HAL
open science

# Etude de la rhéologie de nanofluides soumis à de très forts taux de cisaillement à l'aide de microsystèmes fluidiques

Julien Chevalier

## To cite this version:

Julien Chevalier. Etude de la rhéologie de nanofluides soumis à de très forts taux de cisaillement à l'aide de microsystèmes fluidiques. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00348187

**HAL Id: tel-00348187**

**https://theses.hal.science/tel-00348187v1**

Submitted on 18 Dec 2008

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

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

# THESE

Présentée et soutenue publiquement le 21 Octobre 2008 par :

**Julien CHEVALIER**

Pour obtenir le grade de Docteur de l'**Université Grenoble I – Joseph Fourier**
Spécialité Mécanique des Fluides et Energétique

Préparée à l'**Institut Néel** dans le cadre de l'Ecole Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production

---

# Etude de la Rhéologie de Nanofluides soumis à de très forts Taux de Cisaillement à l'aide de Microsystèmes Fluidiques

---

## JURY

| | |
|---|---|
| Jean-Paul DECRUPPE | Rapporteur |
| Jean-François MANCEAU | Rapporteur |
| Frédéric AYELA | Directeur de thèse |
| André BONTEMPS | Examinateur |
| Jean-Philippe MATAS | Examinateur |
| Olivier TILLEMENT | Examinateur |

# Remerciements

Ce travail de thèse a été préparé au Département Nanosciences de l'Institut Néel. Je remercie Messieurs A. Fontaine, son directeur et J. Cibert, chef du département de m'y avoir accueilli.

Dans un premier temps, je souhaite remercier Frederic Ayela qui a dirigé ces travaux. Je lui suis reconnaissant pour sa patience, sa disponibilité et son tonitruant optimisme, qui ont principalement contribué au bon déroulement de ce projet. Son expertise dans les domaines aussi variés que la fabrication de micro structures, de l'instrumentation fine et de la physique générale a permis de mener à bien un projet ouvert et ambitieux se situant à l'interface de nombreuses disciplines de la physique. Mon expérience à ses cotés a constitué indéniablement une authentique école de rigueur. Enfin, par son esprit critique, il a bien souvent rappelé au jeune impétueux disciple que «ceux qui ont une foi excessive dans leurs idées ne sont pas bien armés pour faire des découvertes» (Claude Bernard).

Messieurs les Professeurs J.P. Decruppe et J.F.Manceau ont accepté d'être rapporteurs et d'expertiser ce travail. Je les en remercie vivement. Je remercie également Messieurs A. Bontemps, Professeur et Monsieur J.P. Matas, Maitre de Conférence d'avoir accepté de participer à ce jury. Mes remerciements vont bien sur au Professeur O. Tillement, du Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon. Sa contribution, ainsi que celle de F. Chaput et des personnels de Nano'H m'a apporté les moyens de mener à bien ce projet en me fournissant des nanofluides de qualité. Je les remercie d'avoir répondu aux contraintes imposées par notre cahier des charges pour la synthèse des nanofluides.

L'étude du comportement des suspensions de nanoparticules dans des microsystèmes est un objectif audacieux qui n'aurait pas été atteint sans les formidables appuis techniques et possibilités de réalisation de l'Institut Néel. La liste des personnels de tout niveau qui ont participé de près ou de loin à ce projet est longue, mais je profite de l'occasion qui m'est offerte pour les citer ici. Dans le désordre, merci à Bruno Fernandez, Christophe Lemonias, Thierry Croze et Khaled Ayadi de Nanofab pour leur disponibilité, efficacité et convivialité, à Maria Bacia du pôle instrumentation MCMF pour les innombrables observations au microscope à transmission des nanoparticules, à Olivier Exhaw, Christophe Guttin et Maurice Grollier du pôle électronique MCBT pour la qualité de leurs réalisations, à Anne Gérardin et Gérard Barthélemy et au pôle cryogénie du MCBT pour les réalisations mécaniques.

Plus particulièrement, je remercie Thierry Fournier d'avoir bien souvent pris part aux réflexions préalables concernant les travaux de salle blanche et de m'avoir fait profiter de son expérience. Je suis également vivement redevable à Pierre Brosse Maron pour son aide astucieuse à la conception et au montage du banc d'essai et à ses multiples conseils techniques.

Mon activité d'enseignement, dans le cadre du monitorat, a été une expérience très riche grâce à mes tuteurs et collègues de la Maison de la Mécanique et plus particulièrement de l'IUT GMP qui m'ont souvent permis de relativiser les difficultés rencontrées en recherche.

Enfin je souhaite conclure par des remerciements plus personnels à ma famille pour les tous les soutiens inconditionnels, à Isabelle Y. pour les innombrables croisements un zeste exotiques, à Raphaëlle D., l'un dans l'autre… virtuellement vôtre, Pénélope M. pour la sauvegarde de l'esprit famille ( bonne chance pour toi qui commence ), à Isabelle H. pour les énergies positives, à Nicolas L. pour le regard critique, à Pierre L. pour son optimisme sans faille, à Alexis R. pour la gagne et à Damien K. pour ses encouragements.

# Sommaire

## Remerciements

## Introduction générale

## CHAPITRE 1


**1 INTRODUCTION ..... 11**

**2 INTERACTIONS SUR LES PARTICULES EN SUSPENSION ..... 12**

2.1 INTERACTIONS HYDRODYNAMIQUES ..... 12
2.2 INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES ATTRACTIVES ET REPULSIVES, A L'ORIGINE OU NON DES AGREGATS ..... 15
2.3 EFFET DE CAPILLARITE ENTRE PARTICULES ..... 18

**3 PROPRIETES THERMIQUES DES SUSPENSIONS ..... 18**

**4 RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS ..... 20**

4.1 LA RHEOLOGIE, RAPPEL ET NOTATION ..... 20
4.2 METHODES CLASSIQUES DE MESURE DE VISCOSITE ..... 22
4.3 LA RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS ..... 24
*4.3.1 Influence de la concentration volumique : suspensions concentrées et faiblement concentrées ... 24*
*4.3.2 Influence de la concentration volumique : suspensions très concentrées ..... 30*
*4.3.3 Influence du rapport de forme $\alpha_p$ des particules ..... 31*

**5 COMPORTEMENT DES SUSPENSIONS SOUS CHAMP ELECTRIQUE ..... 34**

5.1 L'ELECTROPHORESE ..... 34
5.2 LA DIELECTROPHORESE ..... 35
5.3 L'EFFET ELECTRORHEOLOGIQUE (ER) ..... 35


## CHAPITRE 2


**1 SPECIFICITES DU PASSAGE DE L'ECHELLE MICROMETRIQUE VERS L'ECHELLE NANOMETRIQUE ..... 37**

**2 PROPRIETES THERMIQUES DES NANOFLUIDES ..... 37**

**3 RELATION ENTRE LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET THERMIQUES : INTERET DU NANOFLUIDE ..... 40**

**4 RHEOLOGIE DES NANOFLUIDES ..... 43**

4.1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE ..... 43
4.2 AGREGATION DE PARTICULES ET INFLUENCE SUR LA RHEOLOGIE ..... 47

**5 EFFET ELECTRORHEOLOGIQUE GEANT DES NANOFLUIDES (GER) ..... 51**

**6 CONCLUSION ..... 51**

# CHAPITRE 3


**1 MICRORHEOLOGIE ..... 53**

**2 PRINCIPE DU MICRORHEOMETRE CAPILLAIRE A SECTION RECTANGULAIRE ..... 54**

**3 CHOIX DU MODE DE FONCTIONNEMENT ET ENVIRONNEMENT TECHNIQUE ..... 56**

**4 DIMENSIONNEMENT GENERAL DES MICROSYSTEMES ..... 57**

4.1 LONGUEUR D'ETABLISSEMENT DU PROFIL HYDRAULIQUE ..... 57
4.2 DISSIPATION THERMIQUE A HAUT TAUX DE CISAILLEMENT ..... 57
4.3 TEMPS DE REPONSE DU SYSTEME ..... 58
4.4 CONTRAINTES DE FONCTIONNEMENT GENERALES ..... 62
4.5 DEFORMABILITE DU CANAL ..... 62
4.6 DIMENSIONNEMENT DES ELECTRODES ET CHAMP ELECTRIQUE RESULTANT ..... 64
*4.6.1 Electrodes parallèles ..... 64*
*4.6.2 Electrodes interdigitées ..... 64*
4.7 DIMENSIONNEMENT ET REALISATION DE L'INTERFACE MICRO/MACRO ..... 66

**5 DIMENSIONNEMENT DES CAPTEURS DE PRESSION INTEGRES ..... 67**

5.1 PRINCIPE DE LA MESURE LOCALE DE PRESSION ..... 67
5.2 PRINCIPE GENERAL DES JAUGES DE DEFORMATION ..... 67
5.3 APPLICATION AU CAPTEUR DE PRESSION PAR JAUGES DE DEFORMATION SUR MEMBRANES DEFORMABLES ..... 70
5.4 MONTAGE ELECTRONIQUE ASSOCIE AU CAPTEUR ..... 73
5.5 ETALONNAGE ..... 74

**6 ESTIMATION DES INCERTITUDES EXPERIMENTALES ..... 75**

6.1 MESURE DE LA VISCOSITE ..... 75
6.2 MESURE DE LA CONCENTRATION VOLUMIQUE DES SUSPENSIONS ..... 76


# CHAPITRE 4


**1 PRESENTATION DES PROCEDES DE MICROFABRICATION ..... 79**

1.1 CHOIX DES MATERIAUX ..... 79
1.2 LE PROCESSUS DE NETTOYAGE DES SURFACES ..... 79
1.3 LE DEPOT DE MATERIAUX METALLIQUES ET ISOLANTS ..... 80
1.4 LITHOGRAPHIE ..... 81
1.5 USINAGE DU SILICIUM ..... 82
1.6 LE PROCEDE DE PERÇAGE ..... 86
1.7 LE PROCEDE DE SCELLEMENT ANODIQUE ..... 86

**2 MICROSYSTEMES A MESURE DE PRESSION GLOBALE ..... 88**

2.1 MICROCANAUX HYBRIDE SILICIUM PYREX A ELECTRODES PARALLELES (1$^{EME}$ GENERATION) ..... 88
*2.1.1 Présentation générale ..... 88*
*2.1.2 Réalisation ..... 89*
2.2 VARIANTE A ELECTRODES INTERDIGITEES SUR LE PYREX ..... 94

**3 MICROSYSTEMES A MESURE DE PRESSION LOCALE (2$^{EME}$ GENERATION – A ET B) ..... 96**

3.1 MICROCANAUX HYBRIDE SILICIUM PYREX A ELECTRODES INTERDIGITEES ET MESURE LOCALE DE PRESSION (2$^{EME}$ GENERATION - A) POUR L'ELECTRORHEOLOGIE DES NANOFLUIDES ..... 96
*3.1.1 Présentation générale ..... 96*
*3.1.2 Réalisation ..... 98*
3.2 MICROCANAUX HYBRIDE SILICIUM PYREX ET MESURE LOCALES DE PRESSION (2$^{EME}$ GENERATION – B POUR LA RHEOLOGIE DES NANOFLUIDES) ..... 106
*3.2.1 Microsystèmes à confinement moyen (2$^{ème}$ génération – B1) ..... 106*
*3.2.2 Microsystèmes à confinement fort (2$^{ème}$ génération – B2) ..... 109*

# CHAPITRE 5

**1 MONTAGE EXPERIMENTAL ..... 111**

1.1 BOUCLE HYDRAULIQUE ..... 111
1.2 BOUCLE ELECTRIQUE ..... 112

**2 LES NANOFLUIDES $SIO_2$ – ETHANOL ..... 113**

**3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL ..... 114**

3.1 REMPLISSAGE DU CANAL ..... 114
3.2 PROTOCOLE DE MESURE ..... 114

**4 RHEOLOGIE EN MILIEU CONFINE A HAUT TAUX DE CISAILLEMENT DES LIQUIDES PURS PORTEURS ..... 116**

4.1 LIQUIDES EN MILIEU CONFINE ..... 116
4.2 LIQUIDES ET GAZ EN MILIEU ULTRACONFINE ..... 117

**5 MISE EN EVIDENCE DE LA DIFFERENCE DE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ENTRE UNE SUSPENSION CONSTITUEE DE MICROPARTICULES ET UN NANOFLUIDE ..... 118**

5.1 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DE PARTICULES MICROMETRIQUES ..... 118
5.2 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DE PARTICULES NANOMETRIQUES ..... 120
5.3 BILAN COMPARATIF ..... 120
5.4 PHENOMENOLOGIE SOUS CHAMP ELECTRIQUE ..... 121
5.5 CONCLUSIONS ..... 122

**6 RHEOLOGIE DES NANOFLUIDES A PARTICULES SPHERIQUES $SIO_2$-ETHANOL ..... 123**

6.1 NATURE DES NANOFLUIDES ..... 123
6.2 MICROSYSTEMES UTILISES ..... 125
6.3 RESULTATS ..... 126
6.4 INTERPRETATIONS DES RESULTATS ..... 128

**7 RHEOLOGIE DES NANOFLUIDES (ALOOH-EAU) POSSEDANT UN RAPPORT DE FORME ELEVE ..... 133**

7.1 NATURE DES PARTICULES ..... 133
7.2 RESULTATS ..... 133

## Conclusion Générale

## Annexe 1 : Microsystème en résine SU8

## Annexe 2 : Articles publiés

## Bibliographie

# Introduction générale

*Le passage à l'échelle nanoscopique*

En 1870, le célèbre écrivain français Jules Vernes a décrit, dans son roman d'anticipation "vingt milles lieux sous les mers ", un appareil capable d'observer le fond des océans à plus de 4000 mètres de profondeur. Aujourd'hui, cette fiction est devenue réalité grâce au développement du sous-marin. Les explorateurs américains Robert Peary et Roald Amundsen ont atteint respectivement le Pôle Nord et le Pôle Sud au début du 20$^{ème}$ siècle. De nos jours, de nombreuses bases de recherches se sont installées en Arctique et en Antarctique et sont fréquentées par des centaines de chercheurs. Le 21 juillet 1969, l'homme marchait sur la lune et depuis, l'exploration spatiale a permis la découverte d'exo-planètes. Toutes ces conquêtes sur l'infiniment grand ont amené l'homme à découvrir davantage le monde qui l'entoure et repousser encore plus loin les limites de l'inconnu. Parallèlement à toutes ces avancées, un certain nombre de découvertes scientifiques qui ont révolutionné notre existence ont trouvé leur origine dans la compréhension de l'infiniment petit. C'est en 1959 que le prix Nobel de physique Robert Feynmann a exposé pour la première fois la démarche des nanosciences. Dans un discours intitulé « There's plenty of room at the bottom », il proposait de construire des machines de taille réduite capables, à leur tour, de fabriquer d'autres machines encore plus petites, ceci jusqu'à obtenir des outils capables de manipuler individuellement atomes et molécules. Nanosciences et nanotechnologie permettent de concrétiser cette vision, dans un environnement où les lois physiques ne sont plus les mêmes qu'à notre échelle.

*Les enjeux scientifiques des nanofluides*

Les progrès importants en chimie ont permis dès la fin des années 90 de synthétiser des particules de dimensions extrêmement faibles, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, qui, dispersées dans un liquide porteur, constituent des nanofluides; leur synthèse répondait au besoin d'améliorer la diffusivité thermique des liquides de refroidissement en y ajoutant une phase solide de meilleure conductivité thermique et qui ne sédimente pas. L'augmentation annoncée de la conductivité thermique de ces suspensions a atteint des niveaux inexplicables et à l'opposé de ceux prévus par les modèles classiques. Ce sujet a donc suscité un grand intérêt ces dernières années car il conjugue des aspects fondamentaux (échanges thermiques aux interfaces à petite échelle) et appliqués (miniaturisation des échangeurs, amélioration des échanges thermiques). Concernant ce dernier point, il faut quantifier précisément le bilan énergétique global de l'écoulement d'un nanofluide, c'est-à-dire connaître sa viscosité. Curieusement, la rhéologie des nanofluides a donné lieu à beaucoup moins de publications que leur comportement thermique, et souvent l'analyse des propriétés d'écoulement reste superficielle. La prédominance des effets de surface et l'influence du mouvement brownien sont les deux éléments distinguant une suspension classique d'un nanofluide. Tant d'un point de vue thermique que rhéologique, la présence d'agrégats et leur taille auront une influence sur les propriétés de transport des nanofluides.

*L'étude de la rhéologie des nanofluides*

L'objectif du travail présenté ici a été d'étudier *la rhéologie et l'électrorhéologie de nanofluides* sous différentes conditions d'écoulement, afin de quantifier l'importance des principaux paramètres impliqués dans la valeur de leur viscosité. Il est apparu que *la rhéologie à très fort taux de cisaillement* était une approche inédite, pour les nanofluides, pour distinguer le régime d'agrégation péricinétique dominé par le mouvement Brownien, du régime d'agrégation orthocinétique dominé par les interactions hydrodynamiques. La spécificité des nanofluides fait que ce régime de très fort taux de cisaillement ne peut être atteint qu'à l'aide de microviscosimètres sur puce, dont la conception et la réalisation ont constitué une partie importante de ce travail, partie menée sur la plateforme technologique Nanofab de l'Institut Néel. Les nanofluides caractérisés par ces microsystèmes ont été synthétisés au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon (LPCML) et à la Start up Nano'H dans le cadre d'une collaboration pluridisciplinaire avec le professeur O. Tillement.

Dans ce mémoire, nous exposons dans le premier chapitre une revue bibliographique consacrée successivement aux propriétés de transport rhéologiques et thermiques des suspensions de particules. Le deuxième chapitre dresse un état de l'art des nanofluides; les résultats expérimentaux les plus significatifs publiés sur le thème des propriétés de transport des nanofluides sont présentés et discutés. Le troisième chapitre expose les principes de conception retenus pour la mise en œuvre du montage expérimental de rhéologie sous très fort taux de cisaillement. Le quatrième chapitre est entièrement consacré aux procédés de microfabrication développés permettant d'intégrer des capteurs de contraintes pariétales dans chaque viscosimètre micro-usiné. Le dernier chapitre présente et analyse les résultats expérimentaux obtenus grâce à ces microsystèmes avec plusieurs lots de nanofluides, certains constitués de nanoparticules sphériques, d'autres de nanoparticules à fort rapport d'aspect.

# Chapitre 1 : Les Suspensions

## 1 Introduction

Les suspensions sont constituées de particules solides dispersées dans un fluide porteur. Une des principales caractéristiques des suspensions est leur concentration volumique $\phi$ :

$$\phi = \frac{V_s}{V_s + V_l} \qquad (1\text{-}1)$$

$V_s$ est le volume de la phase solide et $V_l$, le volume du fluide. Les suspensions se retrouvent dans certains phénomènes naturels ou dans des procédés industriels. On peut citer par exemple : les sédiments des rivières, les pâtes, les suspensions biologiques (sang), les peintures etc.… Elles sont présentes dans de nombreux procédés industriels : traitement des eaux, synthèse de matériaux composites, fabrication du papier etc….

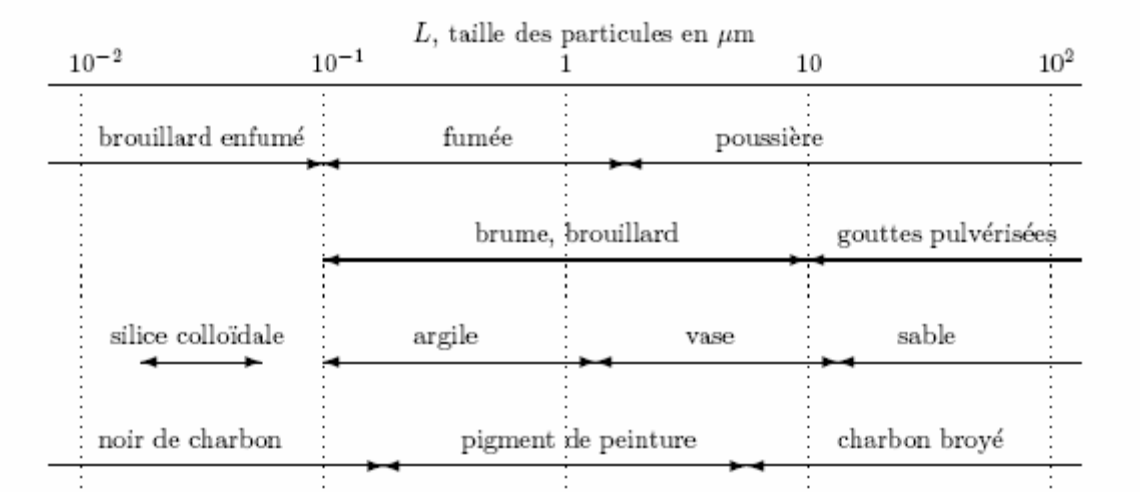



*Fig.1 : Suspensions typiques (Guazzelli [GU03])*

L'hydrodynamique des suspensions de particules a été étudiée à partir du 19ème siècle, avec en particulier les travaux de Stockes. Nommée microhydrodynamique par Batchelor depuis les années 1970, elle caractérise un domaine de l'hydrodynamique pour lequel l'échelle de longueur caractéristique de l'écoulement est comprise entre 0,01 et 100 microns[(1)]. Depuis, elle n'a cessé de se développer du fait de l'enjeu industriel croissant des suspensions et de leurs applications. Les suspensions possèdent des propriétés thermiques et rhéologiques particulières que l'on va présenter dans cette partie.

*(1) Les suspensions contenant des particules de taille inférieure au micron sont dites colloïdales.*

## 2 Interactions sur les particules en suspension

Le comportement d'une suspension est régi par différents types d'interactions entre les particules elles-mêmes mais également entre les particules et le fluide. Certaines interactions s'opposent alors que d'autres voient leurs effets se cumuler. Notons que ces interactions microscopiques ont des incidences macroscopiques très importantes comme la mise en mouvement relatif des particules par rapport au liquide, ce qui non seulement favorise la diffusion des particules dans une suspension mais ce qui provoque également le regroupement, l'arrangement de particules en agrégats voire la sédimentation et la séparation des phases.

### 2.1 Interactions hydrodynamiques

Dans une suspension, une particule en mouvement à la vitesse relative U par rapport au liquide génère un écoulement. Une force de traînée s'oppose alors à son mouvement. Pour ce type d'écoulement, la dimension caractéristique étant petite, on obtient alors des nombres de Reynolds **Re** correspondant à des écoulements laminaires.

$$\mathbf{Re} = \frac{2\rho\, Ua}{\eta} \qquad (1\text{-}2)$$

où $\eta$ est la viscosité dynamique du milieu, **a** la dimension caractéristique de l'écoulement (à savoir le rayon de la particule) et $\rho$ la masse volumique du liquide. Pour ordre de grandeur, on a $\mathbf{Re} \approx 0{,}01$ pour une particule de 10µm évoluant à 1 mm/s dans de l'eau.

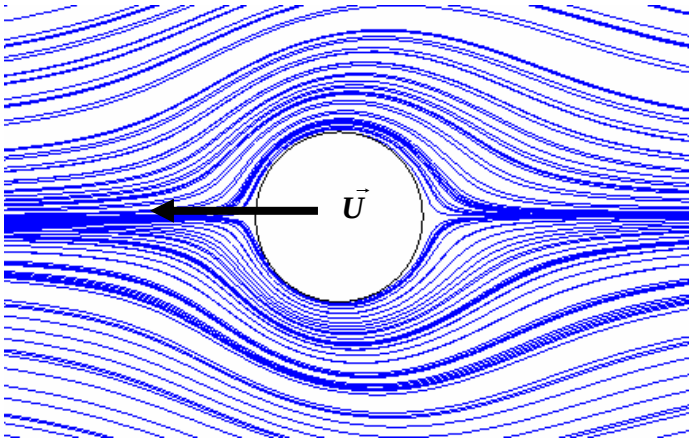



*Fig.2 : Sphère plongée dans un liquide visqueux, animée d'une vitesse U et soumise à une force de traînée (lignes de courant obtenues par simulation sur le logiciel Comsol)*

La déformation des lignes de courant provoquée dans ce liquide par la présence de la particule a pour conséquence l'existence d'une force de traînée ralentissant la sphère. L'écoulement étant fortement laminaire, on peut négliger les forces d'inertie par rapport aux forces visqueuses. Les équations de Navier Stokes simplifiées deviennent les équations de Stokes. Guazzelli [GU03] détaille l'obtention de la force hydrodynamique de traînée $\mathbf{F_{Tsph}}$ dont l'expression est:

$$F_{T\,sph} = 6\pi\eta a U \qquad (1\text{-}3)$$

On constate aussi (fig. 2) qu'à une distance valant approximativement la dimension de la sphère, l'écoulement n'est plus perturbé. On peut donc considérer que l'ordre de grandeur du gradient de vitesse également appelé taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ vaut le rapport entre la vitesse de la particule et son diamètre.

$$(1\text{-}4) \qquad \dot{\gamma} = \frac{U}{2a} \quad \text{soit} \quad F_{T\,sph} = 12\pi\eta\, a^2 \dot{\gamma}$$

On définit également le temps caractéristique $t_c$ de cisaillement tel que :

$$(1\text{-}5) \qquad t_c = \frac{1}{\dot{\gamma}} = \frac{2a}{U}$$

Ce temps correspond au temps mis par deux particules distantes de 2a et situées sur deux proches lignes de courant pour se rapprocher (fig. 3).

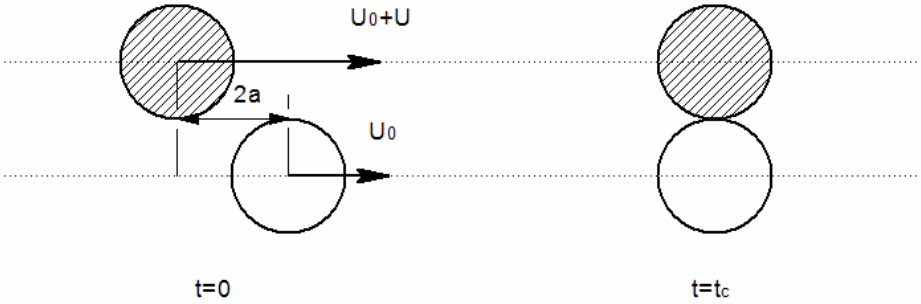



*Fig.3 : Temps de cisaillement*

Les particules sont aussi soumises à l'action de la pesanteur et de la poussée d'Archimède. Plus les particules sont grosses et denses vis-à-vis du liquide, plus l'effet sédimentaire sera rapide. Un effet de vieillissement typique des suspensions consiste en une phase d'agrégation des particules suivie d'une sédimentation des ces dernières (fig. 4).

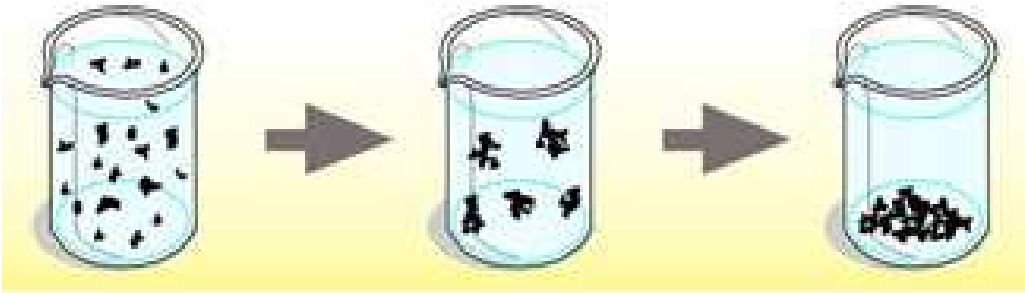


*Fig.4 : Processus d'agrégation/sédimentation*

Considérons une suspension de particules sphériques de volume $v_p$ et de masse $m_p$ et de masse volumique $\rho_s$. Chaque particule est soumise aux forces visqueuses, à son poids et à la poussée d'Archimède. On écrit le principe fondamental de la dynamique en projection sur l'axe z (unitaire et opposé à $\vec{g}$, vecteur accélération de la pesanteur) et on néglige l'effet brownien :

$$(1\text{-}6) \qquad m_p \frac{dU}{dt} = \rho_s g v_p - \rho_l g v_p - 6a\pi\eta\, U$$

La résolution de cette équation aboutit à l'obtention d'une vitesse limite $V_{stokes}$ appelée vitesse de Stokes et au temps de sédimentation $t_s$ correspondant au temps mis par une particule descendant à la vitesse $V_{stokes}$ pour parcourir une distance égale à son rayon sous l'effet de la pesanteur :

$$(1\text{-}7) \qquad t_s = \frac{a}{V_{stokes}} = \frac{9\eta}{2(\rho_s - \rho_l)ga}$$

Pour des particules suffisamment petites, l'agitation thermique est toutefois suffisante pour éviter la sédimentation. Cette agitation est un mouvement aléatoire des particules et des molécules qui s'accroît avec l'augmentation de la température mais qui est, comme tout mouvement dans un liquide, limité par l'amortissement visqueux du liquide porteur. Cet effet est d'autant plus important que les particules sont petites et a tendance à provoquer la diffusion spontanée des particules dans toute la suspension. Le coefficient de diffusion des particules dans la suspension, exprimé en $m^2/s$, est donné par la formule de Stokes-Einstein :

$$(1\text{-}8) \qquad D_p = \frac{k_b T}{6\pi\eta\, a}$$

Avec $k_B$ la constante de Boltzmann et T la température absolue. Pour une particule de 10 µm dans de l'eau à 20°C, il vaut $2.10^{-14} m^2/s$.

On définit également le temps $t_d$ mis par une particule pour se déplacer d'une distance a par agitation brownienne.

$$(1\text{-}9) \qquad t_d = \frac{a^2}{D_p}$$

Pour déterminer la taille critique ou limite colloïdale $a_c$ des particules en deçà de laquelle, on ne peut pas obtenir de séparation de phase par sédimentation du fait de l'agitation thermique, on doit avoir égalité entre $t_s$ et $t_d$.

$$(1\text{-}10) \qquad t_s = \frac{a_c}{V_{stokes}} = t_d = \frac{a_c^{\,2}}{D_p} \;<\!\!-\!\!>\; a_c = \left(\frac{3k_b T}{4\pi(\rho_s - \rho_l)g}\right)^{\frac{1}{4}}$$

A titre d'exemple, pour de la silice dans de l'éthanol à température ambiante, on trouve un rayon critique $a_c = 0{,}56\mu m$ (Lécolier [LE06]). La stabilité de la solution est donc assurée pour $a < a_c = 0{,}56\mu m$ .

Pour comparer les effets browniens aux effets hydrodynamiques, on définit le nombre de Peclet en effectuant le rapport entre le temps de déplacement d'une particule par diffusion et celui par cisaillement.

$$(1\text{-}11) \qquad Pe = \frac{t_d}{t_c} = \frac{6\pi\eta a^3 \dot{\gamma}}{k_b T}$$

Pour $t_d > t_c$, on a $Pe > 1$ ce qui signifie que les effets hydrodynamiques l'emportent sur les interactions browniennes. La convection est le mouvement de transport dominant. Typiquement, pour a=1µm, la transition $Pe \approx 1$ est franchie pour $\dot{\gamma} = 0{,}01 s^{-1}$.

## 2.2 Interactions électrostatiques attractives et répulsives, à l'origine ou non des agrégats

La présence de molécules de même nature en surface des particules donne lieu à des forces de répulsion stériques à très courtes échelles (de quelques Angström à quelques nanomètres). Ce type de répulsion maintient les particules au moins écartées les unes des autres d'une distance correspondant à la longueur d'action de ce type de répulsion. Elle garantit donc la stabilité des suspensions. Un autre effet répulsif est celui de la double couche électrique qui existe à proximité des particules électriquement isolantes et immergées dans un liquide ionique. Le modèle de la double couche électrique (DCE) décrit la variation à courte échelle (quelques dizaines de nanomètres) du potentiel électrique dans cette couche (fig. 5). Selon Tabeling [TA03], on doit tenir compte de ce phénomène lors de l'étude du comportement des colloïdes. En effet, à l'interface entre une solution ionique diluée et un solide non conducteur, une densité surfacique de charge $\sigma_e$ apparaît par rapport au liquide loin de l'interface où l'electro-neutralité est vérifiée. Un potentiel électrique est alors généré. Son intensité dépend de la nature de la surface et de la solution. La présence de cette densité surfacique de charge est due, soit à une adsorption hétérogène des différents ions présents en solution à l'interface solide/liquide, soit à une ionisation des groupements chimiques à cette même interface. Pour une polarisation négative de l'interface comme le montre la figure suivante, un surplus d'ions positifs se met en place dans la phase liquide. Cet excèdent, sous l'effet de l'attraction électrostatique exercée par l'interface chargée, ne peut alors s'éloigner de la paroi. Le modèle le plus répandu est celui de Gouy-Chapman, modifié par Stern en 1924. Il postule l'existence de deux couches distinctes pour décrire cette zone. Proche de la paroi, ce modèle identifie tout d'abord une monocouche moléculaire dont nous admettrons qu'elle est mécaniquement liée à la paroi. A la limite externe de cette couche règne le potentiel électrique noté $\zeta$. Plus loin, l'agitation d'origine thermique prend de l'importance et l'excèdent ionique s'organise dans une couche diffusive appelée couche de Gouy-Chapman.

