé :

Une étude rhéologique en cisaillement harmonique a été menée sur un gel polymérique en cours de formation. Elle a permis de mettre en évidence les changements de comportement mécanique du système à mesure que la densité de liens créés entre macromolécules croît. De la densité des liens formés dépend l'élasticité du système, la contrainte seuil nécessaire à son effondrement et son comportement en fréquence. Les résultats ainsi obtenus sont interprétés phénoménologiquement sur la base de type d'espèces supposées créées.

## Abstract :

A rheological study in oscillatory shear regime was carried out on a polymeric system during gelation. It emphasized that the change in mechanical system behaviour as intermolecular bonds are formed. We show however that the system's elasticity, the yield stress needed to destroy the polymeric network and its behaviour *versus* frequency are dependent on the density of such links. So obtained results are discussed on the basis of the hypothesized species created in the system.

## INTRODUCTION.

Les solutions de polymères peuvent, dans certaines conditions, être gélifiées par l'addition d'un agent complexant extérieur. Durant la formation de tels gels, des liens se forment entre les macromolécules et le système perd sa structure solution pour atteindre un état pseudo-solide où le dit système est alors organisé en un réseau tridimensionnel macroscopiquement cohérent. La création de ces liens, dont la durée de vie est nettement supérieure à celle des contacts physiques préalablement présents dans la solution, peut être représentée, à concentration constante, par :

- un accroissement du degré de polymérisation,
- et le passage, si le polymère est linéaire, à une configuration branchée.

---

Mots Clés : *gel, temps de relaxation, contrainte seuil, amas, module d'élasticité.*

Dans le système coexistent alors des macromolécules individuelles et des amas de différentes tailles. La fraction en poids  $w_z$  des amas ayant  $z$  macromolécules primitives est donnée par la relation suivante <sup>[1]</sup> :

$$w_z = (z^{z-1} / z!) \gamma^{z-1} e^{-z\gamma} \quad (1)$$

où  $\gamma$  est le nombre de liens formés par macromolécule. Ce nombre de liens est, quant à lui, directement proportionnel au gain en élasticité du système supposé homogène :

$$G' - G'_0 \cong \gamma k T \quad (2)$$

$G'_0$  représente ici le module élastique de la solution initiale et  $kT$  est le facteur de Boltzmann. Entre les états sol et gel, il y a une transition de phase pendant laquelle le système percole, le nombre de liens formés par macromolécule atteint alors une valeur seuil de l'ordre de l'unité. Pendant cette transition sol-gel, la dynamique du système est décrite par la théorie de la percolation<sup>[2]</sup>. En deçà, le comportement du système est régi par la théorie des macromolécules en solution et au-delà, le comportement approche celui des corps Hookiens. La rhéologie de l'une ou l'autre de ces phases est gouvernée par le spectre des temps de relaxation  $\lambda_i$  des structures formées, la densité des liens établis et leur durée de vie<sup>[3]</sup>. Chacun des temps de relaxation  $\lambda_i$  possède un "poids"  $H(\lambda_i)$ . Le module de relaxation du système  $G(t)$  est lié à  $H(\lambda)$  par la relation intégrale suivante<sup>[4,6]</sup> :

$$G(t) = G_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) e^{-t/\lambda} d \ln \lambda \quad (3)$$

En écoulement de cisaillement oscillatoire de pulsation  $\omega$ ,  $G(t)$  s'exprime en fonction des modules de conservation  $G'(\omega)$  et de perte  $G''(\omega)$  par la relation suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\omega} [G''(\omega) - iG'(\omega)] \quad (4)$$

En principe, la combinaison des relations (3) et (4) permet de déterminer la fonctionnelle  $H(\lambda)$  à partir des données expérimentales  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ . De nombreuses méthodes permettant de déterminer le spectre  $H(\lambda)$  ont été proposées dans la littérature<sup>[5-11]</sup>. Ces méthodes de détermination de  $H(\lambda)$  diffèrent essentiellement par leur degré d'approximation. La plus fréquemment utilisée de ces méthodes est celle proposée par Ninomiya et Ferry<sup>[9]</sup>.  $H(\lambda)$  est alors relié aux modules  $G'$  et  $G''$  par les équations ci-dessous:

$$H(\lambda) = \frac{G'(a\omega) - G'(\omega/a)}{2 \ln a} - \frac{a^2}{(a^2 - 1)^2} \cdot \frac{G'(a^2\omega) - G'(\omega/a^2) - 2[G'(a\omega) - G'(\omega/a)]}{2 \ln a} \Big|_{\omega=1/\lambda} \quad (5)$$

$$H(\lambda) = \frac{2}{3\pi} (G''(\omega) + G''(a\omega) + G''(\omega/a)) \Big|_{\omega=1/\lambda} \quad (6)$$

Le paramètre 'a' représente la différence logarithmique entre deux fréquences expérimentales successives<sup>[7]</sup> et doit être compris entre 10<sup>0.2</sup> et 10<sup>0.4</sup> pour obtenir une bonne convergence de la méthode. Par ailleurs, les données numériques sont souvent entachées d'erreurs. Pour y remédier, C. Elster et J. Honerkamp<sup>[12]</sup> ont traité ce problème numériquement, par le test W de Shapiro & Wilk, en ajoutant aux données expérimentales des perturbations gaussiennes.

Le but du présent travail est de suivre la modification du spectre H(λ) au fur et à mesure de la construction de liens entre chaînes polymériques au moyen d'un agent extérieur ajouté. Une interprétation phénoménologique de cette évolution sera proposée.

## MATERIEL ET METHODE.

Le polymère utilisé est un polyacrylamide linéaire neutre de masse moléculaire moyenne en poids  $M_w \approx 8.10^6$ . Le solvant est de l'eau distillée contenant 400 ppm de NaN<sub>3</sub> pour prévenir la dégradation microbienne. Le pH de la solution est voisin de 7 et la température est régulée à 20°C. Les solutions de polymère ont été caractérisées par des mesures viscosimétriques donnant une concentration de recouvrement C\* voisine de 2000 ppm. L'agent réticulant utilisé dans cette étude est un dialdéhyde, le glyoxal. Les mécanismes de formation des gels polyacrylamide-glyoxal et la dépendance de ces mécanismes vis à vis des conditions physico-chimiques sont discutés dans la référence 13. La concentration en polymère est maintenue fixe : C<sub>p</sub> = 5000 ppm > C\* et la concentration en agent réticulant est variable. Après addition de l'agent réticulant, les échantillons sont soumis à un écoulement de cisaillement oscillatoire au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée Carri-Med CSL 100.

## RESULTATS ET DISCUSSION.

Après préparation, des échantillons de la solution sont prélevés à intervalles de temps réguliers. Ces échantillons sont soumis à un balayage en contrainte à une fréquence de 1 Hz maintenue constante. Le but de ces mesures est d'abord de délimiter le régime de comportement linéaire où les modules sont indépendants de la déformation et de la contrainte appliquée. Au delà de ce régime, nous assistons à une chute de la valeur des modules et le comportement devient alors non-linéaire. La limite entre ces deux régimes définit une contrainte seuil ou une déformation seuil.

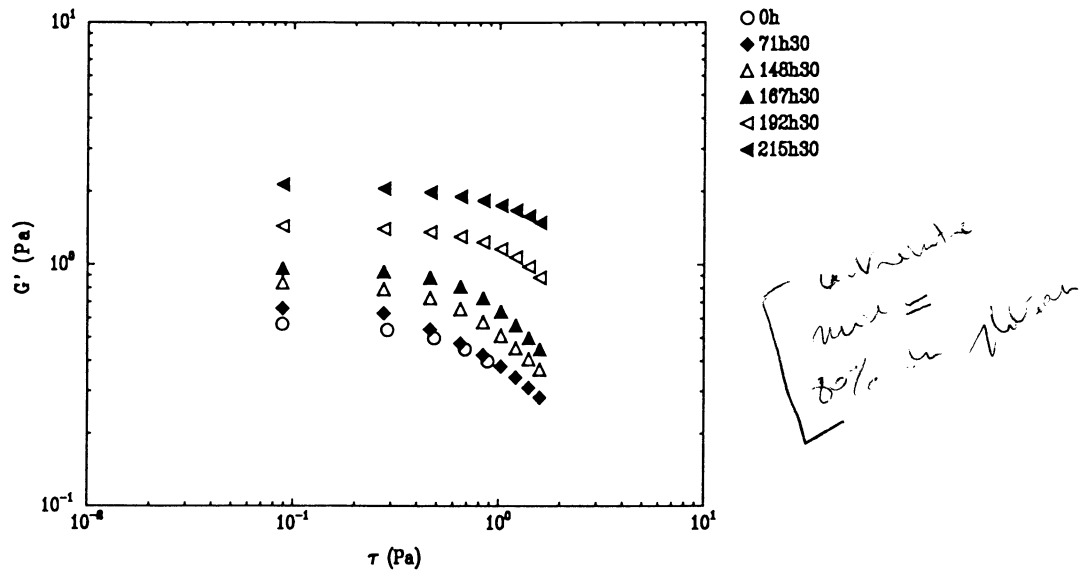


Fig.1 : Variation de  $G'$  en fonction de la contrainte pour différents temps de gélification à une fréquence de 1 Hz.

La figure 1 montre le type de courbes obtenues et leur évolution au cours de la gélification. Il est à noter que les résultats sont représentés en contrainte et non en déformation. En effet, la contrainte seuil définit le nombre de liens dont la destruction provoque l'effondrement du système alors que la déformation seuil est la déformation nécessaire pour détruire un seul de ces liens<sup>[14]</sup>. Ainsi, est-il plus judicieux de représenter les résultats en terme de contraintes plutôt que de déformations.

Par ailleurs, dans le régime linéaire, la formation des liens intermoléculaires se traduit par un accroissement de l'élasticité du système (Cf. relation (2)). L'augmentation du module élastique est une indication de l'avancement de la gélification. La figure 2 montre l'évolution, en fonction du temps, de  $G'$  rapporté au module correspondant à la solution fraîche.

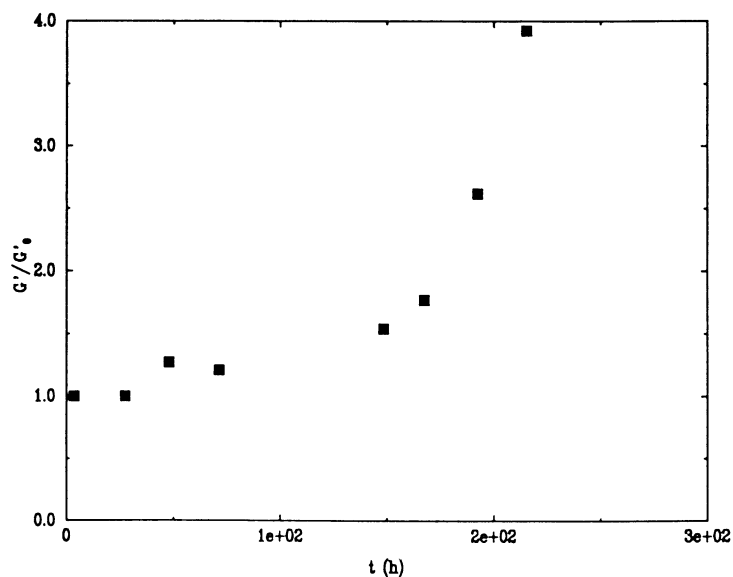


Fig.2 : Variation de l'élasticité relative du système à différents stades de la gélification.

Aux temps les plus courts, il se forme des amas de petites tailles et le gain en élasticité reste modeste. Au delà de ce domaine, l'accroissement de  $G'$  est rapide et la taille des amas augmente significativement précédant la percolation du système. En comparaison, si l'on trace la contrainte seuil;  $\tau_s$ ; (voir figure 3) déterminée arbitrairement à partir de la figure 1 comme étant la contrainte pour laquelle  $G'$  atteint 0.8 fois la valeur au plateau, on s'aperçoit que les résultats obtenus sont, d'un point de vue qualitatif, comparables à ceux de la figure 2.

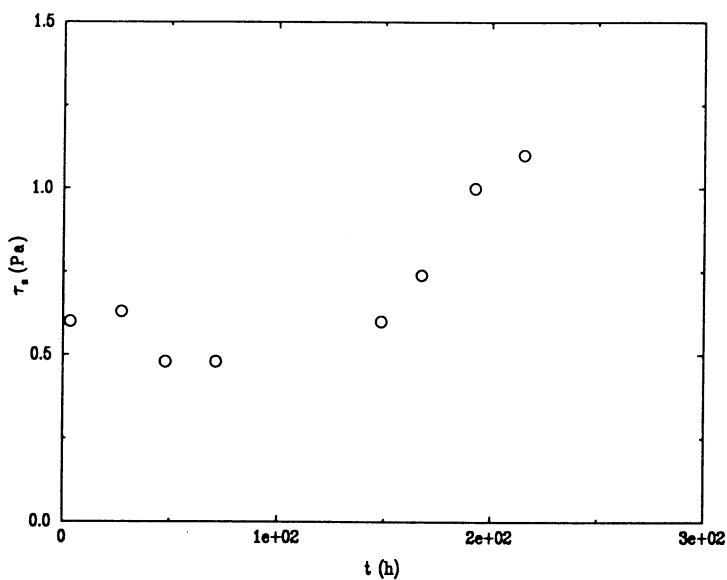


Fig.3 : Contrainte seuil en fonction du temps de gélification.

Comme, aux temps courts, seuls des amas de petites tailles sont formés, la contrainte seuil nécessaire à leur destruction reste faible. Elle subit ensuite une nette augmentation suivant ainsi l'accroissement de la densité des liens formés et la taille des espèces présentes. Quantitativement, la relation (2) peut être utilisée pour déterminer  $\gamma$  aux différents instants. Ainsi,  $\gamma$  est très faible en début de gélification et augmente ensuite pour atteindre une valeur voisine de l'unité au bout de 215h. Ces valeurs montrent que, durant notre observation expérimentale, le système est resté quasiment à l'état solution. D'un autre côté, l'examen de la relation (1) montre qu'en deçà du point gel théorique ( $\gamma = 1$ ), le poids des amas incluant  $z$  macromolécules est une fonction croissante de  $\gamma$ . Cela constitue une autre façon d'expliquer la variation de la contrainte seuil en fonction du temps de gélification.

Par ailleurs, nous avons procédé à un balayage en fréquence dans le régime linéaire et ce, à différents stades de la gélification. Les résultats présentés sur la figure 4 montrent que la modification de  $G'$ , au début de la gélification, est restreinte au régime des basses fréquences et gagne en étendue par la suite.

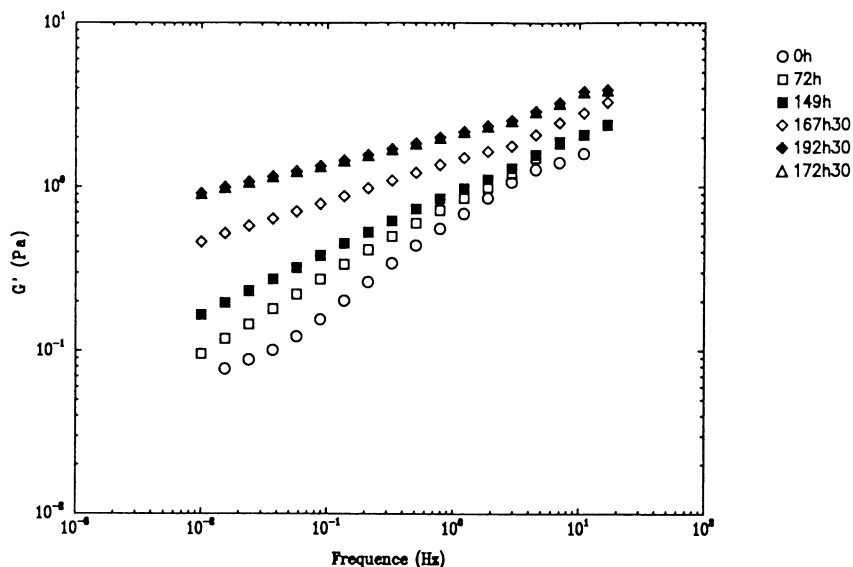


Fig.4 : Module élastique en fonction de la fréquence pour différents temps de gélification.

Une autre manière d'apprécier le changement de comportement mécanique du système consiste à déterminer l'évolution du spectre des temps de relaxation au cours de la gélification. Pour cela, la relation (5) est utilisée dans le calcul de  $H(\lambda)$  et les résultats sont montrés sur la figure 5. (L'utilisation de la relation (6) conduit d'ailleurs à des résultats comparables.) En effet, lorsque la densité de liens formés est faible, seul le comportement mécanique d'ensemble des macromolécules est affectée. En d'autres termes, ce sont les temps caractéristiques les plus longs des macromolécules qui sont modifiés. Cela explique que le changement observé soit limité au régime des basses fréquences. Cela dit, au fur et à mesure que la gélification progresse, la modification topologique du réseau macromoléculaire devient plus locale. Les temps caractéristiques qui se trouvent alors altérés sont de plus en plus petits. La modification de  $G'$  est, en conséquence, constatée sur une plus grande plage de fréquences.

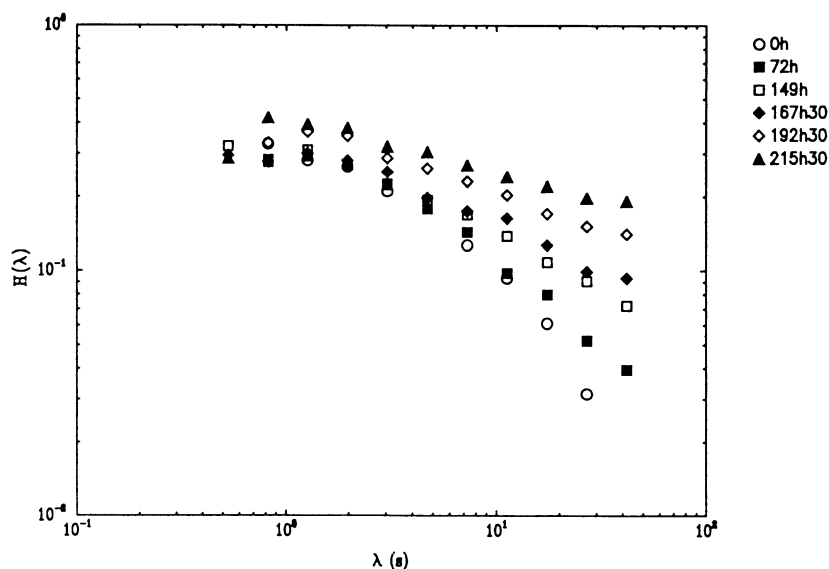


Fig.5 : Spectre des temps de relaxation au cours de la gélification.



Cependant, l'interprétation des résultats obtenus est seulement d'ordre qualitatif. Pour être confrontée aux prévisions théoriques qui concernent le temps de relaxation le plus long, il est nécessaire d'effectuer des mesures expérimentales aux très basses fréquences et des expériences complémentaires comme la diffusion des neutrons, par exemple.

En conclusion, les mesures rhéométriques en régime oscillatoire sont insuffisantes pour apprécier quantitativement la modification des caractéristiques moléculaires d'un gel en cours de formation. Cependant, une interprétation phénoménologique de son comportement mécanique peut être avancée. Cette interprétation est basée sur la notion d'amas (ou clusters) de différentes tailles présents dans le système. Pour une interprétation qualitative, des expérimentations complémentaires d'un autre type s'avèrent nécessaires.

## BIBLIOGRAPHIE.

1. Flory, P.J. '*Principles of polymer chemistry*', 11th edition, 1981, Cornell university press, Ithaca, NY.
2. \*Stauffer, D.; Coniglio, A.; Adam, M. *Advances in polymer science*, 1982, **44**, 103-158.  
\*de Gennes, P.G. '*Scaling concepts in polymeric physics*', 1979, Cornell university press, Ithaca, NY.
3. Graessley, W.W. *Faraday Sym. Chem. Soc.*, 1983, **18**, 7-27.
4. Ferry, J.D. '*Viscoelastic properties of polymers*', 2nd edition, 1970, John Wiley & sons inc., New York.
5. Honerkamp, J.; Weese, J. *Macromolecules*, 1989, **22**, 4372-4377.
6. Tanner, R.I. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1968, **12**, 1649-1652.
7. Zoon, P.; Roefs, S.P.F.M.; de Cindio, B.; van Vliet, T. *Rheologica Acta*, 1990, **29**, 223-230.
8. Martin, J.E.; Adolf, D.; Wilcoxon, J.P. *Polymer preprints*, 1989, **30**, 1, 83.
9. Ninomiya, K.; Ferry, J.D. *Journ. of Coll. Sci.*, 1959, **14**, 36-48.
10. Mead, D.W. *J. Rheol.*, 1994, **38**, 6, 1769.
11. Orbey, N.; Dealy, J.M. *J. Rheol.*, 1991, **35**, 6, 1035-1049.
12. Elster, C.; Honerkamp, J. *J. Rheol.*, 1992, **36**, 5, 911-927.
13. Omari, A. *Polymer*, 1994, **35**, 10, 2148-2152.
14. Holland, D. *J. Rheo.* 1994, **38**, 6, 1941-1943



# PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES D' UN GEL THERMOÉPAISSISSANT DE MÉTHYLCELLULOSE

M.A.V. AXELOS et C. CHEVILLARD

Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules, rue de la Géraudière, BP 1627, 44316 Nantes Cédex 03, France

## RÉSUMÉ

La méthylcellulose est un polymère thermoépaississant d'origine naturelle. Après avoir établi les domaines d'existence de phase en fonction de la température et de la concentration en polymère dans l'eau nous nous sommes attachés à caractériser les propriétés rhéologiques de ce système dans les différentes phases. Nous avons pu mettre ainsi en évidence une transition sol-gel de type percolation dans le domaine monophasique. Dans la phase gel, une étude en cisaillement permanent permet d'établir les courbes d'écoulement à l'équilibre et de mettre en évidence des dépassements de contrainte qui se produisent à déformation constante, quelle que soit la vitesse, pour une concentration donnée.

## ABSTRACT

In the present work the temperature induced gelation and phase separation of aqueous solutions of methylcellulose is studied with the aid of oscillatory shear measurements and steady shear measurements. A sol-gel transition of percolation type is evidenced in the one-phase domain. In this domain the equilibrium flow curve has been determined and the evolution of the stress over-shoot with the strain has been investigated for different polymer concentrations and temperatures.

## INTRODUCTION

La méthylcellulose (MC) est un polymère dérivé de la cellulose qui possède la propriété peu courante d'avoir une solubilité qui diminue quand la température augmente ce qui conduit à des diagrammes de phases, température en fonction de la concentration en polymère, dont la zone biphasique se situe à haute température [1]. Ceci a pour conséquence que la MC est parfaitement soluble dans l'eau froide puis

transition sol-gel, séparation de phase, dépassement de contrainte, courbe d'écoulement, méthylcellulose



Mesures rhéologiques:

Les mesures rhéologiques ont été effectuées avec le rhéomètre Low Shear 40 de Contraves équipé d'un cylindre co-axial de diamètre extérieur 13 mm et de diamètre intérieur de 12 mm pour les solutions dont la concentration en polymère est inférieure à 15 g/L. Pour les solutions dont la concentration en polymère est supérieure ou égale à 20 g/L nous avons utilisé le rhéomètre Rheometrics RFSII équipé d'un cylindre co-axial de diamètre extérieur 17 mm et de diamètre intérieur de 16 mm.

Les courbes d'écoulement en régime permanent de chaque échantillon  $\eta_e = f(\dot{\gamma})$ , ont été établies en appliquant le mode opératoire suivant: pour chaque vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  l'évolution de la contrainte en fonction du temps est mesurée jusqu'à l'obtention d'une valeur constante  $\sigma_e$ ,  $\sigma_e = \eta_e \dot{\gamma}$ , pour chaque nouvelle vitesse, un nouvel aliquot de l'échantillon à étudier est mis en place sur le rhéomètre afin de s'affranchir de l'effet du cisaillement précédent. Les balayages en fréquence sont tous effectués entre 0.001 et 5 Hz avec une déformation imposée de 0.1 afin de mesurer les modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ . L'amplitude de déformation choisie ici permet de travailler toujours dans le régime linéaire de viscoélasticité.

L'échantillon est toujours mis en place à froid puis la température voulue est atteinte in-situ dans le rhéomètre où l'échantillon s'équilibre pendant un temps proportionnel à sa cinétique de formation préalablement établie dans les différents domaines du diagramme de phase. Cette procédure permet une bonne reproductibilité des résultats et permet surtout d'obtenir des résultats représentatifs d'un système ayant atteint un équilibre pour une température donnée.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Diagramme de phase

Sur la figure 1 est représenté le diagramme de phase température / concentration de la méthylcellulose dans l'eau. La région biphasique se situe au-dessus de la binodale. La température critique est de 30°C pour une concentration en polymère entre 30 et 40 g/L

### Comportement rhéologique aux faibles déformations

Des balayages en fréquence ont été effectués pour différentes concentrations entre 5 et 15 g/L et différentes températures comprises entre 5 et 60°C. La figure 2 montre l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  en

fonction de la fréquence pour une concentration en polymère de 9 g/L et des températures croissantes.

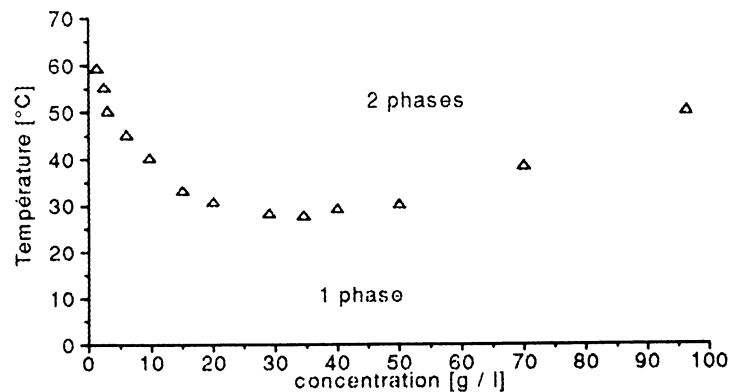


Figure 1: Diagramme de phase de la méthycellulose A4C dans l'eau.

L'évolution relative des 2 modules au fur et à mesure que la température augmente est la signature d'un système qui transite d'une solution vers un gel. C'est à dire  $G''(\omega) > G'(\omega)$  sur tout le domaine de fréquence pour les faibles températures avec un comportement en loi de puissance pour une température donnée, puis  $G'$  qui augmente aux faibles fréquences et croise  $G''$  pour des fréquences de plus en plus élevées au fur et à mesure que la température augmente,

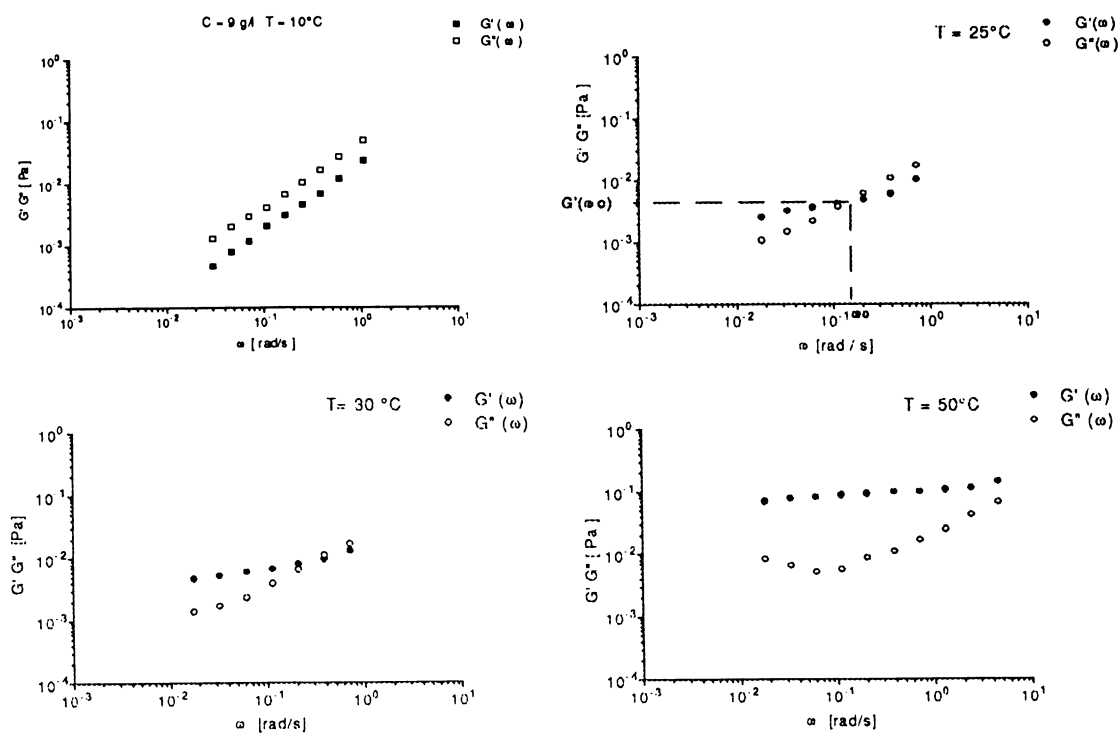


Figure 2: Evolution de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  avec la température au voisinage de la transition sol-gel pour une concentration de 9 g/l.

En effet à la transition sol-gel  $G' \sim G'' \sim \omega^\Delta$ . Parmi les nombreuses études théoriques qui prédisent la valeur de  $\Delta$  celle basée sur l'analogie électrique [3] entre le module complexe  $G^*$  et la conductivité électrique d'un réseau percolant de résistances et de capacités réparties au hasard conduit à  $\Delta = 0,72$  [4] alors que celle considérant à la transition un ensemble d'agrégats polydisperses au seuil de percolation avec une dynamique de Rouse conduit à des valeurs de  $\Delta = 0,67$  à  $0,5$  suivant la valeur de la dimension fractale des agrégats [5].

Il est difficile de déterminer expérimentalement  $\Delta$  à partir de la pente de  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  car cette procédure requiert d'être exactement à la transition. Par contre il est possible de calculer  $\Delta$  sans connaître le point de gel car  $G^*$  au dessus de la transition varie comme:  $G^*(\omega) \sim (i\omega / \omega_0)^\Delta$  ce qui implique que si  $G_x$  est le module et  $\omega_0$  la fréquence pour la quelle  $G'(\omega)$  croise  $G''(\omega)$ ,  $G_x(\omega_0) = G'(\omega_0) = G''(\omega_0) \sim \omega_0^\Delta$ . La figure 3 illustre la détermination de  $\Delta$  par cette méthode, ici  $\Delta = 0,76$  [6].

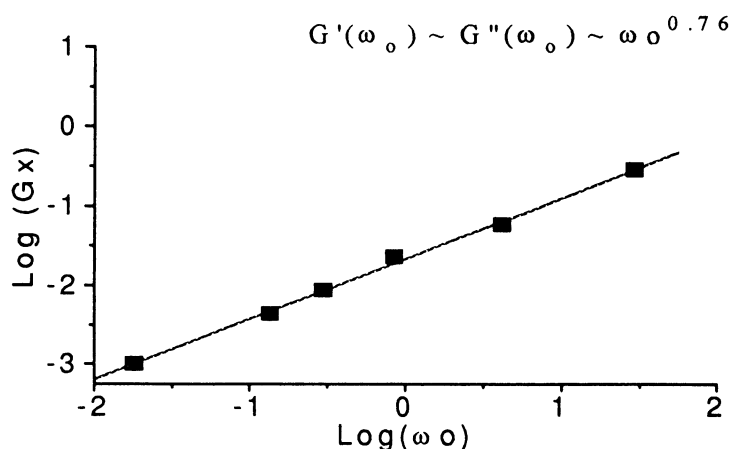


Figure 3: détermination de  $\Delta$

Au dessus de la température de transition  $T_c$ , mais pour des valeurs proches de  $T_c$ ,  $G'(\omega)$  quand  $\omega$  tend vers zéro, soit  $G_0$ , varie comme  $((T - T_c) / T_c)^t$  avec  $t = 1.9 \pm 0.1$ . Cette valeur est très proche de celle attendue dans le cas d'une analogie électrique ou dans le cas considérant l'hydrodynamique d'agrégats au seuil de percolation [7].

La transition sol - gel a pu être ainsi déterminée dans toute la zone 1 phase pour les concentrations entre 2 et 20 g/L comme le montre la figure 4. Au delà de 20 g/L la séparation de phase semble se confondre avec la transition sol - gel et les comportements rhéologiques trouvés dans cette zone sont complexes et ne permettent plus l'exploitation des résultats comme précédemment. A plus forte concentration la ligne de transition sol - gel se poursuit dans la zone 1 phase.

Dans le domaine des faibles concentrations la phase gel disparaît en dessous de 1,5 g/L environ quelque soit la température. Cette limite est difficilement détectable en effectuant des spectres en fréquences du fait des très faibles valeurs de  $G^*$ . Comme nous le verrons par la suite il est possible d'estimer cette zone "solution" qui longe l'axe des températures par la disparition du seuil d'écoulement lors de l'établissement des courbes d'écoulement en régime permanent.

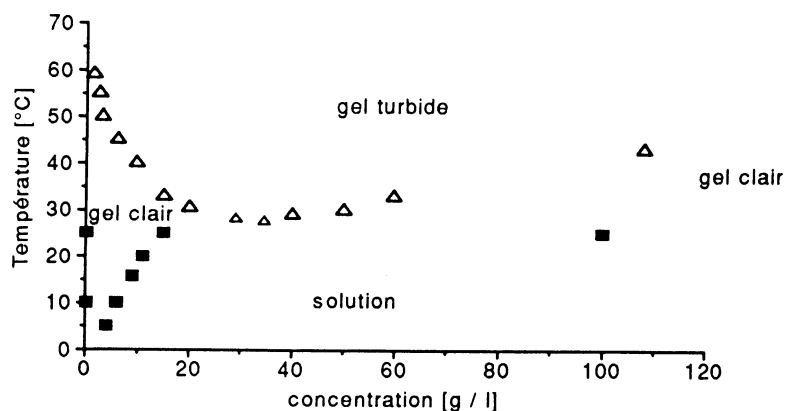


Figure 4: Diagramme de phase de la méthylcellulose;  $\Delta$  transition 1 phase / 2 phases,  $\blacksquare$  transition sol / gel

#### Comportement rhéologique aux fortes déformations

La procédure utilisée pour établir les courbes d'écoulement permet d'exploiter aux temps longs les réponses en régime permanent et aux temps courts le régime transitoire où apparaît des dépassements de contrainte.

Les courbes d'écoulement en régime permanent ont été établies pour différentes concentrations et différentes températures dans la zone "gel clair". Comme indiqué sur la figure 5 il apparaît une vitesse critique  $\dot{\gamma}_c$  en dessous de laquelle le système présente une contrainte constante ou contrainte seuil  $\sigma_s$ , et au-dessus de laquelle la contrainte augmente avec  $\dot{\gamma}$ .

La valeur de  $\dot{\gamma}_c$  diminue au fur et à mesure que l'on approche de la transition sol-gel alors que la  $\sigma_s$  augmente avec la concentration et avec la température.

Au début du cisaillement il apparaît des dépassements de contrainte à des temps de plus en plus courts au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente. En fait, comme le montre la figure 6 la position du maximum de la contrainte semble se produire pour une déformation donnée. Quelques expériences ont été effectuées à différentes températures pour une même concentration en polymère.



La valeur de la déformation augmente avec la température ainsi que la valeur de la contrainte au maximum pour une vitesse de cisaillement donnée.

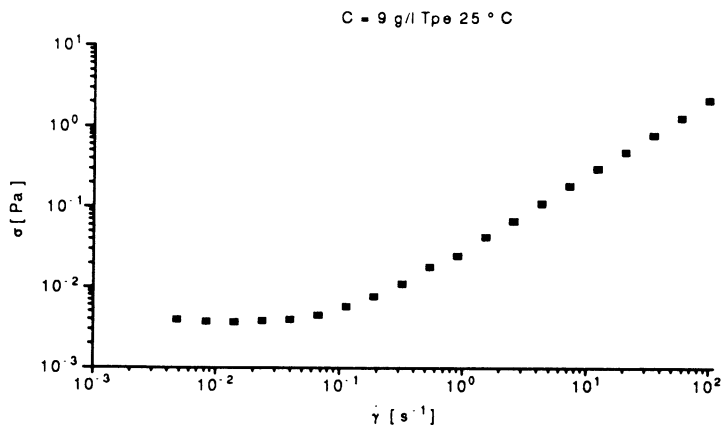
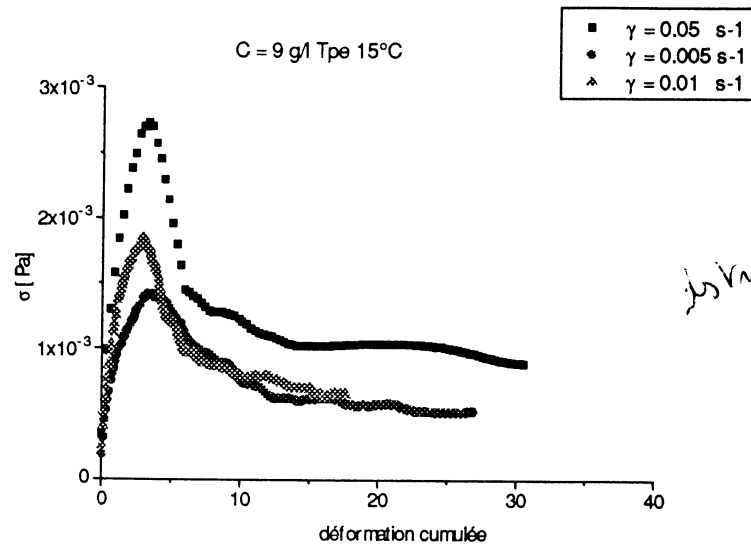


Figure 5: courbe d'écoulement en régime permanent



*distinction de  
niveau en gel.*

Figure 6: Evolution de la contrainte en fonction du temps pour trois vitesses de cisaillement pour une solution à 9 g/l de MC à 15°C

### CONCLUSION

Les résultats obtenus mettent en évidence sans ambiguïté une phase "gel clair" dans le domaine des faibles concentrations et donc le passage d'un gel à une solution en augmentant la concentration. Ce résultat surprenant a tout d'abord été confirmé par différentes expériences de

dilution puis re-concentration à température constante. Pour essayer d'expliquer ce phénomène à la lumière des premiers résultats rhéologiques il est nécessaire d'évoquer la structure chimique de la MC. Ce polymère est obtenu par une modification chimique en phase hétérogène d'un composé cristallin la cellulose. Une telle réaction aboutit à une répartition par bloc de zones riches en groupements CH<sub>3</sub>, que nous nommerons "zones hydrophobes" et des zones plus riches en groupements OH ou "zones cellulosiques". Nous pouvons penser que la répartition de ces deux types de zones est aléatoire le long de la chaîne et que leur longueur est variable. Ces deux entités ont chacune tendance à vouloir se regrouper entre elles mais l'agrégation des zones cellulosiques est imputable à des liaisons hydrogènes alors qu'elle serait imputable aux interactions hydrophobes pour les zones riches en CH<sub>3</sub>. Cette ambivalence conduit à des évolutions structurales différentes en fonction de la température ou de la concentration puisque l'élévation de la température favorisera la formation de l'agrégation de type hydrophobe alors que la concentration favorisera la reformation des cristallites de cellulose.

Le diagramme de phase traduit la compétition ou la synergie entre ces deux phénomènes. Le dépassement de contrainte observé serait, dans cette hypothèse, attribuable à des jonctions hydrophobes d'autant plus labiles que la température diminue [8].

Il est maintenant nécessaire pour une totale compréhension de compléter les données rhéologiques par des données structurales

#### Références bibliographiques:

- 1 N. Sarkar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1073, 1979
- 2 S. R. Owen, M.A. Tung, A. T. Paulson, *J. Food Eng.*, 16, 39, 1992
- 3 P.G. de Gennes, *J. Phys.(Paris)* 37, L1 1976
- 4 B. Derrida, D. Stauffer, H.J. Herrmann, J. Vannimetus, *J. Phys. (Paris)* 44, L701, 1983
- 5 W. Hess, T.A. Viglis, H.H. Winter, *Macromolecules*, 21, 2536, 1988
- 6 M.A.V. Axelos, M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.*, 64, 1457, 1990
- 7 F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, M.A.V. Axelos, *Phys. Rev E*, 47, 2689, 1993
- 8 R. Klucker, F. Candau, F. Schosseler, *Macromolecules*, à paraître.

# RHEOLOGY OF A NEMATIC PHASE OF WORMLIKE MICELLES AT LOW SHEAR RATE

**Jean-François Berret and Denis C. Roux**

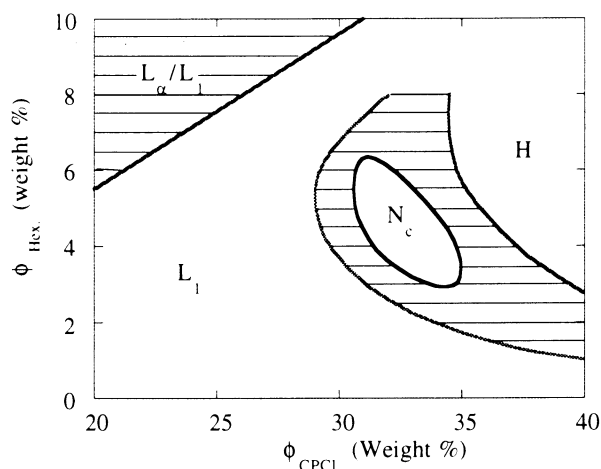
Groupe de Dynamique des Phases Condensées, U.R.A. CNRS 233,  
Université de Montpellier II, F-34095 Montpellier Cedex 05 FRANCE,

**Abstract :** We report on the nonlinear rheology of nematic wormlike micelles (also called living polymers). It is demonstrated that when subjected to a shearing flow at constant rate, the stress response of a nematic solution of living polymers exhibits a transient regime which consists in damped oscillations, then followed by a stationary regime. It is shown that the mesoscopic domain theory developed by Larson and Doi [1] for textured materials applies to the present micellar system. When expressed in terms of strain  $\gamma = \dot{\gamma} t$ , the shear stress normalised to its long time value depends only on the ratio  $\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{\text{presh}}$  where  $\dot{\gamma}_{\text{presh}}$  denotes the shear rate at which the solution has been presheared. The present study emphasises the strong analogy between the nematic living polymers and the liquid-crystalline polymers (LCP).

**Résumé :** Les micelles allongées flexibles (encore appelées polymères vivants) en phase nématique ont été étudiées en rhéologie non linéaire. Nous montrons que lorsque l'on soumet une solution nématique de micelles allongées flexibles à un cisaillement à taux constant, la réponse en contrainte est caractérisée par un régime transitoire d'oscillations amorties, suivi par un régime d'écoulement stationnaire. La théorie mésoscopique développée par Larson et Doi [1] pour les matériaux texturés s'applique très bien au système micellaire considéré. Si l'on exprime cette contrainte en fonction de la déformation totale appliquée au système au temps  $t$ , la contrainte de cisaillement normalisée ne dépend que d'un paramètre, le rapport  $\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{\text{presh}}$ , où  $\dot{\gamma}_{\text{presh}}$  est le taux de pré-cisaillement. La présente étude met en avant très clairement l'analogie de comportement sous écoulement entre les micelles allongées flexibles en phase nématique et les polymères cristaux liquides.

## *Introduction :*

Wormlike micelles are long, flexible and locally cylindrical aggregates made of surfactant molecules (radius  $\sim 20 \text{ \AA}$  and persistence length  $\sim 200 \text{ \AA}$ ). With increasing micellar (i.e. surfactant) concentration  $\phi$ , a succession of phases is generally encountered. There is first an isotropic disordered phase of wormlike micelles ( $L_1$ ) which extends over a rather broad  $\phi$ -range, typically for  $\phi = 1 - 30 \%$ . The formal analogy between the  $L_1$ -phase of micelles and the conventional polymer solutions is now well established [2]. At higher  $\phi$ , the micellar threads orient at large scale due to steric interactions. The resulting phase is a nematic calamitic phase ( $N_c$ ) observed at  $\phi \sim 35 \%$  where the micelles exhibit long-range orientational order. At still higher  $\phi$ , an hexagonal phase (H) shows up with both orientational and translational long range orders of the micellar aggregates. This sequence of phases is illustrated on the phase diagram shown at  $T = 30^\circ \text{ C}$  in Fig. 1. Fig. 1 deals with the ternary surfactant system : cetylpyridinium/hexanol/water(0.2 M NaCl), abbreviated in the following as CPCl/Hex [3,4]. It has been restricted for sake of clarity to the region of interest,  $\phi_{\text{Hex}} < 10 \%$  and  $20\% < \phi_{\text{CPCl}} < 40 \%$ . The nematic solutions of wormlike micelles prepared for the present rheological study are typically at concentration  $\phi_{\text{CPCl}} \sim 32 \%$  and  $\phi_{\text{Hex}} \sim 5 \%$ .