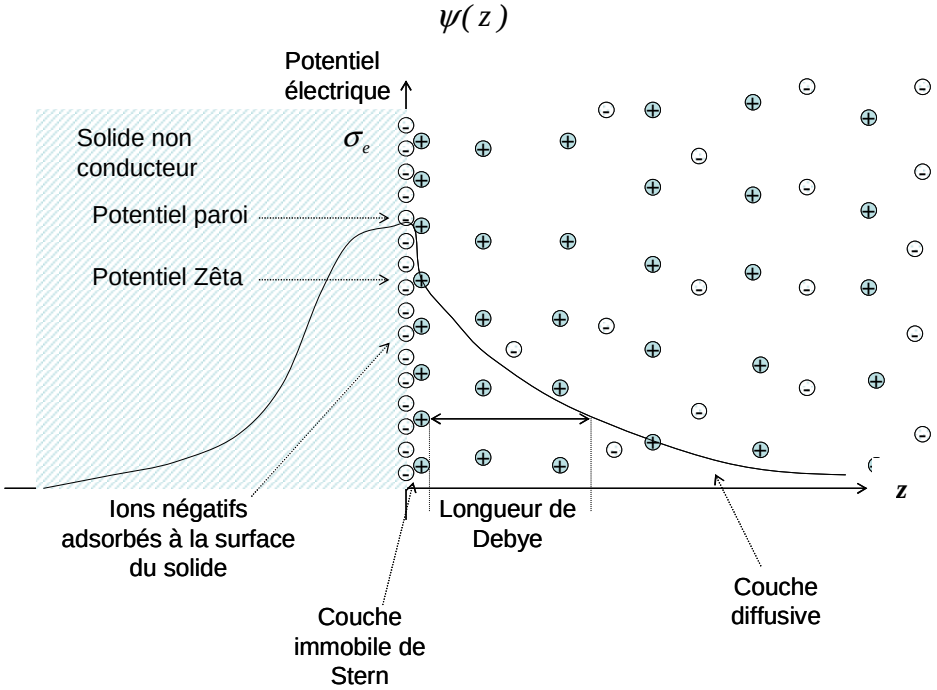



*Fig.5 : Double couche électrique à la surface d'une paroi solide non conductrice plongée dans un liquide ionique*

Le potentiel électrique $\psi(z)$ et les autres caractéristiques de cette couche sont obtenus par la résolution des équations de conservation de la charge et l'équation de Maxwell-Gauss. On démontre [TA03] en supposant le potentiel nul à l'infini de la paroi que :

$$\psi(z) = \zeta e^{(-\kappa z)} \text{ avec } \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{D_e \varepsilon_l}{\sigma_l}} \text{ et } \zeta = \frac{\sigma_e D_e \kappa}{\sigma_l} \qquad (1\text{-}12)$$

Avec $D_e$ le coefficient de diffusion moléculaire des espèces chargées considérées, $\sigma_l$ la conductivité du milieu liquide, $\varepsilon_l$ la permittivité absolue du milieu, $\kappa^{-1}$ la longueur de Debye et $\zeta$ le potentiel au niveau des couches de Stern. La longueur de Debye correspond typiquement à la distance au delà de laquelle, le potentiel devient nul. Cette longueur est d'autant plus grande que la conductivité du milieu environnant est faible. On ne peut toutefois la rendre infinie car la présence d'ions dissous est inévitable et donne toujours lieu à une conductivité substantielle. La silice immergée dans une solution aqueuse se charge par exemple négativement. L'origine du phénomène vient du fait que les terminaisons « Silane » (Si-O-H), localisées à la surface du verre, se protonisent en présence de solution aqueuse (libération d'un proton : Si-O-H$\Rightarrow H^+ + SiO^-$). Selon Tabeling [TA03], l'ordre de grandeur de la longueur de Debye vaut quelques nanomètres pour une solution pour un électrolyte de type eau salée à 1 mM. Ainsi lorsque des particules de même nature ou non sont proches (à une distance inférieure à la longueur de Debye), les doubles couches s'interpénètrent et se repoussent. Cette action mécanique répulsive $F_{DCE}$ à courte échelle qui stabilise la suspension vaut selon Gast et al [GA89]:

$$F_{DCE} = 4\pi\varepsilon_l \zeta^2 a \kappa e^{(-\kappa h)} \qquad (1\text{-}13)$$

Les liaisons de van der Waals sont en revanche des interactions attractives de faible intensité et avec une portée de quelques nanomètres entre atomes, molécules et particules. Il existe trois types : *les forces de London, de Debye et de Keesom*. Ces interactions contribuent à l'agrégation des particules. *Les forces de London* existent en raison du caractère probabiliste de la densité électronique des molécules : il y a en effet une forte chance à tout moment pour que celle-ci ne soit pas équitablement répartie à travers la molécule, ce qui génère un léger moment dipolaire. Ces moments dipolaires vont de plus varier très rapidement au cours du temps. Ainsi, pour chaque distribution inhomogène se crée un moment dipolaire induit qui peut interagir avec des autres moments dipolaires induits dans des molécules voisines. Naturellement, ces dipôles induits peuvent également réagir avec un dipôle permanent (une molécule polaire par exemple); dans ce cas, les forces résultantes sont appelées *forces de Debye*. L'effet apparaît également entre des molécules polaires, on appelle cela les *forces de Keesom*. On notera que généralement que la force de London joue un rôle minime devant les interactions entre dipôles. Selon Gast et al [GA89], les interactions entre dipôles s'expriment de la façon suivante pour deux particules sphériques et polarisables distantes de L :

$$F_{VDW} = \frac{A_H a}{24L^2} \qquad (1\text{-}14)$$

L'ordre de grandeur de l'énergie potentielle associée à ce phénomène vaut :

$$E_{VDW} = -\frac{A_H a}{12L} \qquad (1\text{-}15)$$

Où $A_H$ est la constante de Hamaker en Joules (constante tabulée dans [GA89]), L la distance entre la surface des deux particules et a le rayon des particules en m.

| **Phase solide** | **Liquide** | $\frac{A_H}{k_b T}$ |
|---|---|---|
| Silice | | |
| | Octane | 0,3143 |
| | Hexadecane | 0,1055 |
| | Carbon Tetrachloride | 0,0585 |
| | Silicone oil | 1,5960 |
| Silice avec 10% d'eau | | |
| | Octane | 0,5293 |
| | Hexadecane | 0,3732 |
| | Carbon Tetrachloride | 0,3709 |
| | Silicone oil | 0,3655 |
| Calcite | | |
| | Octane | 2,666 |
| | Hexadecane | 1,800 |
| | Carbon Tetrachloride | 1,087 |
| | Silicone oil | 2,330 |
| PMMA | | |
| | Carbon Tetrachloride | 0,0538 |
| | Silicone oil | 0,3861 |

*Fig.6 : Ordre de grandeur de la constante d'Hamaker selon selon Gast et Zukoski [GA89]*

## 2.3 Effet de capillarité entre particules

L'introduction d'eau dans les suspensions est inévitable du fait de sa présence dans les particules mais également dans le liquide porteur. Ainsi, le caractère hydrophobe (respectivement hydrophile) de fluides supports favorise l'agrégation des particules hydrophiles (respectivement hydrophobes). L'adoption de couples particules/liquide de même nature facilite donc la stabilité de la suspension. Par exemple, on constate une meilleure stabilité en suspension de mêmes particules de silice dans de l'éthanol que dans de l'huile silicone.

# 3 Propriétés thermiques des suspensions

La conductivité thermique $\lambda$ d'un milieu exprimée en $\mathbf{W.m^{-1}.K^{-1}}$ permet de relier, par la loi de Fourier, le gradient de température T spatial au flux de conduction de chaleur $\mathbf{\Phi_c}$ .

$$\Phi_c = -\lambda \nabla T \qquad (1\text{-}16)$$

| Milieu | Conductivité thermique en W m$^{-1}$ K$^{-1}$ à 20 °C |
|---|---|
| Gaz à la pression atmosphérique | 0,006 - 0,18 |
| Matériaux isolants | 0,025 - 0,25 |
| Liquides non Métalliques | 0,1 - 1,0 |
| Solides non métalliques | 0,025 - 3 |
| Liquides métalliques | 8,5 - 85 |
| Alliages métalliques | 10 - 150 |
| Métaux purs | 20 - 400 |

*Fig.7 : Ordre de grandeur de la conductivité thermique*

Les liquides possédant de faibles propriétés de transfert de chaleur comparativement à la plupart des solides, l'idée d'introduire des particules solides dans un liquide (pour augmenter la conductivité du mélange) a été proposée par Maxwell au milieu du 19$^{ème}$ siècle. On écrira par la suite pour chaque modèle, la variation relative de conductivité en fonction de la concentration volumique $\phi$ sous la forme :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = C_\lambda \phi \qquad (1\text{-}17)$$

Dans le modèle initial de Maxwell [MA81], les particules sphériques sont supposées immobiles. La conductivité ne dépend pas de la taille des particules mais de la fraction volumique $\phi$ de ces dernières ainsi que de la conductivité $\lambda_s$ de la phase solide et de $\lambda_l$ , celle de la phase liquide.

$$(1\text{-}18) \qquad \lambda = \lambda_l \left( 1 + \frac{3(\lambda_s - \lambda_l)\phi}{(\lambda_s + 2\lambda_l) - (\lambda_s - \lambda_l)\phi} \right)$$

Comme généralement $\lambda_s >> \lambda_l$ et $\phi << 10\%$ , on a :

$$(1\text{-}19) \qquad \lambda \approx \lambda_l (1 + 3\phi) \Rightarrow C_\lambda \approx 3 .$$

Hamilton et al [HA62] proposèrent en 1962 un modèle complémentaire prenant en compte la forme des particules :

$$(1\text{-}20) \qquad \lambda = \lambda_l \left( 1 + \frac{\frac{3}{\beta_H}(\lambda_s - \lambda_l)\phi}{\left(\lambda_s + \left(\frac{3}{\beta_H} - 1\right)\lambda_l\right) - (\lambda_s - \lambda_l)\phi} \right)$$

avec le paramètre de forme $\beta_H = 1$ pour une sphère et $\beta_H = 0{,}5$ pour un cylindre.

Pour des particules cylindriques, $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} -> 6\phi$ soit $C_\lambda -> 6$

Davis [DA86] proposa en 1986 un modèle complémentaire intégrant des termes d'ordre supérieur à 1 en $\phi$ pour les concentrations plus importantes afin de tenir compte dans le phénomène de diffusion de la chaleur du mouvement des particules sphériques et de leurs collisions :

$$(1\text{-}21) \qquad \lambda = \lambda_l \left( 1 + \frac{3(\lambda_s - \lambda_l)\phi}{(\lambda_s + 2\lambda_l) - (\lambda_s - \lambda_l)\phi} \right) \left( \phi + g(\alpha)\phi^2 \right)$$

avec $g(\alpha) = 2{,}5$ pour $\alpha = \lambda_s / \lambda_l = 10$

et $g(\alpha) = 0{,}5$ pour $\alpha = \lambda_s / \lambda_l -> \infty$

Lorsque le diamètre des particules diminue, on doit donc tenir compte de la résistance thermique d'interface entre les particules solides leur environnement liquide. Dans le cas des faibles concentrations volumiques avec $\lambda_s >> \lambda_l$ :

$$(1\text{-}22) \qquad \lambda = \lambda_l \left( 1 + \frac{3\phi(\gamma - 1)}{(\gamma + 2)} \right) \text{ avec } \gamma = \frac{aK_i}{\lambda_l}$$

Le rapport $\lambda_l / K_i$ est homogène à une longueur caractéristique dont l'ordre de grandeur est de quelques nanomètres et sur laquelle se produit la chute de température à l'interface. La valeur de la conductance $K_i$ d'interface est de l'ordre de la dizaine de MW/m$^2$K. Pour des particules micrométriques, $\gamma >> 1$ et l'équation (22) est équivalente à l'équation (19), mais pour des particules nanométriques, $\gamma < 1$ et on doit observer une diminution de la conductivité thermique.

La dispersion de particules sphériques micrométriques pour améliorer la diffusivité thermique d'une suspension est toutefois limitée car on ne dépasse pas $\Delta\lambda / \lambda = 3\phi$. La sédimentation est rapide sauf pour des particules ayant une masse volumique similaire à celle du liquide mais de telles particules ne possèdent généralement pas de bonne conductivité thermique. Enfin, le gain en diffusivité thermique peut être compensé par une augmentation de la viscosité non négligeable.

# 4 Rhéologie des suspensions

## 4.1 La rhéologie, rappel et notation

La viscosité caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler. Sa connaissance est fondamentale dans de nombreux domaines comme dans la compréhension des phénomènes de lubrification, dans le transport des fluides et dans l'amortissement des vibrations. Considérons deux plans parallèles infinis entre lesquels est enfermé un fluide ; l'un des plans (par exemple, le plan inférieur) est immobile, l'autre se déplace à vitesse uniforme $\mathbf{V_y}$ sous l'action de la force tangentielle $\mathbf{F_y}$. Ce déplacement se communique par frottement aux couches de fluide inférieures qui peuvent glisser les unes sur les autres. Seules les couches fluides directement en contact avec la surface solide immobile ne glissent pas, leur vitesse par rapport aux parois est toujours nulle. C'est l'hypothèse fondamentale d'adhérence à la paroi, bien vérifiée expérimentalement dans la grande majorité des cas.

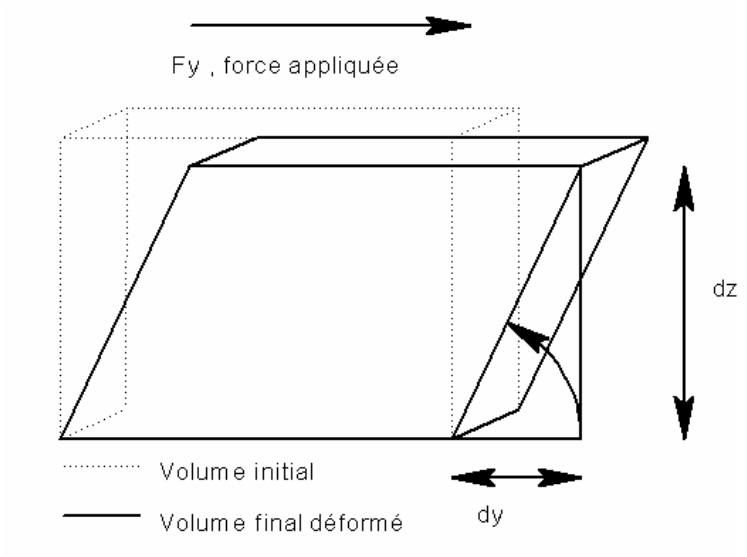



*Fig.8 : Modèle de Viscosité*

La viscosité dynamique $\eta$ est le rapport de la contrainte tangentielle de cisaillement $\tau = \mathbf{dF_y / dS}$ (force élémentaire ramenée à une surface élémentaire exprimée en Pa) sur le taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \mathbf{dV_y / dz}$ (exprimée en $\mathbf{s^{-1}}$).

$$\frac{dF_y}{dS} = \eta \frac{dV_y}{dz} \Leftrightarrow \tau = \eta \dot{\gamma} \qquad (1\text{-}23)$$

$\eta$ s'exprime en Pa.s [2]. Dans le cas où les fluides vérifient $\eta = cste$, on qualifiera ces derniers de Newtoniens. Par exemple, les liquides purs du type eau, solvants, glycérol, huiles sont newtoniens. Ce modèle s'adapte également aux cas des suspensions diluées de particules dont la concentration volumique en particules ne dépasse pas quelques pourcents. La viscosité cinématique $\upsilon$ est définie par :

$$(1\text{-}24) \qquad \upsilon = \frac{\eta}{\rho}$$

Où ρ est la masse volumique du fluide exprimée en $kg/m^3$.Elle s'exprime en $m^2/s$ ou en Stokes ($1St = 10^{-4} m^2/s$).

La viscosité $\eta$ d'un liquide décroît lorsque la température augmente. En effet, les liaisons intermoléculaires se rompent lorsque l'agitation brownienne atteint un certain seuil énergétique. En revanche celle d'un gaz croit avec la température. Cette variation de la viscosité est donnée par la relation suivante et est valable sur une certaine plage de température (du fait des éventuels changements d'états) :

$$(1\text{-}25) \qquad \eta = \eta_{T0} e^{-\beta_T (T - T_0)} \text{ avec } \beta_T = -\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta T}$$

Avec $\eta(T_0) = \eta_{T0}$ , $\beta_T$ une constante dépendant du fluide en $K^{-1}$ et T la température en K.

Selak et al [SE93] donnent quelques ordres de grandeur de la viscosité en Pa.s:

| | **Viscosité dynamique à 25°C en mPa.s** | $\beta_T$ **en** $K^{-1}$ | **Gamme de température (°C)** |
|---|---|---|---|
| Eau | 0,8904 | 0,025 | 4-30 |
| Acide acétique | 1,155 | 0,0153 | 20-50 |
| Huile Silicone M200 | 168,6 | 0,0209 | 0-25 |
| Air | 0,018515 | -0,0019 | 20-50 |

*Fig.9 : Tabulation des constantes liées à la variation de la viscosité donnée en mPa.s en fonction de la température*

Un écoulement visqueux dissipe de l'énergie par frottement interne au fluide. La puissance dissipée $dP_f$ par la force élémentaire $dF_y$ s'exprime :

$$(1\text{-}26) \qquad dP_f = dF_y . dV_y$$

On obtient donc la puissance volumique dissipée :

$$(1\text{-}27) \qquad P^v{}_f = \frac{dP_f}{dxdydz} = \tau\dot{\gamma} \text{ avec } P^v{}_{fnewt} = \eta\dot{\gamma}^2 \text{ pour un fluide newtonien}$$

[2] *On peut également l'exprimer en Poise (Symbole P,* $1P = 10^{-1} Pa.s$ *). Les sous multiples sont utilisés car la viscosité référence de l'eau vaut environ* $1\,mPa.s = 10^{-3} Pa.s = 0{,}01P$ . *La viscosité de l'huile silicone vaut, quant à elle, entre 5 et 100 mPa.s à température ambiante. Celle de l'eau vaut environ 1 mPa.s.*

Son augmentation rapide avec la vitesse de cisaillement peut entraîner une forte élévation de température au sein du fluide et être à l'origine d'erreurs importantes dans la mesure de viscosité, elle-même fortement dépendante de la température. Pour effectuer des mesures rhéologiques, on doit s'assurer que la puissance thermique créée par cisaillement est bien inférieure à celle évacuée par conduction transverse au niveau des parois d'un système. Le nombre de Nahme $N_a$ représente le rapport entre ces deux puissances. Il caractérise l'effet de l'auto échauffement du liquide induit par la viscosité du fluide (Rothstein et al [RO01]).

$$N_a = \frac{\eta\, \beta_T H^2 \dot{\gamma}^2}{\lambda} \quad \text{avec H, l'épaisseur de fluide entre deux parois} \qquad (1\text{-}28)$$

Typiquement, on devra vérifier la relation $N_a << 1$ pour s'assurer que la viscosité peut être considérée constante.

## 4.2 Méthodes classiques de mesure de viscosité

### Rhéomètre capillaire

Il relie un débit à la perte de charge associée dans une géométrie connue. La connaissance de ces deux valeurs permet l'obtention de la caractéristique intrinsèque contrainte mécanique de cisaillement $\tau$ en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ du fluide

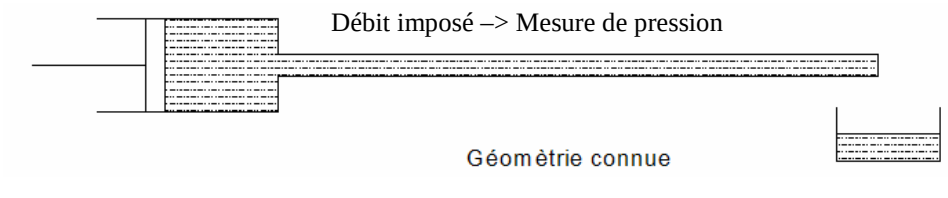



*Fig.10 : Principes du rhéomètre capillaire*

Dans une section droite d'un tel capillaire, vitesse et gradient de vitesse dépendent de la distance à l'axe. Pour un fluide non newtonien, la viscosité apparente est donc différente d'un point à l'autre de l'écoulement. Aussi on s'intéresse aux caractéristiques de contrainte et de taux de cisaillement à la paroi. On détaillera par la suite le principe et le fonctionnement de ce type de viscosimètre. Pour accroître la précision de ce type de mesure, on doit tenir compte selon Thomas [TH05] de certains éléments. Concernant le fluide, les effets de drainage, de capillarité, de température d'échauffement du fluide et les effets de paroi sont à prendre en compte. Concernant l'instrument, on doit tenir compte des effets de bord et en particulier des pertes de charges singulières à l'entrée et à la sortie du capillaire ainsi que de la vitesse du fluide en sortie de capillaire par une correction en énergie cinétique. En effet toute l'énergie provenant de la différence de pression n'est pas entièrement dissipée en frottement visqueux. Concernant les avantages de ce type d'appareil, on dispose d'une bonne précision pour une simple mise en œuvre ; les équations fondamentales et les corrections étant bien établies. On peut également atteindre des valeurs de taux de cisaillement d'autant plus grand que les dimensions du capillaire sont faibles Notons toutefois que pour un même instrument de ce type, on ne peut pas balayer de vastes gammes de taux de cisaillement ou de contraintes. En particulier les faibles taux de cisaillement et contraintes sont difficilement mesurables.

**Rhéomètres à cylindres coaxiaux**

L'intervalle fin entre deux cylindres coaxiaux est rempli par le fluide dont on mesure la viscosité. On impose alors une vitesse de rotation (respectivement un couple résistant) à un des cylindres et on mesure le couple résistant exercé sur l'autre (respectivement la vitesse de rotation). Il s'agit des rhéomètres de Couette dont le nom, réservé à l'origine aux appareils à cylindre extérieur mobile, a été généralisé à l'ensemble des viscosimètres à cylindres coaxiaux. La connaissance de la caractéristique extrinsèque couple résistant en fonction de la vitesse de rotation (et inversement) permet l'obtention de la caractéristique intrinsèque contrainte mécanique de cisaillement $\tau$ en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ du fluide.

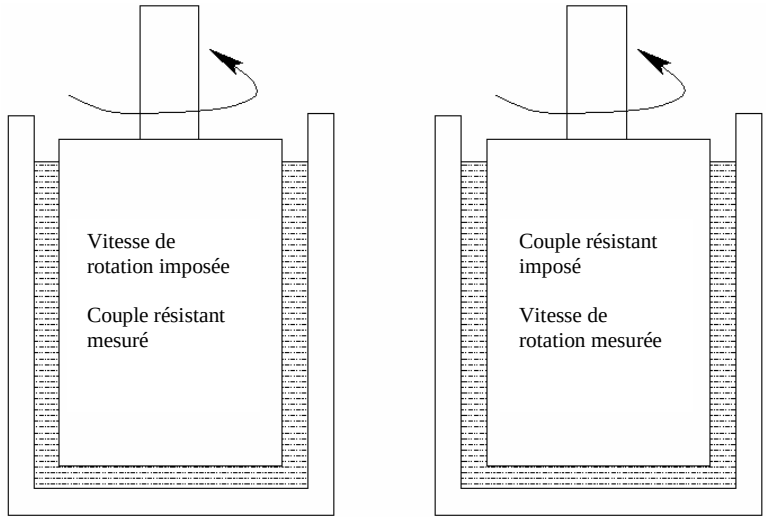



*Fig.11 : Principes du rhéomètre de Couette*

Le rhéomètre de Couette à l'avantage d'opérer à gradient constant du fait de la finesse de l'entrefer $e$ (de l'ordre du mm). Cette configuration s'adapte aisément à tout type de fluide. L'étude à faibles taux de cisaillement et de contrainte et la détection de contrainte seuil sont plus adaptées et les quantités mise en œuvre sont très faibles. En revanche, il est moins précis que le rhéomètre capillaire et ne peut être utilisé à vitesse de rotation importante et donc à taux de cisaillement important du fait non seulement de l'apparition d'instabilités hydrodynamiques de Taylor dès que le nombre de Reynolds de l'écoulement dépasse la valeur empirique de $41{,}3\sqrt{R_c / e}$ (avec $R_c$ le rayon du cylindre intérieur) mais également à cause des effets thermiques (selon Thomas [TH05]). Dans ce cas, l'artefact expérimental peut conduire à faussement conclure sur le caractère rhéofluidifiant du liquide. Notons ensuite que la mise en œuvre et le réglage est plus complexe et l'étalonnage indispensable du fait des strictes conditions de co-axialité à respecter entre les cylindres. Enfin, dans le cas des suspensions, où les masses volumiques du liquide et des particules solides sont différentes ($\rho_s >> \rho_l$), le phénomène de centrifugation a tendance à séparer les deux phases et plaquer les particules contre le cylindre extérieur. Le couple résistant mesuré chute comme si un caractère rhéofluidifiant était observé.

## 4.3 La rhéologie des suspensions

On peut définir la distance moyenne inter particules $\mathbf{L_m}$ (en supposant une répartition homogène). Cette distance moyenne surface à surface entre deux particules de diamètre d s'exprime par exemple dans le cas d'un arrangement cubique par :

$$L_m = d\left[\left(\frac{\phi_m}{\phi}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right] \text{ avec } \phi_m = \frac{\pi}{6} \qquad (1\text{-}29)$$

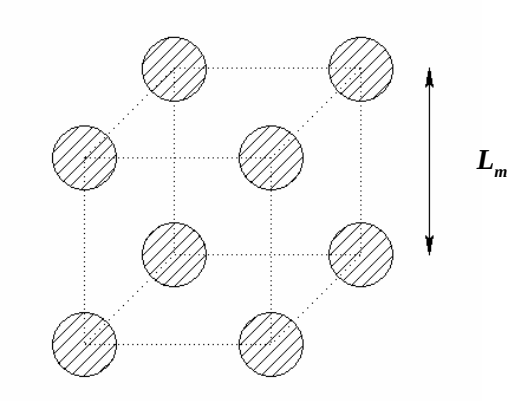



*Fig.12 : Arrangement cubique de particules*

$\mathbf{L_m}$ dépend du diamètre des particules à concentration $\phi$ donnée et inversement. La concentration d'entassement maximal $\phi_m$ est la fraction volumique solide correspondant au volume maximum de particules solides que l'on peut placer dans un volume de fluide donné.

### 4.3.1 Influence de la concentration volumique : suspensions concentrées et faiblement concentrées

Les liquides chargés en particules voient leur viscosité s'accroître avec la concentration volumique en particules par rapport à celle du liquide porteur. Il existe en effet dans les suspensions en écoulement, un effet fondamental de diminution de l'épaisseur moyenne $\mathbf{h_e}$ de fluide cisaillée du à l'ajout de particules solides.

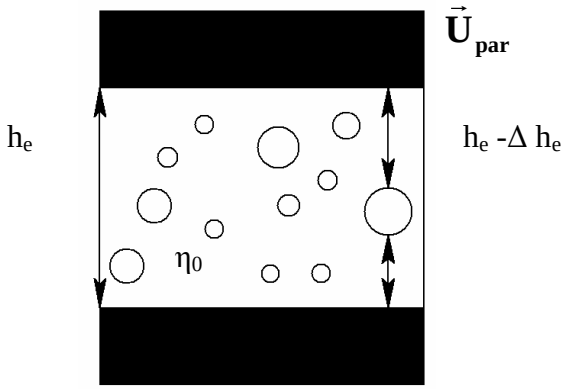



*Fig.13 : Diminution de l'épaisseur de fluide cisaillée entre deux parois dont une immobile*

En l'absence de particule, le fluide a une viscosité $\eta_0$ et le gradient de vitesse vaut $\mathbf{U_{par}/h_e}$. En présence de particules dispersées, le fluide s'écoule et est cisaillé entre les particules. Pour cette géométrie donnée, le gradient de vitesse devient $\mathbf{U_{par}/(h_e - \Delta h_e)}$ en supposant un écoulement en cisaillement simple autour des particules. On relie ensuite en première approximation $\mathbf{\Delta h_e}$ à $\mathbf{h_e}$ par la relation suivante $\mathbf{\Delta h_e = \phi h_e}$. La contrainte tangentielle à appliquer pour cisailler la couche de suspension s'écrit donc $\mathbf{\eta_0 U_{par}/(h_e(1-\phi))}$, le gradient de vitesse apparent valant toujours $\mathbf{U_{par}/h_e}$. $\mathbf{\eta_0}$ est la viscosité du solvant en Pa.s. La viscosité apparente de la suspension devient :

$$\eta(\phi) = \frac{\eta_0}{(1-\phi)} = \eta_0(1-\phi)^{-1} \approx \eta_0\left(1+\phi+\phi^2+\circ\phi^2\right) \text{ si } \phi \text{ est petit} \tag{1-30}$$

Ce raisonnement simpliste basé sur des considérations hydrodynamiques permet d'expliquer l'augmentation de viscosité d'une suspension avec la concentration $\phi$. Notons toutefois qu'en réalité, l'écoulement autour des particules est plus complexe, que l'on ne connaît pas vraiment $\mathbf{\Delta h_e}$. Plus généralement on prendra pour la viscosité relative $\eta_{rel}$ :

$$\eta_{rel}(\phi) = \frac{\eta(\phi)}{\eta_0} = f(\phi) = \sum_0^n k_i\phi^i + \circ\phi^n \tag{1-31}$$

A faible concentration, on comprend à partir de l'équation (31) que la viscosité croit linéairement avec $\phi$. Dans ce cas, on notera plus particulièrement $\mathbf{C_\eta}$, le coefficient de proportionnalité entre la variation de viscosité relative et $\phi$. Des termes en $\phi^2$ vont ensuite apparaître à plus forte concentration. Ceci traduit les interactions particules/particules qui deviennent plus importantes avec l'augmentation de $\phi$.

**Relation d'Einstein pour les suspensions diluées** $\phi < 0{,}02$

Pour le cas de suspensions très diluées de particules pour lesquelles $\mathbf{\phi \leq 0{,}02}$, on ne considérera que les effets hydrodynamiques sur des particules isolées. Le modèle d'Einstein (indépendant de la taille des particules sphérique) donne la relation suivante (cf. Einstein [EI06] et [EI11]):

$$\eta(\phi) = \eta_0\left(1+\frac{5}{2}\phi\right) \text{ soit } C_\eta = \frac{5}{2} \tag{1-32}$$

**Relation pour les suspensions faiblement concentrées** $\phi < 0{,}1$

La formule non linéaire de Brinkman (cf. Brinkman [BR52]) complète la relation d'Einstein jusque $\mathbf{\phi \leq 0{,}1}$ :

$$\eta(\phi) = \eta_0(1-\phi)^{-\frac{5}{2}} \tag{1-33}$$

L'écoulement autour d'une particule est influencé par la présence d'autres particules à proximité et par les collisions entre particules. Cela se traduit par la prise en compte d'un terme en $\phi^2$ dans les relations pour les interactions entre doublets de particules, en $\phi^3$ pour les

triplets de particules et ainsi de suite. C'est ce que l'on retrouve dans diverses relations valables pour $\phi \leq 0{,}1$ et du type :

$$(1\text{-}34) \qquad \eta(\phi) = \eta_0 (1 + \frac{5}{2}\phi + \alpha_B \phi^2 + ...)$$

Avec $\alpha_B = 25/4$ par exemple pour la relation d'Einstein Batchelor (cf. Batchelor [BA77]) et $\alpha_B = 7{,}6$ pour la relation de Batchelor Green (suspensions légèrement plus concentrées pour lesquels les doublets de particules ont davantage d'influence). On a toutefois généralement selon Thomas [TH05] $1 < \alpha_B < 25/4$ .

Lorsque $\phi$ tend vers 0, les relations (33) et (34) convergent vers la relation d'Einstein

$$(1\text{-}35) \qquad \lim_{\phi \to 0} \frac{\eta(\phi) - \eta_0}{\eta_0 \phi} = \frac{5}{2}$$

Les termes correctifs à l'expression d'Einstein sont donc au moins du second ordre.

**Relation pour les suspensions moyennement concentrées**

Pour de plus fortes concentrations telles que $0{,}1 \leq \phi \leq 0{,}3$, on trouve diverses relations non linéaires qui donnent des valeurs relativement proches. Notons que lorsque $\phi$ tend vers 0, elles convergent vers la relation d'Einstein et que pour une concentration critique souvent confondue avec $\phi_m$ ou dépendant de cette dernière, elles divergent vers l'infini.

Les différentes relations tiennent compte respectivement des deux points de vue suivants :

D'une part pour un petit nombre de relation, on prendra en compte de l'existence d'un volume mort de liquide entre les particules. On retiendra la formule de Vand [VA48]:

$$(1\text{-}36) \qquad \ln\left(\frac{\eta(\phi)}{\eta_0}\right) = \frac{k_{1v}\phi + k_{2v}\phi^2}{1 - Q_v \phi} \text{ avec } 1 - Q_v \phi \geq 0$$

Avec $k_{1v} = \frac{5}{2}$ pour assurer la convergence vers le modèle d'Einstein, $k_{2v} = 2{,}7$ la correction en $\phi^2$ et $Q_v = 0{,}609$ le coefficient de correction du volume.

D'autre part pour la majorité des relations, on prendra en compte le taux maximal de compactage $\phi_m$ pour lequel la suspension est assimilable à un solide et la viscosité devient infinie. Krieger et Dougherty ont développé un raisonnement qui a mené à une formule bien connue que l'on retrouve dans Coussot et al [CO99]. Le principe utilisé par Krieger et Dougherty consiste à calculer la viscosité d'une suspension en supposant qu'on ajoute successivement les particules dans une suspension qui peut être considérée comme un fluide homogène. Chaque particule voit autour d'elle un fluide homogène dont la viscosité ne dépend que de la concentration en particules et de la viscosité du fluide interstitiel.

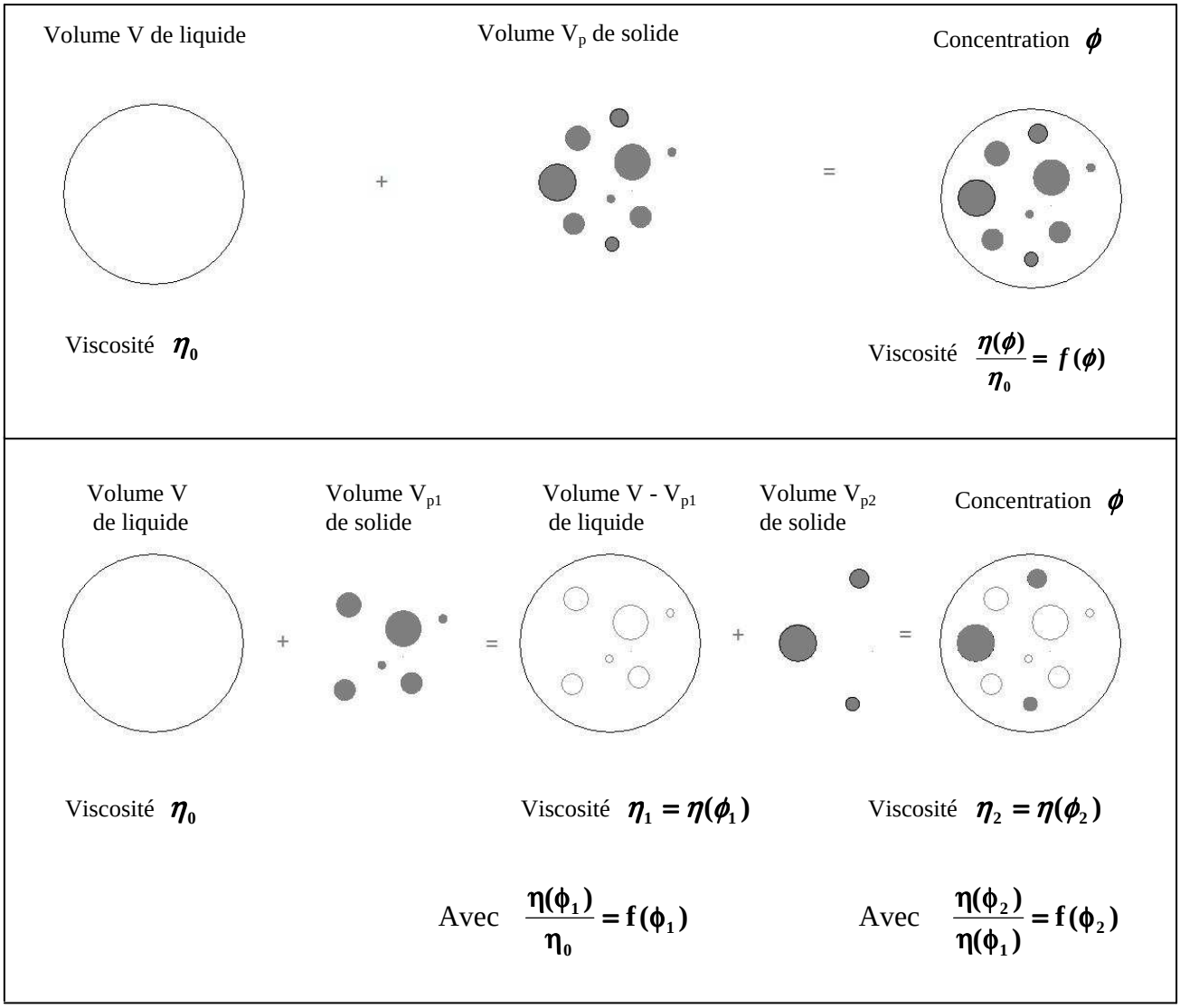



*Fig.14 : Principe du calcul de Krieger et Dougherty : deux façons d'obtenir la même suspension*

On obtient donc l'équation fonctionnelle suivante :

$$f(\phi_1)f(\phi_2) = f(\phi) \qquad (1\text{-}37)$$

De plus, on a :

$$\phi = \frac{V_p}{V} = \frac{V_{p1} + V_{p2}}{V} \qquad (1\text{-}38)$$

Et d'autre part :

$$\phi_1 = \frac{V_{p1}}{V} \text{ et } \phi_2 = \frac{V_{p2}}{V - V_{p1}} \qquad (1\text{-}39)$$

Ce qui permet de relier les différentes concentrations volumiques :

$$\text{soit } \phi = \phi_1 + \phi_2(1 - \phi_1) \qquad (1\text{-}40)$$

La résolution de l'équation (1-37) avec la condition (1-40) donne [3] :

$$(1\text{-}41) \qquad \mathbf{f(\phi) = (1 - \frac{\phi}{A})^{-p}}$$

La formule de Krieger-Dougherty (cf. Krieger [KR59]) illustre cette démarche en prenant A=$\boldsymbol{\phi_m}$ :

$$(1\text{-}42) \qquad \eta(\phi) = \eta_0 (1 - \frac{\phi}{\phi_m})^{-p} \quad \text{avec } \phi << \phi_m$$

Avec $\mathbf{p}$, un coefficient choisi pour s'accorder à l'expérience généralement proche de 2 et $\boldsymbol{\phi_m}$ valant respectivement 0,52-0,625-0,74 pour des empilements cubique, compact désordonné et hexagonal compact.

D'autres relations couramment utilisées sont récapitulées par Quemada [QU77] et Coussot et al [CO99] présentées dans le tableau ci-dessous :

| **Nom** | **formule** |
|---|---|
| Mooney [MO51] | (1-43) $\eta(\phi) = \eta_0 e^{\left(\frac{5\phi/2}{1-\frac{\phi}{\phi_m}}\right)}$ avec $\phi << \phi_m$ |
| Eilers [EI42] | (1-44) $\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 + \frac{5\phi/2}{2\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)}\right)^2$ avec $\phi << \phi_m$ |
| Chong [CH 71] | (1-45) $\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 + \frac{3\phi}{4(\phi_m - \phi)}\right)^2$ avec $\phi << \phi_m$ |

[3] *On vérifie aisément l'application mathématique de (41) dans (37) avec par exemple A=1 et p=1*

**Récapitulatif sous forme de courbes**

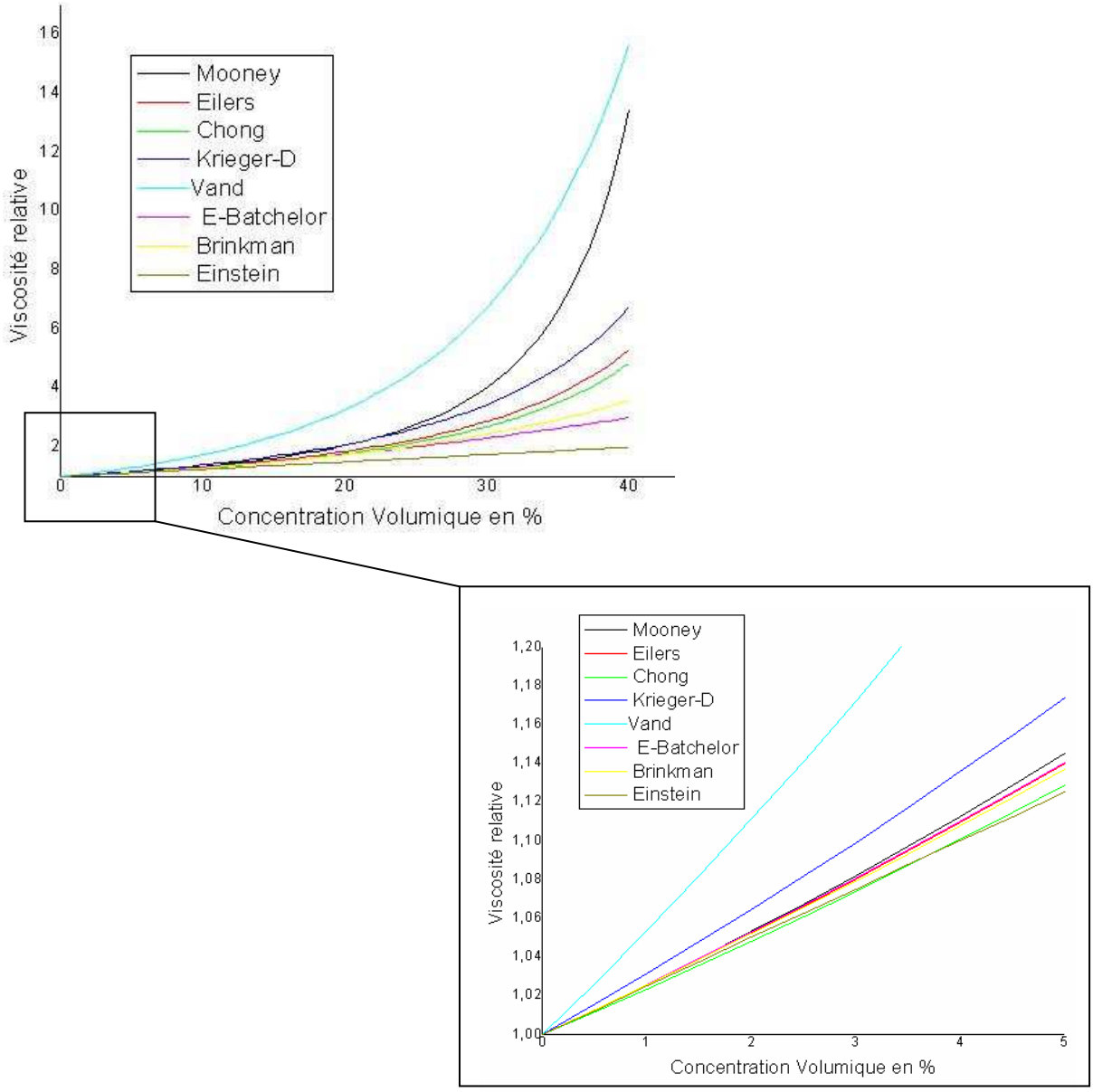



*Fig.15 : Comparatif des différentes lois de viscosité présentées ci dessus*

Il existe d'autres relations. Demasle [DE02] dresse une liste qui complète le tableau précèdent.

### 4.3.2 Influence de la concentration volumique : suspensions très concentrées

Pour décrire des fluides complexes comme par exemple les suspensions moyennement et très concentrées, il existe d'autres modèles non linéaires pour lesquels $\eta$ dépend de $\dot{\gamma}$. A bas taux de cisaillement, les suspensions concentrées possèdent une contrainte de cisaillement seuil $\tau_s$, au dessous de laquelle l'écoulement est impossible. De tels comportements s'observent généralement avec des fluides pâteux ou des graisses et sont dus généralement à l'existence d'un structure qui ne se rompt que pour $\tau \geq \tau_s$. Le modèle général est le suivant :

$$\tau - \tau_s = k\dot{\gamma}^n \qquad (1\text{-}46)$$

Pour $n = 1$ et $k = \eta$, le corps est dit de Bingham et $\eta$ est appelée viscosité plastique.

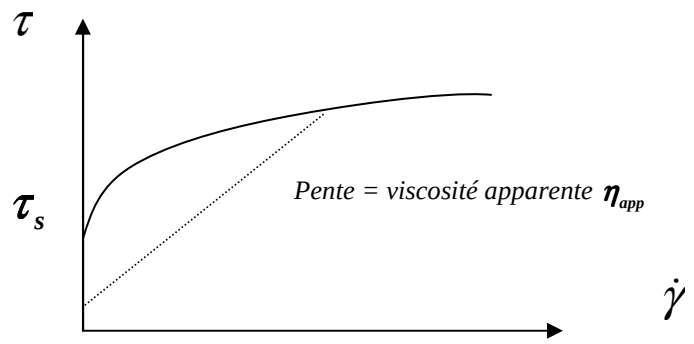



*Fig.16 : Rhéogramme d'un fluide plastique*

Selon la valeur de n, le comportement peut être en plus rheofluidifiant ($n \leq 1$) ou rhéoepaississant ($n \geq 1$) à haut taux de cisaillement. Selon Thomas [TH05], les suspensions de particules moyennement concentrées ont d'ailleurs plus souvent un comportement rhéofluidifiant. On observe pour ce type de fluide, une diminution de leur viscosité apparente $\eta_{app}$ lorsque $\dot{\gamma}$ augmente. On explique cela par la rupture, sous l'effet des forces de cisaillement, des agrégats de particules. Ces derniers sont d'autant plus nombreux que la concentration est élevée. Les modèles classiques associés sont ceux d'Oswald et de Williamson (Thomas [TH05]):

- Modèle d'Oswald :

$$\tau = \eta\dot{\gamma}^n \quad \text{pour } n \leq 1 \qquad (1\text{-}47)$$

- Modèle de Williamson :

$$\tau = \frac{k_{1w}}{\dot{\gamma} + k_{2w}}\dot{\gamma} + \eta_\infty \dot{\gamma} \qquad (1\text{-}48)$$

$k_{1w}, k_{2w}$ et $\eta_\infty$ étant des constantes.

### 4.3.3 Influence du rapport de forme $\alpha_p$ des particules

Dans le cas de particules possédant un rapport de forme $\alpha_p$ (rapport des longueurs des axes principaux), Guazzelli [GU03] détaille l'obtention de la force hydrodynamique de traînée dont l'ordre de grandeur est différent de celui d'une particule sphérique. Pabst et al [PA04] donnent l'évolution de $C_\eta$ en fonction de $\alpha_p$. On rappelle que $\eta(\phi) = \eta_0(1 + C_\eta \phi)$. On distinguera les particules aplaties $\alpha_p << 1$ des particules allongées $\alpha_p >> 1$.

Dans le cas des particules allongées avec $\alpha_p > 1$ , on distingue trois types de suspensions. Les suspensions diluées obéissent tout d'abord à la condition $\phi < 1/\alpha_p^2$. Cette condition correspond à la possibilité pour les particules qui sont orientées arbitrairement, d'effectuer librement des rotations sans collisions. Elles obéissent ensuite à un régime semi dilué si $1/\alpha_p^2 < \phi < 1/\alpha_p$ et pour lesquelles, les particules ne sont plus libres de tourner mais sont tout de même suffisamment loin les unes des autres pour que la force de traînée d'une particule ne soit pas affectée par la présence des particules voisines. Pour $\phi > 1/\alpha_p$, la suspension reste isotrope (orientation aléatoire des particules) Enfin pour $\phi > 3{,}3/\alpha_p$, on obtient une suspension anisotrope avec un alignement de particules.

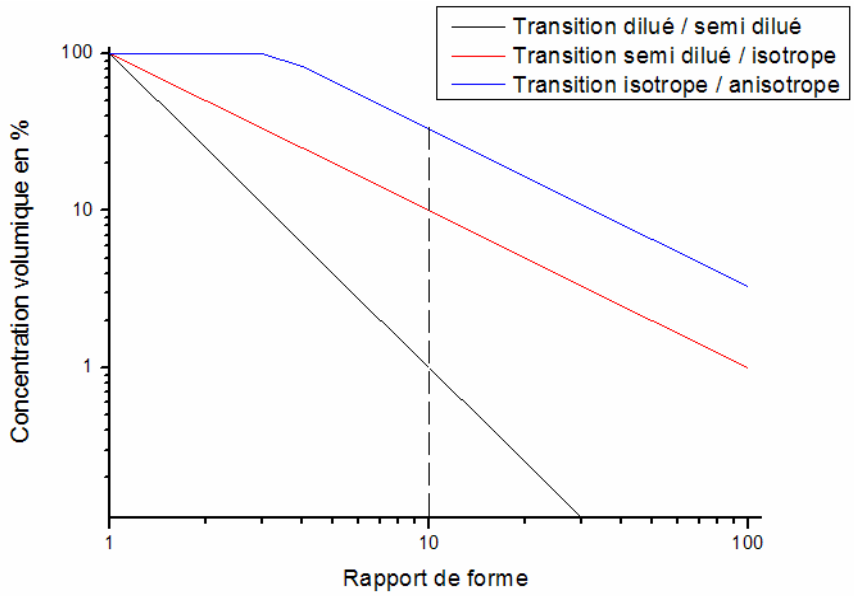



*Fig.17 : Nature de la suspension selon le facteur de forme et la concentration*

Par exemple, pour $\alpha_p = 10$, la suspension est diluée en dessous d'un concentration volumique de 1%, elle est semi diluée jusque 10% et reste isotrope jusque 33%.

Pour chaque cas de figure, on montre qu'il existe une formulation pour la viscosité qui tient également compte de l'importance du rapport entre les interactions hydrodynamiques et les interaction browniennes. C'est pourquoi, les modèles proposés seront valables sur une certaine gamme de nombre de Peclet $Pe_\alpha$ défini pour les particules à rapport de forme important par :

$$(1\text{-}49) \qquad Pe_\alpha = \frac{6\eta_0 V_{part} K_t \dot{\gamma}}{k_B T}$$

avec $V_{part}$ , le volume de la particule $K_t = \frac{2(\alpha_p^2+1)}{3(\alpha_p^2\alpha_1+\alpha_2)}$ , $\alpha_1 = \frac{2}{\alpha_p^2-1}(\beta'\alpha_p^2-1)$ ,

$\alpha_2 = \frac{\alpha_p^2}{\alpha_p^2-1}(1-\beta')$ et $\beta' = \frac{\mathrm{Arc\,cosh}(\alpha_p)}{\alpha_p\sqrt{\alpha_p^2-1}}$

Les modèles de Pabst et al [PA04] intègrent la réduction de la viscosité à nombre de Peclet important. Ils mettent également en évidence un net écart avec le modèle d'Einstein pour lequel $C_\eta \approx 5/2$ .

Une revue bibliographique nous a permis d'effectuer un récapitulatif des modèles proposés et leur domaine d'application respectif :

| **Références** | **Expressions** pour $\alpha_p \leq 1$ : |
|---|---|
| Simha [SI45] | A nombre de Peclet proche de 1 |
| $0 \leq \alpha_p \leq 1$ | $C_\eta = \frac{5}{2} + \frac{32}{15\pi}\left(\frac{1}{\alpha_p}-1\right) - 0{,}628\frac{1-\alpha_p}{1-0{,}075\alpha_p}$ |
| Layec et al [LA74] (1) | A nombre de Peclet proche de 1 |
| $0 \leq \alpha_p \leq 0{,}02$ | $C_\eta = 0{,}734(1/\alpha_p)^{0{,}989}$ |
| | **Expressions** pour $\alpha_p \geq 1$ : |
| Layec et al [LA74] (2) | A nombre de Peclet proche de 1 |
| $50 \leq \alpha_p \leq 2000$ | $C_\eta = 0{,}141(\alpha_p)^{1{,}812}$ |
| $\alpha_p \geq 50$ (cylindres à bout arrondis) | $C_\eta = 0{,}159(\alpha_p)^{1{,}801}$ |
| Kwak et al [KA05] | A nombre de Peclet proche de 1 |
| $\alpha_p \geq 100$ | $C_\eta = \frac{4\alpha_p^2}{15\ln(\alpha_p)}$ |
| Pabst et al [PA04] (1) | A faible nombre de Peclet : $Pe_\alpha$ <<1 |
| $1 \leq \alpha_p \leq 15$ | $C_\eta = \frac{5}{2} + 0{,}4075(\alpha_p-1)^{1{,}508}$ |
| $15 \leq \alpha_p$ | $C_\eta = \frac{8}{5} + \frac{\alpha_p^2}{15}\left(\frac{1}{\ln 2\alpha_p - 1.5} + \frac{3}{\ln 2\alpha_p - 0{,}5}\right)$ |
| Pabst et al [PA04] (2) | A nombre de Peclet intermédiaire<br>$1 << Pe_\alpha << \alpha_p^3 + \alpha_p^{-3}$ |
| $1 << \alpha_p$ | $C_\eta = 2 + \lambda' \frac{\alpha_p^2 Pe^{-1/3}}{\ln \alpha_p}$ avec $0.2 < \lambda' < 0.5$ |
| Pabst et al [PA04] (3) | A fort nombre de Peclet : $Pe_\alpha >> \alpha_p^{-3} + \alpha_p^3$ |
| $1 \leq \alpha_p \leq 50$ | $C_\eta = 2{,}5 + 0{,}123(\alpha_p-1)^{0{,}925}$ |

Notons l'approche spécifique de Kitano et al [KI81] qui utilisent les formules pour les suspensions de particules sphériques dans lesquelles on tient compte d'un taux de compactage spécifique aux particules avec rapport de forme important. Ces derniers proposent le modèle de Krieger Dougerthy corrigé dit de Maron-Pierce :

$$\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \frac{\phi}{\phi_m})^{-2} \quad \text{avec} \quad \phi_m = 0{,}54 - 0{,}0125\,\alpha_p \tag{1-50}$$

Pour de faibles concentrations, on a : $C_\eta = 2/(0{,}54 - 0{,}0125\,\alpha_p)$. Ainsi avec $\alpha_p = 10$ et pour de faibles concentrations, on obtient $C_\eta \approx 5$.

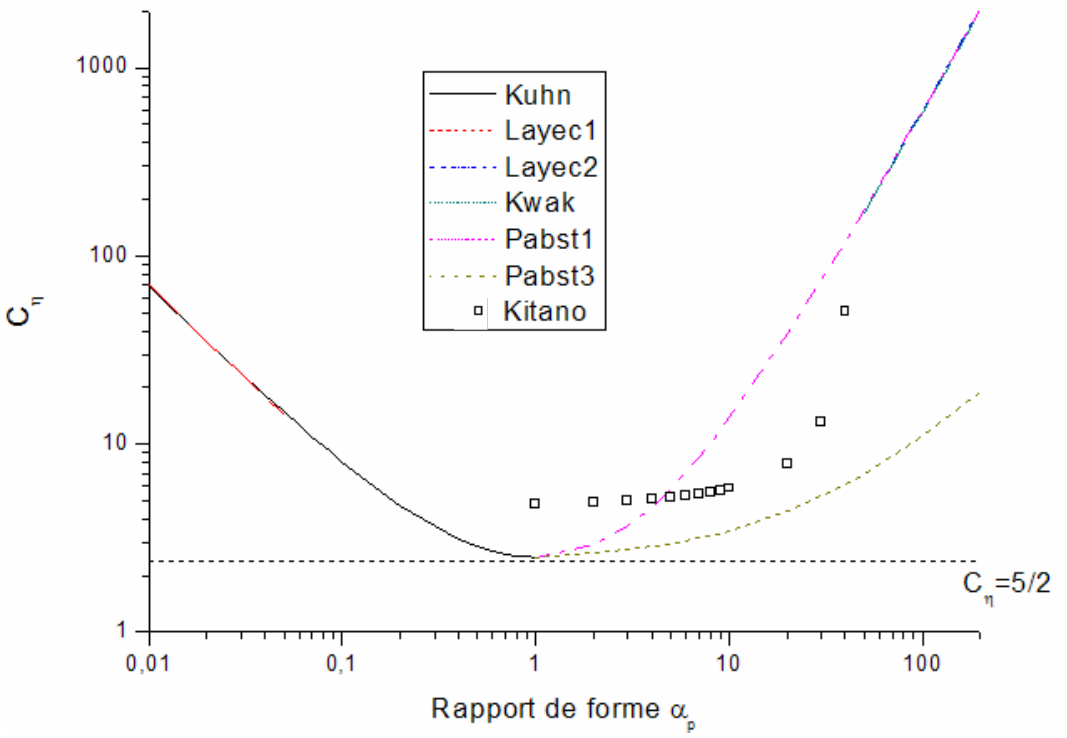



*Fig.18 : Evolution de* $C_\eta$ *en fonction du rapport de forme*

## 5 Comportement des suspensions sous champ électrique

Plusieurs effets sont susceptibles de se produire lorsqu'on soumet une suspension à un champ électrique : l'électrophorèse, la dieélectorphorèse et l'effet électrorhéologique.

### 5.1 L'électrophorèse

L'électrophorèse se définit comme le phénomène de mise en mouvement d'ions, particules ou de manière générale d'objets chargés distribués dans une solution en présence d'un champ électrique imposé. Ce déplacement est caractérisé par une mobilité $\mu$ qui relie la vitesse de déplacement au champ électrique et qui dépend des caractéristiques de l'objet chargé considéré. L'application la plus courante est la séparation de particules. Deux cas sont à distinguer : les petites et les grosses particules. Une particule est considérée comme grosse lorsque sa dimension caractéristique est supérieure à celle de la double couche électrique qui l'entoure.

Considérons une entité sphérique chargée q dans un milieu isolant de viscosité $\eta$ plongé dans un champ électrique $\vec{E}$. Le mouvement d'une telle particule, soumise à la force visqueuse de traînée et à la force de Coulomb, obéit à l'équation suivante en régime permanent qui conduit à l'existence d'une vitesse limite de déplacement :

$$\vec{0} = q\vec{E} - 6\pi a\eta\vec{U} \Rightarrow U = \frac{qE}{6\pi a\eta} \qquad (1\text{-}51)$$

On définit par la suite la mobilité électrophorètique $\mu$ qui depend de la taille des particules et qui est telle que :

$$U = \mu E \Rightarrow \mu = \frac{q}{6\pi a\eta} \qquad (1\text{-}52)$$

Les plus grosses particules sont, quant à elles, enfermées dans la double couche de Debye-Huckel. Cette dernière est, dans ce cas, beaucoup plus fine que la particule et contient des espèces chargées dont le signe est opposé à celui des espèces situées en surface de la particule. Lorsqu'un champ électrique $\vec{E}$ est appliqué, non seulement la particule est déplacée dans un sens mais la double couche est également déplacée dans le sens opposé sous l'effet des forces de Coulomb. Les forces visqueuses transfèrent ensuite le mouvement à l'ensemble du fluide de la suspension. Ce cas de figure s'apparente particulièrement au phénomène d'électro-osmose (phénomène inverse du potentiel d'écoulement) qui se produit lorsque dans un fluide, un champ électrique est appliqué, tangentiellement à une double couche électrique. La vitesse d'Helmholtz-Smoluchowski permet de définir mobilité électrophorétique $\mu$ :

$$\mu = \frac{\varepsilon_l \xi}{\eta} \qquad (1\text{-}53)$$

Avec $\varepsilon_l$, la constante électrique du fluide porteur et $\xi$ le potentiel Zeta. Dans ce cas, elle ne dépend pas de la taille des particules.

## 5.2 La diélectrophorèse

La diélectrophorèse résulte quant à elle de l'application d'un champ non uniforme autour d'une particule diélectrique. En effet, la présence d'un champ électrique va d'abord générer un moment dipolaire dans cette particule, les charges vont ensuite se retrouver dispersées de part et d'autre de la particule selon leur signe. Le champ électrique non uniforme étant plus intense d'un coté que de l'autre, la force électrostatique en découlant sera plus importante d'un coté que de l'autre; le bilan des forces sera donc non nul et la particule sera mise en mouvement vers les maxima de gradient de champ électrique. Il s'agit de la diélectrophorèse positive. Dans le cas, où une particule peu polarisable est placée dans un solvant nettement plus polarisable, on a une situation de diélectrophorèse négative. Dans ce cas, ce sont les dipôles localisés dans le fluide qui vont mettre en mouvement la particule vers les minima de gradient de champ électrique (Tabeling [TA03] et Lagouge [LA06]).

## 5.3 L'effet electrorhéologique (ER)

Les fluides ou suspensions ER découvertes par Willis Winslow dans les années 40 [WI49] sont généralement constitués de particules faiblement conductrices dispersées dans un liquide diélectrique. Les principales applications pour ces suspensions sont le contrôle actif de vibrations et les systèmes intelligents (coupleur, transducteur, actionneur …). Ils présentent en effet une augmentation de leur viscosité et une rhéologie particulière sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet réversible est dû à une fibrillation des particules polarisées entre électrodes dans le sens des lignes de champ électrique.

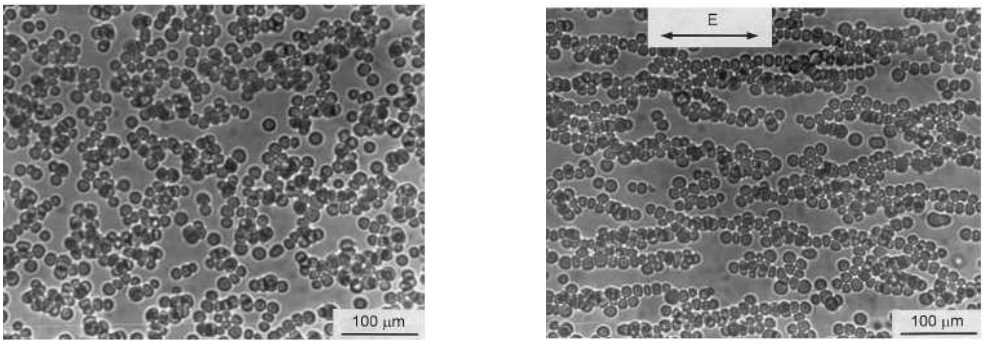
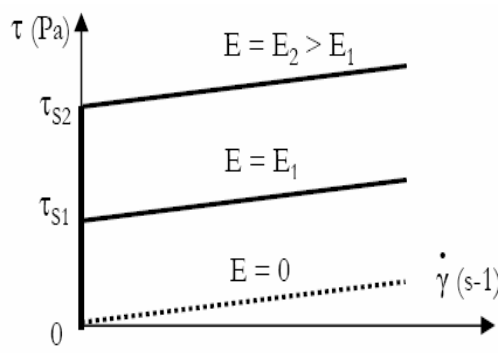



*Fig.19 : Particules micrométriques de SiO2 en suspension dans l'huile silicone sans et avec champ (2.5 kV/mm) selon Pavlinek et Al. [PA99]*

Cela se traduit par une forte augmentation de la viscosité pouvant entraîner la gélification du fluide tant que celui-ci n'est pas soumis à une contrainte mécanique tangentielle $\tau_s$ trop importante (fluide plastique de Bingham). $\tau_s$ augmente avec la concentration volumique $\phi$ et l'intensité du champ E appliqué. Son intensité est classiquement comprise entre une centaine de Pa et une dizaine de kPa.




$$\tau(E,\dot{\gamma},\phi) = \tau_s(E,\phi) + \eta(\phi)\dot{\gamma}$$

Changement de phase

$\tau \leq \tau_s \quad \dot{\gamma} = 0$, solide ER

$\tau \geq \tau_s \quad \dot{\gamma} \neq 0$, fluide ER

*Fig.20 : Représentation schématique du rhéogramme d'un fluide ER mettant en évidence les deux états possibles (solide liquide) du fluide. Le comportement du fluide est de type Bingham pour* $\mathbf{E \neq 0}$ *et newtonien pour* $\mathbf{E = 0}$. $\tau_s$ *Représente la contrainte seuil (dynamique)*

L'apparition de cet effet est conditionnée par les éléments suivants. Le champ électrique E doit être élevé (de l'ordre du kV/mm) pour favoriser les interactions électrostatiques entre particules. Le liquide support doit être isolant (très faible conductivité $10^{-7} - 10^{-13}\,\mathbf{S/m}$ et tension de claquage élevée) afin de supporter des champ électriques intenses et limiter la consommation électrique. Il doit posséder une permittivité relative de l'ordre de 2 et 10. On emploie couramment des huiles silicone et minérales. Les particules polarisables doivent être légèrement conductrices d'électricité et doivent posséder une permittivité relative importante comprise entre 2 et 40 pour favoriser les interactions électrostatiques. On utilise couramment des poudres de polymères, de silice et d'oxydes de Titane. La viscosité $\eta$ de la suspension doit être inférieure à 10000 mPa.s afin d'assurer la mobilité des particules en vue de la structuration. La densité du fluide et celles des particules doit être équivalente afin de limiter la sédimentation. La concentration volumique $\phi$ de particules est comprise dans le cas général entre 2% et 50%. Les travaux de Block et al [BL88], Gast et al [GA89], Minier [MI95], Boissy [BO96], Parthasarathy et al [PA96] et Howard [HO99] récapitulent les différents résultats expérimentaux et modèles théoriques associés à l'effet ER.

# Chapitre 2 : Les nanofluides

Les nanofluides sont des suspensions de nanoparticules dispersées dans un liquide porteur. Leur synthèse, à la fin des années 90, répondait au besoin d'améliorer la diffusivité thermique des liquides de refroidissement. On a vu au chapitre précédent que la présence d'une phase solide, dispersée dans un liquide qui conduit difficilement la chaleur, améliore la conductivité thermique du mélange proportionnellement à la concentration volumique $\phi$ de la phase solide. Par rapport à des fluides chargés en microparticules, les nanofluides préviennent le phénomène de sédimentation puisque l'agitation thermique peut compenser l'action de la force de pesanteur. Néanmoins, pour des diamètres inférieurs au micron, la résistance thermique d'interface entre la surface solide et le milieu liquide est susceptible de contrebalancer le gain apporté par la présence d'une phase conductrice solide et on devrait observer une diminution des performances thermiques du mélange. Aussi, la publication récurrente, depuis dix ans, de mesures présentant une augmentation inexpliquée de la conductivité thermique des nanofluides suscite la curiosité. Toutefois, il est surprenant que les propriétés rhéologiques des nanofluides soient beaucoup moins étudiées. Pourtant, la viscosité du milieu est un paramètre qui intervient dans les nombres adimensionnels couramment utilisés en transfert de chaleur. Concernant les nanofluides, on s'attend à ce que la prédominance des effets de surface sur les effets de volume, conjuguée aux effets de l'agitation thermique conduisent à des viscosités importantes.
Des nanofluides particuliers, découverts en 2003, présentent de plus un effet électrorhéologique géant à des concentrations volumiques d'environ 30%. Sous l'effet d'un champ électrique de quelques kV/mm, ils se structurent en une phase solide capable de supporter une contrainte limite de 250 kPa avant écoulement. Cette valeur est vingt fois supérieure à celle mesurée sur les meilleurs fluides électrorhéologiques connus constitués de microparticules.

Ainsi on peut distinguer deux familles de nanofluides : ceux destinés à des applications thermiques et pour lesquels $\phi$ reste inférieure à 10 % et ceux destinés à présenter un comportement magnéto ou électro-actif pour lesquels elle peut atteindre jusque 30%.

## 1 Spécificités du passage de l'échelle micrométrique vers l'échelle nanométrique

A concentration volumique $\phi$ donnée, la diminution de la taille des particules dans une suspension s'accompagne d'une augmentation de la surface solide d'échange (proportionnelle à $\phi/a$) et d'une diminution de la distance moyenne séparant les particules. Dès que l'on excède une fraction volumique équivalente à 5%, la distance moyenne $L_m$ entre particules équivaut à leur diamètre 2a et peut alors être parcourue sous les effets de l'agitation thermique. Ceci va faciliter la formation d'agrégats pour une suspension au repos. Cette prédominance des interactions browniennes va perdurer jusqu'à de forts taux de cisaillement puisque le nombre de peclet évolue en $a^3$.

## 2 Propriétés thermiques des nanofluides

Pour surmonter le problème de sédimentation des suspensions, Choï et al [CH95] ont introduit le concept de nanofluide en 1995. Sous une taille critique des particules solides, on a vu que la sédimentation est compensée par le mouvement brownien. Classiquement, ces nanoparticules ont des tailles qui n'excèdent pas 50 nm et leur concentration volumique ne dépasse pas 10%. Les nano particules couramment utilisées sont constituées de matériaux métalliques ou non et de nanotubes de carbone (NTC simple paroi SW ou multi parois MW).

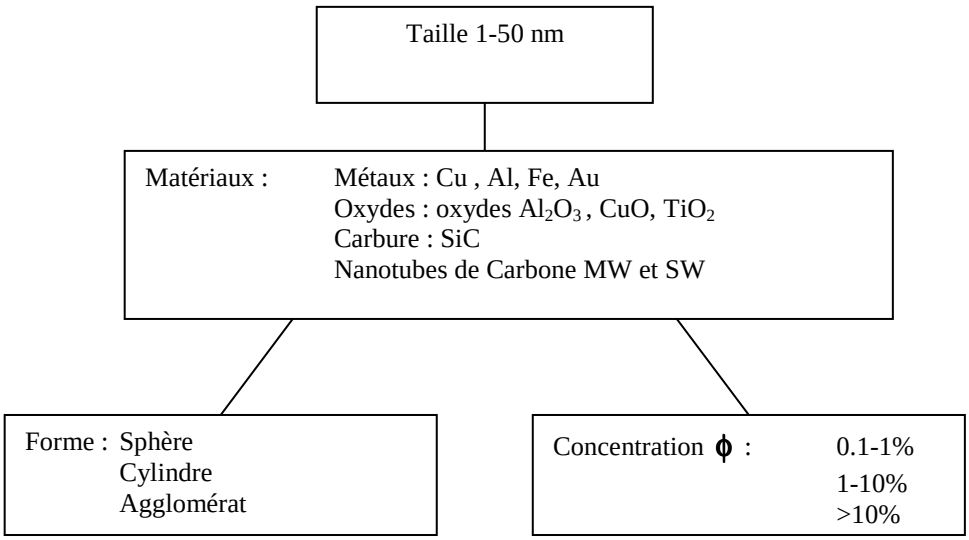



*Fig.21 : Principales familles de nano fluides étudiés*

Les premiers nanofluides ont été synthétisés à la fin des années 90. Depuis d'autres familles ont été synthétisées et testées. Une augmentation inexpliquée de la conductivité thermique par rapport à celle prévue par les modèles classiques présentés au chapitre 1 a souvent été observée ce qui a suscité un fort intérêt pour ces produits. Une récente revue effectuée par Wang [WA07] récapitule les principaux résultats publiés et montre une grande dispersion des valeurs de conductivité thermique principalement mesurées par la méthode du fil chaud.