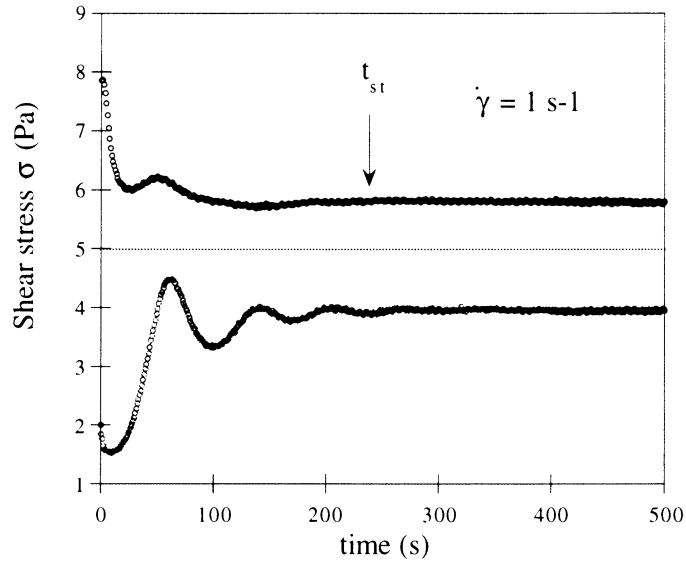
**FIGURE 1** : Region of the cetylpyridinium/hexanol/0.2 M NaCl-brine phase diagram showing the structural sequence : isotropic ( $L_1$ ) / nematic calamitic ( $N_c$ ) / Hexagonal (H) related to the orientational micellar arrangement.  $L_\alpha/L_1$  denotes a biphasic region where the lamellar (smectic) and disordered micellar phases coexist (hatched area). The limits are only indicative. CPCI and Hex concentrations are given in weight percent.

Actually, not much of the flow and mechanical properties has been reported in the literature, either on rod-like surfactant micelles or on larger macromolecular aggregates. In this communication, we give some preliminary results on the nonlinear rheology of nematic mesophase of CPCI/Hex-wormlike micelles. The shear stress responses of samples submitted to constant shearing field has been examined in details. As a main result, we show that the mesoscopic domain theory developed by Larson and Doi [1] for textured materials does apply to the nematic wormlike micelles, also termed living polymers. The predictions of scaling laws for the transient behavior of the shear stress are well verified in the tumbling regime. The present study emphasises thus the strong analogy between the nematic living polymers and the liquid-crystalline polymers (LCP).

*Measuring procedure : step change and flow reversal experiments :*

Already in the very first rheological experiments performed on nematic living polymers, it was obvious that the shear history experienced by the sample prior to the measurements itself plays a crucial role. In order to illustrate this aspect, we have plotted in Fig. 2 the shear stress responses  $\sigma(t)$  measured at  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ . The upper curve was obtained just after sample loading in the shearing cell (a cone-and-plate with angle 0.02 rad). The solution was then let still for 10 minutes, and the same experiments was repeated ( $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ ), yielding in the bottom curve. Both sets of data are in agreement with the same long time value noted  $\sigma_{st}$ . However, the transient responses for times below 300 s are clearly not comparable.

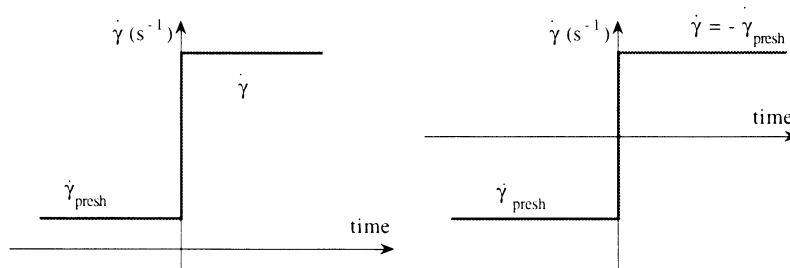
A systematic procedure was therefore adopted, in reference to the works on transient shear flow of LCP's [5,6]. Two kinds of shearing procedures have been employed :



**FIGURE 2 :** The stress responses of nematic wormlike micelles measured under the same shearing conditions depend on shear history (see text).

1 - Step change in shear rate : the sample is first presheared at  $\dot{\gamma}_{\text{presh.}}$  over a total time  $t_{\text{presh}} = 400 / \dot{\gamma}_{\text{presh.}}$ , and then the shear rate was switched on abruptly from  $\dot{\gamma}_{\text{presh.}}$  to  $\dot{\gamma}$  and remains at this value for  $400 / \dot{\gamma}$  seconds. In all cases, each shearing period corresponds to 400 strain units. As shown in the next section, a deformation of 400 strain units is in every case enough to reach a stationary state of the flow.

2 - Flow reversal : here the sample is first presheared at fixed rate  $\dot{\gamma}_{\text{presh.}} = \dot{\gamma}_0$  until the steady state condition are reached. The direction of the shear flow is then changed abruptly,  $\dot{\gamma}$  being switched from  $+\dot{\gamma}_0$  to  $-\dot{\gamma}_0$ . These two experimental situations, step change and flow reversal in shear rate, are summarized in Fig. 3a and 3b, respectively.



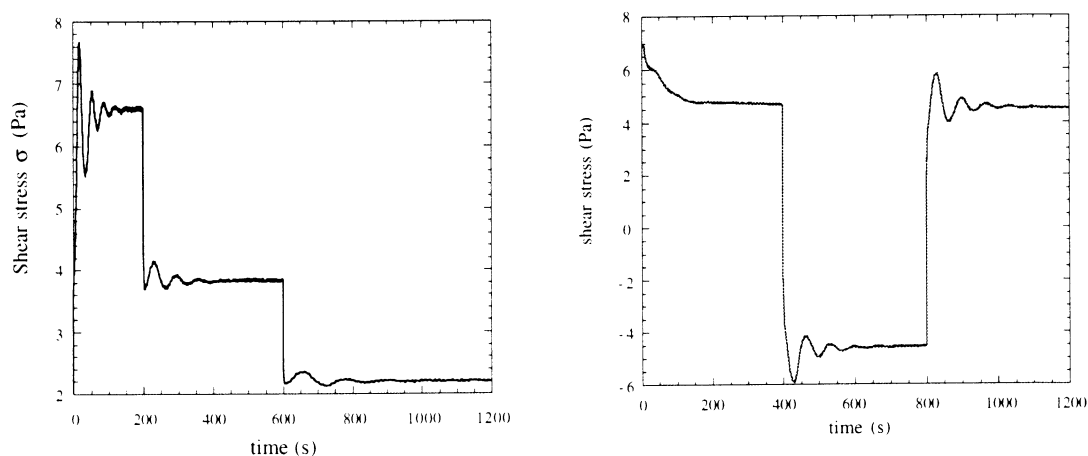
**FIGURE 3 :** Illustration of step change (left) and flow reversal (right) experiments used to characterize the shear stress responses of nematic wormlike micelles.

In Figs. 4 and 5 are displayed the shear stress response  $\sigma(t)$  as received from the two different sequences described above. In Fig. 4, the shear rate is decreased stepwise from 2 to 1 and then to  $0.5 \text{ s}^{-1}$ . In Fig. 5 are shown the  $\sigma(t)$ -raw data obtained upon two consecutive flow reversals ( $\dot{\gamma}_{\text{presh.}} = |\dot{\gamma}| = 1 \text{ s}^{-1}$ ). In the two sequences of Figs. 4 and 5, only the second and third shearing periods are of interest since they have been obtained with a controlled and known shear history. In the following, each shear experiment will be identified by a single parameter  $\Gamma(\dot{\gamma}, \dot{\gamma}_{\text{presh.}}) = \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{\text{presh.}}$ . According to this notation, the data of Figs. 4 and 5 are characterised by  $\Gamma$ -values of  $1/2$  and  $-1$ , respectively.

At moderate shear rates (typically  $\dot{\gamma} < 5 \text{ s}^{-1}$ ), an overall picture for the stress response can be drawn. Upon flow inception at  $1 \text{ s}^{-1}$  for a freshly loaded sample (Figs. 2 and 5), the shear stress exhibits a large overshoot, decreasing then monotonously toward its stationary value for time larger than  $\sim 250 \text{ s}$ . After a step change in shear rate or a flow reversal, damped oscillations are observed in the  $\sigma(t)$ -responses. Figs. 2, 4 and 5 reveals indeed two time regimes : *i*) For  $t < t_{\text{st}}$ , a transient regime characterized by an oscillating stress with a well-defined period ( $T \dot{\gamma} = 70$  strain units). *ii*) For  $t > t_{\text{st}}$ , a stationary state of flow where  $\sigma(t)$  no longer evolves with time ( $= \sigma_{\text{st}}$ ).

#### *Transient and steady state regimes versus $\dot{\gamma}$ :*

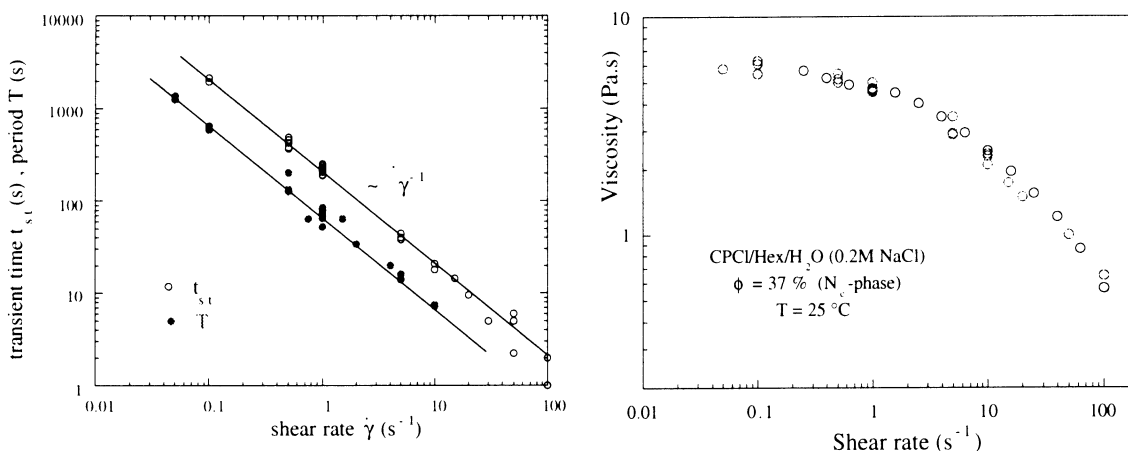
The evolution of the transient regime as function of the shear rate is illustrated in Fig. 6. Here, the period  $T$  deduced from the damped oscillations and the transient time  $t_{\text{st}}$  are plotted *versus*  $\dot{\gamma}$ .  $T$ -data could be measured accurately only up to  $\sim 10 \text{ s}^{-1}$ , whereas the determination of  $t_{\text{st}}$  is not reliable at shear rates larger than  $50 \text{ s}^{-1}$ . As indicated by the straight lines through the data points, both times scale with  $1/\dot{\gamma}$ . This findings indicate that whatever the shear rate is, the steady state regime is reached after a constant deformation applied to the liquid-crystalline solution. From the data of Fig. 6, this deformation is  $\gamma_{\text{st.}} = 230 \pm 20$  strain units. In the cone-and-plate configuration utilised for the present measurements, it corresponds to



**FIGURES 4 (left) and 5 (right):** Shear stress responses as received from step change ( $2/1/0.5 \text{ s}^{-1}$ ) and flow reversal ( $1/-1/1 \text{ s}^{-1}$ ) experiments.

rotation of the lower plate of  $\theta_{st} = 263^\circ$ . This result suggest that the nematic solution of wormlike micelles can be considered to have forgotten its own shear history after having been sheared for more than 230 strain units. In addition, the data of Fig. 6 emphasise already the fact that the quantity to take into account is the total deformation  $\gamma(t)$  applied to a sample, and not the time or the shear rate.

Fig. 7 displays the  $\dot{\gamma}$ -dependence of the steady viscosity for a 37 %-CPCI/Hex solution (with  $[\text{Hex}]/[\text{CPCI}] = 0.14$ ). The steady viscosity data were obtained according to the previous procedure and calculated from the steady state value of the stress  $\sigma_{st}$ . Up to  $\sim 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta(\dot{\gamma})$  exhibits a plateau around 5.5 Pas, followed by a shear thinning regime. In this regime, as the shear rate is increased above  $\sim 5 \text{ s}^{-1}$ , the transient behavior of the shear stress changes progressively. The number of well-defined oscillations tends to diminish in connection with a decrease of the deformation  $\gamma_{st}$  required to reach the steady state. The high shear rate regime will not be discussed here [7].



**FIGURE 6 :** Shear rate dependences of the two times  $t_{st}$ , the time required to reach the stationary state of shearing and  $T$ , the period of the oscillations. The straight lines results from best fit calculations using a power law variation with exponents  $-1$ , yielding  $t_{st} \dot{\gamma} = 230 \pm 30$  and  $T \dot{\gamma} = 70 \pm 10$ .

**FIGURE 7 :** Variation of the steady state viscosity  $\eta = \sigma_{st} / \dot{\gamma}$  as function of the shear rate for a solution of CPCI/Hex nematic living polymers.

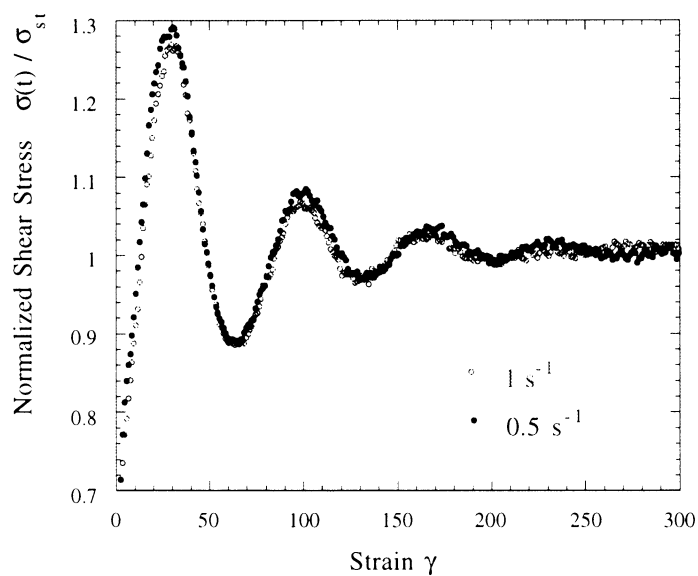
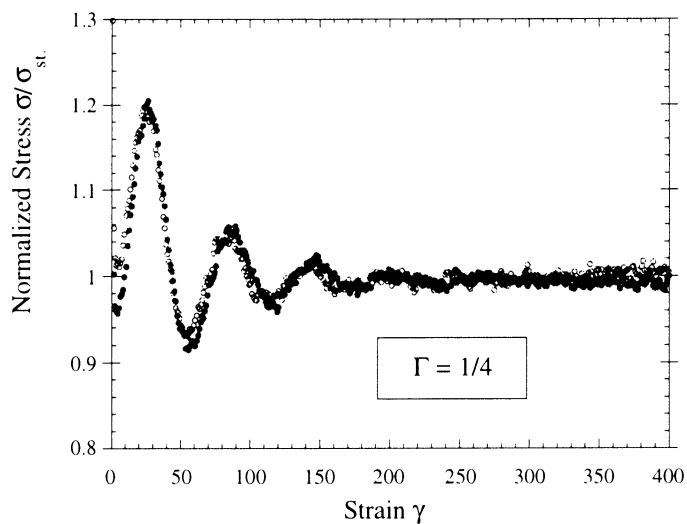
### *Scaling laws in the transient shear flow regime :*

Qualitatively, the transient stress responses received from steady shear flow measurements resemble strongly those of liquid crystalline polymers. The first experimental evidence of damped oscillations in the transient shear stress was due to Moldenaers *et al.* [5] on poly-benzyl-glutamate solutions (PBG) of high molecular weights. Later on, these oscillations were theoretically related by Larson and Doi [1] to the tumbling instability of the nematic director in the flow [8]. A major property of the constitutive equations derived by these authors is its **scaling**. In an steady shear experiment where the shear rate is changed abruptly from

$\dot{\gamma}_{\text{presh.}}$  to  $\dot{\gamma}$ , the model predicts that the time evolution of the shear stress is only a function of the strain applied to the sample  $\dot{\gamma} t$  and of the ratio  $\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{\text{presh.}}$ , yielding :

$$\frac{\sigma(t, \dot{\gamma}, \dot{\gamma}_{\text{presh.}})}{\sigma_{\text{st.}}} = F\left(\dot{\gamma} t, \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{\text{presh.}}}\right) \quad (1)$$

where F is the solution of the constitutive equations derived for the shear stress in [1].



**FIGURES 8 AND 9 :** Variation of the normalised shear stress  $\sigma/\sigma_{\text{st}}$ , as function of the strain applied to the nematic solution of wormlike micelles ( $\phi = 37\%$ ,  $[\text{Hex}]/[\text{CPCI}] = 0.13$ ). Each plot displays two sets of stress data which are well superimposed according to Eq. 1. They were obtained under step change (top) and flow reversal (bottom) for  $\Gamma$ -values of  $1/4$  and  $-1$ , respectively. Theoretically suggested by Larson and Doi [1], these scaling laws are no more observed for shearing or preshearing rates larger than  $5 \text{ s}^{-1}$ .



In order to compare Eq. 1 with the present data, the transient stresses have been plotted in reduced scales, namely  $\sigma(t, \dot{\gamma}, \dot{\gamma}_{\text{pres.}})$  has been divided by the stationary value of the shear stress  $\sigma_{\text{St}}$ , and the time replaced by the total deformation  $\gamma = \dot{\gamma} t$ . Instances of scaling laws in very good agreement with Eq. 1 are shown for  $\Gamma = 1/4$  (Fig. 8) and  $\Gamma = -1$  (Fig. 9). The superposition not only concerns the amplitude of the oscillating stress but also the period. In excellent agreement with Eq. 1, Figs. 8 and 9 demonstrate that at low shear rates and under controlled shear history, the normalized stress depends on one parameter solely, the **shear strain**. It is nevertheless remarkable that the shear history of these complex fluids can be quantified in such an easy way. It should be emphasized that for  $\dot{\gamma}_{\text{pres.}}$  or  $\dot{\gamma}$  larger than  $5 \text{ s}^{-1}$ , the scaling laws are no longer observed, indicating most likely a transition toward another flow regime such as the wagging or the flow-alignment [7]. We thus suggest that at low shear rates, the oscillations of the measured stress in a step change or flow reversal experiments are due to the **tumbling instability** of the nematic director.

*Concluding remarks :*

The formal analogy between the nematic phases of wormlike micelles and that of conventional semiflexible polymers has been demonstrated. Rather unexpectedly, the nematic surfactant seems to behave as a model system for the broad class of liquid crystalline polymers. Some minor differences occur however. For instance, the tumbling period  $P$  (i.e. the deformation required for the director to rotate by an angle  $2\pi$ ) is nearly twice for the wormlike micelles ( $P = 140$ ) compared to that of LCP's ( $\sim 60$  [5]). In agreement with the notations usually adopted for LCP's under shear flow, we have first defined  $T$  as the time interval between two stress maxima. And since two consecutive stress maxima correspond to a director rotation of  $\pi$ , one gets  $P = 2 \dot{\gamma} T$ . Up to now, no explanation has been given for these discrepancies between both types of liquid crystalline mesophases. Finally, the present data suggests that the rheology of the nematic living polymers is entirely dominated by the dynamics of the textures (or defects) [4,7]. In contradistinction with what was originally thought, the microscopic processes such as the reversible breaking of the micellar chains seem to play a minor role here.

## REFERENCES

- [1] R.G. Larson and M. Doi, *J. Rheol.* **35**, 539 (1991).
- [2] M.E. Cates and S.J. Candau, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6869 (1990).
- [3] J.-F. Berret, D.C. Roux, G. Porte and P. Lindner, *Europhys. Lett.* **25**, 521 (1994).
- [4] D.C. Roux, J.-F. Berret, G. Porte, E. Peuvrel-Disdier and P. Lindner, *Macromolecules* **28**, 1681 (1995).
- [5] P. Moldenaers, H. Yanase and J. Mewis, *J. Rheol.* **35**, 1681 (1991).
- [6] W.R. Burghardt and G.G. Fuller, *Macromolecules* **24**, 2546 (1991).
- [7] J.-F. Berret and D.C. Roux, to appear in *J. of rheol.* (august 1995).
- [8] G. Marrucci, *Pure and Appl. Chem.* **57**, 1545-1552 (1985).



# Caractérisation des effets du cisaillement sur les phases lamellaires : techniques expérimentales et résultats obtenus.

P. Sierro, D. Roux.

Centre de Recherche Paul Pascal.

Avenue Schweitzer Pessac 33405 Talence cedex, France

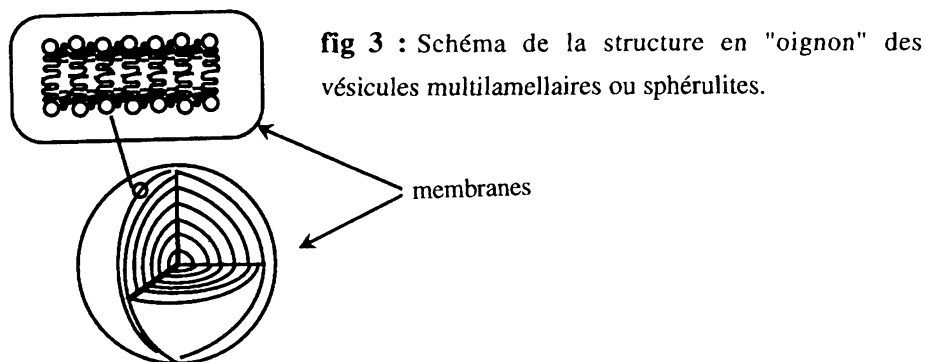
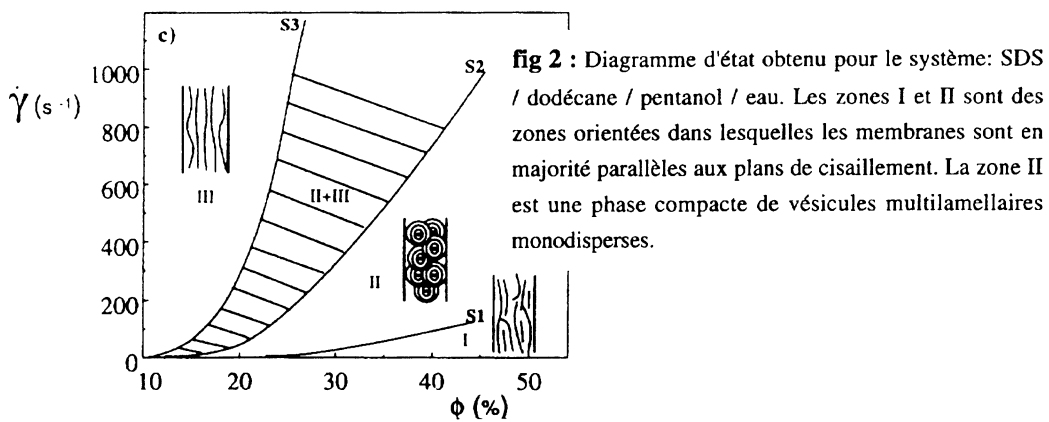
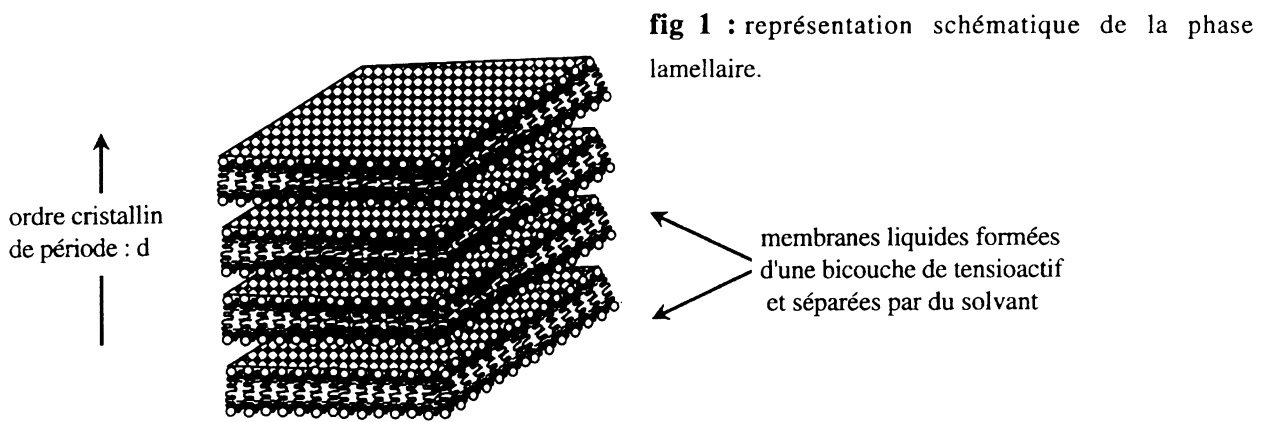
**Résumé** : L'étude des phases de membranes hors équilibre a permis de mettre en oeuvre une série de techniques de caractérisation sous cisaillement, qui font appel à l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour les systèmes à l'équilibre (diffusion de la lumière, diffusion des neutrons et des RX, conductivité et observation microscopiques). On expose ici ces techniques avec leurs caractéristiques principales et certains résultats expérimentaux obtenus par leurs intermédiaires.

**Abstract** : Lyotropic lamellar phase under flow lead to a variety of orientations that can be described as stationary states separated by dynamics transitions. We describe the tools (shear cells) used to characterise these states.

## A) Introduction.

La phase cristal liquide smectique A (phase lamellaire lyotrope) est constituée d'un empilement de membranes liquides formant une structure solide dans la troisième direction [fig 1] [1]. Macroscopiquement, la phase lamellaire est formée d'une poudre de monocristaux sans orientation particulière. Par contre, il a été montré [2] que le cisaillement d'une phase lamellaire pouvait conduire à deux types d'organisations stationnaires dans l'écoulement suivant les conditions expérimentales (taux de cisaillement ou fraction volumique de membrane) : une organisation dans laquelle les membranes sont orientées et forment des plans parallèles aux surfaces de cisaillement, et une seconde organisation dans laquelle les membranes forment des vésicules multilamellaires monodisperses en phase compacte [fig 3]. Ces états stationnaires, séparés par des transitions dynamiques, sont reportés dans un diagramme d'état comprenant une variable dynamique  $\dot{\gamma}$  et une variable thermodynamique, ici,  $\phi$  la fraction volumique de membrane [fig 2]. L'exposé s'articule en deux parties. Une première partie, dans laquelle nous allons présenter l'ensemble des techniques de caractérisation développées autour de la technique de base qui est le cisaillement, et qui font appel notamment à la diffusion de la lumière, des neutrons et des RX, aux petits angles, aux mesures de biréfringence, à l'observation microscopique, à la conductivité et à la mesure de la viscosité. Dans une seconde partie nous exposerons de façon un résumé les nouveaux résultats obtenus à l'aide de ces techniques et les perspectives.

**Mots Clefs** : Phase lamellaire, cisaillement, états stationnaires, transitions dynamiques, ordre à grande distance.



## B) Les techniques expérimentales de caractérisation.

Pour les études en diffusion de la lumière aux petits angles et en biréfringence, nous utilisons une cellule de Couette transparente à la lumière qui est composée de deux cylindres coaxiaux, séparés par un entrefer de 1mm [fig 4]. Pour cette géométrie, le cisaillement (ou gradient de vitesse) obtenu est unidirectionnel et uniforme :  $\nabla \mathbf{v} \perp (\mathbf{v}, \mathbf{z})$  et  $\dot{\gamma} = \|\nabla \mathbf{v}\| = v_0 / g$ , où  $g$  est l'entrefer et  $v_0$  est la vitesse du cylindre extérieur, le rotor, qui est entraîné par un moteur à taux de rotation imposé.

Le Couette de diffusion des neutrons aux petits angles [2,3] [fig 5] [C.E.A laboratoire Léon Brillouin à Saclay ] est construit sur le même modèle que Couette lumière. Il élargit ainsi la gamme des longueurs d'ondes utilisables pour la caractérisation des structures sous cisaillement.

Le Couette utilisé pour les RX [fig 6] [4] permet de faire des études avec une simple source RX. Ce couette possède la particularité d'avoir deux fenêtres qui permettent, soit une diffraction dans le plan  $(z, \mathbf{v})$  soit une diffraction dans le plan  $(\nabla \mathbf{v}, z)$ .

Les observations microscopiques, sous cisaillement, (détermination des structures dans l'espace direct et l'observation de leurs relaxations à  $\dot{\gamma}=0$ ) se font par l'intermédiaire d'une cellule plan sur plan adaptable à un microscope [fig 7 a)]. Cette cellule possède une fenêtre d'observation qui permet par simple translation du microscope de suivre l'évolution des textures en fonction de  $\dot{\gamma}$ . Effectivement la particularité de cette cellule est d'offrir une gamme de cisaillement dont l'intensité varie de  $\dot{\gamma}_{\min}=0$ , sur l'axe de rotation, à un cisaillement maximum limité par le rayon extérieur de la cellule R et la vitesse de rotation  $\dot{\theta}$  :  $\dot{\gamma}_{\max} = R\dot{\theta} / g$ . De plus, dans certains cas, il est important que l'échantillon soit thermostaté de façon homogène sur toute la surface de cisaillement ; pour cela, la cellule plan sur plan est pourvue d'un double vitrage, sur la fenêtre d'observation statique, incluant une circulation d'eau. On peut aussi utiliser ce montage pour faire des études de biréfringence ou de diffusion de la lumière aux petits angles [fig 7 b)], comme dans le cas de la cellule de Couette présentée ci-dessus. L'avantage d'un tel montage est d'obtenir, pour un même temps d'attente, une mesure pour une large gamme de cisaillements. Cette technique est particulièrement utile dans le cas d'échantillons ayant une dynamique d'équilibre très lente. Par contre, le cisaillement dans une telle géométrie est bien moins contrôlé que pour dans le cas de la cellule de Couette.

Une méthode particulièrement efficace de mesures d'anisotropie sous écoulement a été développée [5,6] par la réalisation de cellules de Couette pourvues d'électrodes dont la géométrie permet de déterminer le facteur d'obstruction dans les trois directions principales de la cellule :  $\nabla \mathbf{v}, \mathbf{v}, z$ . Ces cellules permettent aussi de faire des mesures de relaxation diélectrique sous écoulement.

Nous avons aussi développé une cellule de rhéologie qui permet de faire en parallèle une étude en diffusion de la lumière, et donc de caractériser ainsi les structures et leurs viscosité à contrainte ou cisaillement imposé, avec la possibilité de suivre en parallèle les cinétiques liées aux variations de cisaillement [fig 8].

### C) Résultats obtenus :

Les différentes techniques présentées ci-dessus ont été suscitées par les besoins expérimentaux liés à la caractérisation de nos systèmes qui sont des phases de membranes. La phase de vésicules multilamellaires monodisperses (communément phase d'oignons) possède des caractéristiques de dilution et variation de la taille en fonction du taux de cisaillement qui la rendent particulièrement intéressante. Effectivement, ces vésicules multilamellaires, ou sphérulites, ont une taille D qui varie avec le cisaillement,  $D \propto 1 / \sqrt{\dot{\gamma}}$  [7]. De plus, elles sont métastables à  $\dot{\gamma}=0$  et l'addition de solvant permet de les séparer, les unes des autres, sans qu'elles ne se détruisent.

Le système SDS / octanol / eau salée [3,8] présente des transitions dynamiques supplémentaires entre phases de vésicules multilamellaires. L'ensemble des états stationnaires et

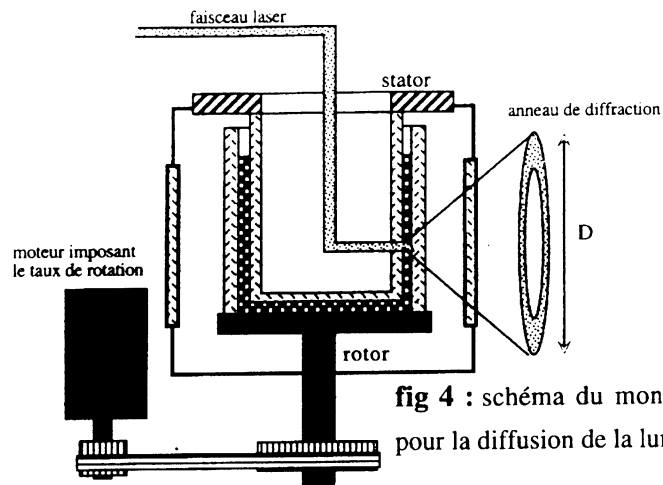


fig 4 : schéma du montage de la cellule de Couette pour la diffusion de la lumière aux petits angles.

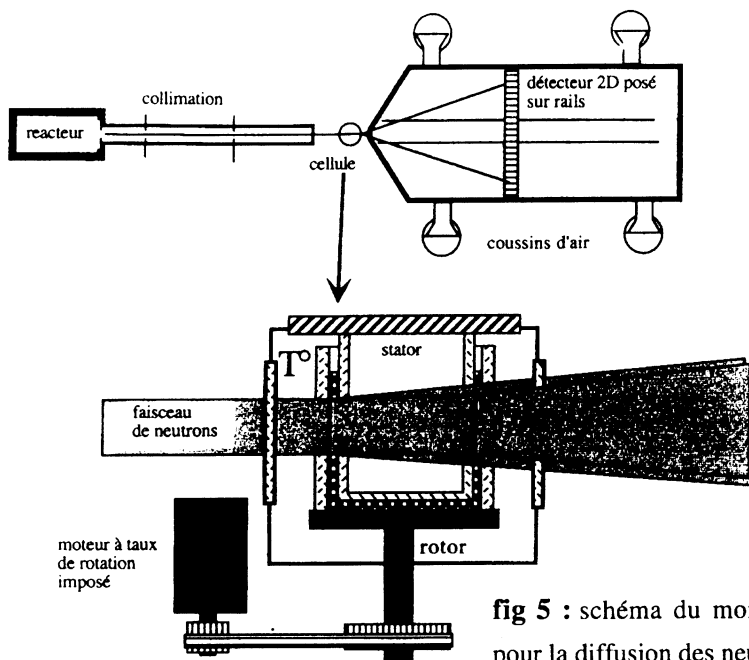


fig 5 : schéma du montage de la cellule de Couette pour la diffusion des neutrons aux petits angles.

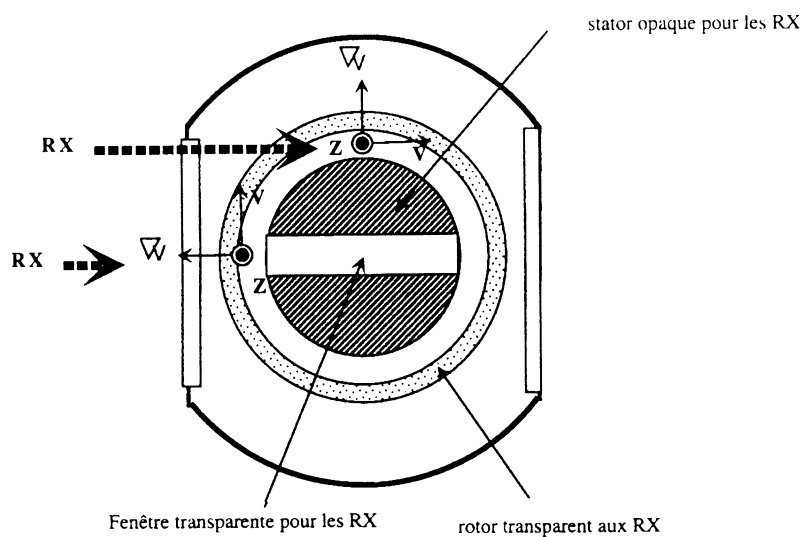
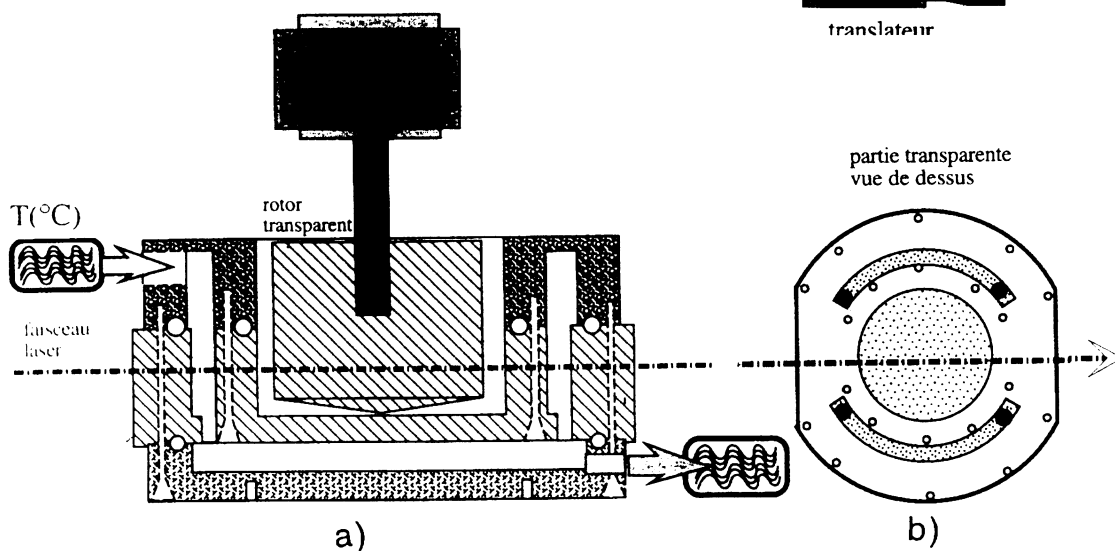
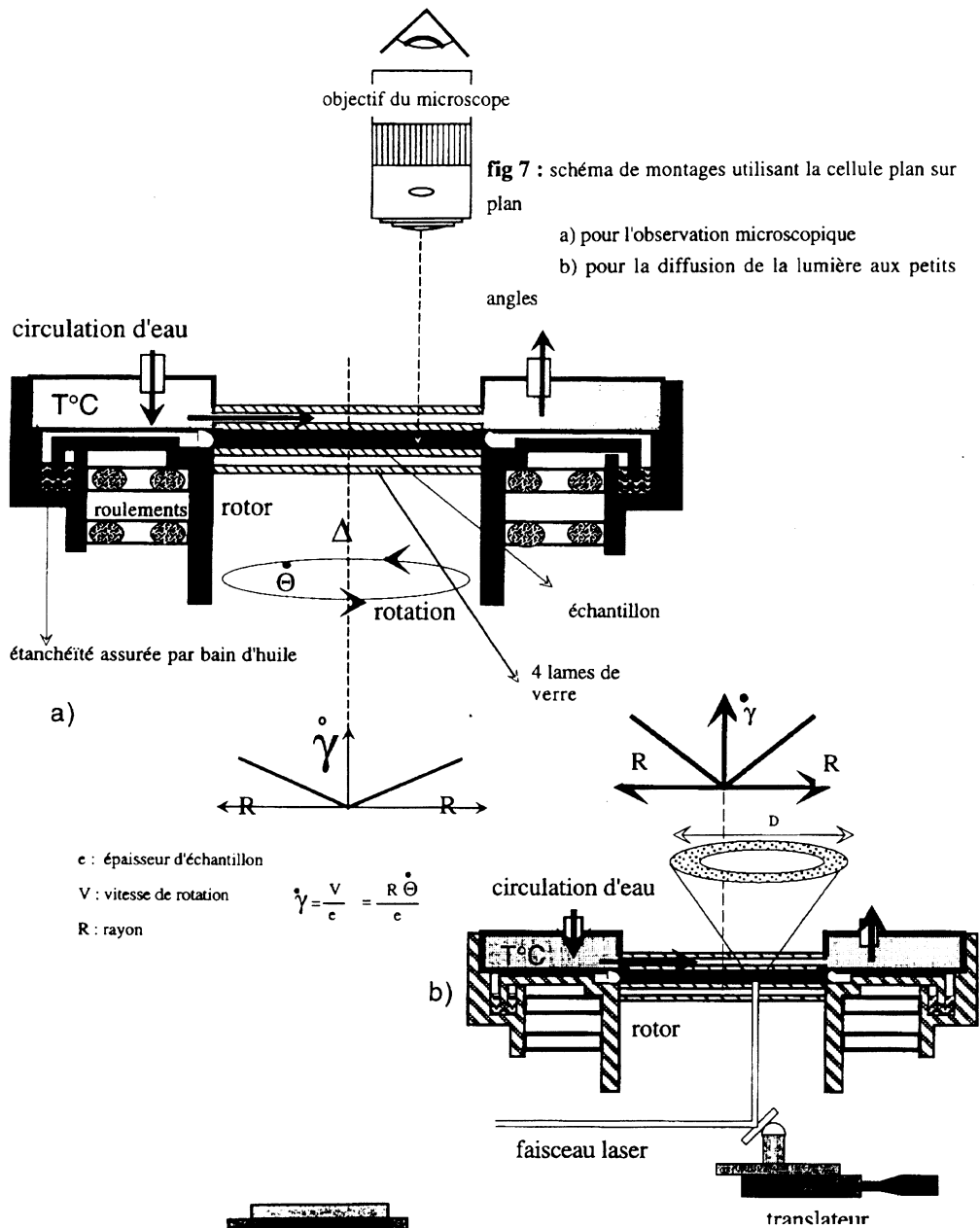


fig 6 : schéma de la cellule de Couette pour la diffusion des RX aux petits angles.



**fig 8** : schéma du montage de la cellule de Couette transparente pour le rhéomètre  
a) vu en coupe de l'ensemble  
b) vu de dessus de la partie transparente.

des transitions dynamiques peut se représenter dans un diagramme d'état dont la variable thermodynamique est, ici, la température  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) [fig 9]. On recense 5 états stationnaires différents dont trois sont des phases de sphérulites et deux autres sont des états orientés, l'un à faible cisaillement et l'autre et à basse température et haut cisaillement. C'est états stationnaires sont séparés par des transitions dynamiques représentées par des lignes dans la figure 9. Les trois états stationnaires de sphérulites que sont : l'état isotrope, et les deux états structurés, se caractérisent principalement, comme nous le présentons ci-dessous, par la diffusion de la lumière et par la diffusion des neutrons.