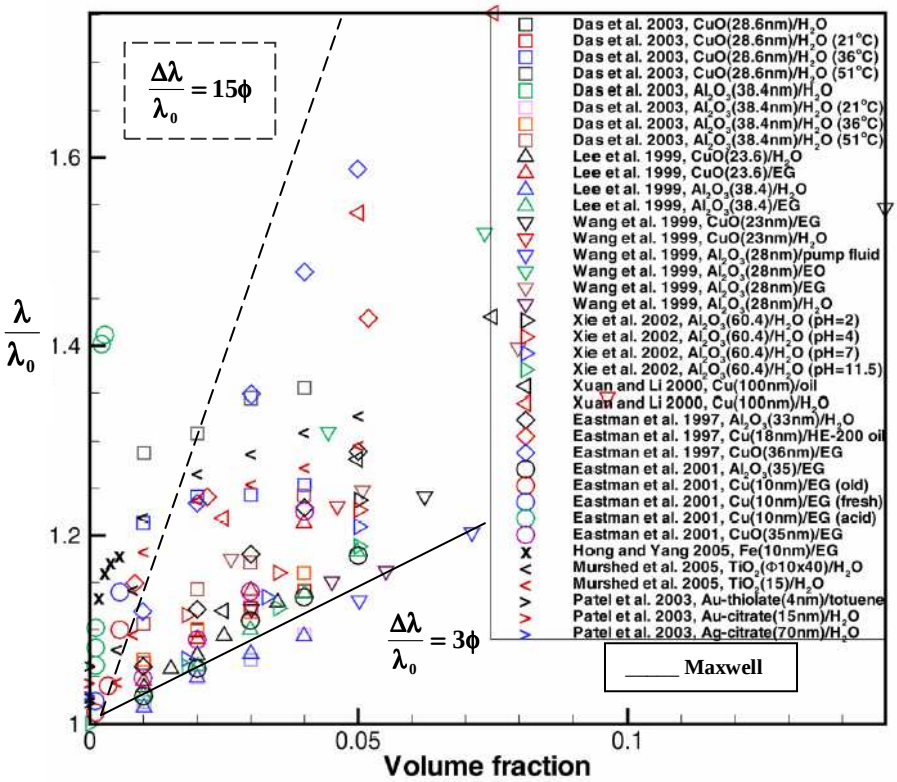



*Fig.22 : Principaux résultats sur la conductivité thermique relative pour des suspensions de nanoparticules d'après Wang et al [WA07]*

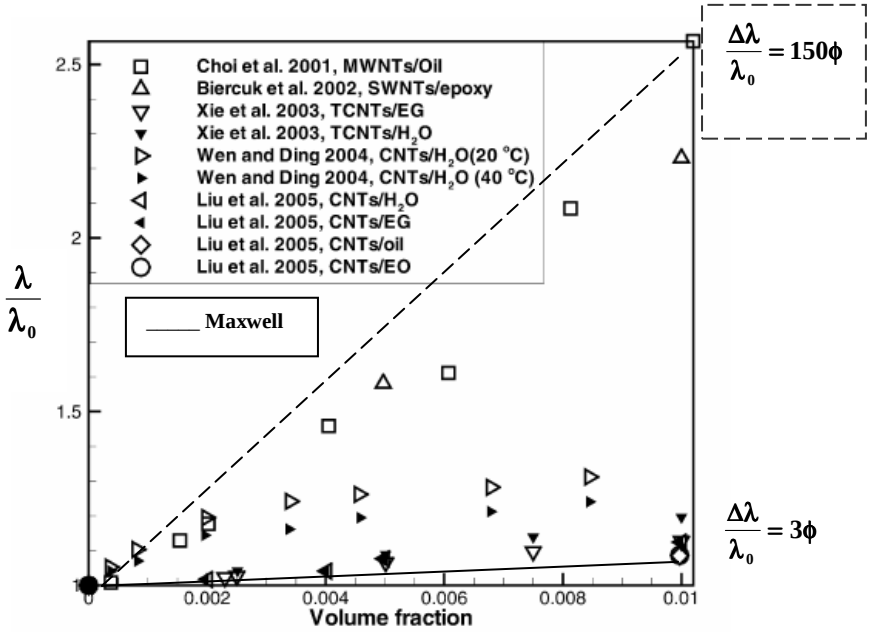



*Fig.23 : Principaux résultats sur la conductivité thermique relative pour des suspensions à base de nanotubes de carbone d'après Wang et al [WA07]*

Il ressort de la synthèse de Wang et al [WA07] que :

- pour les nanofluides dilués ($\phi$<10%) à base de particules d'oxyde $Al_2O_3$ et CuO ou encore $TiO_2$, on relève une évolution pour la conductivité thermique comprise entre $\Delta\lambda/\lambda_0 = 3\phi$ et $\Delta\lambda/\lambda_0 = 10\phi$.
- pour les nanofluides dilués ($\phi$<10%) à base de particules métalliques Au, Cu, Fe etc…, on relève une évolution comprise entre $\Delta\lambda/\lambda_0 = 3\phi$ et $\Delta\lambda/\lambda_0 = 20\phi$.
- pour les nanofluides très dilués ($\phi$<1%) à base de nano tubes de carbone, on relève une évolution pouvant atteindre jusque $\Delta\lambda/\lambda_0 = 150\phi$.
- on observe également une saturation de cette augmentation lorsque la concentration croit.
- enfin, d'un point de vue général, on relève également une grande dispersion des résultats.

Tout ceci empêche l'établissement d'un modèle physique de référence dont les effets compenseraient et dépasseraient la diminution de conductivité causée par la résistance thermique d'interface. La validité du modèle diffusif de la chaleur, à l'origine de la formule de Maxwell, devient discutable avec des nanofluides puisque le diamètre des nanoparticules devient inférieur au libre parcours moyen des phonons. Néanmoins, le passage d'un régime diffusif à un régime balistique dans la phase solide de ces suspensions n'a, à priori, pas de raison d'augmenter la conductivité thermique du mélange. Par ailleurs, le mouvement brownien ne peut en tant que tel expliquer l'augmentation forte de la conductivité thermique. En effet si l'on compare la diffusivité thermique $\lambda/\rho C_p$ au coefficient de diffusion particulaire $k_b T/6\pi\eta a$, on constate que ce dernier est mille fois plus faible que le premier pour des nano particules dans de l'eau à température ambiante. A l'échelle temporelle de la diffusion de chaleur, on peut donc considérer les particules comme figées et négliger l'effet brownien. Cependant, d'après Keblinski et al [KE02] et [KE05], ce dernier peut indirectement favoriser la formation d'agrégats et la microconvection. L'agrégation de particules, en piégeant un volume mort de fluide, donne lieu à une concentration volumique apparente

supérieure à la concentration solide réelle. L'influence des agrégats est également avancée dans de nombreux travaux (cf. Hong et al [HO06], Prasher et al [PR06] et Evans et al [EV08]). La microconvection est, quant à elle, d'autant plus grande que l'agitation de la particule est importante. Ceci accentue donc le brassage du liquide autour des particules et accroît la diffusion de la chaleur selon Ren et al [RE05]. Enfin, un autre effet d'interface selon Keblinski et al [KE02] a pour conséquence la solidarisation d'une couche de liquide avec la particule. Expériences et modélisation indiquent qu'une telle épaisseur ne devrait pas dépasser 1 nm et conduirait à une augmentation de volume de 25% pour d=25 nm. Tous les résultats cités partagent la même méthode expérimentale de mesure : la méthode du fil chaud. On peut s'interroger sur une éventuelle perturbation locale de la suspension causée par la sonde. D'autant que d'autres équipes mettant en œuvre d'autres méthodes ont mesuré une conductivité pour des nanofluides conforme à celle attendue par les modèles classiques (Putnam et al [PU06]). Ceci peut être corrélé à certaines observations d'augmentation du flux critique avant caléfaction, de l'ordre de 200% pour des nanofluides aux faibles concentrations. Une saturation finit toutefois par apparaître avec l'augmentation de la concentration en particules. Une observation optique de l'ébullition montre des bulles plus grosses et moins fréquentes. L'analyse au MEB des éléments chauffant a démontré que ce sont des interactions physico chimiques entre les particules en suspension et l'élément chauffant qui devaient être à l'origine de la modification du régime d'ébullition (You et al [YO00]). Les principaux résultats sont récapitulés par Wang et al [WA07].

## 3 Relation entre les propriétés rhéologiques et thermiques : intérêt du nanofluide

Les propriétés rhéologiques d'un nanofluide sont étroitement corrélées à leurs propriétés thermiques et plus particulièrement au coefficient d'échange convectif h. En effet, ce dernier permet de déterminer le flux de chaleur $\Phi_{conv}$ (W/m$^2$) par convection d'un fluide à l'interface avec une paroi solide.

$$\Phi_{conv} = h(T_p - T_\infty) \quad (2\text{-}1)$$

Avec $T_p$, la température de paroi, $T_\infty$ la température à l'infini dans le fluide. On introduit le nombre de Nusselt $N_u$ qui compare l'importance du flux de chaleur convectif à celle du flux de conduction.

$$N_u = \frac{hD}{\lambda} \quad (2\text{-}2)$$

Avec D, la dimension caractéristique de l'écoulement.

Selon la nature de l'écoulement libre ou forcé, ce nombre $N_u$ peut prendre différentes formes. Il est toujours supérieur à 1 et traduit le fait que la convection permet un meilleur transfert de chaleur que la conduction. Ainsi dans le cas de la convection forcée, on fait intervenir deux nombres permettant de caractériser l'écoulement : le nombre de Reynolds $R_e$ et le nombre de Prandtl $P_r$. Le nombre de Prandlt quantifiant le rapport entre la diffusivité de quantité de mouvement et la diffusivité thermique.

$$P_r = \frac{\eta C_p}{\lambda} \quad (2\text{-}3)$$

Avec $C_p$, la capacité thermique massique du fluide et $\eta$, la viscosité dynamique.

On montre que dans le cas le plus général que :

$$(2\text{-}4) \quad \mathbf{N_u = f(P_r, R_e)}$$

On exprime le nombre de Nusselt en fonction des deux autres nombres de Prandlt $P_r$ et de Reynolds $R_e$, tout deux dépendant de la viscosité dynamique, pour obtenir h par corrélations expérimentales. Notons que dans le cas du régime laminaire établi, le nombre de Nusselt est constant.

Ainsi, à nombre de Nusselt donné, si on a augmentation de $\lambda$, alors h augmente. Dans ce cas, on peut échanger la même puissance calorifique à travers une surface d'échange plus faible, c'est à dire avec des canaux de section réduite. Si l'augmentation de $\lambda$ est consécutive à l'ajout de particules alors conjointement, on obtiendra une augmentation de la viscosité qui conjuguée à diminution de la section de passage, élèveront la perte énergétique par dissipation visqueuse. Le paramétrage du niveau d'augmentation de la viscosité devra donc être tel que le bilan énergétique global d'un échangeur thermique utilisant un nanofluide reste favorable.

Comparons l'écoulement d'un nanofluide (conductivité $\lambda_{nf}$ et viscosité $\eta_{nf}$) et de son fluide de base (conductivité $\lambda_0$ et viscosité $\eta_0$) à travers une conduite circulaire de même diamètre D. Rappelons que $C_\eta$ et $C_\lambda$ sont les coefficients de proportionnalité entre la variation relative, dans le cas général, de la viscosité et de la conductivité thermique et la concentration volumique :

$$(2\text{-}5) \quad \frac{\eta_{nf}}{\eta_0} = 1 + C_\eta \phi \text{ et } \frac{\lambda_{nf}}{\lambda_0} = 1 + C_\lambda \phi$$

Puisque dans tout les cas $N_{u0} \approx N_{unf}$ (cas laminaire : $N_{u0} = N_{unf}$ et cas turbulent à faible concentration volumique en particules $N_{u0} \approx N_{unf}$) et $\lambda_{nf} > \lambda_0$, on a :

$$(2\text{-}6) \quad \frac{h_0 D}{\lambda_0} = \frac{h_{nf} D}{\lambda_{nf}} \Leftrightarrow h_{nf} = h_0 \left(1 + C_\lambda \phi\right)$$

Le flux de chaleur, à géométrie identique, est donc bien supérieur pour l'écoulement de nanofluide. Soit maintenant $D_\phi$, le diamètre de conduite permettant pour le nanofluide, d'évacuer la même puissance calorifique qu'avec le fluide de base dans la conduite de diamètre D (cas1) :

$$(2\text{-}7) \quad h_{nf} D_\phi = h_0 D \Leftrightarrow D_\phi = D\left(1 + C_\lambda \phi\right)^{-1}$$

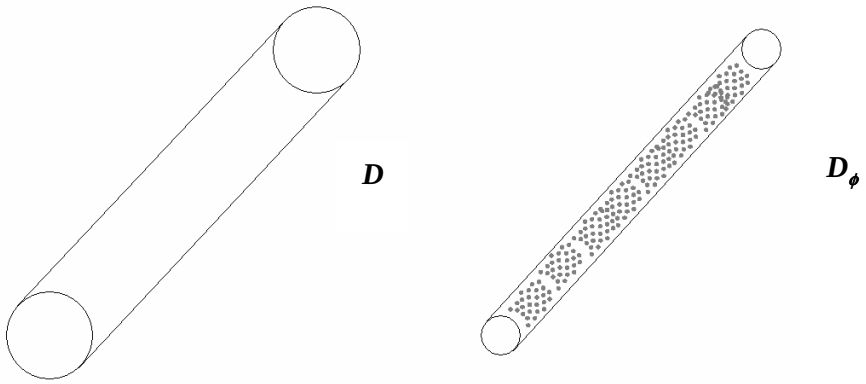



*Fig.24 : Cas 1 : Ecoulement de fluide porteur - Ecoulement de nanofluide*

On obtient bien $D_\phi$ <D. La perte de charge de l'écoulement étant proportionnelle à $\eta/D^4$ pour une conduite circulaire, on aboutit à :

$$(2\text{-}8)\quad \frac{\Delta P^{\eta f}(D_\phi)}{\Delta P^{0}(D)} = (1+C_\eta\phi)(1+C_\lambda\phi)^4 \approx 1+(C_\eta+4C_\lambda)\phi+\circ(\phi^2)$$

L'augmentation de la viscosité du nanofluide conjuguée à la diminution de la section d'écoulement $D_\phi$ conduisent logiquement à une augmentation de la puissance mécanique nécessaire pour vaincre les pertes de charge.

Pour estimer la valeur de $C_\eta$ au dessus de laquelle ce coût énergétique compense le gain thermique, nous comparons les pertes de charge $\Delta P^{\eta f}(D)$ d'un nanofluide circulant à travers une section de diamètre D à celle du fluide de base circulant à travers $D_\phi$ (cas 2). D'un point de vue thermique, cette situation correspond à $h_{nf} = h_0$. On a alors dans ce cas :

$$(2\text{-}9)\quad \frac{\Delta P^{\eta f}(D)}{\Delta P^{0}(D_\phi)} = \frac{(1+C_\eta\phi)}{(1+C_\lambda\phi)^4} \approx 1+(C_\eta-4C_\lambda)\phi+\circ(\phi^2)$$

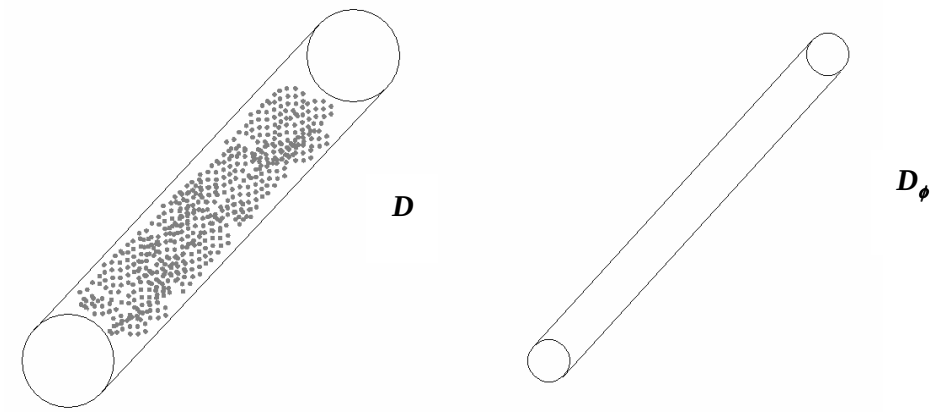



*Fig.25 : Cas 2 : Ecoulement de nanofluide - Ecoulement de fluide porteur*

On obtient alors une valeur critique pour $C_\eta$ valant $4C_\lambda$ à partir de laquelle les nanofluides ne sont plus avantageux. Notons que pour un écoulement en microcanal à section rectangulaire et de hauteur H pour lequel la perte de charge de l'écoulement est proportionnel à $\eta/H^3$, la valeur critique devient $3C_\lambda$. Ces calculs montrent que la connaissance de la viscosité d'un nanofluide est nécessaire pour effectuer un bilan énergétique complet de l'utilisation de ce type de fluide.

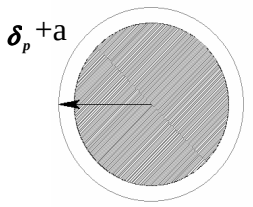
# 4 Rhéologie des nanofluides

## 4.1 Revue bibliographique

Les résultats publiés à ce jour concernent les suspensions de particules sphériques (Cu, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $SiO_2$), oblongues (CuO) et les nanotubes de carbone. Toutes ces études démontrent que la stricte application des formules rhéologiques classiques pour des suspensions diluées ou plus concentrées est insuffisante pour expliquer les fortes augmentations observées de viscosité. Les auteurs proposent soit de remplacer la concentration volumique réelle $\phi$ par une concentration effective $\phi_{eff} > \phi$, soit de modifier (en le diminuant) le taux de compactage maximum $\phi_m$ Une synthèse de ces résultats et les modèle physiques associés à ces corrections sont détaillés ci-dessous.

Considérons d'abord le cas des suspensions de nano particules sphériques. Tseng et al [TS03], Vekas et al [VE04], Studart et al. [ST06] et Lee et al [LE06] ont étudié des nanofluides avec $5\% < \phi < 45\%$. Tseng et al [TS03] annoncent un comportement pseudo plastique avec un couple $TiO_2$/eau constitué de nanoparticules de taille comprise entre 7 et 20 nm et à des concentrations $5\% < \phi < 12\%$. L'auteur suppose que les agrégats sont à l'origine de ce comportement. Vekas et al [VE04], Studart et al [ST06] et Lee et al [LE06] ont travaillé sur des suspensions plus concentrées et considèrent que la présence d'une pellicule d'épaisseur $\delta_p$ autour de chaque particule augmente la concentration volumique effective $\phi_{eff}$ tel que :

$$\phi_{eff} = \phi\left(1 + \frac{\delta_p}{a}\right)^3 \qquad (2\text{-}10)$$




Vekas et al [VE04] ont mesuré la viscosité de nanofluides magnéto rhéologiques (d = 3 à 15 nm) fortement concentrés (de 5% à 50%) jusqu'à des taux de cisaillement atteignant 1000 $s^{-1}$. Ils appliquent la formule de Vand (1-36) en remplaçant $\phi$ par la fraction volumique effective $\phi_{eff}$ augmentée par la présence d'une couche de surfactant. Cette formule concorde avec leur résultats si $\delta_p$ est proche de 2nm. Studart et al [ST06] justifient quant à eux l'existence de $\delta_p$, soit par la présence d'un surfactant soit par celle de la double couche électrique qui entoure les particules ($\delta_p$ est alors corrélé à la longueur de Debye $\kappa^{-1}$). Lee et al [LE06] proposent également une relation reliant la longueur de Debye et la concentration $\phi_{eff}$ telle que :

$$\delta_p \approx 0{,}55\kappa^{-1} \qquad (2\text{-}11)$$

L'hypothèse que $\delta_p$ est constant explique une forte augmentation de la viscosité lorsque la taille des particules diminue. Il faut toutefois comprendre que ce modèle est limité puisque pour a<10nm, il induit une trop forte divergence de $\phi_{eff}$.

| Référence | Taille | Nature | Conditions | Remarques |
|---|---|---|---|---|
| Tseng et al [TS03] | 7-20nm | $TiO_2$-eau | $5\% < \phi < 12\%$<br>$10 < \dot{\gamma} < 1000 s^{-1}$ | Rheogramme de Casson<br>Pseudo plasticité<br>Pour $\dot{\gamma} = 100 s^{-1}$,<br>$\eta(\phi) = \eta_0 13{,}47 e^{(35{,}98\phi)}$ ??? ? |
| Vekas et al [VE04] | 3-15 nm | Particules magnétiques-Hydrocarbures | $5\% < \phi < 45\%$<br>$\dot{\gamma} < 500 s^{-1}$ | $\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m})^{-x\phi_m}$,<br>avec 2,7<x<3 |
| Lee et al [LE06] | 32nm | $SiO_2$ - EG | $18\% < \phi < 45\%$<br>$\dot{\gamma} < 10^4 s^{-1}$ | Caractère rhéofluidifiant<br>Pour $\dot{\gamma} = 0{,}01 s^{-1}$ :<br>$\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \frac{\phi}{0{,}58})^{-2{,}64}$ |
| Studart et al [ST06] | 65 nm | $Al_2O_3$-Toluène + surfactant | $\phi < 45\%$<br>$\dot{\gamma} < 1000 s^{-1}$ | Rheogramme de Casson<br>Caractère rhéofluidifiant à faible $\dot{\gamma}$<br>Pour $\dot{\gamma} = 100 s^{-1}$,<br>$\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m})^{-2{,}5\phi_m}$<br>Avec $\phi_m = 0{,}63$ |

*Fig.26 : Références concernées pour les suspensions de nanofluide moyennement concentrées*

Certains auteurs comme Tao et al [TA05] considèrent que le taux de compactage $\phi_m$ diminue avec le diamètre des particules à cause d'une part de l'empilement inorganisé entre des agrégats de particules et d'autre part à cause du mouvement brownien. Tao et al [TA05], qui ont étudié des suspensions de nano particules de fer (35nm) en solutions concentrées (1-10%) sous et sans champ magnétique, constatent également que le modèle de Mooney [MO51] corrigé par un taux de compactage fonction de la taille des particules, corrobore leurs résultats sans champ:

$$(2\text{-}12) \quad \eta(\phi) = \eta_0 \exp\left(\frac{5\phi/2}{1 - \frac{\phi}{\phi_m(d)}}\right) \text{ avec } \phi_m(d) = \frac{1}{A + e^{(\frac{B}{d})} + e^{(\frac{C}{d^2})}}$$

Avec $A = 1{,}079$, $B = 10nm$ et $C = 2900nm^2$ des constantes déterminées expérimentalement et d, le diamètre des particules.

| Référence | Taille | Nature | Conditions | Remarques |
|---|---|---|---|---|
| Tao et al [TA05] | 30-40nm | Fer - Huile silicone | $1\% < \phi < 9\%$ | Diminution du taux de compactage avec la taille |

*Fig.27 : Référence concernée*

Ainsi on aurait une diminution de la viscosité consécutivement à l'application d'un champ magnétique qui structure des agrégats moins sensibles au mouvement brownien, ce qui est discutable. De plus ce modèle où $\phi_m$ dépend de la taille des particules, initialement proposé par Parkinson et al [PA69] pour des émulsions est limité car pour des particules d'une taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres, le terme correctif pour $\phi_m$ diverge alors qu'il se limite à ≈ 33% pour les tailles les plus grosses.

Pour des suspensions diluées, la plupart des auteurs considèrent que $\phi_{eff} = \phi_a > \phi$ à cause de la formation d'agrégats piégeant un volume mort de liquide. Un développement au premier ordre de la viscosité en fonction de $\phi$ donne une évolution linéaire telle que $C_\eta > 5/2$. Contrairement aux suspensions de particules micrométriques, la formation d'agrégats de nano particules est la conséquence de la prédominance des interactions colloïdales entre particules favorisées par les effets de surface et le mouvement brownien. Elle dépend fortement de la concentration en particules, du taux de cisaillement, de la nature des particules et du fluide porteur et de la présence ou non d'additif surfactant. La connaissance de $\phi_a$ permet de remonter à $d_a$, le diamètre des agrégats. Leur taille détermine la concentration volumique effective et ainsi la viscosité du nanofluide. Le contrôle des conditions de formation et destruction des agrégats est indispensable pour la maîtrise du comportement rhéologique des nanofluides. On traitera ainsi dans la partie suivante le rôle complexe de l'agrégation dans la rhéologie des nanofluides.

| **Référence** | **Taille** | **Nature** | **Conditions** | **Remarques** |
|---|---|---|---|---|
| Halder et al [HA97] | <1µm | PDMS – Silicium en poudre | - | Concept de gel de suspensions $\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \frac{\phi}{0,56})^{-2,21}$ |
| Wang et al [WA99] | 28nm | $Al_2O_3$ – EG ou eau | $\phi < 5\%$ | $\frac{\Delta\eta}{\eta} \approx 0,25$ à $\phi = 3\%$ soit $C_\eta \approx 8$ |
| Tseng et al [TS03] | 7-20nm | $TiO_2$-eau | $5\% < \phi < 12\%$ $10 < \dot{\gamma} < 1000 s^{-1}$ | Rheogramme de Casson Pour $\dot{\gamma} = 100 s^{-1}$, divergence très marquée en $\phi$ $\eta(\phi) = 13,47\eta_0 e^{(35,98\phi)}$ |
| Gordon [GO06] | 47nm | $Al_2O_3$-eau | $\phi < 25\%$ $\dot{\gamma} < 1000 s^{-1}$ | Caractère rhéofluidifiant à faible $\dot{\gamma}$ $a_a = 3,14a$ |
| Garg et al [GA08] | 200nm | Cu– EG | $\phi < 2,5\%$ $\dot{\gamma} < 10^4 s^{-1}$ | $C_\eta \approx 11$ |
| Prasher et al [PR06.2] | 27,40 et 50nm | $Al_2O_3$-PG | $0,5\% < \phi < 3\%$ $0,1 < \dot{\gamma} < 100 s^{-1}$ | $C_\eta \approx 10$ |
| Timofeeva [TI07] | 11,20 et 40 nm | $Al_2O_3$-EG ou eau | $\phi < 10\%$ | Pour $\phi < 5\%$ $\frac{\eta(\phi)}{\eta_0} = 1 + 10\phi$ pour a=40nm $\frac{\eta(\phi)}{\eta_0} = 1 + 30\phi$ pour a=11 et 20nm |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chen et Al [CH07] | 25nm | $TiO_2$ - EG | $\phi < 2\%$<br>$0{,}5 < \dot{\gamma} < 10^4\, s^{-1}$ | $\frac{\Delta\eta}{\eta} \approx 0{,}2$ à $\phi = 2\%$ soit $C_\eta \approx 10$<br>Caractère non newtonien à bas $\dot{\gamma}$<br>$\frac{\eta(\phi)}{\eta_0} = 1 + 10{,}6\phi$ pour $\phi$ petit<br>$\eta(\phi) = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{0{,}605}\left(\frac{a_a}{a}\right)^{1,2}\right)^{-1,5125}$<br>$a_a = 3{,}34a$ |
| Garg et al [GA08] | 200nm | Cu– EG | $\phi < 2{,}5\%$<br>$\dot{\gamma} < 10^4\, s^{-1}$ | $C_\eta \approx 11$ |

*Fig.28 : Références concernées pour les suspensions diluées de nanofluide*

D'autres résultats, qui ne s'accommodent d'aucune des hypothèses précédemment décrites, sont discutables (effet de taille, avec diminution de la viscosité avec la taille des particules pour Gordon [GO06], He et al [HE07] et Nguyen et al [NG08]) ou peut être mal interprétés (effet du à la dimension du canal pour Jang et al [JA07]) et explicables par des incertitudes expérimentales sous estimées. Des mesures ont été faites avec des nanofluides à base de CuO. Les clichés réalisés au microscope électronique à transmission mettent en évidence un rapport d'aspect pour ces particules (Chang et al [CH05] et Kwak et al [KW05]) qui s'agglomèrent facilement. Il est pour l'instant difficile de dégager une conclusion claire sur leurs propriétés rhéologiques. Des suspensions de nano tubes de carbone ont également été étudiées par Yang et al [YA06]. Le degré de pureté de la phase solide est toutefois difficilement quantifiable. Toutes présentent une forte augmentation de la viscosité et un caractère rhéofluidifiant.

| **Reference** | **Taille** | **Nature** | **Conditions** | **Remarques** |
|---|---|---|---|---|
| Chang et al [CH05] | 35,75 et 150nm | CuO – EG<br>$\alpha_k = 4$ | $\phi < 5\%$<br>$\dot{\gamma} < 20 s^{-1}$ | Effet de taille<br>Particules à rapport de forme |
| Kwak et al [KW05] | 10-30nm | CuO – EG<br>Avec $\alpha_k = 3$ | $0{,}01\% < \phi < 3\%$<br>$0{,}01 < \dot{\gamma} < 100 s^{-1}$ | $\eta(\phi) \approx \phi^3$ pour une concentration critique telle que $\phi > 0{,}2\%$<br>Caractère rheofluidifiant à faible $\dot{\gamma}$ |
| Gordon [GO06] | 15nm<br>35nm | Or - EG<br>$Al_2O_3$-EG | $0{,}01\% < \phi < 0{,}3\%$<br>$1\% < \phi < 5\%$<br>$\dot{\gamma} < 1000 s^{-1}$ | Réduction de la viscosité avec la présence de particules |
| Yang et al [YA06] | $\alpha_k = 300$ | NTC- huile | $\phi < 0{,}12\%$<br>$\dot{\gamma} < 10^2 s^{-1}$ | Caractère rheofluidifiant à faible $\dot{\gamma}$<br>$\eta(\phi) = \eta_0 (1 - \frac{\phi}{\phi_m})^{-x\phi_m}$<br>$\phi_m \approx 0{,}003$<br>$200 \le x \le 500$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nguyen et al [NG07] | 36 et 47 nm | $Al_2O_3$-eau | $\phi < 12\%$ | Pour a=36nm : $\eta(\phi) = 0{,}904\eta_0 e^{14{,}83\phi}$ Pour a=47nm : $\eta(\phi) = \eta_0(1 + 2{,}5\phi + 150\phi^2)$ |
| He et al [HE07] | 95 nm | $TiO_2$-eau | $\phi < 2\%$ $\dot{\gamma} < 1000 s^{-1}$ | $C_\eta \approx 9$ |
| Jang et al [JA07] | 30 nm | $Al_2O_3$-eau | $\phi < 1\%$ Confinement variable | Influence du confinement |

*Fig.29 : Références concernées*

Enfin, la variation de la viscosité des nanofluides avec la température est la conséquence directe de la sensibilité de la viscosité du fluide de base à ce paramètre (Prasher et al [PR06.2] et Chen et al [CH07.2]).

## 4.2 Agrégation de particules et influence sur la rhéologie

Prasher et al [PR06.1] et [PR06.2], pour des suspensions de particules d'alumine diluées, ont analysé en détail le rôle des agrégats. Un modèle permet d'estimer le diamètre apparent des agrégats considérés comme responsables de l'augmentation de la viscosité tant que le taux de cisaillement ne vient pas les rompre. On parle alors d'agrégats formés par diffusion de particules.

On définit la fraction volumique $\phi_{ag}$ de phase solide dans un agrégat, la taille caractéristique d'un agrégat $d_a$ et le nombre de particules par agrégat $n_a$. On a alors :

$$\phi_{ag} = n_a \left(\frac{d}{d_a}\right)^3 \quad (2\text{-}13)$$

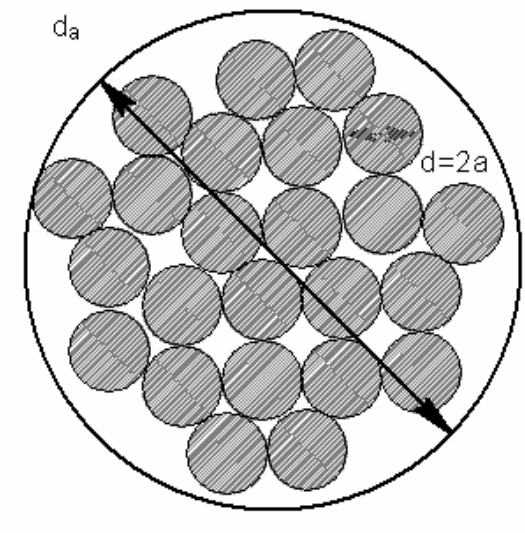



*Fig.30 : Agrégat de particules*

C'est seulement dans les années 70 avec l'introduction de la notion de dimension fractale et de la simulation numérique que furent développés des modèles permettant de décrire les

phénomènes d'agrégation. En effet, les agrégats sont des amas dont la structure fractale obéit à :

$$(2\text{-}14) \quad \mathbf{n_a = \left(\frac{d_a}{d}\right)^{D_f}}$$

Avec $D_f$, la dimension fractale de l'agrégat. Cette dimension est généralement comprise entre $1{,}8 < D_f < 2{,}5$.

| $D_f$, la dimension fractale | Référence |
|---|---|
| 1,8 (théorique) | Prasher et al [PR06.1] et Chen et al [CH07.1] |
| 1,46-1,78 (expérimental) | Tseng et al [TS03] |
| 1,75-2,5 (théorique) | Prasher et al [PR06.2] |
| 2,16-2,66 (expérimental) | Studart et al [ST06] |
| 2,4 (simulation) | Baldyga [BA07] |
| 1,8-2,5 | Chen [CH07.2] |

*Fig.31 : Dimension fractale couramment retenue*

Dans le cas de la formation d'agrégat par diffusion, deux modèles d'agrégation ont été définis selon Guery [GU06]. Pour le modèle DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation), la probabilité d'association entre les agrégats ou les particules qui se rencontrent est égale à 1. Lorsque deux agrégats forment un nouvel agrégat plus grand, ce dernier diffuse jusqu'à ce qu'il en rencontre un autre avec lequel il s'associera. C'est la diffusion qui limite le processus. Pour ce modèle, $\phi_{ag}$ est plus faible ($D_f$=1,8) que dans le second modèle RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation) pour lequel la réactivité de surface est inférieure à 1 ce qui permet à terme à une ou plusieurs particules d'occuper un espace libre à l'intérieur d'un agrégat déjà constitué. Les agrégats résultants sont donc plus compacts car une particule pourra pénétrer à l'intérieur de l'amas avant de s'y accrocher.