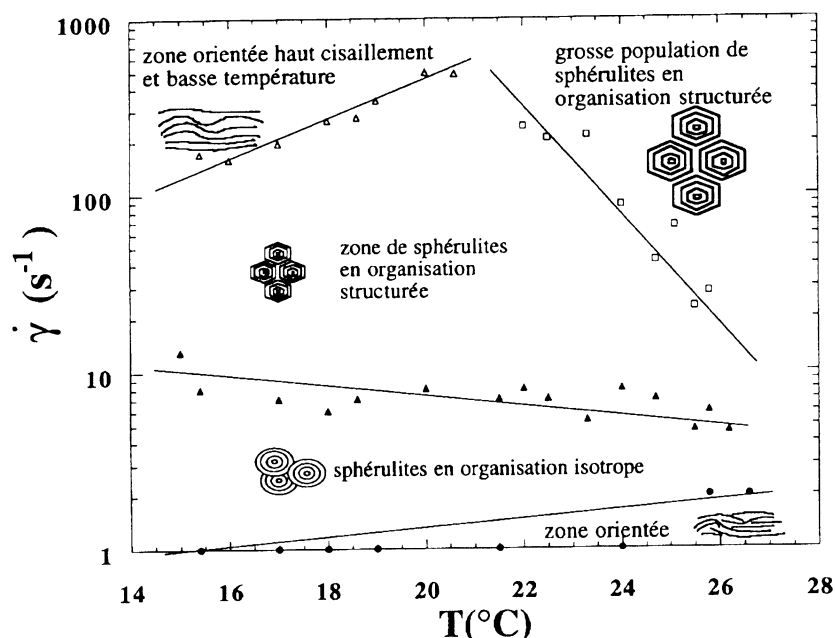


fig 9 : Diagramme d'état du système octanol / SDS / eau salée ( à concentrations constantes) en fonction du cisaillement et de la température, comprenant : deux états stationnaires orientés et trois états stationnaires de sphérulites séparées par des transitions dynamiques

### C-1- L'état stationnaire de sphérulites en organisation isotrope

La phase de sphérulites monodisperses s'observe en diffusion de la lumière, pour les faibles cisaillements  $\dot{\gamma} = 1$  à  $10 \text{ s}^{-1}$ , par la formation d'un anneau de diffusion [fig 10 a)]. Celui-ci caractérise une structure qui ne possède pas d'ordre à grande distance de position des centres des vésicules et permet de mesurer la taille des sphérulites en faisant la transformée de Fourier inverse. Les longueurs d'ondes obtenues en diffusion des neutrons à Saclay sur la ligne PAXY sont voisines de  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ . Pour les phases de membranes dont le pas smectique est compris entre  $d = 100 \text{ \AA}$  et  $d = 200 \text{ \AA}$ , la condition de Bragg  $2d \sin \theta = n \lambda$  se produit pour une incidence du faisceau de neutrons par rapport aux plans des membranes  $\theta \approx 0$ , c'est à dire, pour un faisceau de neutrons pratiquement dans le plan des membranes. Dans le cas où la diffusion des neutrons se fait dans le plan  $(z, v)$  du Couette le spectre obtenu permet de mesurer de la quantité de membranes perpendiculaire au plan  $(z, v)$ . Pour la zone isotrope, le spectre obtenu est un anneau de diffraction [fig 10 b)] qui caractérise donc une orientation isotrope des membranes perpendiculaires au plan  $(z, v)$ .

### C-2- L'état stationnaire structuré de la petite population de sphérulites

La transition de "layering", ou de feuilletage en français, a été mise en évidence depuis longtemps dans les suspensions colloïdales [9] ; elle correspond à la formation d'un ordre à très



longue distance se manifestant par l'arrangement des particules en plans bidimensionnels, qui glissent les uns par rapport aux autres dans la direction de l'écoulement. Cet effet a été observé pour la première fois dans une phase de sphérulites O. Diat, D. Roux et F. Nallet en 1992 [3]. Nous avons poursuivi une étude systématique du système qui a permis de tracer le diagramme d'état [fig 9]. L'effet de feuilletage s'observe pour  $\dot{\gamma} > 10 \text{ s}^{-1}$ , par la modulation azimutale de l'intensité sur l'anneau de diffraction qui forme des pics de Bragg [fig 11 a)]. Les six taches de diffraction forment un hexagone régulier. En diffusion des neutrons, on observe aussi une modulation de l'intensité formant six pics de Bragg [fig 11 b)] décalés d'un angle de  $30^\circ$  par rapport aux pics observés en diffusion de la lumière. Ce décalage s'explique par la différence de longueurs d'ondes  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  pour la diffusion de la lumière et  $\lambda = 6 \text{ \AA}$  pour la diffusion des neutrons. La diffusion de la lumière est sensible au réseau formé par l'empilement des sphérulites [fig 12], celles-ci se déforment ce qui a pour conséquence d'orienter les membranes internes.

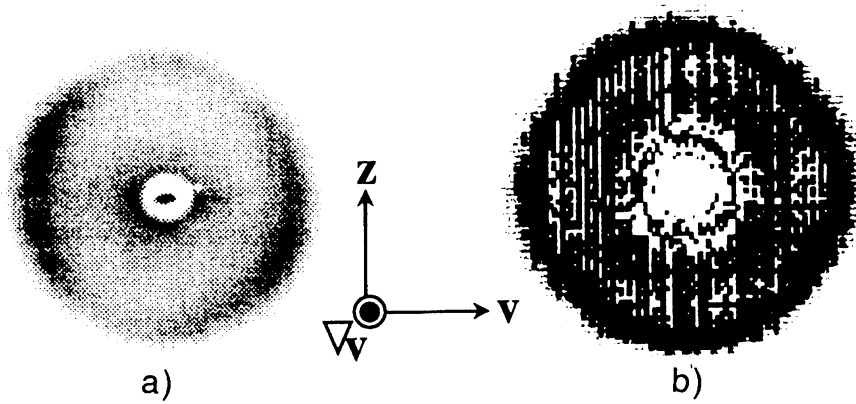
### C-3- L'état structuré de la grosse population de sphérulites

Pour les températures supérieures à  $22^\circ\text{C}$  [fig 9], on observe une transition dynamique entre deux tailles différentes de sphérulites, la transition provoque un accroissement de taille discontinu et de grande amplitude [8]. C'est le premier exemple connu où la taille augmente avec le cisaillement. La nouvelle taille, beaucoup plus grosse, apparaît dans l'échantillon et coexiste avec l'ancienne avant d'envahir progressivement tout l'échantillon. A la fin de la transition, il ne reste plus que la population de grosses sphérulites, avec une structure sous écoulement organisée à longue distance [fig 13 a)]. L'ordre observé est plus important que pour l'état feuilleté de la petite population. De plus à  $\dot{\gamma} = 0$ , en pratiquant manuellement de petites oscillations, on provoque la formation de nouveaux ordres de diffraction, dans certains cas, on en observe jusqu'à six [fig 14]. La diffusion des neutrons révèle aussi une orientation des membranes plus importantes que pour la petite population de sphérulites [fig 13 b)].

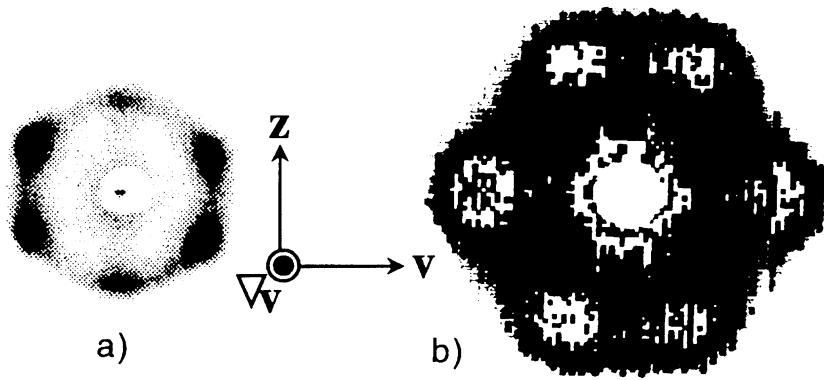
## D) Conclusion

Nous avons présenté, ici, d'une part un ensemble de techniques permettant la caractérisation des effets du cisaillement sur les fluides structurés ou anisotropes, et d'autre part, un résumé d'une partie des résultats que nous avons obtenus, et qui sont caractéristiques du genre de résultats susceptible d'être obtenus par ces techniques. Nous avons fait abstraction, ici, des résultats obtenus, en rhéologie et en conductivité (une partie des résultats obtenus en conductivité sont présentés par L. Soubiran [6]). Les perspectives de développement sont principalement basées, d'une part sur l'étude, en conductivité et en rhéologie, des cinétiques de transitions entre différents états stationnaires, qui se révèlent d'ores et déjà être extrêmement riches, et d'autre part sur l'étude des états stationnaires par diffusion dynamique de la lumière. Ce sont donc deux nouvelles techniques qui viennent renforcer l'ensemble des outils expérimentaux décrits ci-dessus.

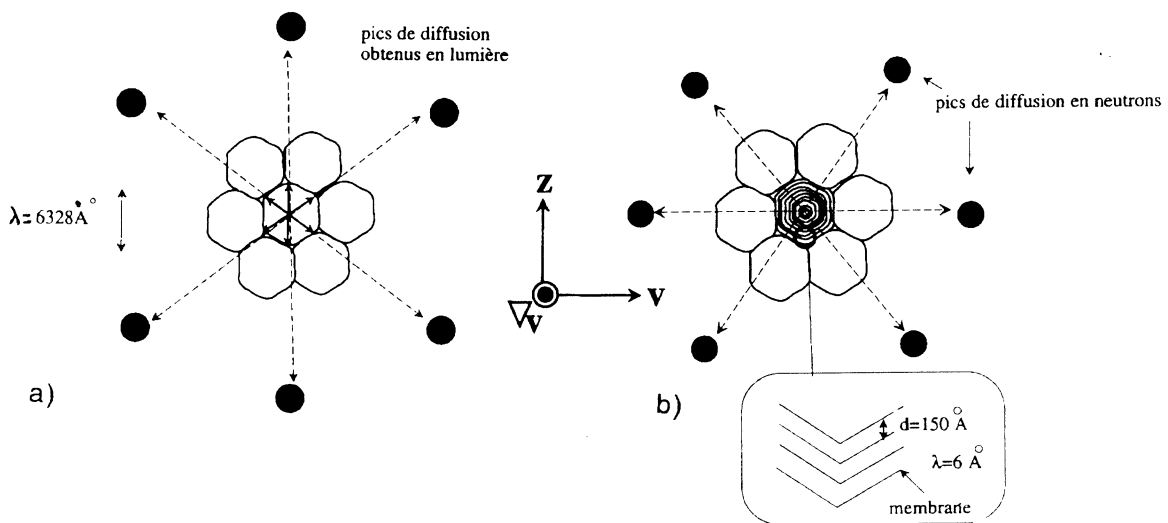
**Nous remercions :** O. Diat, pour la réalisation de la première version de la cellule de Couette-lumière et du plan/plan, L. Soubiran et C. Coulon et P. Panizza pour leur collaboration à la réalisation et aux montages des cellules de conductivité, R. Bernon pour la réalisation de la cellule RX, ainsi que les mécaniciens J.C. Doux, J. Verges et J.Y. Juanico, pour leurs idées et leur travail remarquable.



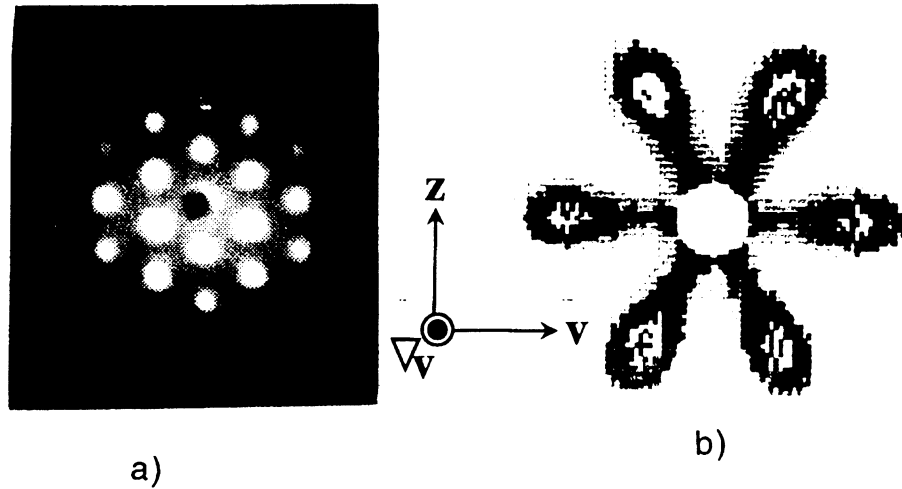
**fig 10** : Figures de diffractions de la zone de sphérulites en organisation isotrope, obtenues en :  
 a) diffusion de la lumière,



**fig 11** : Figures de diffractions de la zone de sphérulites en organisation structurée, obtenues avant le saut de taille en :  
 a) diffusion de la lumière,  
 b) diffusion des neutrons

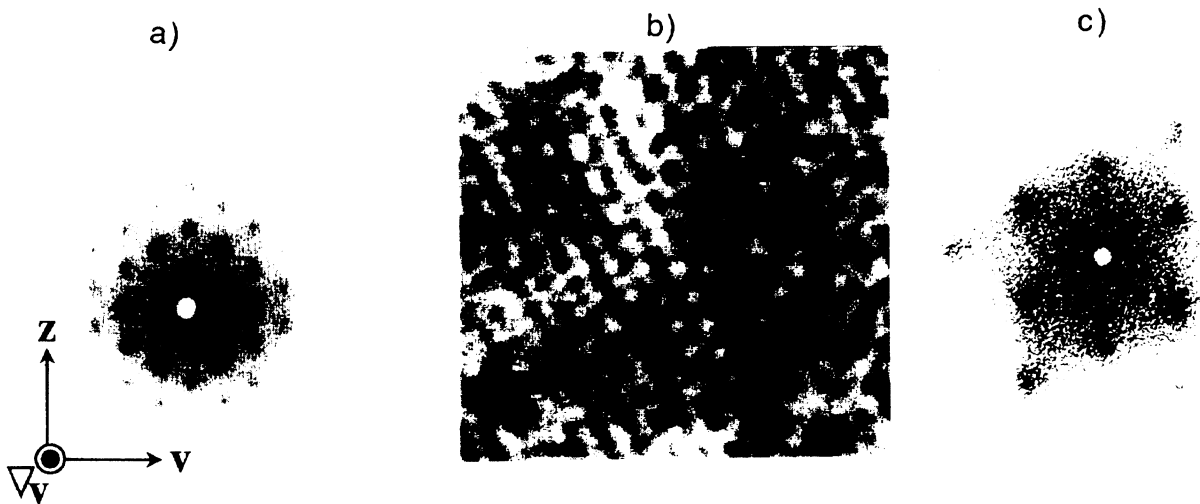


**fig 12** : schéma compare la diffusion de la lumière et la diffusion des neutrons sur un réseau de sphérulites. La diffusion de la lumière est sensible à l'organisation des sphérulites et la diffusion des neutrons est sensible à l'orientation des membranes issue de cette organisation.



**fig 13** : Figures de diffractions de la zone de sphérulites en organisation structurée, obtenues après le saut de taille et après avoir arrêté le cisaillement  $\dot{\gamma}=0$  :

- a) diffusion de la lumière,
- b) diffusion des neutrons



**fig 14** : Images de la zone de sphérulites en organisation structurée après le saut de taille à  $\dot{\gamma}=0$

- a) diffusion de la lumière,
- b) dans l'espace direct : observation microscopique entre polariseurs croisés (par l'intermédiaire de la cellule plan sur plan) digitalisée en négatif.
- c) transformée de Fourier de l'image digitalisé b). On remarque la similitude des pics de Bragg calculés et obtenus en diffusion de la lumière a).

## **Références :**

[1] :

Lyotropic Lamellar  $L\alpha$  phases  
D. Roux, C. R. Safinya, F. Nallet

et

Lammellar Phases : Effect of fluctuations  
D. Sornette, N. Ostrowsky

publiés dans :

Micelles, membranes, microemulsions and monolayers (Springer-Verlag 1993 ).

[2] : Effect of shear on a lyotropic lamellar phase

O. Diat, D. Roux, F. Nallet, J. Phys II France-3 (1993)

[3] : "Layering" effect in a lyotropic lamellar phase

O. Diat, D. Roux, F. Nallet, Phys Rev E 1995.

[4] : Effects of shear on the Smectic-A-phase of thermotropic liquid crystals

P. Panizza, P. Archambault, D. Roux. J. Phys II France 5-303-1995.

[5] : Conductivity and dielectric measurements of a lyotropic lamellar phase under shear flow

L. Soubiran, C. Coulon, P. Sierro, D. Roux ( Euro. Phys Letters 1995).

[6] : L. Soubiran (ce recueil)

[7] : Préparation of monodisperse multilayer vesicles of controlled size and high encapsulation ratio.

O. Diat, D. Roux, J. Phys II France 3-3-1993

[8] : Transition sous cisaillement entre vésicules multilamellaires de différentes tailles

P. Sierro, D. Roux (à publier)

## ETUDE DE LA RHEOLOGIE DE MATERIAUX FAISANT PRISE

L. ARNAUD, C. BOUTIN, G. VILLAIN

E.N.T.P.E. - DGCB LGM - C.N.R.S. URA n° 1652, 1 Rue Maurice AUDIN

69518 VAULX EN VELIN CEDEX - FRANCE

**RÉSUMÉ** - Des essais vibratoires non destructifs à basse fréquence réalisés avec le **vibroscope** permettent le suivi et la caractérisation de la rhéologie en cours de prise (passage du fluide au solide) de **matériaux poreux hétérogènes**. Ont été testés du mortier, du béton cellulaire et des enduits. Pour le béton cellulaire, les essais réalisés à différents niveaux de sollicitations, en petites déformations, prouvent que le matériau présente un **comportement linéaire**. De l'analyse de la propagation d'**ondes de compression** (100-1kHz), on caractérise la prise par la célérité, on détermine les propriétés viscoélastiques de la pâte interbulles ( $M^*$ ) en fonction du temps. Les graphes ( $Im(M^*) - Re(M^*)$ ) suivent une **courbe maîtresse** indépendante de la cinétique des réactions. Une modification du dispositif permet l'émission et l'analyse de la propagation d'**ondes de cisaillement** (20-100Hz). Les évolutions de la célérité sont présentées.

**ABSTRACT**. - The **vibroscope**, a non destructive vibratory test at low frequency allows the rheological evolutions of **porous heterogeneous materials** to be studied during setting (fluid-solid). Tests with mortar, cellular concrete and plasters are presented. For cellular concrete tests led at different levels of small strains show a **linear behaviour**. From the analysis of **compressive waves** (100-1kHz), the setting is characterized by the celerity measurement, the viscoelastic properties of the interbubble paste ( $M^*$ ) are deduced as a function of time. The graphs  $Im(M^*)$  vs  $Re(M^*)$  are shown to fit a master curve independent from the chemical reactions for the formulations tested. Changes in the device allows **shear waves** to be sent and then to be analysed. Celerity evolutions are presented for the materials tested.

**MOTS CLÉS** : Essais non destructifs - matériaux hétérogènes - prise - cisaillement - rhéologie.

## 1. INTRODUCTION

Pour de nombreux matériaux du Génie Civil, ou de l'agro-alimentaire par exemple, le phénomène de prise représente une propriété rhéologique importante tant sur le point technique que financier.

Ce travail traite de l'étude de ces évolutions pour divers **matériaux hétérogènes** (béton cellulaire, mortier, enduits). Ces mélanges de bulles de gaz dans une matrice évoluent en cours de prise de l'état de fluide à celui de solide. La présence de la phase gazeuse, de concentration volumique  $\phi$  de 5% à 50%, propriété importante de ces matériaux conduit à de grandes difficultés d'étude [1].

Dans une première partie, on présente de manière succincte l'étude théorique menée à partir de la **méthode d'homogénéisation** pour déterminer le comportement macroscopique de ces matériaux. Ensuite, les deux parties suivantes sont chacune consacrées à une méthode expérimentale. Deux essais vibratoires sont proposés puis comparés : l'un basé sur la propagation d'**ondes de compression**, l'autre d'**ondes de cisaillement**. Une description en est faite, les principaux résultats donnés et une analyse liée à la loi de comportement obtenue est proposée.

## 2. APPROCHE THÉORIQUE

La méthode d'homogénéisation utilisée n'est pas présentée ici [2]. Elle permet de déterminer, à partir de l'étude de la propagation d'ondes de "grande" longueur d'onde, la loi de comportement d'un milieu homogène macroscopiquement équivalent à un milieu finement hétérogène, linéaire (cette hypothèse est discutée cf. 3.1.2), [3].

Les milieux étudiés se composent de bulles de gaz (de diamètre de l'ordre de 1mm) dispersées dans un fluide, suspension très concentrée de particules solides dans de l'eau. La phase gazeuse (hydrogène pour le béton cellulaire avec  $\phi=50\%$  ou air, piégé au malaxage, pour le mortier ou les enduits,  $\phi$  est alors de l'ordre de 5%) reste à la pression atmosphérique ( $P_{atm}$ ). La suspension évolue en cours de prise du fluide au solide. Considérant les petites déformations imposées, la suspension est considérée comme un **milieu viscoélastique** caractérisé par son module en cisaillement  $M^* = M e^{i\varphi}$ .

La loi de comportement isotrope macroscopique obtenue par homogénéisation est celle d'un fluide viscoélastique compressible [4]:

$$(2.1) \quad \sigma = (K + \alpha M^*).div(\mathbf{u}) \mathbf{I} + 2 \beta M^* .\varepsilon(\mathbf{u}) \quad \text{avec} \quad K = K_g / \phi = \gamma P_{atm} / \phi$$

où  $\sigma$  et  $\varepsilon$  sont les tenseurs des contraintes et des déformations,  $\mathbf{u}$  le vecteur déplacement à l'échelle macroscopique.  $1/K_g$  est la compressibilité de la phase gazeuse.  $\mathbf{I}$  est le tenseur identité et  $div$ , l'opérateur divergence.  $\alpha$  et  $\beta$ , réels, désignent des facteurs de forme.

Il est important de remarquer que le comportement macroscopique volumique est fonction du gaz (K) et des propriétés en cisaillement du milieu interbulles ( $(3\alpha+2\beta) M^*/3$ ) et le comportement macroscopique en cisaillement dépend seulement du module en cisaillement  $M^*$ .

L'analyse des résultats expérimentaux (cf. 3) nécessite l'étude de la propagation d'onde de compression et de cisaillement dans un tel milieu.

**Ondes de compression :** L'étude de la propagation d'ondes harmoniques ( $\omega$ ) planes de compression dans le milieu isotrope infini régi par la loi (2.1) permet de déterminer la célérité C, l'amortissement D sur une distance d, et le rapport E entre contraintes normales dans deux directions orthogonales. On pose  $F e^{i\Psi} = K + (\alpha + 2\beta) M^*$ .

$$(2.2) \quad C = \sqrt{\frac{F}{\rho}} \frac{1}{\cos(\psi/2)} \quad D = \exp \left[ -\omega \sqrt{\frac{\rho}{F}} \sin(\psi/2) d \right] \quad E = \frac{|K + \alpha M^*|}{F}$$

**Ondes de cisaillement :** Pour des ondes harmoniques ( $\omega$ ) de cisaillement, la célérité  $C_s$  et l'amortissement  $D_s$  sont donnés par :

$$(2.3) \quad C_s = \sqrt{\frac{|\beta M^*|}{\rho}} \frac{1}{\cos(\varphi/2)} \quad D_s = \exp \left[ -\omega \sqrt{\frac{\rho}{\beta M^*}} \sin(\varphi/2) d \right]$$

Le calcul montre également que deux facettes orthogonales orientées à  $+\pi/4$  et  $-\pi/4$  par rapport à la direction de propagation des ondes supportent de contraintes normales opposées.