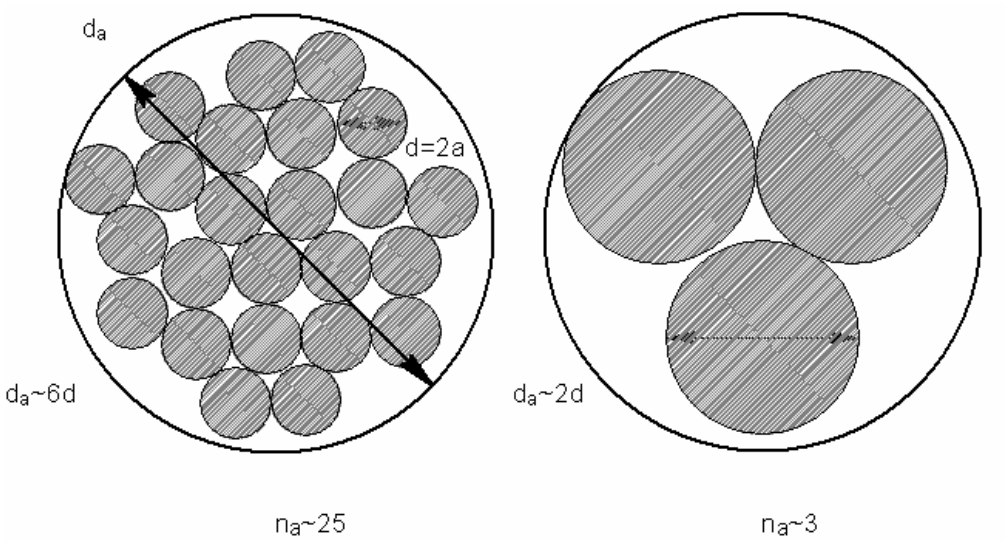



*Fig.32 : Nombre de particules par agrégat*

La fraction volumique effective $\phi_{eff} = \phi_a$ est donc donnée par la relation suivante :

$$(2\text{-}15)\quad \phi_a = \frac{\phi}{\phi_{agg}} = \phi\left(\frac{d_a}{d}\right)^{3-D_f}$$

En tenant compte des agrégats, la viscosité s'exprime alors selon Prasher et al [PR06.1] et [PR06.2], avec la loi de Krieger-Dougherty comme suit :

$$(2\text{-}16)\quad \eta(\phi) = \eta_0\left(1-\frac{\phi}{\phi_m}\left(\frac{d_a}{d}\right)^{3-D_f}\right)^{-p} \quad \text{avec } p\sim 2$$

Si l'agitation brownienne ainsi que la prépondérance des actions attractives à courte distance contribuent à la formation d'agrégats (agrégation péri cinétique) par collisions aléatoires à faible nombre de Peclet ($Pe_0$), les effets hydrodynamiques peuvent dans un premier temps, à fort taux de cisaillement ($Pe_\infty$), déformer ou déstructurer totalement les agrégats initialement présents. Il existe ainsi à cette échelle une compétition entre les effets hydrodynamiques annihilant ces agrégats et les effets browniens les générant. La conséquence attendue de ces phénomènes est la modification du comportement rhéologique.

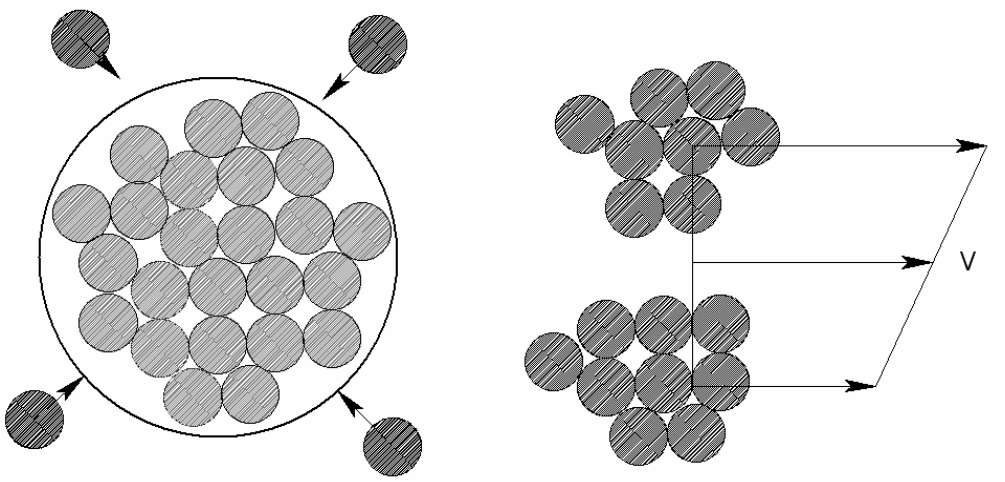



*Fig.33 : Agrégation à faible Peclet - Déstructuration sous écoulement*

Dans le cas extrême, à nombre de Peclet important ($Pe_\infty$), où les agrégats sont entièrement déstructurés, la viscosité devient :

$$(2\text{-}17)\quad \eta(\phi) = \eta_0\left(1-\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-p} \quad \text{avec } p\sim 2$$

Chen et al [CH07], expriment la décroissance de la viscosité en fonction du nombre de Peclet avec la relation suivante :

$$(2\text{-}18)\quad \eta(Pe) = \eta(Pe_\infty) + \frac{\eta(Pe_0)-\eta(Pe_\infty)}{1+\left(\frac{Pe}{Pe_c}\right)^m}$$

Avec m=1 pour une suspension mono disperse et le nombre de Peclet critique $Pe_c \approx 1$.

Selon Brunet [BR03] et Guery [GU06], d'autres types d'agrégats peuvent dans un second temps, être produits par convection sous écoulement hydrodynamique. Les particules suivent les lignes de courant et entrent en collision de manière plus fréquente avec les particules évoluant avec un différentiel de vitesse sur les proches lignes de courant. Selon Potanin [PO91], la fréquence de formation de doublets de particules est proportionnelle à leur fréquence caractéristique de collision $\mathbf{f_d \approx \dot{\gamma}}$ .

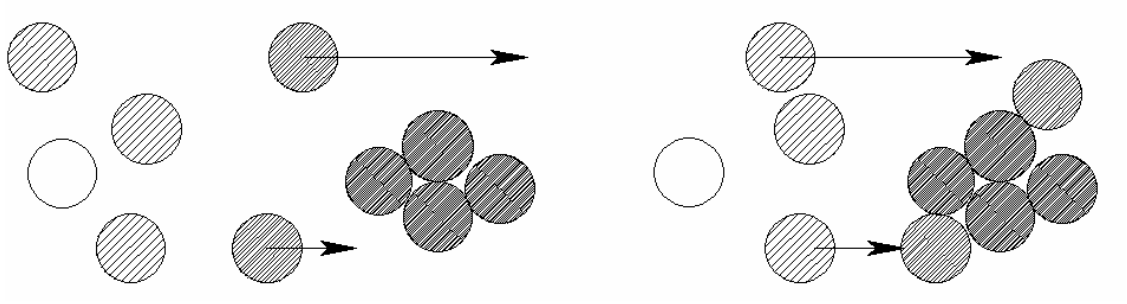


*Fig.34 : Agrégation orthocinetique sous écoulement*

On parle alors d'agrégation par convection ou d'agrégation orthocinétique. Cette agrégation est également susceptible de modifier le comportement rhéologique en augmentant à nouveau la viscosité. Cette suite de comportements a déjà été décrite pour les suspensions concentrées de particules micrométriques (Guazzeli [GU03], fig. 35). Qu'en est-il pour les nanofluides qui se comportent à concentration faible comme des suspensions concentrées de microparticules ? Dans les écoulements de ces derniers pour lesquels l'importance du mouvement brownien ne permettra que difficilement de <u>franchir la transition Pe=1</u> (on rappelle que $\mathbf{Pe \approx d^3\dot{\gamma}}$ ), il sera donc capital d'éclaircir le rôle des agrégats et de voir s'il est possible de <u>modifier leur forme en travaillant sous de très hauts taux de cisaillement</u> afin de détecter d'éventuelles modifications de comportement rhéologique mais la transition Pe>1 avec par exemple d=25nm correspond typiquement à un taux de cisaillement de l'ordre de $10^5 s^{-1}$. Atteindre une telle intensité tout en conservant un régime laminaire nécessite que l'écoulement soit confiné. Ainsi, seule l'utilisation de microsystèmes nous permettra d'atteindre ces conditions extrêmes.

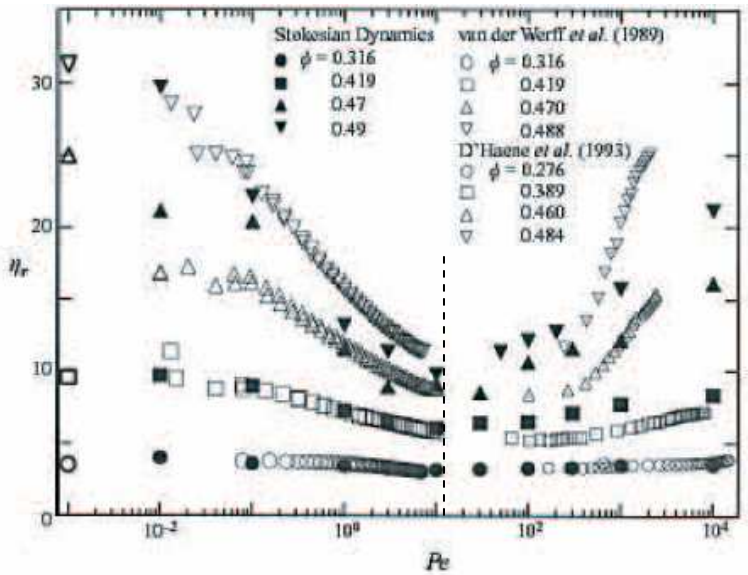



*Fig.35 : Comparaison simulation/ expérience de la variation de viscosité d'une suspension concentrée selon le nombre de Peclet d'après Guazzelli [GU03]*

## 5 Effet electrorhéologique géant des nanofluides (GER)

Récemment, l'intérêt porté aux suspensions ER a été relancé par Wen et al [WE03] et [WE04] de l'université de Hongkong qui ont mis en évidence des contraintes seuil de l'ordre de la centaine de kPa sous quelques kV/mm à partir de suspensions constituées d'huile de silicone et de nano particules innovantes du type sel métallique de la forme $\mathbf{M_{1X}M_{2(2-2X)}(TiO)(C_2O_4)_2}$ ($\mathbf{M_1}$ = Ba ou Sr et $\mathbf{M_2}$ = Rb, Cs ou Li ). Ces matériaux possèdent une forte constante diélectrique absolue proche de $60\,\boldsymbol{\varepsilon_0}$. Les particules fonctionnalisées, d'un diamètre proche de 50nm, sont également recouvertes d'une couche d'urée, un composé dont les molécules possèdent un fort moment dipolaire et assurent également une conductivité de surface. Wen et al [WE03] et [WE04] ont également montré que la diminution de taille des particules engendrait, à concentration volumique égale, l'augmentation de la contrainte seuil. Ces résultats obtenus pour de fortes concentrations ($\boldsymbol{\phi = 30\%}$) et donc de suspensions initialement très visqueuses n'ont toutefois pas donné de suite à ce jour.

## 6 Conclusion

La nécessité de travailler de part et d'autre de la transition Pe=1 impose aux nanofluides d'être soumis à des taux de cisaillement extrêmement élevés. Seule l'utilisation de microsystèmes à dimension caractéristique micrométrique permettra de faire subir aux nanofluides des écoulements hautement cisaillés susceptibles de former et disloquer les agrégats de particules. Il faudra également être en mesure d'intégrer des électrodes pour étudier l'influence du champ électrique sur le comportement de ces suspensions. Le caractère inédit de ce projet ayant nécessité la conception d'outils spécifiques à l'expérimentation à petite échelle, nous allons décrire les principes élémentaires de dimensionnement dans le chapitre suivant.

# Chapitre 3 : Principe général de la mesure de viscosité et dimensionnement des microsystèmes

L'utilisation de microsystèmes offre des opportunités inégalées pour l'étude de la rhéologie des nanofluides, pour les raisons suivantes. Outre le fait qu'on peut ne manipuler que de faibles quantités de fluide (10 ml), on travaille dans une configuration d'écoulements bidimensionnels et laminaires à bas Reynolds dont les propriétés d'écoulement sont connues. Conjointement, il est possible d'atteindre des taux de cisaillement énormes tout en conservant un régime d'écoulement laminaire, ce qui est l'unique moyen de franchir la transition Pe>1 pour des suspensions de nano particules. Les microsystèmes fluidiques permettent également d'étudier l'influence du confinement mécanique et le rôle des interactions pariétales. La réduction des dimensions permet enfin d'intégrer des électrodes et d'appliquer des champs électriques élevés afin d'étudier les propriétés électrorhéologiques des nanofluides. La nature des fluides testés et leurs conditions d'écoulement seront limitées par la résistance mécanique des microsystèmes fluidiques à la pression. C'est pourquoi, nous n'avons pas envisagé de caractériser des suspensions dont la viscosité du fluide porteur dépasse dix fois celle de l'eau, et pour les écoulements associés à cette condition, on a toujours vérifié que Re ≈ unité.

## 1 Microrhéologie

Un certain nombre de systèmes ont déjà été réalisés. Srivastava et al [SR05], [SR06] et [SR07] mesurent la viscosité de liquides biologiques homogènes newtoniens et non newtoniens (liquides de basses viscosités à faibles taux de cisaillement) dans des microcanaux hybrides en Silicium et Pyrex de dimensions caractéristiques de quelques dizaines de microns. Les principes utilisés sont l'étude par méthode optique du déplacement d'une interface air/liquide par capillarité dans une microconduite et de la compression d'un gaz dans des cavités scellées. Un étalonnage est effectué en simultané par un liquide dont les propriétés sont connues. Ils négligent toutefois la dissolution du gaz dans le liquide qui peut altérer la mesure à haute pression. Han et al [HA07] se sont inspirés de la même technique pour mesurer plus précisément la viscosité dans des microsystèmes en PDMS et pour des liquides de viscosité plus importantes. Kang et al [KA05] ont quant à eux réalisé un microrhéomètre capillaire (diamètre hydraulique de quelques centaines de microns) permettant d'étudier la rhéologie de suspensions de polymère à haut taux de cisaillement jusque $10^6$ $s^{-1}$. La résistance mécanique du système permet d'atteindre des contraintes de l'ordre de 4 kPa. Une source de pression impose un débit alors qu'un capteur mesure la pression en amont du microsystème. Yoshida et al [YO02] ainsi que de Volder et al [VO06] ont quant à eux, mis en œuvre des microrhéomètres de diamètres hydrauliques de l'ordre de la centaine de microns et à électrodes intégrées permettant d'étudier le comportement de cristaux liquide ER sous champ électrique de l'ordre du kV/mm, à des taux de cisaillement de l'ordre de 1000 $s^{-1}$ et pour des contraintes de cisaillement atteignant 1kPa. La mesure de pression s'effectue également de manière globale pour un débit donné. Enfin, Liu et al [LI05] ont conçu un microrhéomètre de Couette à électrodes intégrées dans le but d'étudier le comportement de fluide à effet ER géant à taux de cisaillement faible (jusque 2000 $s^{-1}$). Des contraintes seuil de l'ordre de 20kPa ont été relevées. Toutefois, ces instruments ne sont pas adaptés à l'étude des suspensions de particules nanométriques. D'une part, il est impossible d'atteindre des nombres de Peclet élevés dans les microsystèmes à force de capillarité. D'autre part, la précision de la mesure de pression globale est insuffisante dans le cas des autres systèmes. Nous devons donc développer pour cette étude une famille de microsystèmes fluidiques résistant à de fortes pressions pour offrir des taux de cisaillement très élevés et capable de mesurer localement

dans la zone du régime établi, la perte de charge régulière de l'écoulement. Ce développement obéit aux contraintes détaillées dans ce chapitre.

## 2 Principe du microrhéomètre capillaire à section rectangulaire

Contrairement aux liquides monophasiques, les suspensions ne supportent pas la centrifugation générée par les instruments classiques de rhéomètrie à élément tournant et écoulement de Couette. Cette centrifugation engendre une séparation des mélanges diphasiques et introduit des artefacts de mesures à haut taux de cisaillement. On a donc choisi une technique de mesure de rhéomètrie capillaire pour pallier à ces problèmes. De plus dans ce type d'appareil, on obtient généralement une meilleure précision et on peut accéder à des taux de cisaillement d'autant plus élevés que les caractéristiques géométriques de la conduite sont faibles. Ce principe est valable pour les deux familles d'instrument (microrhéomètre et microélectrorhéomètre).

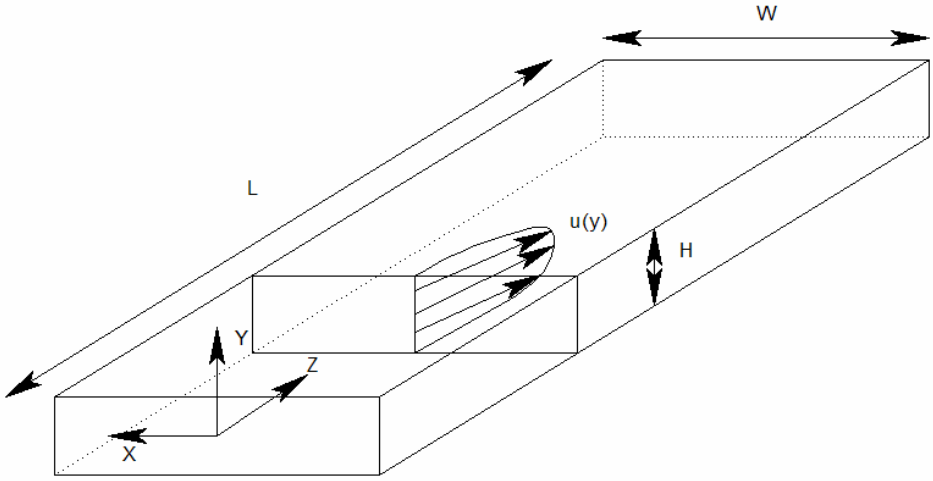



*Fig.36 : Définition du microcanal à section rectangulaire*

Considérons un fluide incompressible s'écoulant horizontalement en régime laminaire établi dans un microcanal de hauteur totale H largement inférieure à la largeur W (W/H~100). La coordonnée y correspond à la dimension verticale et son origine est situé à mi hauteur ($-H/2 \leq y \leq H/2$). On note U(y) la vitesse du fluide s'écoulant perpendiculairement à l'axe y. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte tangentielle $\tau$ sont tels que :

$$(3\text{-}1) \qquad \dot{\gamma} = -\frac{\partial u}{\partial y} \qquad et \qquad \frac{d\tau}{dy} = \frac{\Delta P}{L}$$

où $\Delta P$ est la perte de charge sur une distance L.

Nous considérons la relation générale entre contrainte et taux de cisaillement :

$$(3\text{-}2) \qquad \tau = k\dot{\gamma}^n$$

Pour un fluide newtonien, on a : n = 1 et k = η

La combinaison des équations précédentes donne :

$$(3\text{-}3) \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial y} = -\frac{1}{n}\left(\frac{\Delta P}{kL}\right)^{\frac{1}{n}} y^{\frac{1}{n}-1}$$

On intègre l'équation précédente en tenant compte des condition aux limites d'adhérence (U(y = ±H/2) = 0) :

$$(3\text{-}4) \qquad U(y) = U_{\max}\left[1-\left(\frac{2y}{H}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right] \quad \text{avec} \quad U_{\max} = U(y=0) = \frac{n}{n+1}\frac{H}{2}\left(\frac{H\Delta P}{2kL}\right)^{\frac{1}{n}}$$

On en déduit donc :

$$(3\text{-}5) \qquad \begin{aligned} \dot{\gamma} &= -\frac{\partial u}{\partial y} = \left(\frac{\Delta P y}{kL}\right)^{\frac{1}{n}} \\ \tau &= \frac{\Delta P}{L} y \end{aligned}$$

Le débit volumique Q s'obtient après intégration :

$$(3\text{-}6) \qquad Q = 2W\int_0^{H/2} u(y)dy = \frac{n+1}{2n+1} WHU_{\max}$$

Il est alors possible de relier Q et ΔP/L aux valeurs à la paroi du taux de cisaillement [4] et de la contrainte tangentielle :

$$(3\text{-}7) \qquad \begin{aligned} \dot{\gamma}_p &= \frac{2(2n+1)}{n}\frac{Q}{WH^2} \\ \tau_p &= \frac{\Delta P}{L}\frac{H}{2} \end{aligned}$$

On peut également exprimer la caractéristique hydraulique Q=f(ΔP) :

$$(3\text{-}8) \qquad Q = \frac{nWH^2}{2(1+2n)}\left(\frac{H\Delta P}{2kL}\right)^{\frac{1}{n}}$$

Le tracé expérimental de Q en fonction de ΔP/L en échelle logarithmique permet ensuite de déterminer n, puis $\dot{\gamma}_p$. La valeur de la contrainte tangentielle $\tau_p$, quant à elle provient, de la différence de pression ΔP. On peut tracer ensuite le rhéogramme du fluide $\tau_p = f(\dot{\gamma}_p)$.

[4] *Notons que pour un débit de l'ordre de 10ml/h dans une géométrie telles que W=5mm et H=25µm, le taux de cisaillement à la paroi vaut 100000 $s^{-1}$. Ce qui correspond à un nombre de Peclet à la paroi de l'ordre de 1 pour des particules de rayon a=25nm.*

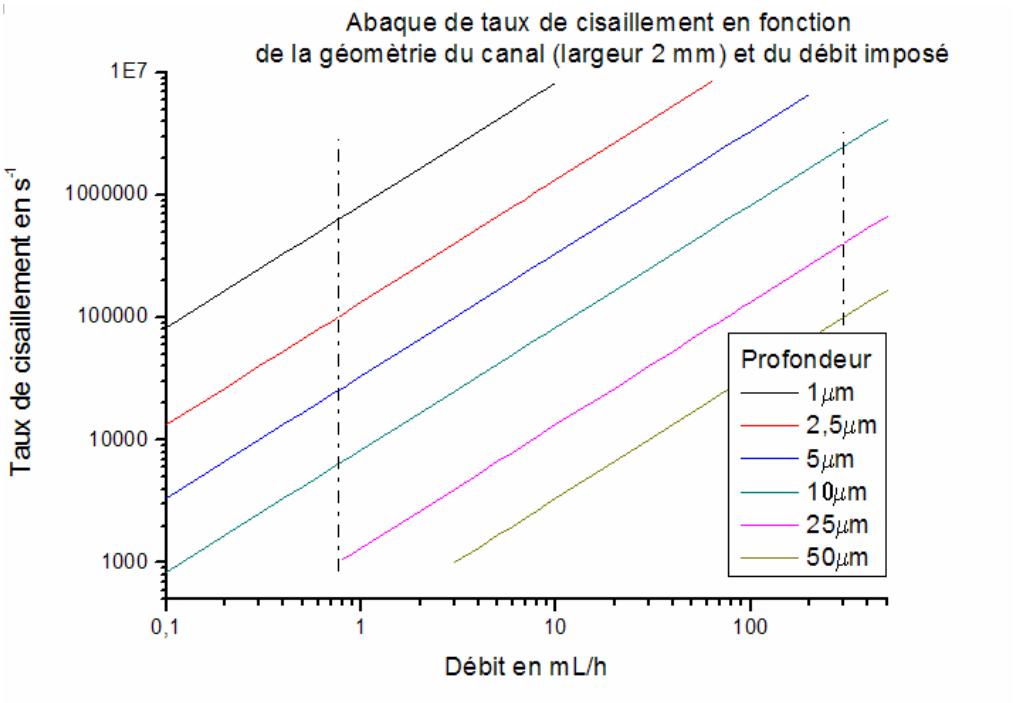



*Fig.37 : Abaque de taux de cisaillement pour un canal type de 2mm de large et de profondeur comprise entre 1 et 50 microns (gamme de fonctionnement optimal de la source de débit entre pointillés).*

## 3 Choix du mode de fonctionnement et environnement technique

Deux modes de fonctionnement découlent du principe énoncé précédemment : soit on impose le débit Q et on mesure la différence de pression ΔP (mode 1) soit on impose une surpression en amont du rhéomètre et on mesure le débit (mode 2). Dans le mode 1 qui sera principalement utilisé dans ce travail, on dispose pour l'alimentation fluidique d'une source de débit de type pousse seringue  Dans le mode 2, on dispose pour l'alimentation d'une source de pression de type accumulateur à membrane.

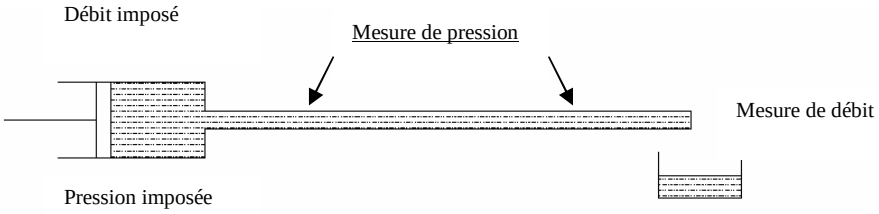



*Fig.38 : Mode 1 et mode 2*

## 4 Dimensionnement général des microsystèmes

### 4.1 Longueur d'établissement du profil hydraulique

Le problème du développement d'un écoulement laminaire entre deux plaques lisses a été résolu par de nombreux auteurs. Demasle [DE02] propose l'équation suivante pour évaluer la longueur d'entrée $L_{hy}$ nécessaire au fluide pour établir son profil :

$$\frac{L_{hy}}{D_h} = 0{,}011R_e + \frac{0{,}315}{1 + 0{,}0175R_e} \qquad (3\text{-}9)$$

Ainsi pour un écoulement à nombre de Reynolds unitaire et une dimension caractéristique $D_h$ de l'ordre quelques dizaines de microns, on trouve également $L_{hy}$ du même ordre.

### 4.2 Dissipation thermique à haut taux de cisaillement

La viscosité est une grandeur physique qui dépend de la température absolue T. Pour effectuer des mesures rhéologiques dans des microcanaux, on doit s'assurer que la puissance thermique créée par le cisaillement $\dot{\gamma}$ est évacuée par la conduction transverse du liquide de conductivité $\lambda$ vers les parois du microsystème. Le nombre de Nahme $N_a$ présenté dans le chapitre 1, caractérise l'effet de l'auto échauffement du liquide induit par la viscosité du fluide. On rappelle :

$$N_a = \frac{\eta\, \beta_T H^2 \dot{\gamma}^2}{\lambda} \qquad (3\text{-}10)$$

avec H, l'épaisseur de fluide entre deux parois

Typiquement, on devra vérifier la relation $N_a << 1$ pour s'assurer que la viscosité peut être considérée constante dans l'épaisseur du film. Dans notre cas, le taux de cisaillement maximal est limité par la résistance mécanique du système et plus particulièrement sa pression maximale admissible qui impose un débit maximal. Le tableau suivant indique que nous serons toujours dans les conditions telles que $N_a << 1$.

| | Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ maxi en $s^{-1}$ | Viscosité Dynamique $\eta$ en mPa.s | $\eta_0\beta_T$ | Conductivité thermique $\lambda$ en W/m/K | Nombre de Nahme $N_a$ (1<H<10 $\mu$m) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Ethanol** | $2{,}5\ 10^5$ | 1,2 | $1{,}2\ 10^{-5}$ | 0,18 | $4{,}10^{-6} < N_a < 4{,}10^{-4}$ |
| **Huile Silicone** | $5\ 10^4$ | 5 | $10^{-4}$ | 0,11 | $2{,}10^{-6} < N_a < 2{,}10^{-4}$ |
| **Eau** | $2{,}5\ 10^5$ | 1 | $2{,}5\ 10^{-5}$ | 0,6 | $3{,}10^{-6} < N_a < 3{,}10^{-4}$ |
| **Air** | $10^6$ | 0,018 | $4\ 10^{-8}$ | 0,0262 | $1{,}10^{-6} < N_a < 1{,}10^{-4}$ |

*Fig.39 : Nombres de Nahme caractéristiques dans les microsystèmes*

## 4.3 Temps de réponse du système

Cet effet apparaît selon Tabeling [TA03] dans le cas où une source de débit impose une consigne échelon dans un système constitué d'une chambre déformable reliée à une microconduite. Le régime permanent en pression est obtenu au bout d'un temps de réponse conditionné par ce phénomène. Typiquement, on retrouve ce dernier dans la situation où un piston à l'arrêt en x=0 au niveau du réservoir de liquide est brusquement animé d'une vitesse $U_{piston}$ fixée. Dans ce cas, le débit fourni contribue non seulement à l'écoulement principal à travers la microconduite mais également à compenser la variation de volume due à la fois à la déformation des matériaux du réservoir et à la compressibilité du liquide. Dans ce cas, la montée en pression n'est pas instantanée et sa réponse à la consigne de débit est du type premier ordre. L'écoulement est considéré uniforme dans la section.

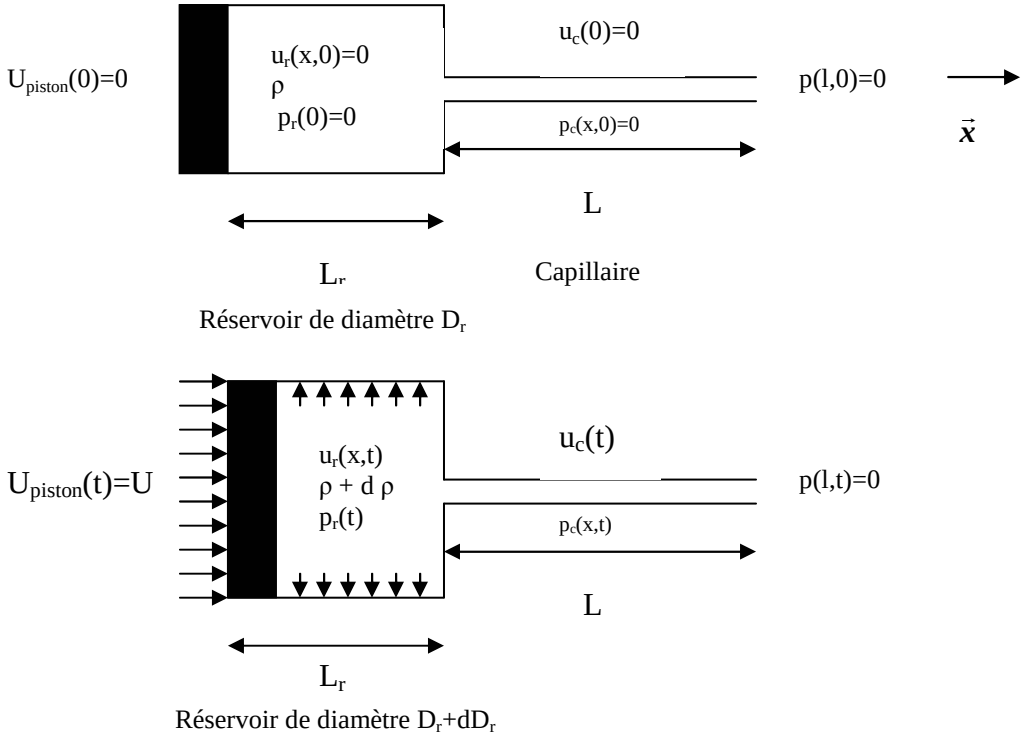



*Fig.40 : L'effet bouchon : compressibilité du fluide et déformation des composants*

### Effet de la compressibilité du liquide

Si l'on considère seulement la compressibilité du liquide de masse volumique ρ et de module de compressibilité B, on a :

*(3-11)* Conservation de matière $$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial u_r}{\partial x} = 0$$

*(3-12)* Equation de Navier-Stokes $$-\frac{\partial p_r}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u_r}{\partial^2 x} = 0$$

*(3-13)* Compressibilité du liquide $$\frac{\partial p_r}{\partial \rho} = \frac{B}{\rho}$$

Notons que la compressibilité d'un liquide est de l'ordre de $10^5$ bars. On montre que la pression dans le réservoir ne dépend que de t et que :

$$(3\text{-}14) \quad u_r(x,t) = -\frac{1}{B}\frac{dp_r}{dt}(x - Ut) + U$$

La microconduite est de section rectangulaire de hauteur H et de largeur W, la conservation du débit donne :

$$(3\text{-}15) \quad u_r(L_r,t) = \frac{4HW}{\pi D_r^{\,2}} u_c(t)$$

La relation explicitant la perte de charge régulière dans la microconduite est :

$$(3\text{-}16) \quad u_c(t) = \frac{H^2}{12W\eta} p_r(L_r) \text{ avec } p_r(L_r) = p_c(L_r,t)$$

L'équation régissant les pressions est :

$$(3\text{-}17) \quad (1-\alpha t)\frac{dp_r}{dt} + \frac{p_r}{\tau} = \frac{UB}{L_r} \text{ avec } \alpha = \frac{U}{L_r} \text{ et } \tau = \frac{3\pi d\eta D_r^{\,2} L_r}{BW^3 H}$$

Pour αt plus petit que 1 (piston loin de la butée), on a :

$$(3\text{-}18) \quad p_r(t) = p_{r\,max}\left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}\right) \text{ avec } \tau = \frac{3\pi d\eta D_r^{\,2} L_r}{BW^3 H}$$

Pour une circulation d'eau dans un canal de profondeur 20 microns, de largeur 5mm et de longueur 10 mm avec comme réservoir une portion de seringue polypropylène avec $D_r$ =26,6 mm et $L_r$ =5cm, on trouve τ =10ms.

Au cas où des bulles de gaz s'introduisent dans le système, on obtient un module de compressibilité effectif $B_{eff}$ diminuant fortement :

$$(3\text{-}19) \quad \frac{1}{B_{eff}} = \frac{1}{B_{gaz}} + \frac{1}{B} \text{ avec } B_{gaz} = \frac{\gamma_g p}{\alpha_g}$$

Avec $\alpha_g$, la fraction volumique de gaz non dissoute introduite dans le mélange, $\gamma_g$ le rapport des chaleurs spécifiques du gaz et p la pression.

Cette première étude indique qu'il est indispensable de prendre des précautions pour éviter le piégeage de gaz dans le circuit. Si cela n'est pas le cas, le module de compressibilité équivalent sera donc d'autant plus faible et la constante de temps d'autant plus importante. Pour éviter cela, une pompe primaire peut être utilisée pour pomper les gaz piégés dans le microsystème avant la mise en liquide initiale ce qui assure un meilleur remplissage. Par la suite, pour chaque mesure, une purge permet d'éviter la présence de bulles de gaz. On

constate également qu'en moindre partie, la limitation du volume réservoir (seringue) garantit aussi la limitation du temps de montée en pression.