### 3. APPROCHES EXPERIMENTALES

Grâce au vibroscope, des essais vibratoires **non destructifs** ont été mis au point afin de suivre les propriétés rhéologiques des matériaux en cours de prise.

De grandes longueurs d'ondes comparées à la taille des hétérogénéités (granulats, bulles de gaz) sont obtenues lorsqu'on utilise, pour les signaux émis, de basses fréquences (100-1kHz pour les ondes de compression, et 20-100Hz pour celles en cisaillement). C'est cette caractéristique qui permet d'utiliser ce dispositif pour l'étude des matériaux hétérogènes et qui la distingue des études ultrasonores par exemple.

#### 3.1. Ondes de compression

**Principe:** Ces essais permettent de suivre la compressibilité du matériau, fortement évolutif, en cours de prise, par analyse de la propagation d'ondes de compression.

Cette version du dispositif et la procédure d'essai sont présentées dans [4], [5] et [6].

**Expériences :** Des essais ont été réalisés sur du béton cellulaire (deux formulations, l'une utilisée en usine et désignée par BC, l'autre surdosée en eau, 4% en volume (BC+), du mortier de ciment de granulométrie 0-5mm (MC) et deux enduits (E1, E2) -Tableau 1-.

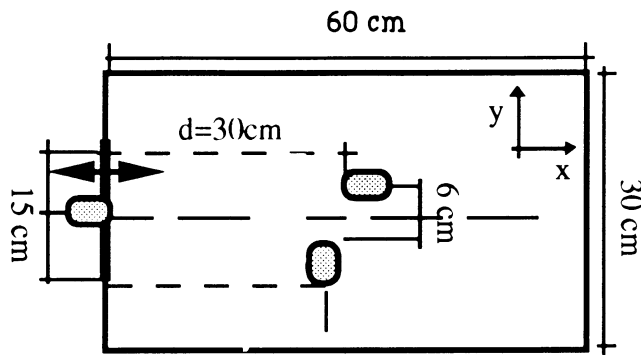


Figure 1:  
Dispositif expérimental, configuration  
pour l'émission d'ondes de compression  
(vue du dessus)

Matériau	BC		BC+	M		E1	E2
	C	S	C	C	S	C	C
Essai	C	S	C	C	S	C	C
Fréquence (Hz)	100-800	20-100	100-800	800	34	800	800
Nombre	12	2	4	2	1	1	1

Tableau 1 : Planning expérimental

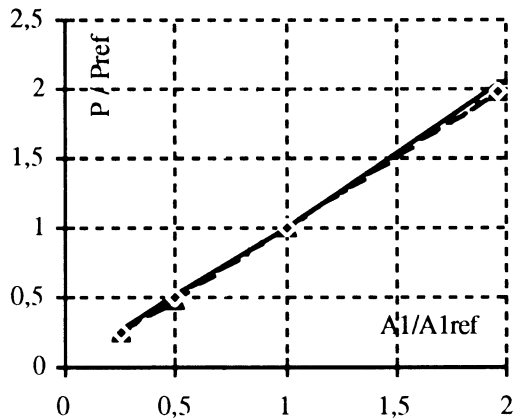


Figure 2 : Analyse de la linéarité, cas du  
béton cellulaire

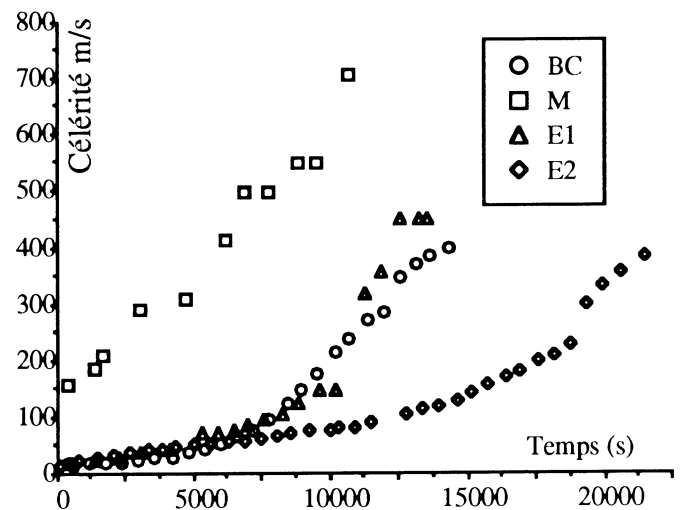


Figure 3 : Célérité des ondes de compression  
en cours de prise.

### Résultats :

- **linéarité** : Afin de vérifier que ces matériaux présentent un comportement linéaire, nous avons fait varier l'amplitude du signal d'excitation dans le domaine des petites déformations. La figure 2 présente en fonction du signal d'excitation ( $A/A_{ref}$ ) un exemple des variations de l'amplitude des pressions ( $P/P_{ref}$ ) pour les trois capteurs de pression. Pour des variations maximales d'un facteur 10, on observe une très bonne linéarité.



• **célérité** : La célérité est évaluée à partir du temps mis par le front d'onde pour transiter de P2 à P3. La figure 3 montre pour les divers matériaux les évolutions de la célérité.

Grâce à cette mesure simple, on observe de manière générale le durcissement de ces matériaux. Il apparaît régulier dans le cas du mortier. Pour les autres matériaux, deux phases sont détectées, la transition entre les deux peut s'interpréter comme la prise durant laquelle les cristaux dus à l'hydratation des liants commencent à se connecter [1].

Cette mesure présente une bonne répétabilité et une très bonne sensibilité aux changements de formulation testés.

• **amortissement et rapport de contraintes**

La figure 4 présente un exemple d'évolution de ces grandeurs en fonction du temps depuis la coulée pour un essai sur béton cellulaire surdosé. La valeur de  $|P3|/|P2|$  est attachée à l'amortissement due au matériau, le rapport  $|P4|/|P2|$ , au comportement bidimensionnel.

• **comparaison théorie - expériences** : Les grandeurs mesurées expérimentalement permettent de calculer les coefficients de la loi macroscopique déterminée en 1 :

$$(12) \quad |(\alpha+2\beta) M^*| = \frac{F \sin \psi}{\sin \varphi} \quad \varphi = \text{Arctg} \left( \frac{F \sin \psi}{F \cos \psi - K} \right)$$

$$\text{avec } F = \rho \left[ \frac{1}{C^2} + \text{Ln} \left( \frac{|P2|}{|P3|} \right)^2 \frac{1}{\omega^2 d^2} \right]^{-1} \quad \text{et} \quad \psi = 2 \text{ Arcos} \left( \sqrt{\frac{F}{\rho}} \cdot \frac{1}{C} \right).$$

Les évolutions de ces paramètres reflètent les modifications de la microstructure du matériau (figure 5):

- le module  $|(\alpha+2\beta)M^*|$  augmente de trois décades en cours de prise,
- son argument  $\varphi$  décroît de 40 à 10° et atteint son minimum après 2h ; avec l'hydratation des liants hydrauliques, les cristaux solides forment des agrégats qui conduisent à augmenter le caractère élastique de la pâte interbulle,
- ensuite, on observe une forte augmentation simultanée du module et de l'argument ; le réseau cristallin s'est développé et, il est maintenant continu (augmentation du caractère élastique), la densification des hydrates rend la suspension de plus en plus concentrée (augmentation du caractère visqueux).

En comparant les évolutions de  $\text{Im}[(\alpha+2\beta) M^*]$  en fonction de  $\text{Re}[(\alpha+2\beta) M^*]$  pour le béton cellulaire (formulations BC et BC+, pour différentes températures de coulée), on observe l'existence d'une courbe maîtresse : bien que la cinétique des réactions diffère les propriétés viscoélastiques s'inscrivent dans le même fuseau (figure 6).

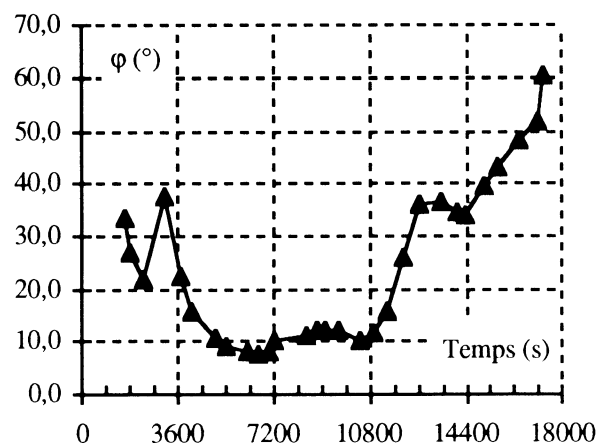
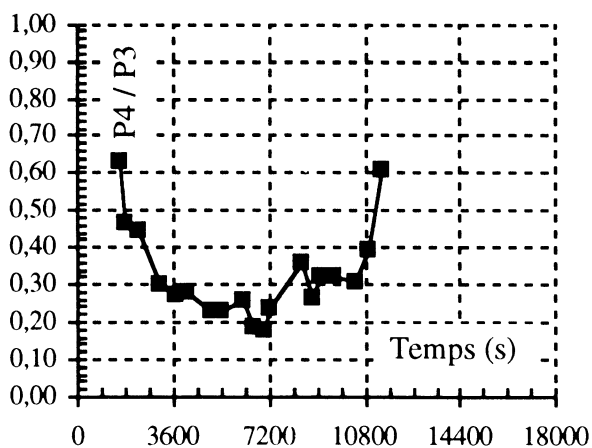
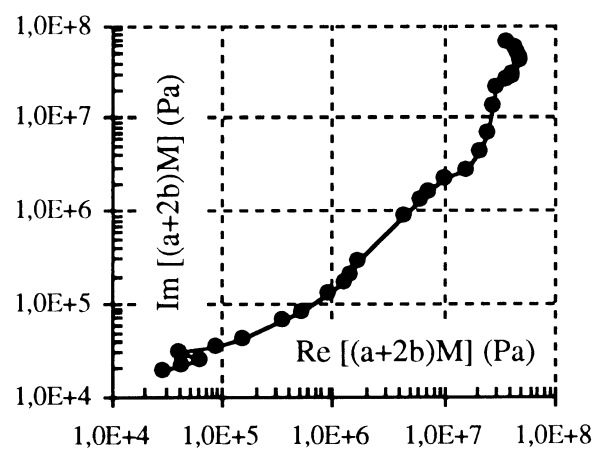
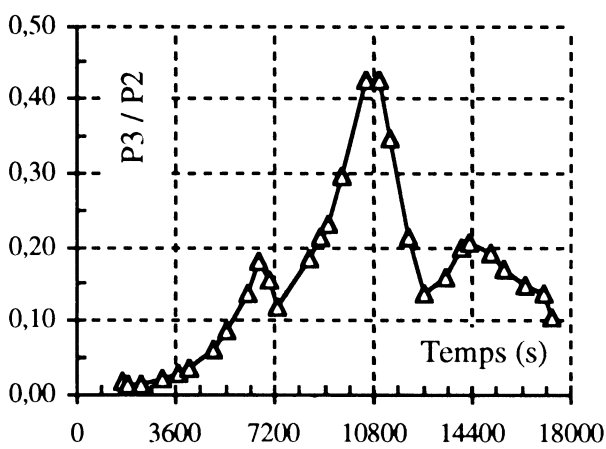
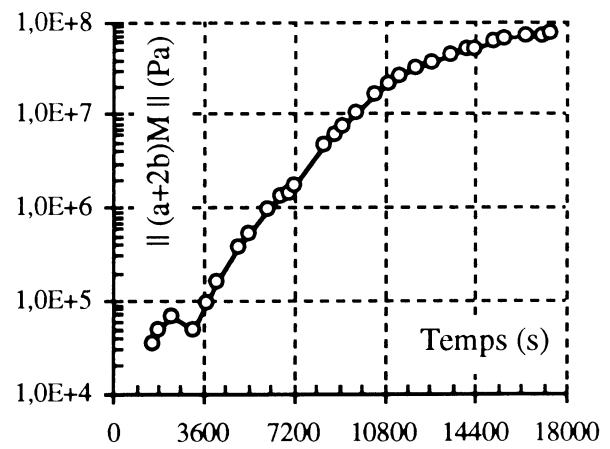
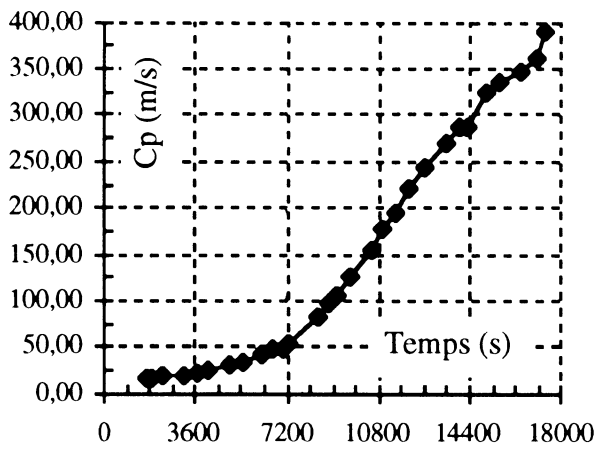


figure 5 : Mesures expérimentales et caractéristiques viscoélastiques, cas du béton cellulaire (BC)

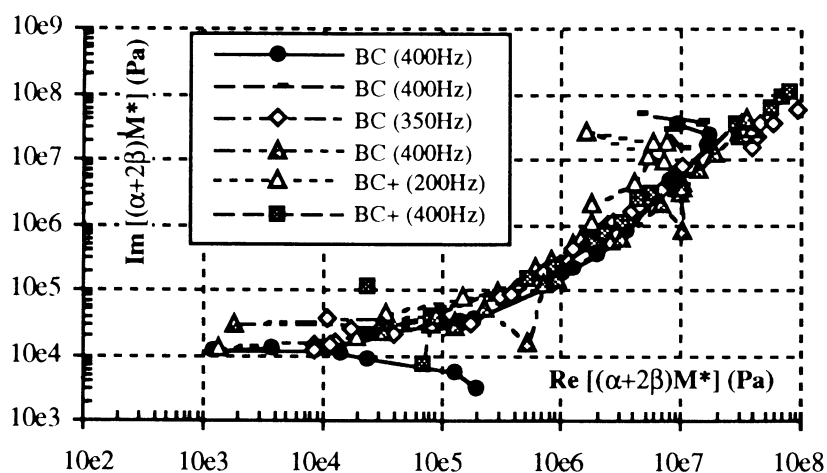


figure 6 :  $\text{Im}[(\alpha+2\beta) M^*]$  en fonction de  $\text{Re}[(\alpha+2\beta) M^*]$ ,  
cas du béton cellulaire.

### 3.2. Ondes de cisaillement

**Principe :** L'essai au vibroscope a été adapté afin de suivre la propagation d'ondes de cisaillement (essais S du planning du Tableau 1). La contrainte de dimensionnement de "grande" longueur d'onde reste valable. Mais de plus, l'amortissement de tels matériaux visqueux étant important et croissant avec la fréquence, les essais sont réalisés à des fréquences de 20 à 100Hz. Le caisson d'essai est modifié en conséquence (figure 7). Les signaux détectés par les deux capteurs sont en opposition de phase, ce qui permet de les distinguer des signaux d'ondes de compression.

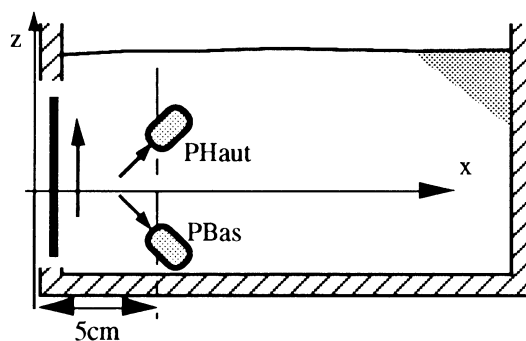


Figure 7 :  
Dispositif expérimental, configuration  
pour l'émission d'ondes de cisaillement  
(vue de côté)

**Résultats :** A partir des signaux enregistrés (figure 8), la célérité des ondes de cisaillement est déterminée en cours de prise. Le calcul de l'amortissement est en cours de réalisation. Pour les essais réalisés sur béton cellulaire, les signaux ne sont détectables qu'une demie heure après la coulée, la célérité est alors très faible. Elle augmente de manière significative (de 20 à 150m/s) après environ 2h (figure 9).

Cela peut être relié à la percolation des agglomérats de cristaux solides, et apparaît en bon accord avec l'évolution observée de la célérité des ondes de compression.

**Comparaison théorie - expériences :** Les mesures de la célérité et de l'amortissement permettent de calculer d'une autre manière  $\varphi$ , l'argument du module viscoélastique de la pâte interbulle.

De plus, la réalisation simultanée des deux essais (C, D, E et Cs, Ds) conduirait à la détermination complète de la loi macroscopique, c'est-à-dire au calcul de  $M$ ,  $\varphi$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ .

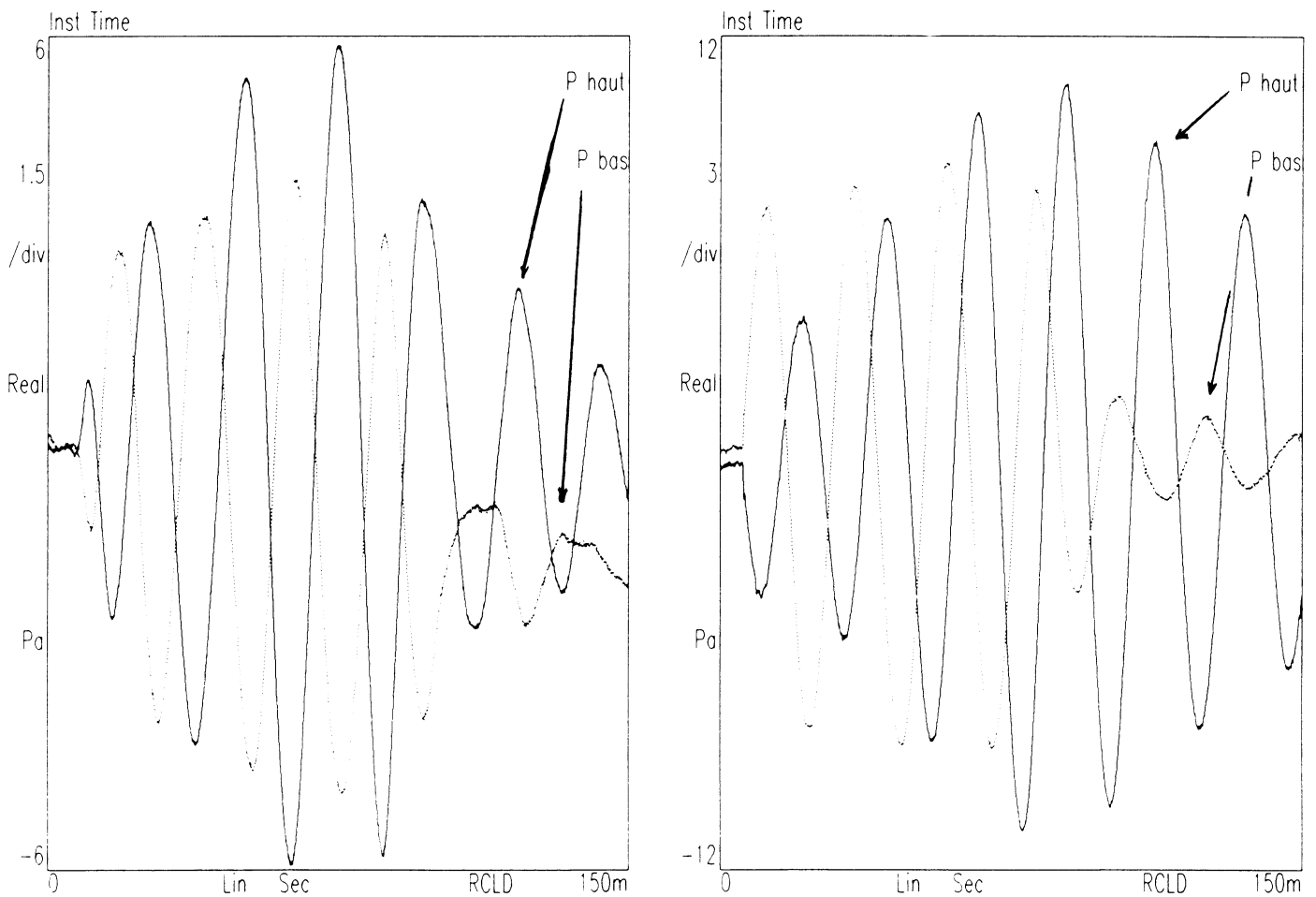


Figure 10 : Signaux enregistrés, dispositif de propagation d'ondes de compression

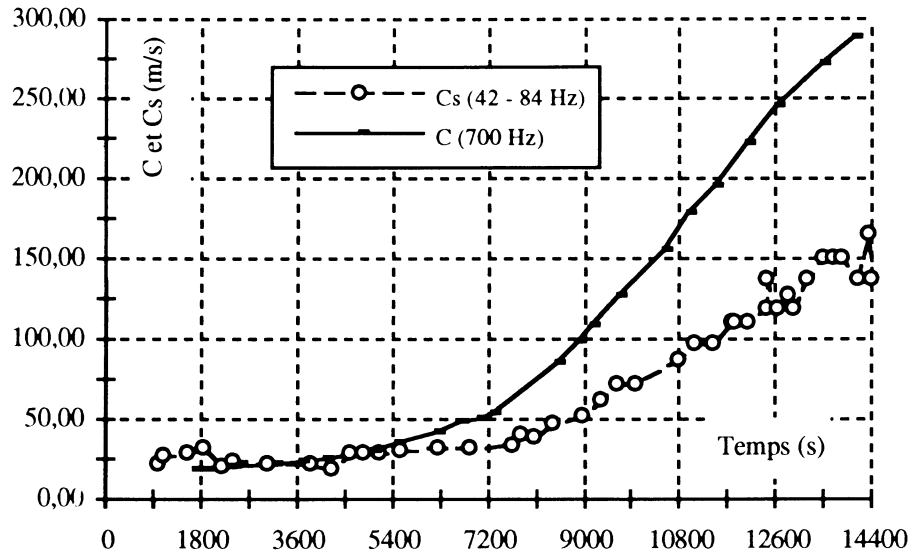


Figure 9 : Comparaison des évolutions de célérité  
(Ondes de compression et de cisaillement).