**Effet de la déformation des matériaux**

Si l'on considère seulement la déformabilité des matériaux de module d'Young E et d'épaisseur $e_r$ :

*(3-20)* Conservation de matière $$\frac{2\rho}{D_r}\frac{\partial D_r}{\partial t}+\rho\frac{\partial u_r}{\partial x}=0$$

*(3-21)* Equation de Navier-Stokes $$-\frac{\partial p_r}{\partial x}+\eta\frac{\partial^2 u_r}{\partial^2 x}=0$$

*(3-22)* Déformation élastique du réservoir de diamètre $D_r$ $$\frac{\partial D_r}{D_r^{\,2}}=\frac{\partial p_r}{2e_rE}\Leftrightarrow B_{eq}=\frac{e_rE}{D_r}$$

On peut définir un module de compressibilité équivalent $B_{eq}$ du à la déformabilité des matériaux. Notons que pour un matériau classique de seringue de type polypropylène, on a E=1,5 GPa

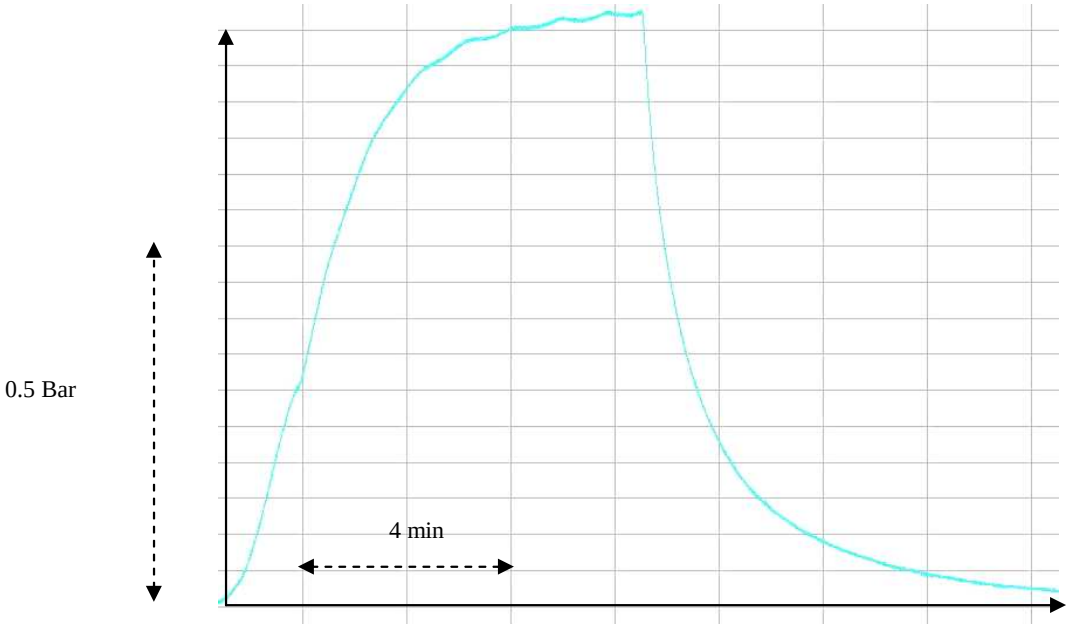
On trouve par un raisonnement analogue :

*(3-23)* $$p_r(t)=p_{max}\left(1-e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}\right) \text{ avec } \tau=\frac{3\pi d\eta D_r^{\,3}L_r}{e_rEW^3H}$$

Pour une circulation d'eau dans un canal de profondeur 20 microns, de largeur 5mm et de longueur 10 mm avec comme réservoir une portion de seringue polypropylène avec $D_r$ =26,6 mm, $L_r$ =5cm, $e_r$ =0,5mm, on trouve $\tau$ =3s.

Les résultats de cette seconde étude imposent certaines dispositions constructives. Ils indiquent, d'une part qu'il est indispensable d'utiliser des composants hydrauliques rigides et épais (collages, raccords, filtres, capillaires, réservoirs) et de limiter leurs dimensions afin de diminuer le temps de montée en pression.

Notons enfin généralement que d'un point de vue expérimental que l'on devra veiller à atteindre le régime permanent en amont du système avant d'effectuer toutes mesures. En effet, dans un premier temps, une partie du débit fourni transitera réellement par la microconduite alors que le reste servira à compenser le débit de compressibilité et celui du à la déformation des matériaux.



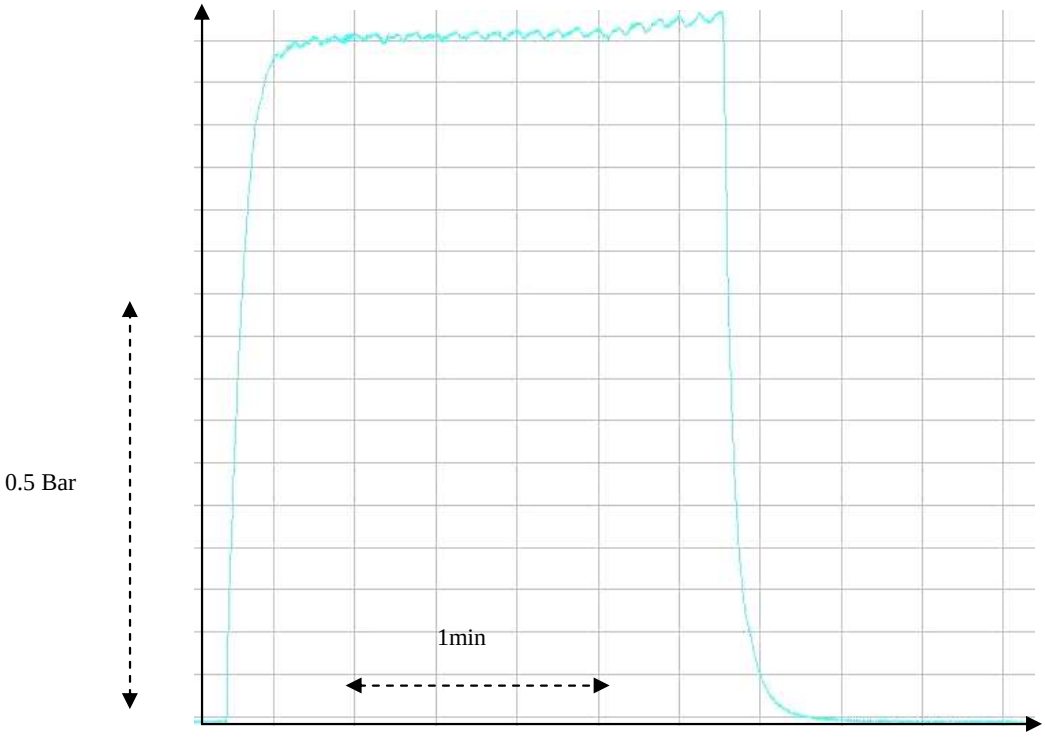




*Fig.41 : Comparatif de l'effet bouchon dans un canal de 25 $\mu$m de profondeur*
*-En haut, $\tau$#80s, seringue de 50 ml $D_r$=26,6 mm et $L_r$=3cm*
*-En bas, $\tau$#3s, seringue de 2 ml $D_r$=9,5 mm et $L_r$=1cm*

## 4.4 Contraintes de fonctionnement générales

Les contraintes de fonctionnement du banc d'essai sont dictées par les conditions d'utilisation des différents constituants de l'association pousse seringue, microsystème et balance de précision. Ainsi pour connaître la plage de débit et donc de taux de cisaillement sur laquelle on effectuera les études, on devra prendre comme point de départ la résistance mécanique du microsystème et donc la pression maximale admissible $P_{adm}$ (de l'ordre de 15 bars). Ensuite, connaissant la géométrie du canal et l'ordre de grandeur de la viscosité du fluide étudié, on pourra déterminer le débit maximal $Q_{max}$ à ne pas dépasser. La vitesse minimale $V_{min}$ fournie par le pousse seringue associé à un choix de seringue de section connue permettront la détermination du débit minimal $Q_{min}$, on devra veiller à ce que ce dernier soit supérieur au débit mesurable à l'aide de la balance de précision. Notons également que le type de seringue et la géométrie du canal influe également sur le temps de réponse du système (cf. effet bouchon). Enfin, on devra s'assurer que la pression de travail en amont est bien inférieure à la pression maximale fournie par l'association pousse seringue et seringue. La connaissance des gammes de travail pour la pression en amont et le débit permet de déterminer les gammes d'études des contraintes et taux de cisaillement.

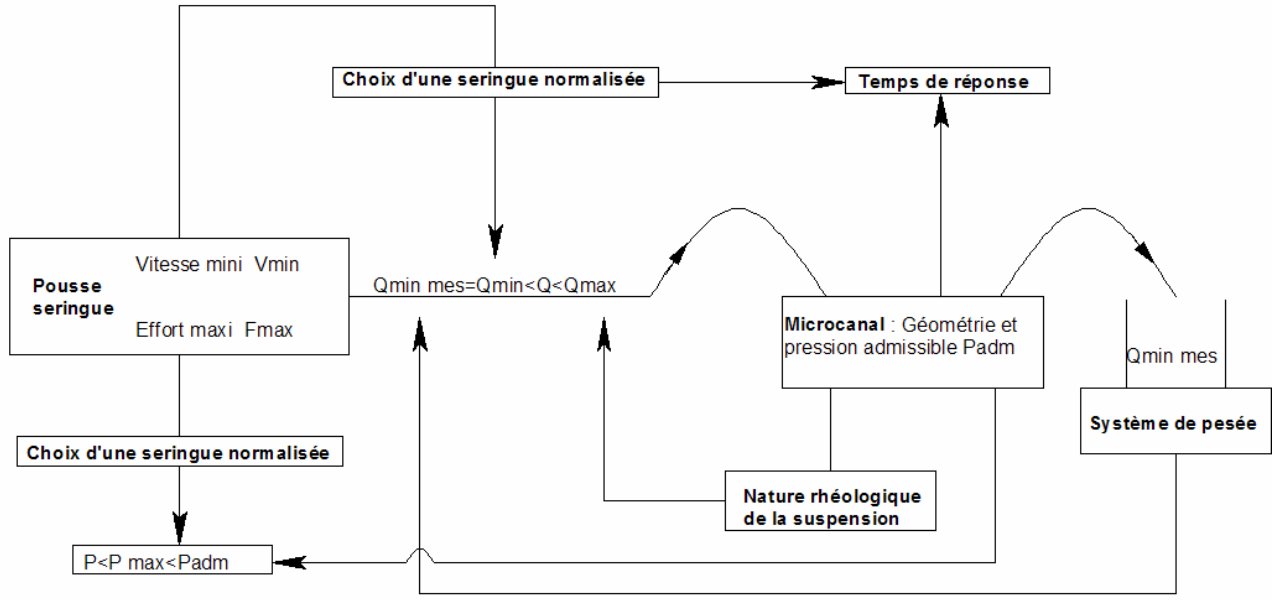



*Fig.42 : Contraintes de fonctionnement sur l'association pousse seringue, microsystème et système de pesée*

## 4.5 Déformabilité du canal

La simulation numérique par le logiciel Comsol nous a permis de déterminer la variation de la section de passage en fonction de la pression. On s'intéresse tout d'abord à la déformée 3D de plaques rectangulaires en silicium (correspondant au fond de canal) de 300 microns d'épaisseur sous 10 bars en fonction de la largeur des ces dernières. Ce choix est dicté par le fait que les rhéomètres sur puce que nous réaliserons seront essentiellement usinés sur des wafers de Silicium de 300 microns d'épaisseur.

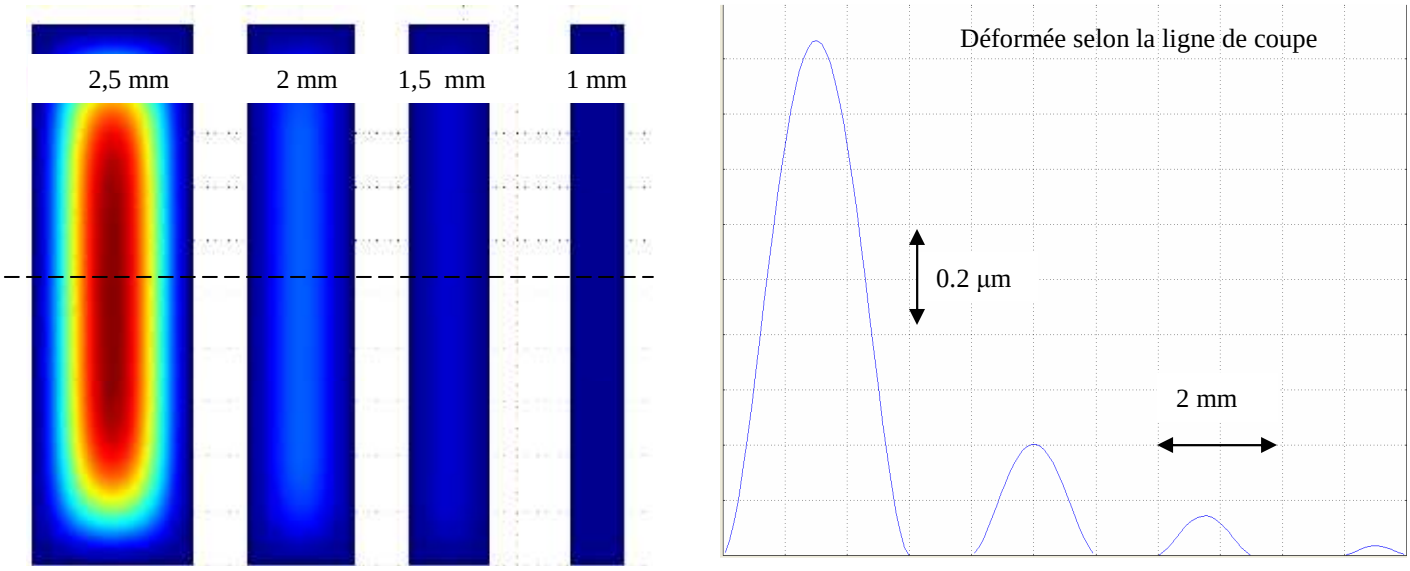



*Fig.43 : Déformées de plaques rectangulaires en silicium d'épaisseur 300 µm sous 10 bars*

On note que la déformée évolue approximativement avec le cube de la largeur du canal. Ainsi, on devra dans la mesure du possible éviter de concevoir de trop larges canaux afin de maximiser la pression maximale admissible avant rupture.

La modélisation complète d'un canal réaliste avec les zones élargies pour l'alimentation et l'évacuation du fluide met en évidence la nécessité de limiter la dimension de ces dernières au strict nécessaire.

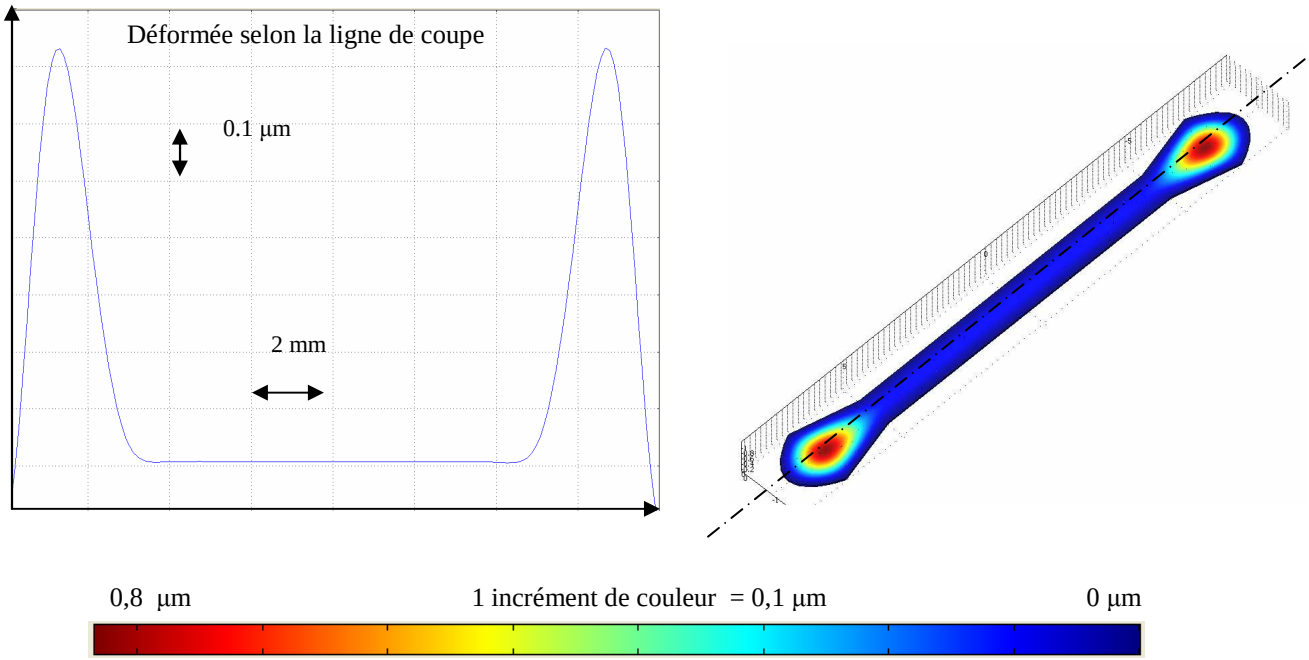



*Fig.44 : Déformée selon la ligne de coupe d'un canal complet de largeur 1,5 mm*
*Flèche maximale 0,85 µm*

## 4.6 Dimensionnement des électrodes et champ électrique résultant

Différents types d'électrodes ont été envisagées pour solliciter électriquement un fluide : les électrodes parallèles et les électrodes interdigitées.

### 4.6.1 Electrodes parallèles

Pour ce type d'électrode, le champ est uniforme mais la visualisation du fluide s'écoulant dans le canal n'est pas possible. L'ordre de grandeur du champ vaut le rapport entre la différence de potentiel appliquée et la distance inter électrode. Pour des profondeurs de canaux de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns, on peut facilement atteindre des champs électriques de l'ordre du kV/mm.

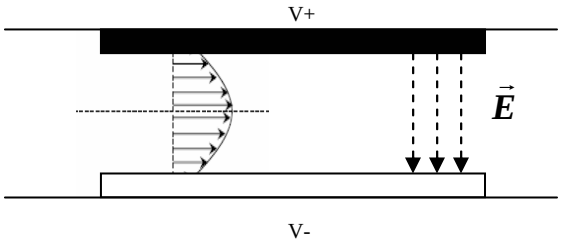



*Fig.45 : Electrode parallèle*

Les zones à fort gradient de champ sont limitées, on s'attend donc à un phénomène dielectrophoretique faible et très localisé.

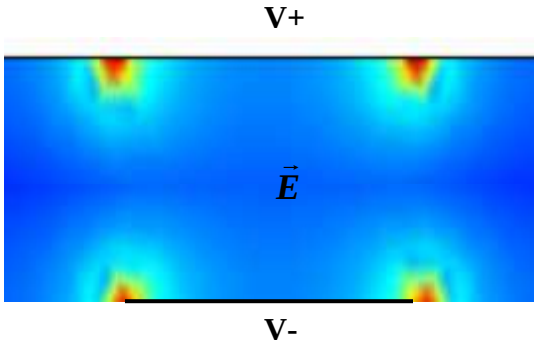



*Fig.46 : Norme du champ électrique entre deux électrodes parallèles avec effet de bords propice à la dielectrophorèse*

### 4.6.2 Electrodes interdigitées

Le motif suivant présente des électrodes interdigitées (distance $d_e$) en vue partielle (largeur des doigts $l_e$) :

Pour modifier l'allure des ligne de champs, on peut faire varier les paramètres suivants: la nature électrique du substrat et la géométrie des électrodes.

- Cas distance inter électrode ~ largeur des doigts des électrodes ($l_e$~$d_e$) : les lignes de champ sont successivement perpendiculaires à l'écoulement et dans le sens de l'écoulement.

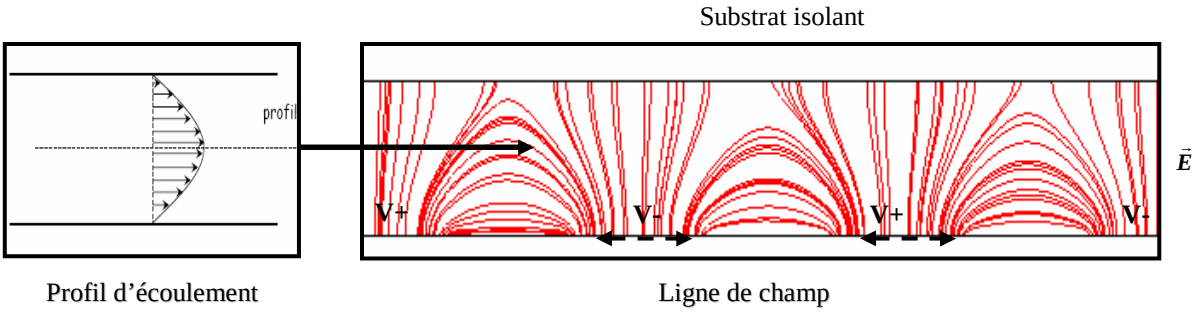



*Fig.47 : Allure des lignes de champs pour des électrodes interdigitées (cas général : substrat isolant et distance inter électrode ~ largeur des doigts des électrodes)*

- Cas distance inter électrode << largeur des doigts des électrodes ($l_e$<<$d_e$) : les lignes de champ sont principalement dans le sens de l'écoulement.

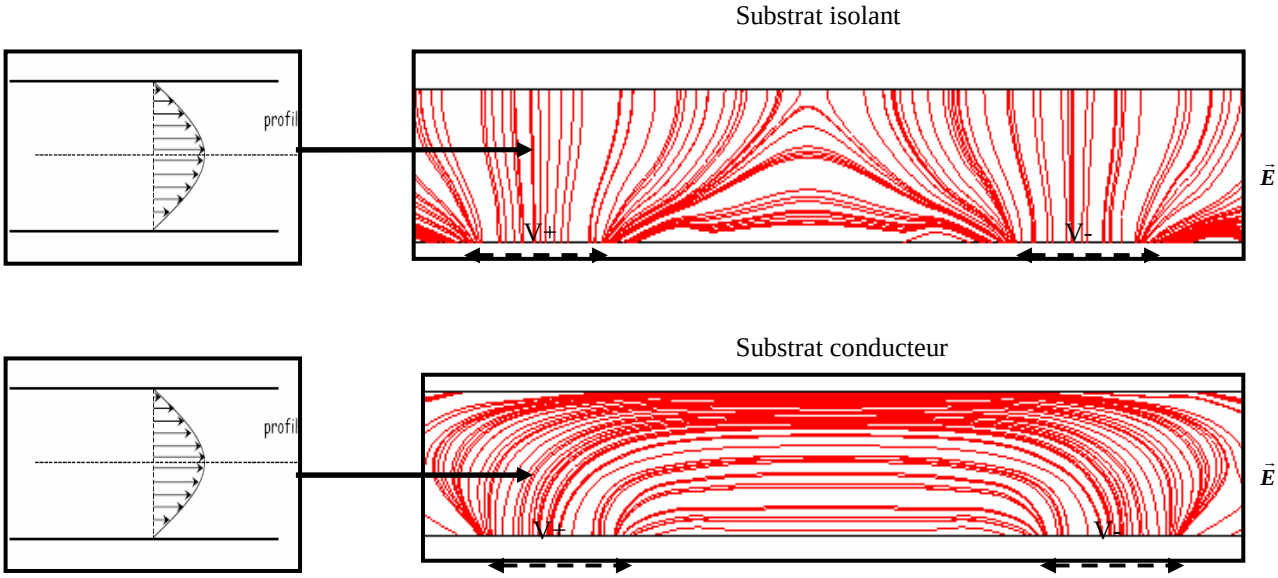



*Fig.48 : Allure des lignes de champs pour des électrodes interdigitées (substrat isolant et conducteur et distance inter électrode >> largeur des doigts des électrodes.*

- Cas distance inter électrode << largeur des doigts des électrodes ($l_e$<<$d_e$) : les lignes de champ sont principalement perpendiculaires à l'écoulement.

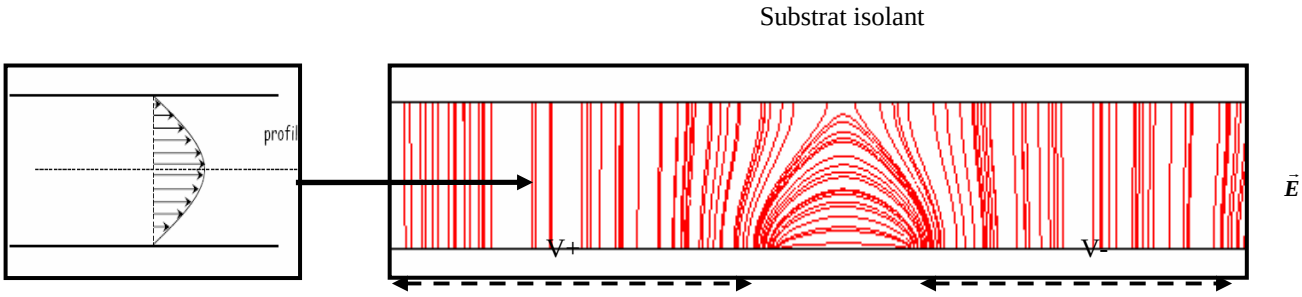



*Fig.49 : Allure des lignes de champs pour des électrodes interdigitées (cas général : substrat isolant et conducteur et distance inter électrode << largeur des doigts des électrodes)*

Pour ce type d'électrode, le champ est non uniforme mais la visualisation du fluide s'écoulant dans le canal est possible. L'ordre de grandeur de ce dernier vaut également le rapport entre la différence de potentiel appliquée et la distance inter électrode qui ne dépend pas cette fois de la profondeur du canal ce qui est moins contraignant pour la conception. Les zones à fort gradient de champ sont multiples et correspondent aux bords des doigts d'électrodes, on s'attend alors à un phénomène diélectrophorétique important.

## 4.7 Dimensionnement et réalisation de l'interface micro/macro

Pour relier le microcanal au reste du banc d'essai, une connectique hydraulique étanche a été mise en place. Le cahier des charges de cette dernière étant résumé en quelques points :

| | |
|---|---|
| **Contrainte 1** | Assurer la liaison Micro/Macro |
| **Contrainte 2** | Résister à une différence de pression (10 bars) |
| **Contrainte 3** | Résister à l'environnement (solvant, humidité, température) |
| **Contrainte 4** | Etre peu déformable |

*Fig.50 : Cahier des charges de la connectique micro/macro*

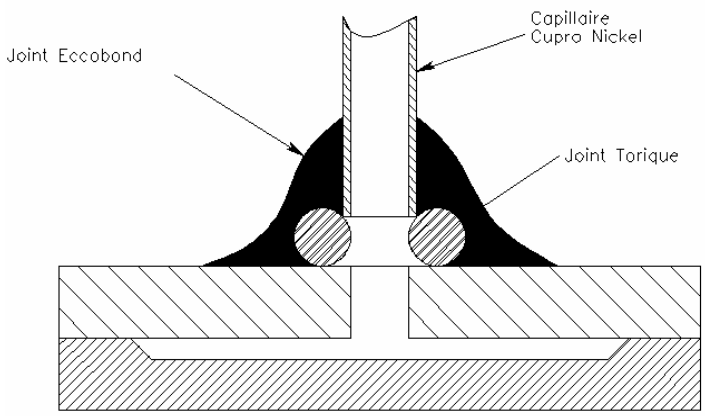



*Fig.51 : Solution retenue pour la connectique hydraulique*

Le principe de cette connectique est le suivant : un capillaire en cupronickel est disposé face à des trous d'alimentation d'un microsystème (diamètre 1,5mm). Ces trous étant réalisés par perçage ultra son. Un joint torique centré sur le perçage, maintenu par le capillaire en cupronickel et enrobé d'un joint en Eccobond assure l'étanchéité et la tenue mécanique de la connectique. A l'autre extrémité du capillaire, des raccords filetés « trois pièces » conçus et réalisés par P. Brosse-Marron, ingénieur d'étude à l'institut Néel, assure la liaison avec la boucle d'essais.

# 5 Dimensionnement des capteurs de pression intégrés

## 5.1 Principe de la mesure locale de pression

Pour mesurer précisément in situ la perte de charge dans chaque microrhéomètre sur puce, nous avons intégré des jauges de déformations. Ces dernières sont réalisées par microfabrication sur des membranes rectangulaires déformables reliées au canal par des prises de pression dont l'espacement est précisément connu.

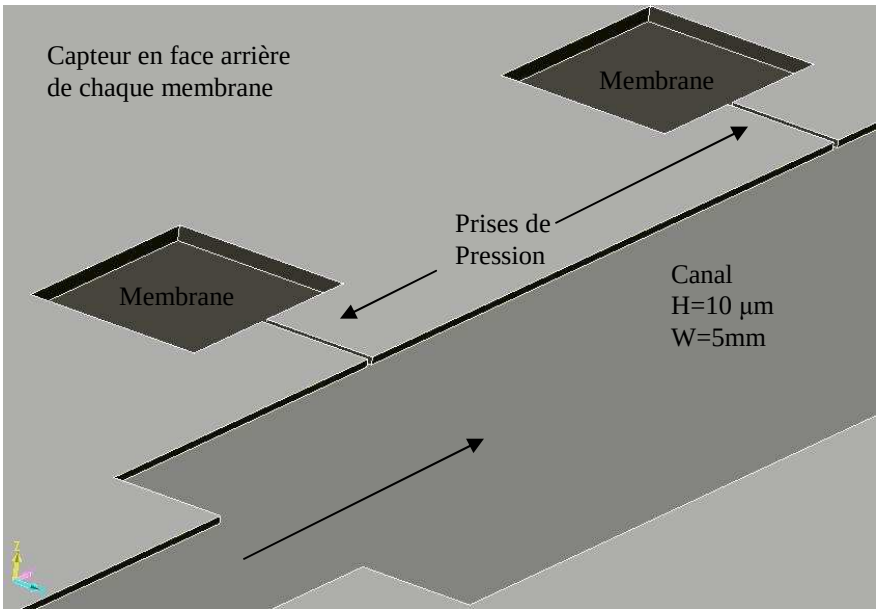
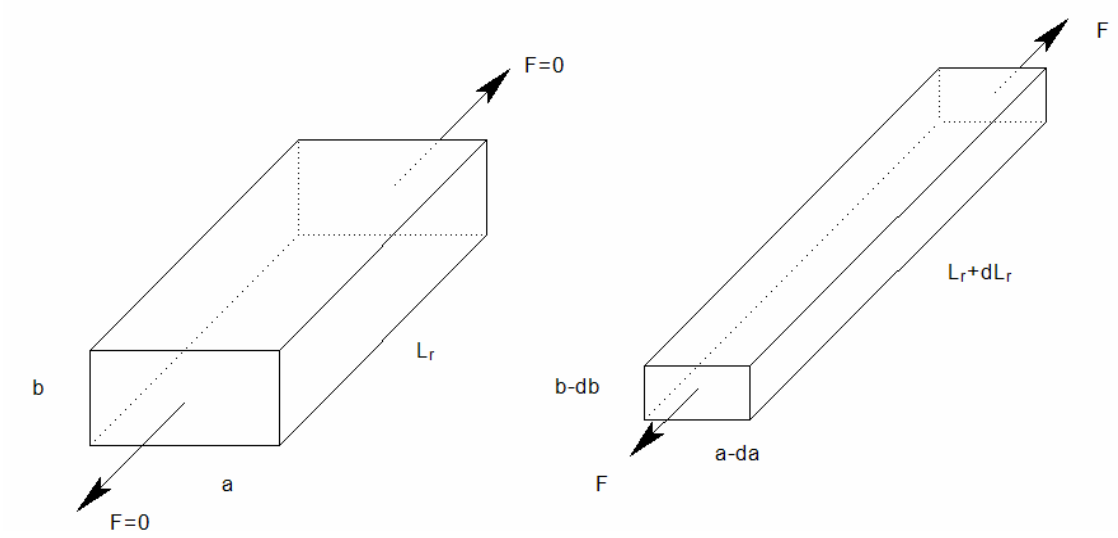



*Fig.52 : Principe de la mesure de différence de pression locale*

Nous allons montrer comment on peut lier la pression sollicitant une membrane à la déformation mesurée.

## 5.2 Principe général des jauges de déformation

Les jauges de déformation sont des éléments résistifs déformables liés et soumis à la déformation du solide sur lequel elles sont placées, qui voient leur résistance varier avec la déformation.




$$R = \rho_r \frac{L_r}{S} \qquad \frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho_r}{\rho_r} + \frac{\Delta L_r}{L_r} - \frac{\Delta S}{S}$$

*Fig.53 : Résistance R d'un conducteur ohmique élémentaire déformable*

La déformation longitudinale entraîne des déformations transversales avec un effet Poisson $\nu$ caractérisé par la réduction de section S telle que :

$$(3\text{-}24) \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta b}{b} = -\nu \frac{\Delta L_r}{L_r}$$

D'où la relation :

$$(3\text{-}25) \quad \frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho_r}{\rho_r} + (1 + 2\nu)\frac{\Delta L_r}{L_r}$$

La relation de Bridgman traduit également la variation de résistivité $\rho_r$ en fonction de la dilatation volumique :

$$(3\text{-}26) \quad \frac{\Delta \rho_r}{\rho_r} = C_b \frac{\Delta V}{V} \quad \text{avec } C_b \text{ la constante de Bridgman}$$

Rappelons que généralement une variation de volume est provoquée par une dilatation mécanique ou une dilatation thermique.

D'où la relation générale entre la déformation longitudinale et la variation de résistance :

$$(3\text{-}27) \quad \frac{\Delta R}{R} = \left(C_b(1 - 2\nu) + (1 + 2\nu)\right)\frac{\Delta L_r}{L_r} \Rightarrow \frac{\Delta R}{R} = k_j \frac{\Delta L_r}{L_r}$$

Avec $k_j$, le facteur de jauges du matériau résistif. Les jauges de même géométrie fabriquées dans des matériaux différents ont des facteurs de jauges $k_j$ différents car la constante de Bridgman, $C_b$, reliant la sensibilité de la résistivité d'un matériau à la dilatation volumique varie d'un matériau à l'autre.

| Alliages | Nom commercial | $k_j$ |
|---|---|---|
| Nickel-Cuivre | Constantan | 2 à 2,1 |
| Nickel-Chrome-Cuivre-Fer | Karma | 2,1 à 2,2 |
| Nickel-Fer-Chrome | Isoélastic | 3,2 à 3,6 |
| Silicium mono-Cristal | Semi-conducteur | 50 à 200 |

*Fig.54 : Matériaux couramment employés*

Pour obtenir une meilleure sensibilité, il serait intéressant d'utiliser des matériaux à fort facteur de jauge $k_j$, le facteur de jauges du matériau résistif comme le silicium. Malheureusement pour ce type de matériau, on a une forte dépendance de la résistivité avec la température et une moins bonne linéarité du comportement. Dans le cas du Constantan que l'on utilisera dans la suite des travaux, la résistivité est stable avec la température et la déformation est considérée à « volume constant » car on a :

$$(3\text{-}28) \quad \nu_{Constantan} \approx \frac{1}{2}$$

On s'affranchit alors de la constante de Bridgman et on obtient la relation générale :

$$(3\text{-}29) \quad \frac{\Delta R}{R} = (1+2\nu)\frac{\Delta L_r}{L_r} \Leftrightarrow \frac{\Delta R}{R} \approx 2\frac{\Delta L_r}{L_r}$$

La difficulté suivante consiste en la mesure fine d'une faible variation de résistance. Pour résoudre cette problématique, on disposera les jauges en ponts de Wheatstone constitué de 4 éléments résistifs $R_{ji(1<i<4)}$ obéissant au comportement décrit précédemment. Ce montage est dit en « pont complet »:

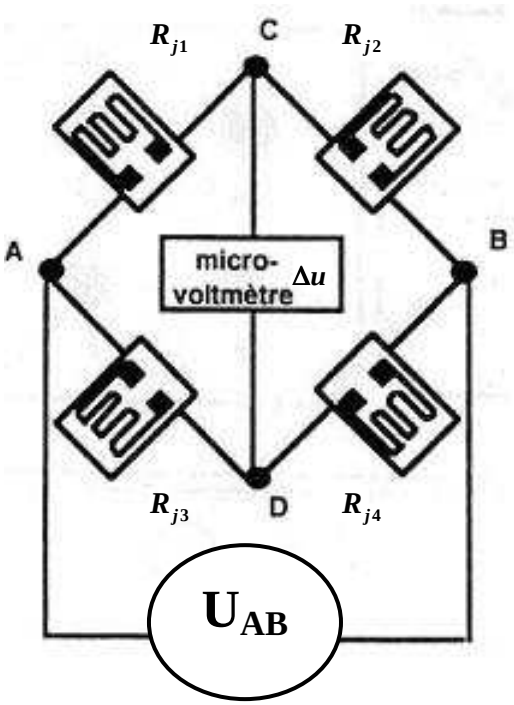



*Fig.55 : Pont Complet de jauge*

La relation générale exprimant la tension de déséquilibre $\Delta u$ en fonction des variations de résistance et de la tension appliquée $U_{AB}$ est de la forme :

$$(3\text{-}30) \quad \frac{\Delta u}{U_{AB}} = \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta R_{j1}}{R_{j1}} - \frac{\Delta R_{j2}}{R_{j2}} + \frac{\Delta R_{j3}}{R_{j3}} - \frac{\Delta R_{j4}}{R_{j4}}\right)$$

## 5.3 Application au capteur de pression par jauges de déformation sur membranes déformables

La conception de la jauge va également conditionner la sensibilité du capteur. Pour l'optimiser, on doit judicieusement placer et orienter les éléments résistifs sur la membrane (en noir sur la fig. 56) pour cumuler les variations des différentes résistances. Pour ce faire, il est indispensable de localiser les différents types de déformation (allongement ou rétrécissement) sur une membrane sollicitée par une contrainte de type pression hydrostatique.

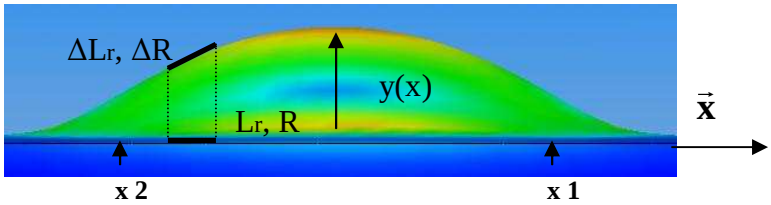



*Fig.56 : Allure de la déformée de la membrane soumise à une pression sur une face (Simulation Cosmos Works)*

Selon Timoschenko [TI49], le déplacement *y(x)*, d'une membrane rectangulaire d'épaisseur $t_m$, de largeur $l_m$ et de grande longueur $L_m$, de module d'Young $E_y$ ($E_{y\ silicium}$=130Gpa), soumise à une différence de pression $\Delta P$ (entre ses deux faces) vaut :

$$(3\text{-}31) \quad y(x) = \frac{\Delta P}{2}\frac{(1-\nu^2)}{E_y t_m^{\ 3}}\left[\left(\frac{l_m}{2}\right)^2 - x^2\right]^2$$

x est la cordonnée de la ligne médiane de la membrane ayant pour origine son centre.

De cette équation, nous pouvons tirer la valeur de la flèche maximum, notée $y_{max}$, au centre de la membrane :

$$(3\text{-}32) \quad y_{max}(x=0) = \frac{\Delta P}{32}\frac{(1-\nu^2)}{E_y t_m^{\ 3}} l_m^4$$

L'application numérique de la formule précédente pour des membranes rectangulaires en silicium , telles que celles utilisées pour nos capteurs ainsi que la simulation numérique par le logiciel Comsol donne pour 10 bars une flèche maximale de quelques micromètres µm.

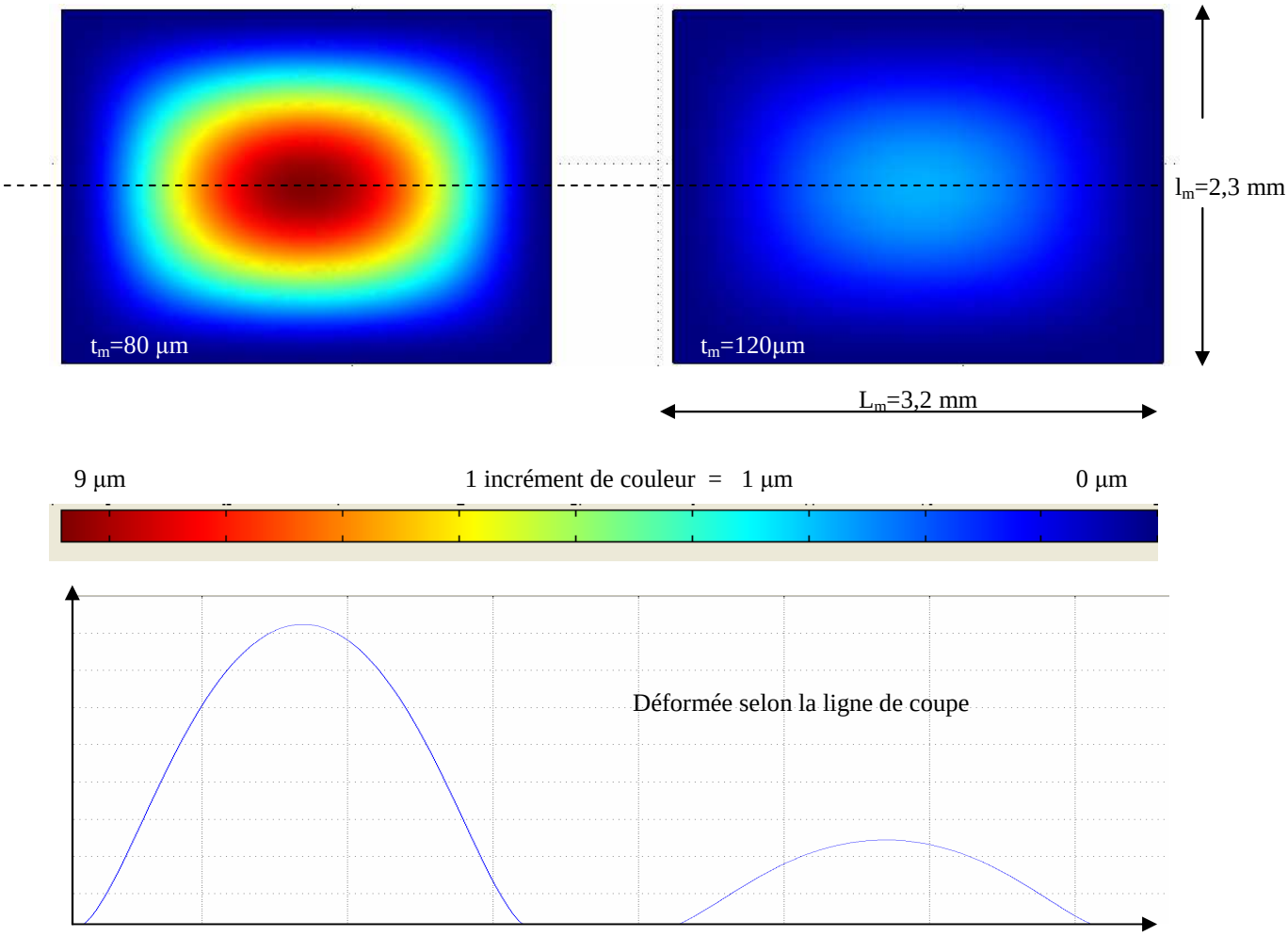



*Fig.57 : Déformée micrométrique de membrane de 80 et 120 µm d'épaisseur sous 10 bars de surpression (Simulation Comsol)*

Dans le cadre de l'hypothèse des petites déformations, on considèrera que :

$$(3\text{-}33) \quad \frac{\Delta L_r}{L_r} = K_j y_{max} \Leftrightarrow \frac{\Delta R}{R} = K_j' \Delta P$$

avec $K_j$ et $K_j$' des constantes de proportionnalité.

Notons de plus que l'équation de la déformée présente deux points d'inflexion situés respectivement en :

$$(3\text{-}34) \quad x_{1,2} = \pm \frac{\sqrt{3}}{3} \frac{l_m}{2}$$

Une étude numérique plus poussée nous permet de définir le comportement des deux zones délimitées par ces points. En effet, on distingue des zones comprimées en bleu et une zone étirée en jaune-orange selon la direction $\vec{x}$.

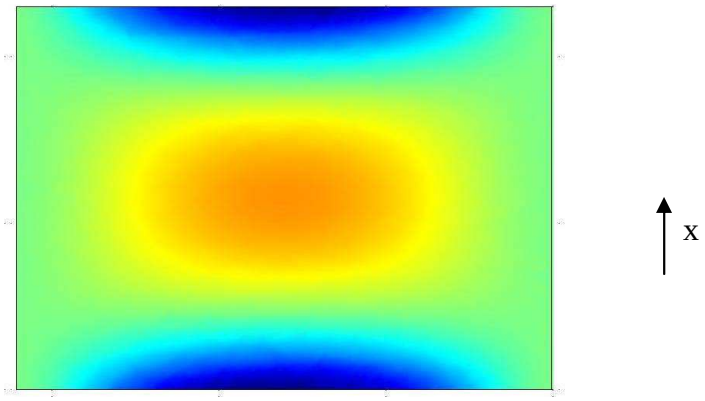



*Fig.58 : Allure du champ de déformation normale* $\varepsilon_{xx}$ *(Simulation Comsol)*

Les parties déformables des jauges seront donc orientées dans cette direction et l'on regroupera dans le même type de zone d'une part $R_{j2}$ et $R_{j4}$ et d'autre part $R_{j3}$ et $R_{j1}$ afin de multiplier la sensibilité par 4 (cf. équation 3-35). Ainsi, en considérant que la déformation moyenne est équivalente en valeur absolue dans les deux zones et que la valeur initiale de ces dernières vaut $R_{j0}$, on peut estimer la tension de déséquilibre du pont :

$$\frac{\Delta u}{U_{AB}} = \frac{\Delta R_{j0}}{R_{j0}} = K_j{}' \frac{\Delta P}{32} \frac{\left(1-\nu^2\right)}{E_y t_m{}^3} l_m^4 \qquad (3\text{-}35)$$

Tenant compte de tous ces éléments, le positionnement du pont de jauge sur la membrane s'effectue de la manière suivante (fig. 59) On indique par la même occasion la géométrie et les dimensions du pont de jauge. Les dimensions du cheminement utile sont limitées par la valeur d'impédance résistive souhaitée à 1 kHz et l'espacement entre ces cheminements est contraint par la limitation des effets capacitifs. Les cheminements utiles (de largeur 40 microns et de longueur 4 mm pour une épaisseur proche de 400nm) sont reliés entre eux par des éléments de largeur plus importante (250 microns) moins résistifs; chaque élément possédant la même longueur afin de respecter l'équilibre du pont. Les plots massifs rectangulaires placés hors membrane sont nécessaires à la connectique électrique micro/macro réalisé par micro soudage de fil d'aluminium. Ce dimensionnement s'est appuyé sur les travaux de Bavière [BA04] ; ce dernier ayant testé différentes configurations de jauges pour différents types de membranes.

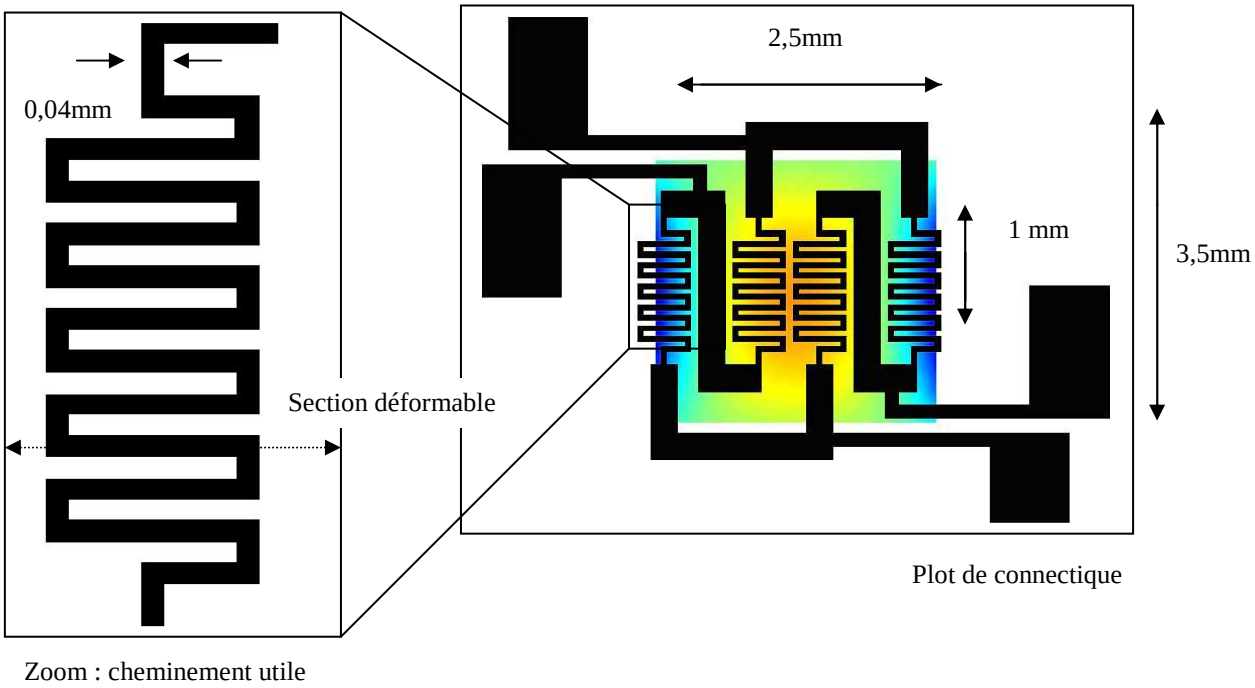



*Fig.59 : Géométrie du pont de jauge*

## 5.4 Montage électronique associé au capteur

Les jauges ainsi réalisées ont une résistance au repos de l'ordre de 500Ω, la résistivité du CuNi valant $49.10^{-8}$ Ω.m. En pratique, les quatre résistances d'un même pont n'étant jamais identiques, l'équilibre du pont n'est pas observé. Pour conserver le caractère linéaire du pont de Wheatstone, il est impératif d'atteindre cet équilibre au repos. On équilibre le pont à pression nulle en utilisant des résistances de compensation en parallèle. Classiquement pour le type de jauges réalisées, le rapport de la résistance d'une jauge à celle de compensation est de l'ordre de 0,5%. Le montage utilisé pour effectuer cette correction est le suivant :

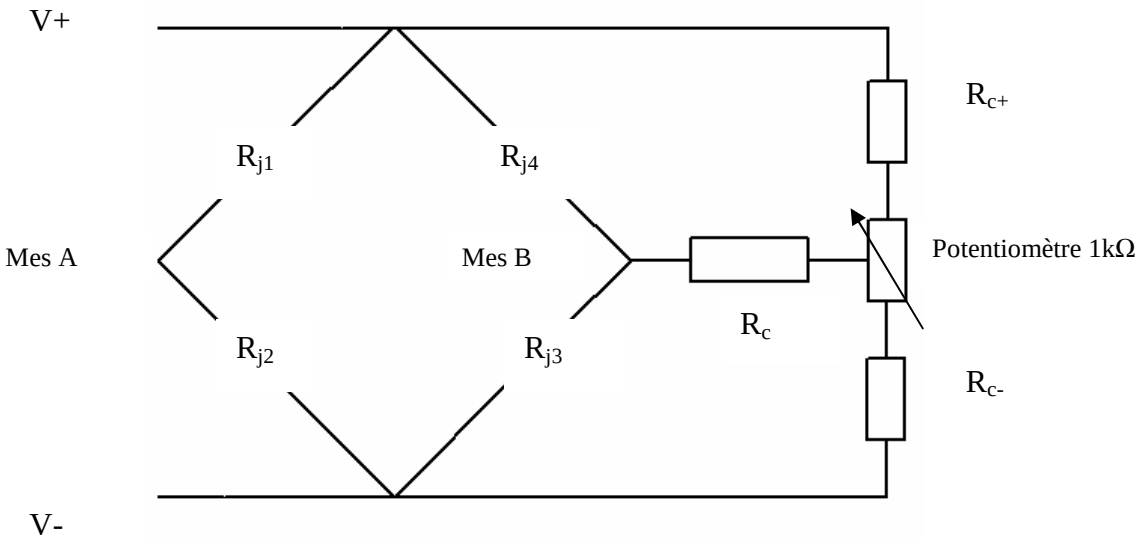



*Fig.60 : Système de compensation*

Ce montage a été conçu avec l'aide de O. Exhaw, C. Guttin et M. Grollier du service électronique du Département BT de l'Institut Néel et met en œuvre des résistances réglables et fixes de haute précision. Le principe est le suivant. On alimente les ponts de jauge en tension alternative sinusoïdale de valeur efficace 1,5 Vrms (bornes V+ / V-) et on mesure la tension de déséquilibre que l'on compare à la tension d'alimentation par l'intermédiaire de détections synchrones en mode différentiel (Mes A-Mes B). La fréquence de la tension d'alimentation a été fixée à 130 Hertz. Ce compromis permet de s'affranchir d'effets capacitifs parasites (la phase entre les signaux est restée inférieure à +/- 10 °) tout en limitant le bruit en 1/f et réduisant les perturbations dues aux harmoniques d'éventuels signaux 50 Hertz environnants.

## 5.5 Etalonnage

L'étalonnage des capteurs s'effectue sous pression statique de liquide dans le microsystème mesurée par un capteur de référence à jauges piézo-résistives Keller 33x d'une précision de +/- 7,5 mbar. On obtient un signal linéaire pour des valeurs de surpression allant jusqu'à plusieurs bars avec des valeurs de sensibilité comprises entre 30 µV. $V^{-1}$.$bar^{-1}$ et 100 µV. $V^{-1}$. $bar^{-1}$. Ces valeurs dépendent principalement de l'épaisseur de la membrane au cube comme l'indique l'expérience et le développement théorique précédent. Le caractère linéaire et sans hystérésis de ce signal garantit le comportement parfaitement élastique du silicium des membranes. La rupture fragile des membranes est quant à elle observée pour des surpressions de l'ordre de 10 bars.

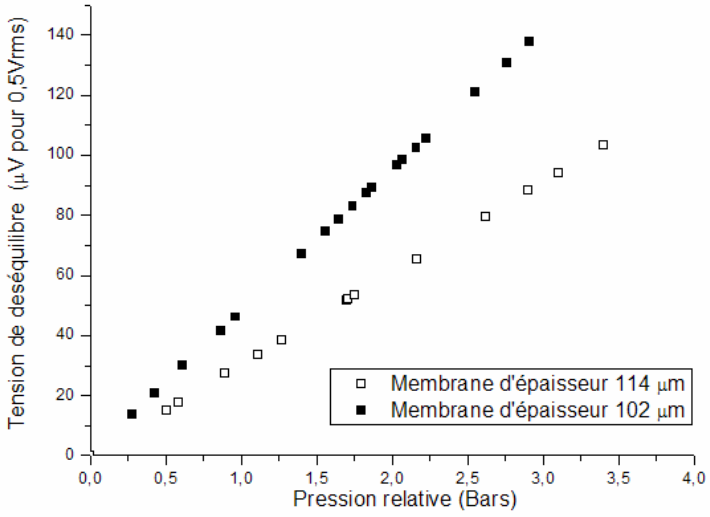



*Fig.61 : Exemple de courbe d'étalonnage de jauge*

Nous avons par la suite observé une légère dérive thermique sur l'ensemble pont de jauge et résistance de compensation. Cette dérive s'explique par la différence de coefficient de dérive thermique entre les jauges de contrainte (100 ppm. $°C^{-1}$) et les résistances d'équilibrage (+/- 15 ppm. $°C^{-1}$). Toutefois l'utilisation isotherme des capteurs de pression nous a conduit à négliger cet aspect à condition de laisser thermaliser l'ensemble avant la mise en œuvre.

## 6 Estimation des incertitudes expérimentales

### 6.1 Mesure de la viscosité

Dans le cas d'un fluide newtonien, ce sont les relations suivantes qui permettent de tracer le rhéogramme $\tau_p = f(\dot{\gamma}_p)$ et de déterminer la viscosité dynamique :

$$(3\text{-}36)\quad \begin{aligned} \dot{\gamma}_p &= \frac{6Q}{WH^2} \\ \tau_p &= \frac{\Delta P}{L}\frac{H}{2} \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \tau_p = \eta\dot{\gamma}_p$$

Déterminons les incertitudes sur le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_p$ et sur la contrainte $\tau_p$ :

$$(3\text{-}37)\quad \begin{aligned} \left|\frac{d\dot{\gamma}_p}{\dot{\gamma}_p}\right| &= \left|\frac{dQ}{Q}\right| + \left|\frac{dW}{W}\right| + 2\left|\frac{dH}{H}\right| \\ \left|\frac{d\tau_p}{\tau_p}\right| &= \left|\frac{d\Delta P}{\Delta P}\right| + \left|\frac{dH}{H}\right| + \left|\frac{dL}{L}\right| \end{aligned}$$

$$(3\text{-}38)\quad \left|\frac{d\eta}{\eta}\right| = \left|\frac{dQ}{Q}\right| + \left|\frac{dW}{W}\right| + 3\left|\frac{dH}{H}\right| + \left|\frac{d\Delta P}{\Delta P}\right| + \left|\frac{dL}{L}\right|$$

On constate que l'erreur provient principalement de celle commise sur la mesure de la profondeur H du canal; cette mesure est réalisée au profilomètre dont la précision est inférieure à 0,1 µm. On constate généralement que sur la distance L entre les deux jauges, la variation de profondeur est de l'ordre de 0,1 µm. L'erreur correspondante est donc comprise entre 1 et 0,2% pour des canaux de profondeur comprise entre 10 et 50 µm. En ce qui concerne les grandeurs L et W, la précision correspond à celle du masque de lithographie soit 10 µm. L'erreur sur L=10mm vaut donc 0.1% et celle sur W qui est compris entre 1 et 5 mm oscille entre 1 et 0,2%. Concernant la différence de pression, si l'on considère que l'erreur provient principalement des incertitudes sur le relevé du signal de détection synchrone de l'ordre de 0,3 µV, alors l'erreur concernée est comprise entre 0,3 et 2 % pour des jauges dont le facteur de jauge est compris entre 15 µV. $V^{-1}$.$bar^{-1}$ et 100 µV. $V^{-1}$. $bar^{-1}$. On considère ici parfait l'étalonnage des jauges (réalisé avec le capteur Keller 33x de précision 7,5 mbar).

Concernant l'erreur provenant sur la mesure de débit, on rappelle que le débit volumique est obtenu expérimentalement par la relation suivante :

$$(3\text{-}39)\quad Q = \frac{M_{exp}}{\rho_{exp} t_{exp}} \iff \left|\frac{dQ}{Q}\right| = \left|\frac{dM_{exp}}{M_{exp}}\right|$$

Avec $\rho_{exp}$, la masse volumique de la suspensions considérée connue précisément, $M_{exp}$, la masse de suspension qui s'est écoulée pendant un temps $t_{exp}$.

Disposant d'une balance de très bonne précision (1 mg), l'erreur principale provient du débit goutte à goutte qui se met en place et de sa synchronisation avec la mesure du temps. Sachant qu'une goutte pèse en moyenne 20 mg, l'erreur sur $M_{exp}$ est maximale et vaut 10%

pour des débits minimaux de l'ordre de 5ml/h pour un temps déjà relativement long de mesure de 3min. L'évaporation pose également de nombreux problèmes pour les faibles débits. Cette dernière ayant été estimée a 0,45ml/h pour une suspension à base d'éthanol et ayant été considérée nulle pour une suspension à base d'huile. Pour s'affranchir de ces problèmes, on va déterminer préalablement, pour chaque modèle de seringue, la caractéristique exprimant le débit volumique réel Q en sortie de seringue en fonction du débit volumique de consigne $Q_c$ programmé sur le pousse seringue. Cette caractéristique linéaire permet alors de gagner du temps en extrapolant le débit volumique réel Q pour tout débit $Q_c$. Par cette méthode, on limite l'incertitude précédente à 0,5%. Un contrôle est de plus effectué à intervalle régulier et les seringues sont rapidement remplacées pour pallier les problèmes de fuite du joint du piston.

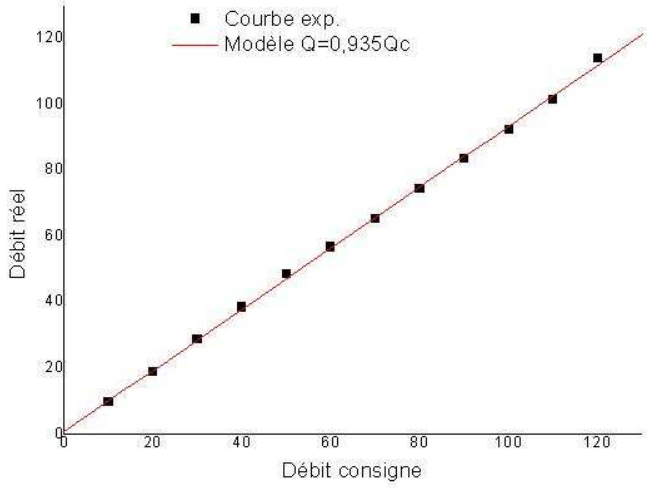



*Fig.62 : Caractéristique linéaire débit sortant / débit de consigne pour une seringue de diamètre 14,48 mm*

En conclusion l'incertitude générale sur la viscosité vaut selon les géométries et configurations employées :

$$\textbf{1,7\%} \leq \left|\frac{d\eta}{\eta}\right| \leq \textbf{6,6\%} \qquad (3\text{-}40)$$

## 6.2 Mesure de la concentration volumique des suspensions

Pour déterminer et contrôler la concentration volumique, la méthode suivante de pesée est mise en œuvre. Le principe est le suivant: on prélève $\mathbf{V_{exp}}$=10 ml de suspension à l'aide d'une pipette jaugée de 10 ml dont la précision est de l'ordre de 0,05 ml. On pèse ensuite cette quantité à l'aide d'une balance dont la précision est de l'ordre du mg et on relève sa masse $\mathbf{M_{exp}}$. Notons que ce travail a été réalisé à la température de travail et testé sur des liquides purs de masse volumique connue. On considère connue la masse volumique des particules $\rho_s$. La masse volumique du liquide porteur $\rho_l$ a, quant à elle, été relevée dans les tables et/ou mesurée expérimentalement. Pour déterminer la concentration volumique $\phi$, exprimons $\mathbf{V_{exp}}$ et $\mathbf{M_{exp}}$ les équations du mélange :

$$\mathbf{M_{exp} = \rho_l V_l + \rho_s V_s} \qquad (3\text{-}41)$$

$$\mathbf{V_{exp} = V_l + V_s} \qquad (3\text{-}42)$$

Avec $V_s$, le volume des particules solides et $V_l$, le volume de liquide pour réaliser le volume $V_{exp}$ de suspension.

Exprimons ensuite $\phi$ :

$$(3\text{-}43) \quad \phi = \frac{V_s}{V_{exp}} = \frac{\rho_{exp} - \rho_l}{\rho_s - \rho_l} \text{ avec } \rho_{exp} = \frac{M_{exp}}{V_{exp}}$$

La fraction massique $\phi_{mass}$ valant quant à elle :

$$(3\text{-}44) \quad \phi_{mass} = \frac{M_s}{M_{exp}} = \frac{\rho_s}{\rho_{exp}}\phi$$

Si l'on considère connues $\rho_s$ et $\rho_l$, l'erreur sur $\phi$ ne provient que de celle sur $\rho_{exp}$ qui vaut :

$$(3\text{-}45) \quad \left|\frac{\Delta\rho_{exp}}{\rho_{exp}}\right| = \left|\frac{\Delta V_{exp}}{V_{exp}}\right| + \left|\frac{\Delta M_{exp}}{M_{exp}}\right| \approx 0{,}5\%$$

La méthode a toutefois des limites qui sont liées à cette incertitude. On définit ainsi la concentration volumique limite $\phi_{lim}$ en dessous de laquelle on ne peut réaliser de mesures pour $V_{exp}$=10ml.

| $\rho_s$ en g/cm$^3$ | $\rho_l$ en g/cm$^3$ | $\phi_{lim}$ |
|---|---|---|
| Silice 2,2 | Ethanol 0,79 | 0,35% |
| Silice 2,2 | Eau 1 | 0,42% |
| Silice 2,2 | Huile 0,90 | 0,38% |
| Or 19,8 | Ethanol 0,79 | 0,026% |
| Or 19,8 | Eau 1 | 0,027% |
| NTC 1,3 | Ethanol 0,79 | 1% |
| NTC 1,3 | Eau 1 | 1,7% |
| AlOOH 3,2 | Eau 1 | 0,23% |

*Fig.63 : $\phi_{lim}$ pour différentes suspensions*

# Chapitre 4 : Fabrication des microsystèmes fluidiques

Les moyens de fabrication classiques ont une précision limitée de l'ordre quelques dixièmes de millimètres. Les techniques de microfabrication constituent donc des moyens uniques de réaliser des systèmes permettant de caractériser des phénomènes à l'échelle du micromètre. Dans un premier temps, ce chapitre récapitule les principes généraux utilisés par ces techniques. Dans un second temps, on effectue une description des différentes générations de microsystèmes fluidiques testées du plus simple microcanal au plus complexe microrhéomètre sur puce avec capteurs de pression et électrodes intégrées. Tous ces systèmes ont été réalisés par mes soins sur la plateforme Nanofab de l'Institut Néel.

## 1 Présentation des procédés de microfabrication

### 1.1 Choix des matériaux

Deux matériaux ont constitué les substrats de base de nos systèmes : le silicium et le pyrex

**Le silicium**

Le silicium est un élément chimique, de symbole Si et de numéro atomique 14. C'est l'élément le plus abondant sur la Terre après l'oxygène (27,6%). Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme d'oxydes de Silicium (silice ou de silicate). Ses propriétés de semi-conducteur lui permettent d'être dopé et ainsi de modifier sa conductivité électrique. Des matériaux dérivés du Silicium qui ont des réactivités différentes de ce dernier tels que le dioxyde de Silicium ($SiO_2$) et le Nitrure de Silicium ($Si_3N_4$) sont également utilisés en tant que dépôts techniques. Notons aussi que le silicium est un matériel qui réagit très bien à la fatigue mécanique sans rupture.

**Le Pyrex**

Les verres de la marque Pyrex® désignent d'une façon générale les borosilicates à faible coefficient de dilatation ne renfermant ni plomb, ni arsenic, ni zinc et dont la composition chimique est la suivante : silice 80%, anhydride borique 13%, alumine 2,25%, oxyde ferrique 0,05%, oxyde de Sodium 3,50% et oxyde de Potassium 1,1%. Le Pyrex possède le même coefficient de dilatation que le Silicium ce qui est primordial lors du scellement des deux matériaux à haute température. Il jouera également un rôle de support d'isolation électrique pour des systèmes d'électrodes qui y seront déposées et enfin il nous permettra d'observer l'écoulement des suspensions grâce à sa transparence.

### 1.2 Le processus de nettoyage des surfaces

Le nettoyage soigneux des substrats vierges est primordial. Il vise à éliminer les poussières et autres traces graisseuses néfastes à tous les procédés de micro fabrication.

| Etapes | Opérations |
|---|---|
| 1 | Nettoyage Acétone, rinçage Eau déionisée |
| 2 | Nettoyage Alcool, rinçage Eau déionisée et séchage Azote |
| 3 | Séchage Azote |

## 1.3 Le dépôt de matériaux métalliques et isolants

On peut être amené à déposer partiellement ou sur la totalité de la surface du substrat un film métallique (Titane, Or, Cupronickel, etc…) ou un film isolant ($SiO_2$) d'une épaisseur uniforme de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Ces dépôts s'effectuent soit par évaporation soit par pulvérisation cathodique. Généralement, on applique un plasma oxygène pendant quelques dizaines de secondes pour préparer la surface en carbonisant les impuretés.

### Dépôt par évaporation

Dans le processus d'évaporation, le matériau à évaporer est déposé dans un creuset résistif en tungstène. La sublimation du matériau à déposer est ensuite produite par le chauffage de ce matériau à une température telle que sa pression de vapeur soit très supérieure à la pression de l'enceinte où se déroule le procédé. Le creuset est chauffé par effet Joule. L'épaisseur déposée est mesurée par un capteur Piézoélectrique dont la fréquence de résonance dépend de l'épaisseur du dépôt.

| **Processus de dépôt** | **Pression sas** ( Torr) | **Pression enceinte** (Torr) | **Intensité** (mA) | **Vitesse de dépôt** (Å/s) |
|---|---|---|---|---|
| Aluminium (Al) | $1.10^{-7}$ | $4.10^{-8}$ | 350 | 1,5 |
| Or (Au) | $4.10^{-7}$ | $8.10^{-8}$ | 450 | 2 |
| Titane (Ti) | $3.10^{-7}$ | $3.10^{-8}$ | 50 | 1 |

*Fig.64 : Condition de dépôt par évaporation pour les principaux matériaux utilisés*

### Dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une technique qui permet le dépôt de matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons etc… dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film déposé. La décharge est auto-entretenue par les électrons secondaires émis de la cible. En effet, ceux-ci, lors de collisions inélastiques, transfèrent une partie de leur énergie cinétique en énergie potentielle aux atomes d'argon qui peuvent s'ioniser. Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés sous la cible. Ils créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique. La combinaison de ces deux champs donne naissance à des lignes de champ qui piègent les électrons secondaires. La force de Lorentz induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons augmentant ainsi leur trajectoire et, de ce fait, leur efficacité d'ionisation. L'effet magnétron permet donc d'entretenir la décharge pour de plus faible pression de travail, améliorant par conséquent la qualité des revêtements.

| Processus de dépôt | Vide initial (Torr) | Pression sous plasma Argon (Torr) | Piège azote | Puissance incidente (W) | Tension de polarisation (V) | Vitesse de dépôt (Å/s) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice ($SiO_2$) | $5.10^{-7}$ | $4.10^{-4}$ | oui | 100 | 150 | 0,3 |
| Cupronickel (CuNi) | $10^{-6}$ | $4.10^{-4}$ | oui | 25 | 150 | 0,2 |

*Fig.65 : Conditions de dépôt par pulvérisation pour les principaux matériaux utilisés*

## 1.4 Lithographie

La lithographie permet la reproduction en moyenne et grande série d'un motif sur un support. Le principe de la méthode consiste d'une part, en la mise en oeuvre d'un masque sur lequel est imprimée une forme à dupliquer et d'autre part, en l'application d'une résine photosensible. Cette dernière, composée d'un solvant et d'un polymère, possède la propriété d'être dissoute par un développeur lorsqu'elle a été exposée à un rayonnement UV (résines positives) ou lorsqu'elle a été préservée du rayonnement (résines négatives).

| Processus Résine | Etapes | Conditions |
|---|---|---|
| Résine positive S1818 Shipley | Etalement | Tournette 30s - 4000 tr/min sur support aspirant - Recuit 115°C – 1 min |
| | Insolation et développement | UV / Microprosit developper |
| | Retrait résine, rinçage, séchage | Acétone, alcool, eau DI, $N_2$ |

*Fig.66 : Conditions d'utilisation de la résine S1818*

Le principe détaillé de la lithographie est le suivant (fig. 67). La première étape d'une lithographie, consiste à étaler de la résine photosensible sur un substrat recouvert d'un dépôt technique. La nature de ce dépôt varie en fonction de l'application. Celui-ci peut être du nitrure de silicium $Si_3N_4$, de l'oxyde de silicium $SiO_2$ ou encore un métal (titane, or, aluminium …). L'étalement de la résine photosensible sur le substrat à lithographier est effectué par centrifugation sur une tournette. L'échantillon est d'abord plaqué par aspiration sur un porte-échantillon. Ensuite, il est manuellement recouvert de résine photosensible. On doit éviter à cette étape toute présence de bulle d'air et de poussière à l'origine de bourrelets de résine qui seront difficiles à supprimer par la suite. Après réglage des différents paramètres d'étalement (temps de rotation, vitesse et accélération angulaire), la centrifugation de la résine assure l'éjection du surplus et l'amincissement du film de résine jusqu'à épaisseur souhaitée. L'épaisseur obtenue dépend de la vitesse de rotation de la tournette. Lors de cette étape, le film de résine sèche partiellement par évaporation du solvant. Ce processus est souvent complété par un recuit sur plaque chauffante en vue de la polymérisation. L'ensemble est ensuite aligné par rapport au masque, insolé, développé, rincé et séché. L'étape suivante consiste à attaquer localement le dépôt à travers la fenêtre ouverte dans la résine. Le dépôt technique sur le substrat est attaqué soit chimiquement soit par un plasma. Ailleurs, il sera protégé par le dépôt de résine encore présent. On élimine enfin la résine résiduelle avec de l'acétone.