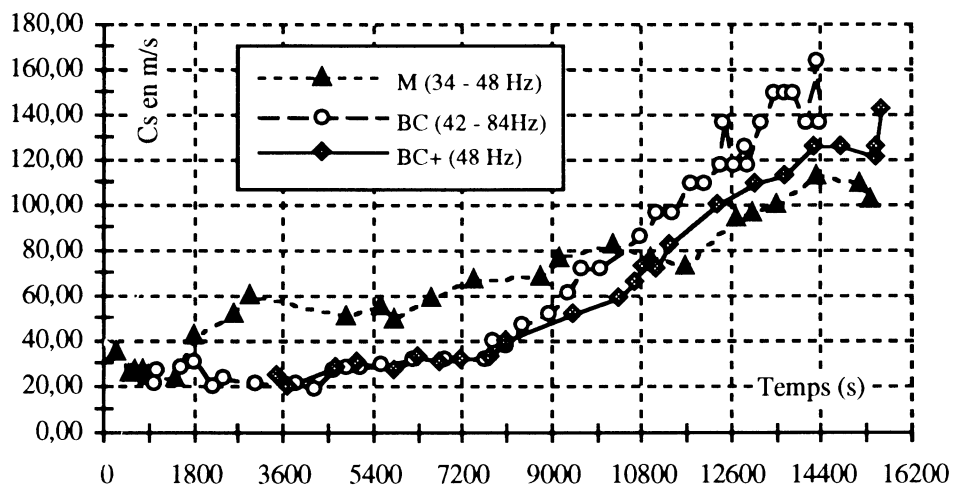


Figure 9 : Evolutions de la célérité Cs pour divers matériaux

#### 4. CONCLUSIONS

A partir du vibroscope, deux types d'essais sont présentés dans cet article, l'un basé sur la propagation d'onde de compression, l'autre de cisaillement. Les résultats de ces essais fournissent une caractérisation des modifications rhéologiques en cours de prise de matériaux hétérogènes tels que béton cellulaire, mortier, et enduits.

Il est vérifié expérimentalement que le béton cellulaire présente un **comportement linéaire** pour des essais conduits en petites déformations. Cela justifie l'hypothèse faite lors de la détermination par homogénéisation de la loi de comportement de ces matériaux : considérés comme des mélanges de bulles de gaz dans un fluide viscoélastique, la loi macroscopique obtenue est celle d'un milieu viscoélastique compressible.

Des essais de propagation d'ondes de compression, il est possible de déduire les caractéristiques viscoélastiques **en cisaillement** de la pâte interbulles ( $M^*$ ) évoluant du fluide au solide. Les modifications importantes des parties élastiques et visqueuses du comportement sont suivies au cours du temps. Pour le béton cellulaire, il est observé que les graphes  $Im(M^*)$  en fonction de  $Re(M^*)$  suivent une **courbe maîtresse** : les propriétés viscoélastiques s'inscrivent dans un même fuseau indépendamment des différentes cinétiques des réactions pour les formulations testées.

On montre comment le vibroscope a été adapté pour tester ces matériaux par propagation d'ondes de cisaillement. Les mesures de célérités sont présentées pour le béton cellulaire et le mortier. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment. L'analyse complète des deux types d'essais (compression, cisaillement) doit permettre la détermination complète de la loi de comportement macroscopique.

**ACKNOWLEDGEMENTS** - Cette recherche a été développée dans le cadre d'un contrat entre la société SIPOREX, productrice de béton cellulaire et le laboratoire Géomatériaux de l'ENTPE.

#### **REFERENCES**

- [1] SAYERS C.M., GRENFELL R.L., 1992, Ultrasonic propagation through hydrating cements., *Ultrasonics*, **31**, 3, 147 - 153.
- [2] SANCHEZ - PALENCIA E., 1980, Non homogeneous media and vibration theory., *Lect. Notes Phys*, **127**, Springer-Verlag Berlin.
- [3] BOUTIN C., AURIAULT J. L., 1993, Acoustics of a bubbly fluid at large bubble concentration., *Eur. J. Mech., B/Fluids*, **12**, N° 3, 367 - 399.
- [4] ARNAUD L., 1993, Pâte crue de béton cellulaire, approches théorique et expérimentale : l'homogénéisation, le vibroscope, *Doctorat thesis*, Ecole Centrale de Paris.
- [5] BOUTIN C., ARNAUD L., 1992, Etude expérimentale de la prise du béton cellulaire., *Proceeding of the 27 th Congress of G.F.R. (Marseille) Rhéologie des suspensions*, X.3-4, 43-50.
- [6] BOUTIN C., ARNAUD L., 1995, Mechanical characterization of heterogeneous materials during setting., *Eur. J. Mech. A/Solids*, **14**, 2 .

# REPONSE RHEOLOGIQUE D'UN SOL AUX BARRES DE HOPKINSON

J.F Semblat

*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France*

G. Gary, M.P. Luong

*Laboratoire de Mécanique des Solides, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France*

RESUME : L'étude de la réponse rhéologique d'un matériau aux barres de Hopkinson permet d'appréhender directement son comportement dynamique mais également de contrôler les phénomènes de propagation mis en jeu. La conception d'un **dispositif original à trois barres de Hopkinson** autorise la détermination du trajet de chargement tridimensionnel sur des chemins oedométriques. L'influence considérable du trajet de chargement sur la réponse dynamique est démontrée à l'aide de plusieurs types d'essais (confinement rigide, semi-rigide, souple). Une analyse granulométrique approfondie élucide quelques aspects phénoménologiques de la comminution (diamètre moyen, énergie de rupture).

ABSTRACT : Split Hopkinson Pressure Bar method is particularly efficient to approach materials behavior at high strain rates. This paper presents different types of experiments on soil specimens under various confining conditions (confining cylinder, confining pressure...). A special device called "**Three-Dimensional Split Hopkinson Pressure Bar**" (3D-SHPB), using a radial bar in contact with the specimen through the confining cylinder, allows measurement of radial stress with time. It is then possible to study the different loading paths in terms of mean stress and deviatoric stress. The comparison of the different experiments performed shows a strong influence of the loading path on the dynamic response. At grain size scale, several investigations have been made to evaluate the evolution of grain size distribution after testing. Experimental results show that the *3D-Split Hopkinson Pressure Bar* is a very promising tool for laboratory dynamic testing on soils.

## 1. SOLS SOUS SOLLICITATIONS DYNAMIQUES.

De nombreux problèmes pratiques sont concernés par la sollicitation dynamique des sols : la battage de pieux, le compactage dynamique, le compactage vibratoire, l'isolation vibratoire, le génie parasismique. Pour certains de ces problèmes, les vitesses de déformation sont importantes. L'analyse de la réponse dynamique des sols est donc un sujet d'intérêt. Les premiers travaux traitant de cette question sont dus à W.Heierli [8] et R.V.Whitman [16] qui ont étudié la réponse des sols sous chargement rapide. Le principal problème dans ces travaux est de savoir quel chargement est réellement appliqué au matériau. Les phénomènes de propagation dans le dispositif expérimental lui-même ne sont en effet pas pris en compte.

J.Meunier en France [10], C.W.Felice aux Etats-Unis [2,3,4], S.Shibusawa au Japon [14] et A.M.Bragov en Russie [1] ont réalisé des essais aux barres de Hopkinson pour déterminer la réponse de sols sous grande vitesse de déformation. Cette méthode est très intéressante car elle donne une mesure fiable des déplacements et des forces aux deux extrémités de l'échantillon

Tous les phénomènes de propagation sont parfaitement contrôlés. Cependant, la réalisation de tels essais sur les sols pose des difficultés particulières. Comme les caractéristiques mécaniques des sols sont généralement médiocres, il est nécessaire d'adapter le dispositif classique à ce matériau particulier. J.Meunier a par exemple utilisé des barres en nylon et C.W.Felice a réalisé des essais oedométriques en confinant l'échantillon dans un cylindre rigide.

## 2. LE BANC DYNAMIQUE A BARRES DE HOPKINSON "CLASSIQUE".

### 2.1. Dispositif expérimental.

Les bancs dynamiques utilisés habituellement sont composés de deux barres axiales (une barre "incidente" et une barre "transmise") et d'un impacteur projeté par air comprimé. La figure (1) donne un schéma de ce dispositif "classique". Il était composé à l'origine d'une seule barre et a été modifié par Kolsky pour réaliser des mesures indirectes sur les deux faces de l'échantillon.

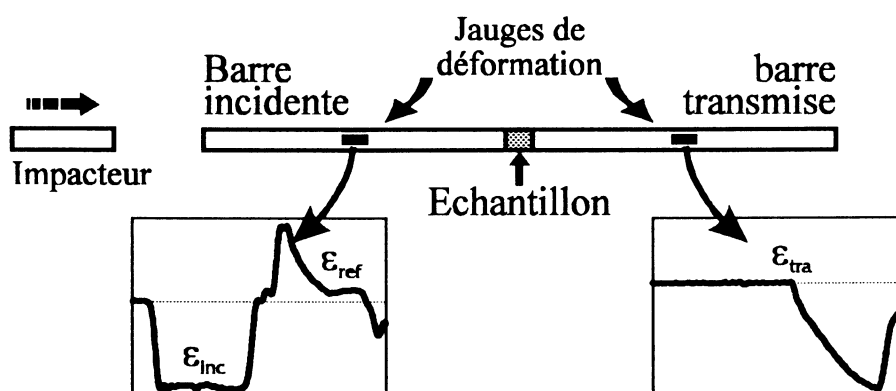


Figure 1 : Banc dynamique à barres de Hopkinson : dispositif "classique".

Comme indiqué sur la figure (1), le choc entre l'impacteur et la barre incidente donne naissance à un créneau constitué d'une onde de chargement et d'une onde de détente. Les déformations dans les barres réalisées par des jauges qui donnent les valeurs des déformations *incidente* ( $\epsilon_{inc}$ ), *réfléchi* ( $\epsilon_{ref}$ ) and *transmise* ( $\epsilon_{tra}$ ) (see figure (1)). D'après ces mesures, il est possible de déterminer les forces et les déplacements en tout point des barres (et en particulier aux interfaces barre-échantillon) et à tout instant.

### 2.2. Onde de contrainte dans l'échantillon.

#### 2.2.1. Contrainte axiale dans l'échantillon.

La propagation de l'onde de contrainte dans les barres et aux interfaces barre-échantillon sont un aspect fondamental des essais dynamiques aux barres de Hopkinson. Aux deux interfaces barre-échantillon, de multiples réflexions et transmissions d'onde apparaissent. Elles sont gouvernées par les paramètres mécaniques des barres et de l'échantillon. En supposant l'échantillon parfaitement élastique, il est possible de décrire simplement chaque étape de réflexion-transmission. Comme indiqué à la figure (2), les différentes étapes sont les suivantes :

- l'onde de contrainte incidente  $\sigma_i$  (compression) est partiellement réfléchi à la première interface. Comme le module de l'échantillon est plus faible que celui des barres, apparaissent à la fois une onde de contrainte réfléchi  $\sigma_r$  (traction) et une onde de contrainte transmise  $\sigma_t$  (compression)



- sur la deuxième interface, le même processus de réflexion-transmission intervient et crée deux ondes de compression  $\sigma_{tt}$  (transmise) et  $\sigma_{tr}$  (réfléchie)

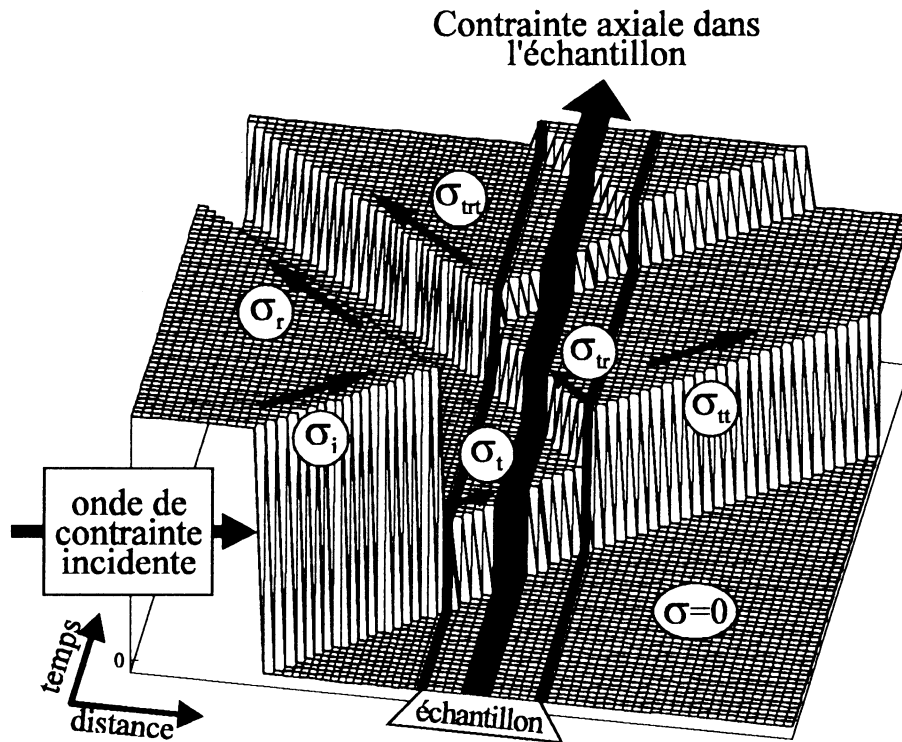


Figure 2 : Propagation de l'onde de contrainte à travers les deux interfaces barre-échantillon

Le schéma de la figure (2) donne les variations de la contrainte axiale en fonction du temps et de la position. Il montre clairement que la contrainte axiale dans l'échantillon augmente progressivement. A chaque étape de réflexion-transmission, la contrainte axiale augmente et après plusieurs étapes sa valeur devient très proche de celle de l'onde de contrainte incidente. Cette phase de l'essai est appelée "phase transitoire"; les phénomènes de propagation y sont prépondérants. Progressivement, la contrainte axiale devient uniforme dans l'échantillon.

### 2.2.2. Les deux phases expérimentales.

Deux phases différentes peuvent généralement être distinguées dans les essais dynamiques aux barres de Hopkinson (voir figure (3)) :

- une **phase transitoire** : les premières réflexions et transmissions de l'onde de chargement conduisent à un état de contrainte inhomogène. Les phénomènes de propagation sont largement prépondérants et cette étape est appelée **phase transitoire** de l'essai. La force incidente est bien supérieure à la force transmise (voir figure (3))
- une **phase quasi-statique rapide** : après plusieurs réflexions and transmissions de l'onde de chargement aux deux interfaces, l'échantillon atteint un état d'équilibre de contrainte. Cette étape est appelée la *phase "quasi-statique rapide"* de l'essai : la contrainte axiale est homogène dans tout l'échantillon (voir figure (3), les forces incidente and transmise sont égales).

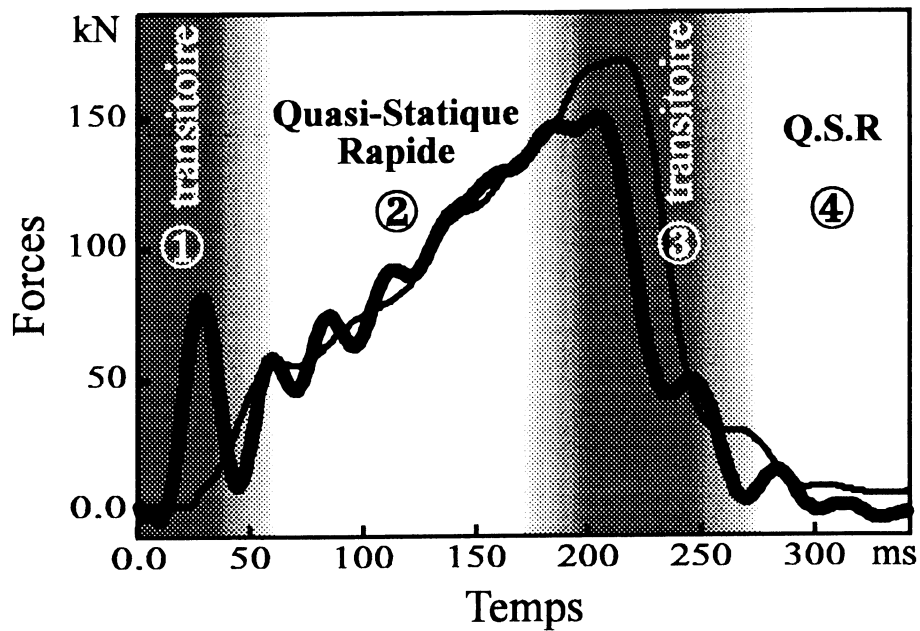


Figure 3 : Forces sur les deux faces de l'échantillon montrant les deux phases de chargement (resp. déchargement).

Comme indiqué à la figure (3), une *phase transitoire* apparaît aussi bien en charge qu'en décharge (phases numéros (1) et (3)). Le domaine d'utilisation des essais aux barres de Hopkinson est la *phase quasi-statique rapide* (notée (2) et (4) sur la figure (3)). Il existe deux phases d'équilibre de l'échantillon en chargement et en décharge. Des méthodes d'analyse récentes permettent d'exploiter la phase transitoire des essais aux barres de Hopkinson [11].

### 2.3. Détermination des paramètres mécaniques.

Dans les barres, les grandeurs liées au comportement et à la propagation d'onde sont liés de façon assez simple. Après correction des phénomènes de dispersion [7], l'hypothèse de propagation unidimensionnelle est parfaitement justifiée. Les expressions de la contrainte et de la déformation axiales sont données de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \sigma_{ax} &= \rho \cdot C_0 \cdot v \\ \epsilon_{ax} &= \frac{v}{C_0} \end{aligned} \quad (1)$$

Ces expressions sont valables pour n'importe quel milieu de propagation. Pour des barres parfaitement élastiques, l'expression(1) s'écrit :

$$\sigma_{ax} = \rho \cdot C_0^2 \cdot \epsilon_{ax}$$

Les déformations étant mesurées sur les barres, la contrainte axiale  $\sigma_{ax}$  dans l'échantillon est déterminée d'après les déformations incidente, réfléchiée et transmise d'après les expressions suivantes :

$$\sigma_{ax} = \frac{S_b \cdot E}{2S_{éch}} \cdot [\epsilon_{inc}(t) + \epsilon_{réf}(t) + \epsilon_{tra}(t)] \quad (2)$$

où  $S_b$  est la section des barres et  $S_{éch}$  la section de l'échantillon.

L'expression (2) est uniquement valable pour la phase *quasi-statique rapide* de l'essai. Elle est calculée d'après les forces aux deux interfaces : c'est une bonne hypothèse si les deux forces sont proches (équilibre).

### 3. L'"ESSAI A TROIS BARRES" DE HOPKINSON.

#### 3.1. Dispositif expérimental.

Pour appliquer une sollicitation dynamique aux sols, il est nécessaire de mesurer (ou contrôler) les contraintes axiale et radiale. La réponse dynamique du matériau peut alors être analysée d'après les chemins de contrainte tridimensionnels. Dans cette étude, des essais oedométriques dynamiques utilisant un cylindre de confinement rigide sont réalisés à l'aide d'un dispositif expérimental spécial : le "*banc dynamique à trois barres de Hopkinson*". L'utilisation d'un cylindre de confinement rigide empêche les déformations radiales mais il est alors nécessaire d'estimer la contrainte radiale. Une barre radiale, mise en contact avec l'échantillon à travers le cylindre de confinement, autorise la mesure de la contrainte radiale en fonction du temps (voir [13]). La figure (4) donne un schéma du "*banc dynamique à trois barres de Hopkinson*".

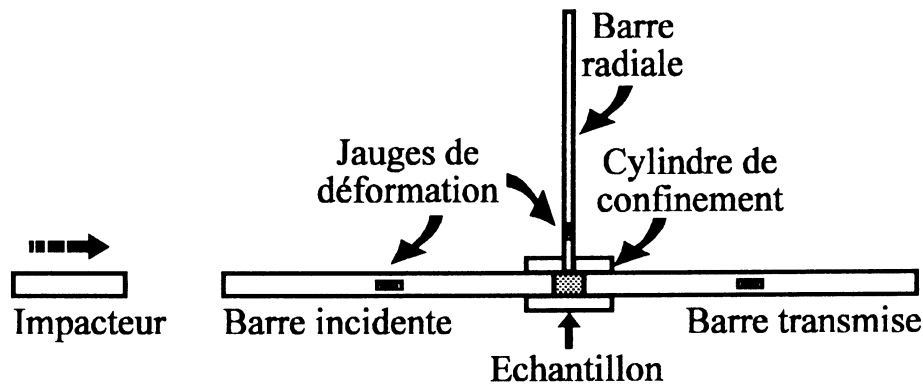


Figure 4 : *Dispositif à trois barres de Hopkinson.*

Le dispositif spécial représenté à la figure (4) comporte trois barres de type Hopkinson :

- 2 barres axiales pour mesurer les forces et les déplacements sur les deux faces de l'échantillon (comme dans le dispositif classique)
- 1 barre radiale pour évaluer la contrainte radiale pendant l'essai

#### 3.2. Essais sous confinement rigide (oedométriques dynamiques).

Pour tous les essais réalisés, les échantillons sont composés de sable *Fontainebleau* sec. Les essais oedométriques dynamiques réalisés sur le dispositif de la figure (4) sont appelés "essais sous confinement rigide" : le cylindre de confinement rigide empêche la déformation radiale. Le cylindre de confinement doit donc être suffisamment rigide ou épais pour obtenir une déformation radiale faible. Ceci a été vérifié d'après les contraintes radiales mesurées. Chaque essai (longueur d'échantillon, vitesse d'impact) est réalisé trois fois à l'identique afin d'apprécier la reproductibilité des résultats. Elle est très bonne pour la contrainte axiale et acceptable pour la contrainte radiale.

### 3.3. Chargement dynamique : le point de vue tridimensionnel.

Le dispositif "à trois barres de Hopkinson" (voir figure (4)) donne accès aux contraintes axiale et radiale (notées respectivement  $\sigma_{ax}$  et  $\sigma_{rad}$ ). En supposant la contrainte radiale homogène autour de l'échantillon, il est possible d'évaluer les trajets de chargement tridimensionnels en termes de contrainte moyenne "p" et contrainte déviatorique "q". Le calcul de la contrainte moyenne et déviatorique conduit aux expressions suivantes :

$$p = \frac{\sigma_{ax} + 2\sigma_{rad}}{3} \quad \text{et} \quad q = \sigma_{ax} - \sigma_{rad}$$

où  $\sigma_{ax}$  et  $\sigma_{rad}$  sont respectivement les contraintes axiale et radiale.

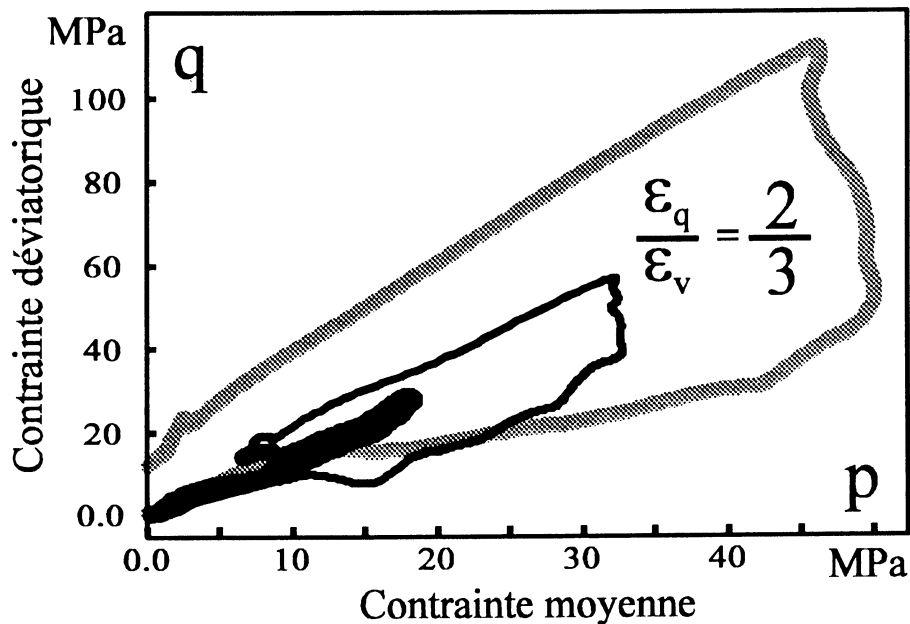


Figure 5 : diagrammes p-q : contrainte déviatorique en fonction de la contrainte moyenne (essais oedométriques dynamiques)

Les courbes de la figure (5) montrent clairement que, pour un trajet linéaire en déformation ( $\epsilon_p/\epsilon_q=2/3$  pour les essais oedométriques), le trajet de contrainte est aussi linéaire. Cependant les pentes en charge et en décharge sur les diagrammes p-q sont différentes. La structure de l'échantillon est différente après la phase de chargement (du fait de l'écrasement des grains par exemple, voir paragraphe (5)). La détermination des trajets de contrainte tridimensionnels pour des chargements dynamiques est d'un grand intérêt pour les sols. L'influence du trajet de chargement sur la réponse du matériau est bien connue en statique mais n'a jamais été clairement analysée pour des chargements dynamiques. Dans le paragraphe suivant, d'autres essais utilisant des confinements constant et faiblement variable sont présentés.

## 4. DIFFERENTS TRAJETS DE CHARGEMENT.

### 4.1. Autres types d'essais.

La comparaison de la réponse dynamique d'un sol suivant différents trajets de chargement est d'un grand intérêt. En plus des essais sous "confinement rigide" (essais oedométriques sur dispositif à trois barres de Hopkinson), trois autres types d'essais sont réalisés [13] :

- confinement semi-rigide : pour ce type d'essais, la pression de confinement appliquée à l'échantillon n'est pas constante (fluide incompressible)
- confinement souple : les essais sous confinement souple sont réalisés à l'aide d'un fluide compressible qui assure une pression de confinement constante pendant les essais
- essais à faible impédance : les essais précédents sont réalisés sur des barres en duraluminium et la contrainte axiale est élevée. Pour les essais à faible impédance, l'utilisation de barres en plexiglas autorise des chargements sous faible contrainte et faible confinement. L'impédance mécanique de ce type de barres est faible : ces essais sont appelés essais à faible impédance.

Les essais sous confinement "souple" et "semi-rigide" sont réalisés à l'aide d'une cellule de confinement (voir figure (6)) donnant un confinement modérément variable (semi-rigide) ou constant (souple). Les essais à "faible impédance" sont mis en oeuvre sur un dispositif à barres en PMMA et l'échantillon est confiné sous pression constante. Une procédure spéciale de correction prend en compte l'amortissement et la dispersion dans les barres viscoélastiques utilisées [17].

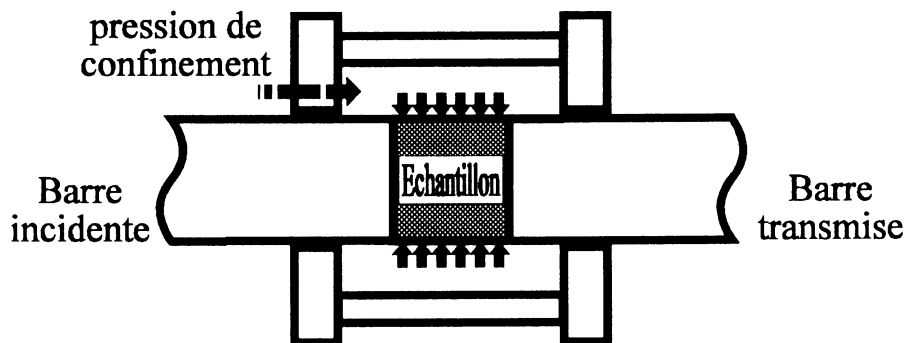


Figure 6 : Cellule de confinement pour les essais à faible impédance et sous confinement souple et semi-rigide.

#### 4.2. Comparaison des réponses dynamiques.

En comparant les réponses obtenues pour les différents essais, il est possible d'apprécier l'influence du trajet de contrainte sur la réponse de l'échantillon. Les courbes de la figure (7) montrent les réponses dynamiques suivant différents trajets de chargement (confinement rigide, semi-rigide, souple et faible impédance). La principale conclusion issue de ces courbes est que le trajet de chargement dynamique a une grande influence sur la réponse dynamique.

Deux types de réponse dynamique sont à distinguer :

- pour les essais "à faible impédance" et sous "confinement souple" : la résistance de l'échantillon décroît au cours du chargement
- pour les essais sous "confinement semi-rigide" et les essais "oedométriques" : le comportement est quasiment linéaire en charge. L'évolution du confinement au cours du chargement augmente apparemment la résistance dynamique de l'échantillon.

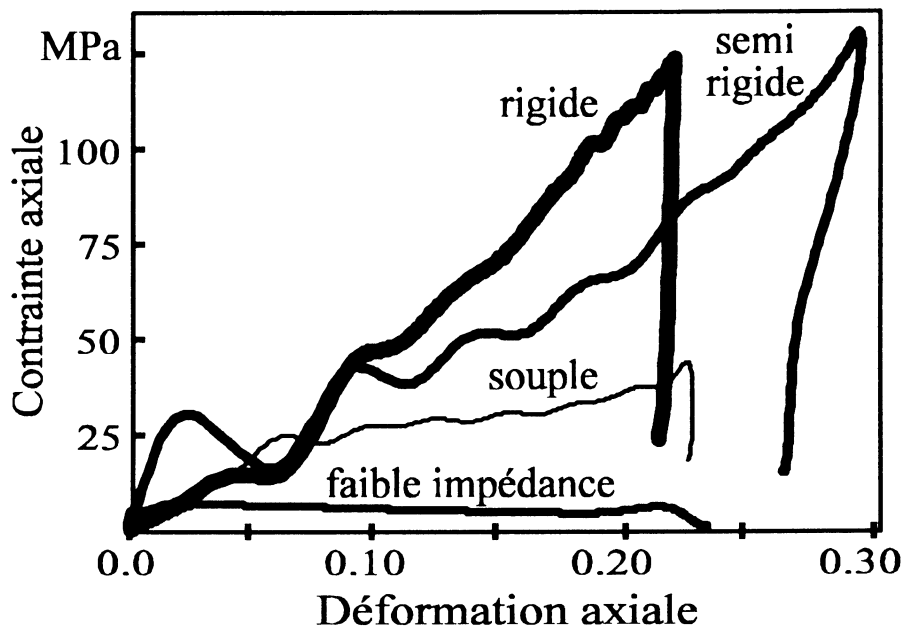


Figure 7 : *Contrainte axiale en fonction de la déformation axiale pour différents types de confinement.*

## 5. ANALYSE A L'ECHELLE GRANULAIRE.

### 5.1. Evolution de la granulométrie.

Après chaque essai oedométrique ("confinement rigide"), les granulométries non cumulées de chaque échantillon sont comparées : la figure (8) donne un diagramme des courbes granulométriques en fonction de la contrainte axiale maximale pour les essais oedométriques. Le pourcentage de gros grains diminue alors que le pourcentage de petits grains augmente. En outre, il est possible de quantifier les variations des tailles de particules.

### 5.2. Influence de la vitesse de chargement.

Shukla et al. [12,15] ont réalisés des expériences sur des assemblage de grains photoélastiques pour étudier la propagation d'une onde de chargement dans un milieu granulaire. Il a étudié l'influence sur la propagation de la présence d'un grain dur ou d'un vide dans des assemblages granulaires 1D ou 2D. De nombreux auteurs ont montré que le chargement statique d'assemblages granulaires fait apparaître des chemins de force de différentes intensités [9].

Dans les essais dynamiques, la rapidité du chargement peut créer des "chaînes de force préférentiels" de forte intensité. Les grains ne peuvent pas suivre le trajet d'intensité de force minimale pour atteindre l'équilibre. Ces "chaînes de force préférentiels" donnent des contraintes de forte intensité. Il est intéressant de déterminer l'influence de cet effet transitoire (lié à la vitesse de déformation) et l'impact de la contrainte axiale (effet de niveau de contrainte).

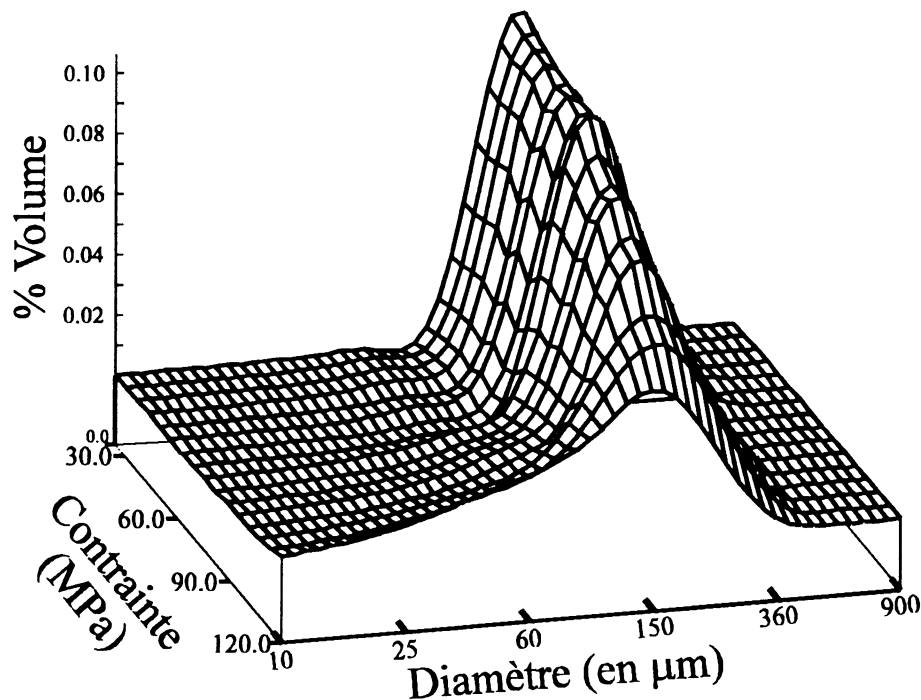


Figure 8 : Courbes granulométriques en fonction de la contrainte axiale maximale (pour tous les essais oedométriques).

### 5.3. Energie de rupture.

Chaque distribution granulométrique peut être reliée à l'énergie de rupture de l'essai correspondant. En supposant les grains sphériques, il est possible d'écrire une relation simple entre l'énergie de rupture  $E_{rupt}$  et la nouvelle surface de grain créée. Comme l'a indiqué Fukumoto [5,6], l'expression de  $E_{rupt}$  prend l'une des formes suivantes (proposées par Kick et Rittinger à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, voir [5,6]) :

$$E_{Ritt} = C_R \cdot \sum_i \left[ q_i \cdot \left( \frac{1}{x_i} - \frac{1}{x_0} \right) \right]$$

$$E_{Kick} = C_K \cdot \sum_i \left[ q_i \cdot \log \left( \frac{x_0}{x_i} \right) \right]$$

D'après les courbes contrainte-déformation (axiales), l'énergie de déformation dissipée dans l'échantillon  $E_{\sigma-\varepsilon}$  peut être évaluée. Il est intéressant de comparer l'énergie de rupture et l'énergie de déformation : pour tous les essais oedométriques dynamiques, l'énergie de rupture est proportionnelle à l'énergie de déformation  $E_{\sigma-\varepsilon}$ . Il y a donc une relation très forte entre l'énergie de déformation dissipée dans l'échantillon (calculée d'après la réponse) et l'énergie de rupture (calculée d'après la granulométrie).

## 6. PRINCIPAUX RESULTATS.

Le résultat le plus important de cette étude est qu'elle donne un moyen de déterminer le trajet de contrainte tridimensionnel sous chargement dynamique. La comparaison des différents essais utilisant plusieurs types de confinement montre la très forte influence du trajet de

chargement sur la réponse dynamique. L'analyse à l'échelle granulaire donne également des résultats intéressants sur la relation entre réponse dynamique et variation de la taille des grains.

Il serait intéressant de comparer des essais sous confinement rigide (oedométriques) et souple comme ceux présentés dans cette étude avec des essais sous confinement semi-rigide comme ceux réalisés par Bragov [1] (cylindre de confinement de faible épaisseur autorisant les déformations radiales). La réelle influence de la vitesse de déformation sur la réponse dynamique doit être étudiée avec précision en utilisant différents types d'impacteurs (longueur, masse...). Une approche "problème inverse" donne d'ores et déjà d'intéressants résultats sur la phase transitoire [11] et constitue un outil d'investigation indispensable à une exploitation approfondie des essais aux barres de Hopkinson.

### **REFERENCES :**

- [1] A.M.Bragov, "Use of the Kolsky method for studying shear resistance of soils", *DYMAT Jal*, v.1, n<sup>0</sup>3, 253-259, Septembre 1994.
- [2] C.W.Felice, "The response of soil to impulse loads using the S.H.P.B technique", Ph.D Thesis, University of Utah, Salt Lake City, 1985.
- [3] C.W.Felice, E.S.Gaffney, J.A.Brown, "Dynamic high stress experiments on soil", *Geotechnical Testing Jal*, v.10, n<sup>0</sup>4, 192-202, Décembre 1987.
- [4] C.W.Felice, E.S.Gaffney, J.A.Brown, "Extended split Hopkinson bar analysis for attenuating materials", *Jal of Engineering Mech.*, ASCE, v.117, n<sup>0</sup>5, 1119-1135, Mai 1991.
- [5] T.Fukumoto, "A grading equation for decomposed granite soil", *Soils and Foundations*, v.30, n<sup>0</sup>1, 27-34, Janvier 1990.
- [6] T.Fukumoto, "Particle breakage characteristics of granular soils", *Soils and Foundations*, v.32, n<sup>0</sup>1, 26-40, Mars 1992.
- [7] G.Gary, J.R.Klepaczko, H.Zhao, "Corrections for wave dispersion and analysis of small strains with Split Hopkinson Bar", Proc. of "Int. Symp. of Impact Eng.", Sendai, Japon, 1992.
- [8] W.Heierli, "Inelastic wave propagation in soil columns", *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, A.S.C.E, v.88, n<sup>0</sup>SM6, 33-63, Décembre 1962.
- [9] G. de Josseling de Jong, A.Drescher, "Photoelastic verification of a mechanical model for the flow of a granular material", *Jal of Mechanics and Physics of Solids*, v.20, 337-351, 1972.
- [10] J.Meunier, "Contribution à l'étude des ondes et des ondes de choc dans les sols", Thèse de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1974.
- [11] L.Rota, "An inverse approach for identification of dynamic constitutive equations", Proc. of 2nd Int. Symp. on Inverse Problems (ISIP'94), éd. H.D.Bui, M.Tanaka, Paris, 2-4 Nov. 94.
- [12] M.H.Sadd, L.Qiu, W.G.Boardman, A.Shukla, "Modelling wave propag. in granular media using elastic networks", *Int. Jal of Rock Mech. & Mining Science*, v.29, n<sup>0</sup>2, 161-170, 1992.
- [13] J-F.Semblat, "Sols sous sollicitations dynamiques et transitoires : réponse dynamique aux barres de Hopkinson, propagation d'ondes en milieu centrifugé", Rapport "Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées", Paris, Mars 1995.
- [14] S.Shibusawa, A.Oida, "Dependency of observation parameters on soil dynamic parameters in unconfined impact compression tests", *Jal of Terramechanics*, 29, n<sup>0</sup>3, 289-306, 1992.
- [15] A.Shukla, C.Y.Zhu, Y.Xu, "Dynamic stresses in granular assemblies with microstructural defects", *Journal of Engineering Mechanics (ASCE)*, vol.118, n<sup>0</sup>1, pp.190-201, 1992.
- [16] R.V.Whitman, "The behaviour of soils under transient loadings", Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Soil Mechanics and Foundation Engineering, vol.I, p.207, Londres, 1957.
- [17] H.Zhao, "Analyse de l'essai aux barres de Hopkinson; application à la mesure du comportement dynamique des matériaux", Thèse de Doctorat, E.N.P.C., Paris, Déc. 1992.



## **GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

La RHEOLOGIE (du grec rheô "couler", le suffixe logie désignant une science) est la science de la matière en écoulement, des contraintes qu'il faut lui appliquer et des modifications structurelles qui en résultent.

La matière simplement déformée est un cas particulier. Les phénomènes relevant de la mécanique des fluides Newtonienne, de l'élasticité Hookéenne, du simple transport d'électrons sont des cas limites.

UNIVERSELLE, on la rencontre dans tous les domaines de l'activité humaine aussi bien que dans les phénomènes naturels. Ses applications vont de la mise en forme des produits industriels quel qu'en soit le matériau, aux comportements de la matière vivante, en passant par la tenue des pneumatiques ou la durabilité des constructions. Son impact économique est donc considérable.

INTERDISCIPLINAIRE, elle fait appel à la MECANIQUE, à la PHYSIQUE, à la CHIMIE, aux MATHEMATIQUES, à la BIOLOGIE qui lui fournissent ses instruments de base, et se montre utile à chacune de ces disciplines.

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF à vocation purement scientifique fondée en 1964 et régie par la Loi de 1901, le GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE a pour OBJECTIFS de contribuer au DEVELOPPEMENT des études et recherches relatives à la Rhéologie et de favoriser la DIFFUSION ou le TRANSFERT des progrès accomplis dans ses diverses branches.

Dans ce but, le GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE :

- Organise un COLLOQUE NATIONAL ANNUEL.
- Edite des CAHIERS consacrés aux exposés scientifiques (une soixantaine de numéros édités à ce jour), et un BULLETIN consacré aux informations courantes.
- Contribue à la clarification du langage par l'établissement d'un DICTIONNAIRE.
- Favorise le développement de l'enseignement et de la recherche, le transfert des connaissances, dans les domaines de la Rhéologie.
- Offre une bourse et un prix annuel.
- Est membre du COMITE INTERNATIONAL DE RHEOLOGIE et entretient des relations avec les SOCIETES DE RHEOLOGIE d'autres pays.
- S'associe avec d'autres sociétés savantes ou professionnelles, dans le but de mieux promouvoir la Rhéologie, science universelle et interdisciplinaire.



## COLLOQUES ANNUELS DU GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

1.	Rhéologie des systèmes à deux phases	1965
2.	Aspects énergétiques en Rhéologie	1966
3.	Progrès récents des effets du 2ème ordre	1967
4.	Rhéologie en relation avec la structure	1968
5.	Comportement mécanique des matériaux composites	1969
6.	Influence de la température et de la pression sur les comportements rhéologiques	1970
6. bis	Rhéologie et hydrotechnique	1971
7.	Viscoplasticité	1972
8.	Rhéologie des bétons	1973
9.	Phénomènes de surface	1974
10.	Influence de la température sur les comportements rhéologiques	1975
11.	Rhéologie des corps mous	1976
12.	Thermodynamique des comportements rhéologiques	1977
13.	Aspects rhéologiques de la mécanique de la rupture	1978
14.	Rhéologie des couches minces	1979
15.	Comportement rhéologique et structure des matériaux	1980
16.	Application de la rhéologie aux problèmes de fabrication industrielle	1981
17.	Comportement rhéologique sous sollicitations rapides ou dynamiques	1982
18.	Méthodes et appareils de mesure rhéologique	1983
19.	Rhéologie des matériaux anisotropes	1984
20.	Vingt ans du Groupe Français de Rhéologie : progrès récents	1985
21.	Rhéologie des fluides hétérogènes	1986
22.	Rhéologie des fluides industriels	1987
23.	Endommagement et rhéologie des solides	1988
24.	Rhéologie et industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques	1989
25.	Rhéologie des Matériaux du Génie Civil	1990
26.	Rhéologie des surfaces et interfaces	1991
27.	Rhéologie des suspensions	1992
28.	Rhéologie des Polymères fondus	1993
29.	La Thixotropie	1994

*Les Comptes rendus des Colloques Annuels peuvent être obtenus en s'adressant au  
Secrétariat du Groupe Français de Rhéologie.*

# **GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE**

*Association régie par la loi du 1.07.1901 - J.O. du 30.07.1964*

J. MANDEL (Président Fondateur 1964-1967)

M. JOLY (1967-1970)

B. PERSOZ (1970-1973)

P. HABIB (1973-1976)

R. COURTEL (1976-1979)

C. HUET (1979-1983)

J.D. WEBER (1983-1987)

D. BOURGOIN (1987- 1991)

**Président Actuel : JM. PIAU**