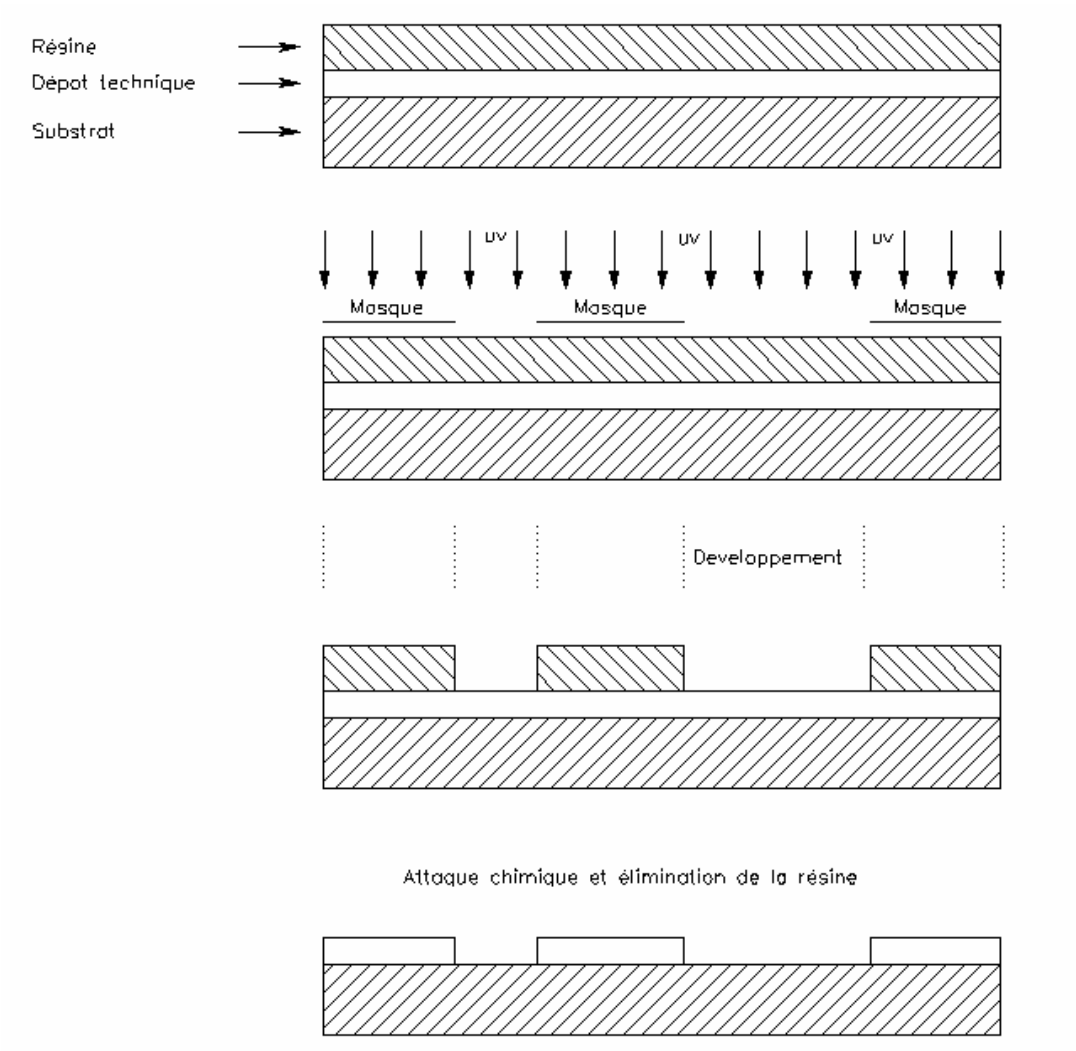



*Fig.67 : Principe de la lithographie d'un dépôt technique pour une résine positive*

| **Processus d'attaque chimique** | **Solution d'attaque** | **Vitesse d'attaque** (nm/min) |
|---|---|---|
| Or | Iodure de potassium et diode $KI/I_2$ | 200 |
| Titane | HF (5%) $HNO_3$ (35%) $H_2O$ (60%) | 100 |
| Cupronickel | Tri chlorure de fer $FeCl_3$ | 800 |
| Aluminium | MF319 à 60°C | 400 |

*Fig.68 : Mode d'attaque pour les principaux dépôts techniques utilisés*

## 1.5 Usinage du silicium

L'usinage local du substrat en silicium est possible si la protection offerte par le dépôt technique est plus résistante à l'attaque. On appelle sélectivité le paramètre qui quantifie le rapport entre la vitesse de gravure du substrat et celle du masque. Plusieurs attaques sont envisageables pour le silicium comme les attaques humides réalisées par immersion dans une solution chimique ou les attaques sèches faites à partir d'un plasma ionique réactif.

**Gravure humide par solution acide :**

L'attaque du silicium par une solution d'acide fluorhydrique, d'acide chlorhydrique et d'acide acétique est très rapide (vitesse de gravure de l'ordre de 250 µm. $h^{-1}$). Il s'agit d'une attaque isotrope assurant une faible rugosité des surfaces gravées. Ce mélange d'acides permet l'attaque conjointe du silicium et de la couche de passivation d'oxyde de silicium formée pendant la réaction chimique. La revue de Petersen [PE82] donne davantage d'informations sur cette technique et ses applications. Toutefois, la sélectivité d'attaque pour le couple $Si/Si_3N_4$ de 2500 s'est avérée trop faible pour nos applications de gravure profonde. Ainsi, cette méthode n'a pas été retenue.

**Gravure humide par solution d'hydroxyde de potassium (potasse):**

C'est le mode de gravure du silicium qui a été essentiellement utilisé pour ces travaux. Il s'agit d'une attaque anisotrope pour du silicium monocristallin.

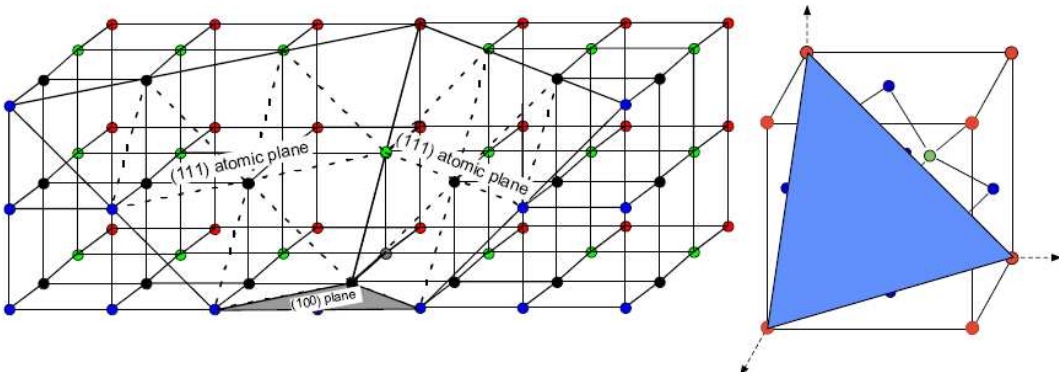



*Fig.69 : Structure cristalline du Silicium*

La cinétique d'attaque des plans cristallins <100> par la potasse étant jusqu'à 1000 fois plus élevée que celle des plans <111>, la forme de la cavité gravée dépend de l'orientation du substrat, de la géométrie du masque et de sa disposition par rapport au repère cristallographique. On explique cette anisotropie par l'influence de la densité surfacique d'atomes et du nombre de liaisons Si-Si exposées à la solution ([cf. Tabeling [TA03]).

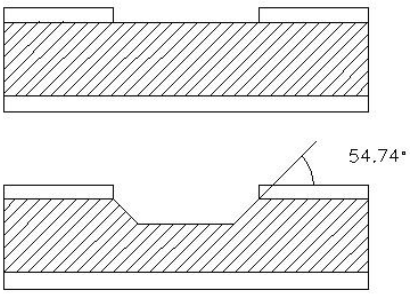



*Fig.70 : Allure d'un profil de silicium gravé par la potasse*

Dans le cas d'une attaque d'une fenêtre de silicium ouverte dans un substrat silicium nitruré double face, on obtient des faciès typiques de microcanaux avec section trapézoïdale. Ce type de gravure permet également la réalisation de fines membranes rectangulaires. En pratique 100nm de nitrure de silicium résistent à 500 microns de gravure de silicium. Le nitrure de silicium constitue donc un très bon matériau de masquage. Toutefois, il arrive parfois que du nitrure de silicium de qualité moyenne devienne poreux pour la potasse. Il en

résulte la formation de trous visibles à l'œil nu. La présence de ces trous très caractéristiques qui ont la forme d'une pyramide inversée, est totalement incompatible avec la suite des étapes de microfabrication.

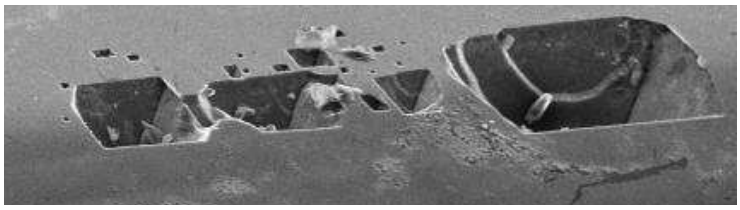


*Fig.71 : Défauts de gravure consécutifs à une qualité médiocre du nitrure*

On devra donc veiller à soit utiliser du nitrure de silicium de bonne qualité et relativement épais ou soit protéger le dépôt technique de masquage en nitrure avec une résine spécifique. La vitesse de gravure du silicium dépend de la concentration en KOH et de la température du bain. On définit la concentration en KOH d'un bain par sa fraction massique en potasse. Ainsi, la gravure s'effectue généralement pour une fraction proche de 0,4. On pèse 400g de pastilles déshydratées de KOH (NORMAPUR pour analyses) que l'on dissout dans 500 g d'eau dé ionisée. Le pourcentage de KOH minimum garanti dans ces pastilles vaut 85 %. Ce choix résulte d'un compromis entre la vitesse de gravure et la qualité de l'attaque. A température donnée, la vitesse de gravure décroît en effet lorsque la concentration en KOH augmente. Des concentrations trop faibles en KOH aboutissent de leur coté à des irrégularités de gravure selon Malhaire [MA98]. Pour une fraction proche de 0.4, les vitesses d'attaque du silicium mesurées sont comprises entre de 50 $\mu m.h^{-1}$ et 60 $\mu m.h^{-1}$ pour des températures proche 80 °C. Le faciès particulièrement typique des fonds de gravure ressemble à de la peau d'orange. Cet aspect est généré par le dégagement de microbulles d'hydrogène qui jouent le rôle de micromasque local pendant l'attaque. La rugosité typique liée à ce phénomène est de l'ordre du dixième de microns. La précision sur la profondeur gravée est donc de l'ordre du %.

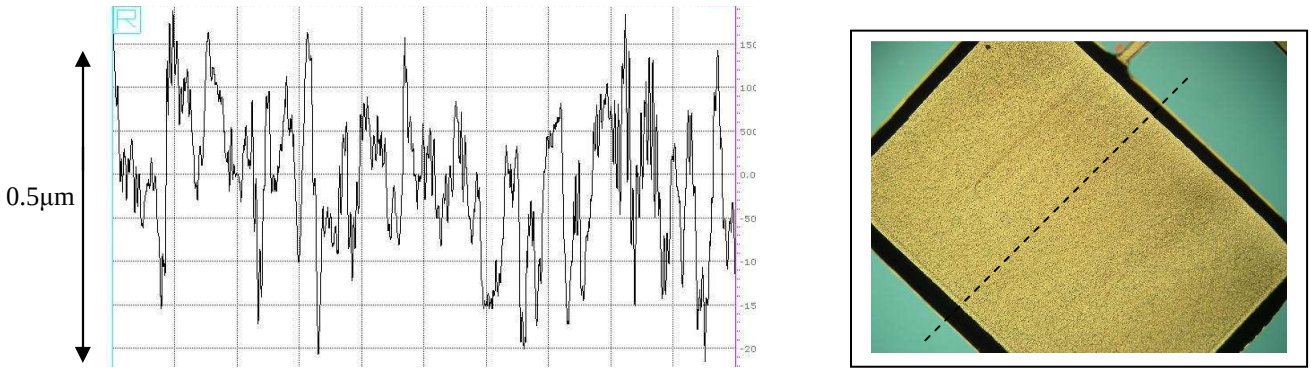



*Fig.72 : Rugosité en fond de gravure (profilomètre et photographie)*

Du point de vue pratique, on place horizontalement et face vers le haut les échantillons dans un bain agité par un barreau aimanté. Un système condenseur-réfrigérant à eau permet en outre de limiter les pertes par évaporation et d'assurer la constance de la fraction massique en KOH de la solution d'attaque. L'opération de rinçage des échantillons et la limitation du temps d'exposition à l'air libre au sortir du réacteur constitue le point critique de ce procédé. En effet, un rinçage soigneux dans plusieurs bains successifs d'eau de ville et eau dé ionisé bouillante et d'acide nitrique fumant garantit l'absence de recristallisation du silicium et/ou de

la potasse sur l'échantillon. Dans le pire des cas, une nouvelle immersion dans le KOH permet la redissolution des ces cristaux.

| **Processus Gravure KOH** | **Etapes** | **Conditions** |
|---|---|---|
| Plaque en silicium | Attaque KOH<br>Rinçage<br>Nettoyage, rinçage, séchage | Solution à 40%<br>3 bains d'eau (2) et d'eau Di (1) bouillante<br>$HNO_3$ 80°C- 10 min, eau DI, $N_2$ |

*Fig.73 : Processus de gravure du silicium par la potasse*

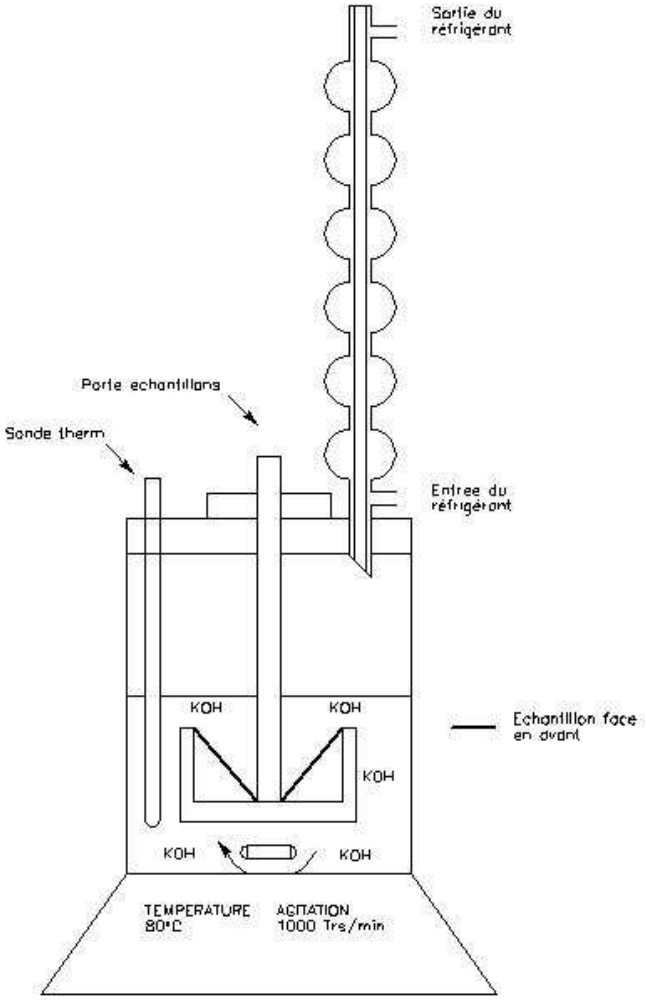



*Fig.74 : Réacteur pour la gravure KOH (Nanofab- Institut Néel)*

## Gravure sèche : attaque ionique réactive (RIE)

Dans un bâti d'attaque ionique réactive (RIE) se forme un plasma par ionisation d'un gaz ou d'un mélange gazeux ($SF_6$, $CHF_3$, $O_2$). Des espèces chimiquement réactives avec les matériaux à graver ($Si_3N_4$, $SiO_2$, Si, Résines) sont ainsi créées et déplacées vers le substrat conjointement à un bombardement ionique nécessaire à l'activation de la réaction. Les produits volatils de la réaction sont ensuite évacués (cf. Tabeling [TA03]). Classiquement, on utilise l'aluminium comme dépôt technique de protection. L'ordre de grandeur des rugosités obtenues est de l'ordre du dixième de micron.

| Gaz | Débit<br>($cm^3$/min) | Puissance<br>(W) | Pression<br>(mBars) | T°<br>(°C) | Vitesse d'attaque (Å/min) (matériaux) |
|---|---|---|---|---|---|
| $SF_6$ | 20 | 20 | $2.10^{-2}$ | 15 | 1500 (Si)<br>500 (Si3N4)<br>400 (SiO2) |
| $O_2$ | 20 | 50 | $2.10^{-2}$ | 10 | 2000 (S1818) |

*Fig.75 : Conditions de gravure par plasma pour les principaux matériaux utilisés du bâti RIE (Nanofab)*

## 1.6 Le procédé de perçage

Le tableau suivant explicite le processus de perçage des échantillons nécessaire à l'alimentation hydraulique.

| Processus Perçage | Etapes | Conditions |
|---|---|---|
| Plaque silicium ou pyrex | Mise en position de l'échantillon<br>Perçage<br>Décollage<br>Nettoyage US, rinçage, séchage | Collage sur un support de verre avec de la cire<br>Perçage par désintégrateur ultrason (diamètre 1.5mm) et poudre carbure<br>Chauffage de la cire<br>Trichloéthylène, acétone, alcool, eau DI, $N_2$ |

## 1.7 Le procédé de scellement anodique

En 1969, Wallis et Pomerantz découvrent par hasard que l'application d'un champ électrique entre une feuille métallique et un verre chauffés, peut produire un fort collage irréversible d'origine électrostatique (cf. Wallis[WAL 69]). Le principe est le suivant : à partir de 400°C, les ions sodium $Na^+$ contenus dans les verres de type pyrex deviennent mobiles. Le pyrex isolant à température ambiante devient donc conducteur électrique. L'application d'une polarisation du pyrex à un potentiel de -500V fait migrer ces ions à la cathode, où ils se neutralisent avec d'autres éléments en cristallisant en sel de Sodium. En migrant, ces ions laissent dans le pyrex des charges fixes négatives qui attirent les charges positives fixes contenues dans le silicium. En conséquence, les surfaces des deux matériaux mis en contact sont attirées et maintenues de manière permanente. Le refroidissement s'effectue sans apparition de contrainte mécanique d'origine thermique dans la structure assemblée car les coefficients de dilatation de deux matériaux sont très proches.

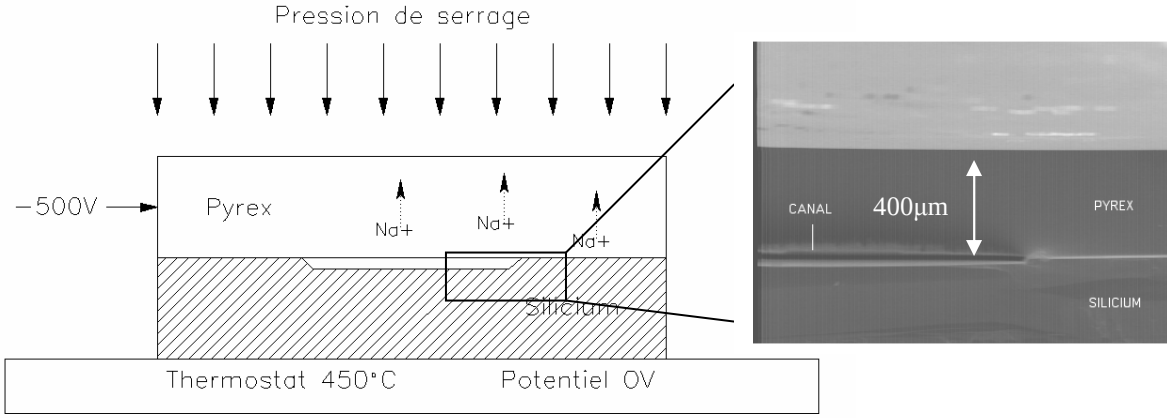



*Fig.76 : Principe du scellement anodique et observation MEB d'un scellement en coupe*

Ce procédé possède l'avantage de nécessiter des températures de travail plus faibles et d'offrir une mise en œuvre plus simple et une meilleure résistance (une dizaine de bars pour les canaux les plus fins d'une largeur proche de quelques millimètres) que les techniques de scellement classiques type collage, soudage etc… La qualité et propreté des surfaces à assembler conditionnent toutefois la réussite du scellement. Le protocole classique pour un scellement anodique Pyrex/Silicium est :

| | |
|---|---|
| **Etape 1** | Nettoyage pendant 10 min des deux substrats à l'acide nitrique chaud (80 °C). Rinçage à l'eau dé-ionisée et séchage à l'azote |
| **Etape 2** | Mise en place des échantillons : application temporaire de la pression de plaquage pour évacuer l'air entre les deux substrats, apparition de franges d'interférence formées par la fine lame d'air restante attestant le contact intime entre les éléments, relâchement de la pression de plaquage |
| **Etape 3** | Thermalisation à 460 °C pendant deux heures. |
| **Etape 4** | Application de la pression de plaquage et polarisation de la cathode à -500 V. Après la disparition de toutes les franges d'interférences attestant de la bonne qualité du scellement, et l'extinction du courant ionique de scellement (5 min), arrêt de la polarisation, du chauffage et relâchement de la pression de plaquage. |
| **Etape 5** | Refroidissement en deux heures. |

*Fig.77 : Processus de scellement anodique*

On peut observer sur la figure 76 le résultat d'une opération de scellement d'un microcanal de conception hybride silicium/pyrex. L'échantillon a été découpé dans un plan perpendiculaire au sens de l'écoulement. Le scellement est total entre le pyrex et le silicium et le canal n'est pas déformé, la dimension caractéristique est donc conservée.

## 2 Microsystèmes à mesure de pression globale

J'ai consacré un fort investissement pour développer un procédé de fabrication basé sur l'utilisation de la résine SU8, qui permet de faciliter l'intégration d'électrodes planes dans des microsystèmes. Malheureusement, la tenue mécanique de ces systèmes s'est révélée insuffisante pour notre étude. Pour information, le lecteur trouvera le détail de ce procédé en annexe 1. La suite de ce paragraphe ne concerne que les systèmes hybrides Si-Pyrex qui ont permis d'obtenir des résultats présentés au chapitre suivant.

### 2.1 Microcanaux hybride silicium pyrex à électrodes parallèles (1ème génération)

La microfabrication basée sur la technique de scellement Silicium/Pyrex a permis la réalisation de microsystèmes robustes à mesure de pression globale à fort taux de cisaillement et instrumentés d'électrodes.

#### 2.1.1 Présentation générale

Le système est composé de deux parties que l'on vient assembler par scellement anodique de manière décalée. La base (droite) est une plaque rectangulaire 40 mm x 20 mm découpée dans un wafer de Silicium 3''sur laquelle on réalise par gravure chimique le canal et par dépôt l'électrode inférieure isolée du silicium par une couche d'oxyde de Silicium. Le capot est une plaque rectangulaire de mêmes dimensions qui est découpée dans un wafer de Pyrex 3'' sur laquelle on réalise par dépôt l'électrode supérieure.

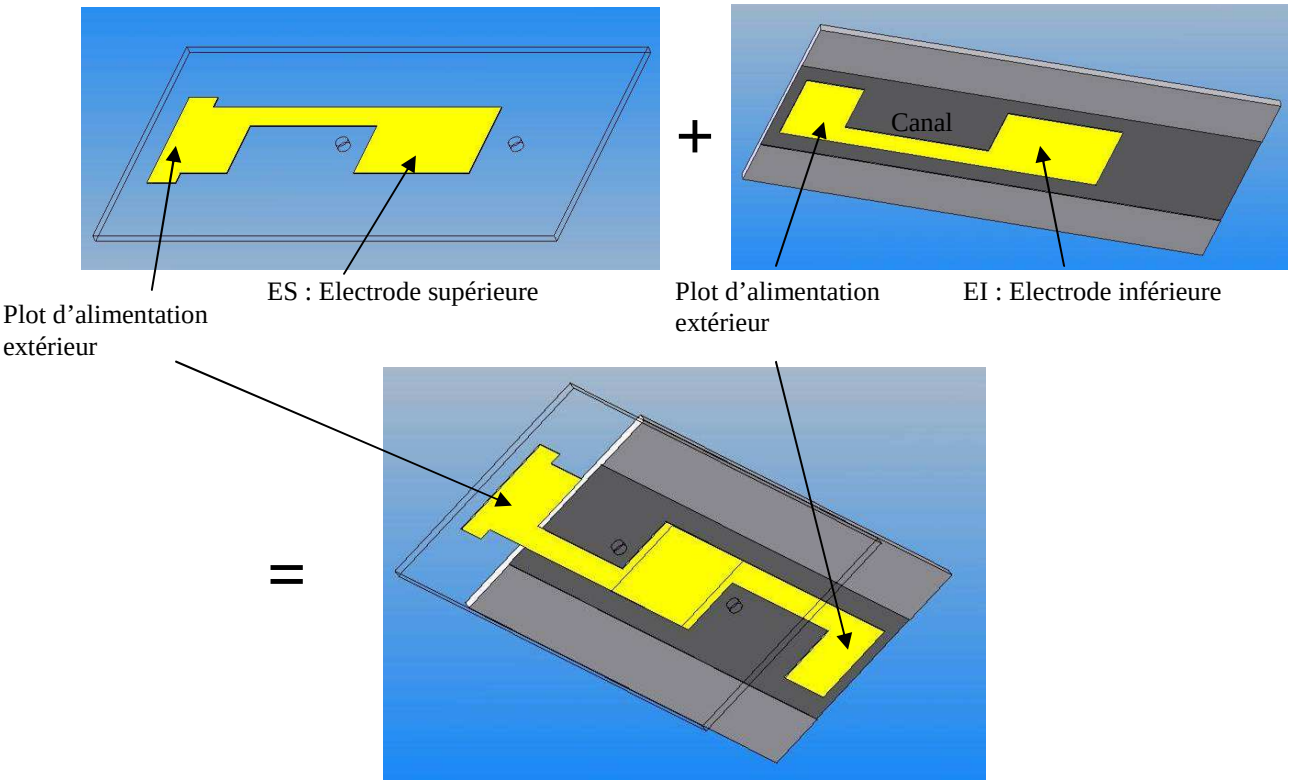



*Fig.78 : Capot, base gravée et assemblage*

La figure suivante présente le microcanal de conception hybride instrumenté d'électrodes parallèles en vue de face et en coupe.

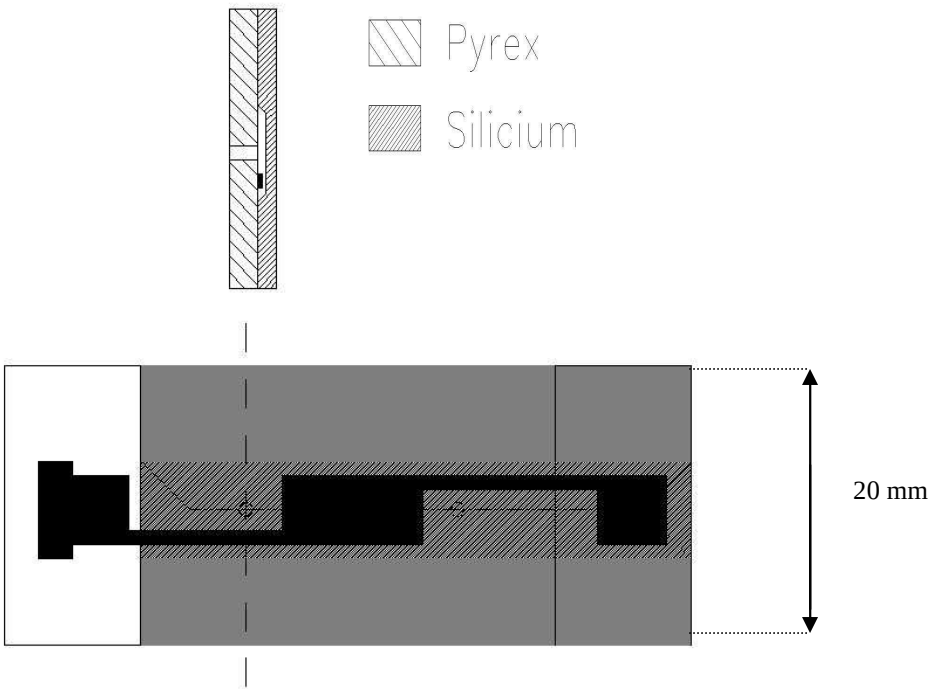


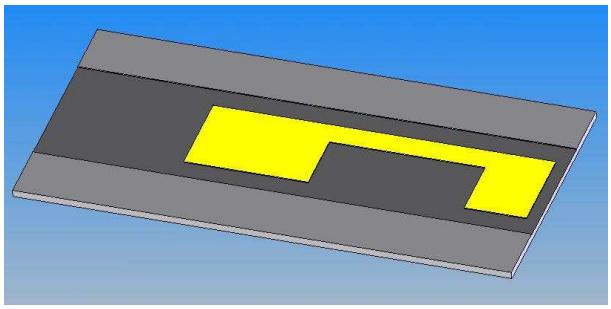

*Fig.79 : Présentation générale du microcanal hybride à électrodes parallèles (en noir)*

### 2.1.2 Réalisation

Dix sept étapes sont nécessaires pour la réalisation de l'ensemble. D'un point de vue ordonnancement, on effectue tout d'abord en parallèle les étapes de microfabrication sur les deux parties que l'on vient ensuite assembler.

**Réalisation base**

On utilise des plaques rectangulaires (20 x 40 mm) que l'on découpe dans un wafer 3'' pouces en Silicium orienté <100> et d'épaisseur 300 µm qui sont polis et nitrurés double face. La première étape consiste à dégager par lithographie dans le nitrure sur la face une zone rectangulaire correspondant au canal. On contrôle soigneusement le canal dans toute sa longueur pour éviter tout contact entre le silicium et l'électrode supérieure en or. Une reprise est toutefois toujours possible après développement par procédés de sur insolation locale de la résine au microscope avant l'attaque du plasma. L'échantillon est ensuite immergé dans un bain de potasse (KOH) pour réaliser les canaux dont la hauteur est comprise entre 10 et 50 µm. Cette profondeur est contrôlée au profilomètre et soigneusement consignée. Un rinçage abondant à l'eau ainsi qu'un rinçage acide permet d'éliminer la recristallisation de la potasse sur le substrat. On élimine enfin le nitrure restant en face avant et arrière par un plasma $SF_6$.

| Etapes : Substrat Silicium | Remarques |
|---|---|
| **Découpage** | Découpage scie diamant d'un Wafer 3'' en pyrex<br>Obtention d'un rectangle 20 X 40 mm |
| **Préparation de la surface** | Processus nettoyage |
| **Lithographie canal** | Processus résine S1818<br>Dépôt technique en nitrure de silicium<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus plasma Nbt pour supprimer le nitrure de silicium lors de la lithographie<br>Processus nettoyage |
| **Gravure du canal** | Processus gravure KOH |
| **Préparation de la surface avant dépôt** | Processus nettoyage |
| **Dépôt $SiO_2$** | Processus dépôt $SiO_2$ pour l'isolation des électrodes |
| **Dépôt titane/Or** | Processus dépôt Ti / Au |
| **Lithographie des électrodes** | Processus résine S1818<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus attaque chimique Au et Ti<br>Processus de nettoyage |
| **Contrôle des dimensions du canal** | Profilomètre / observation MEB |
| **Suppression du $SIO_2$ et du nitrure restant** | Processus plasma Nbt |
| **Résultat :**  *Fig.80 : Partie canal en Silicium* | |

**Réalisation capot**

Pour le capot, on utilise des wafers 3'' pouces en Pyrex dans lesquels on découpe des éléments rectangulaires de (20 x 40 mm). Apres préparation de la surface, on effectue le même type de dépôt plein champ que précédemment dans le but de réaliser par lithographie l'électrode plane supérieure. La dernière étape consiste enfin au perçage par désintégrateur ultrason des trous d'alimentation hydraulique dont le diamètre vaut 1,5 mm.

| Etapes : Capot Pyrex supérieur | Remarques |
|---|---|
| **Découpage** | Découpage scie diamant d'un Wafer 3'' en pyrex<br>Obtention d'un rectangle 20 X 40 mm mm |
| **Préparation de la surface avant dépôt** | Processus nettoyage |
| **Dépôt titane/Or** | Processus dépôt Ti/Au |
| **Lithographie des électrodes** | Processus résine S1818<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus attaque chimique Au et Ti<br>Processus de nettoyage |
| **Perçage du Capot** | Processus de perçage |

**Résultat :**

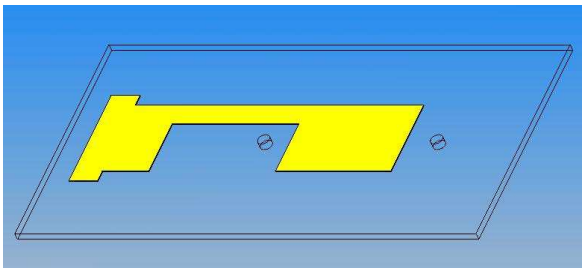


*Fig.81 : Capot supérieur*

**Réalisation scellement**

Les deux parties sont ensuite nettoyées à l'acide nitrique chaud pendant 10 min, rincées à l'eau dé ionisée, séchées sous azote, puis alignées soigneusement et scellées par procédé anodique.

| Etapes pour l'assemblage | Remarques |
|---|---|
| **Assemblage Si-Pyrex** | Processus de scellement |

**Résultat :**

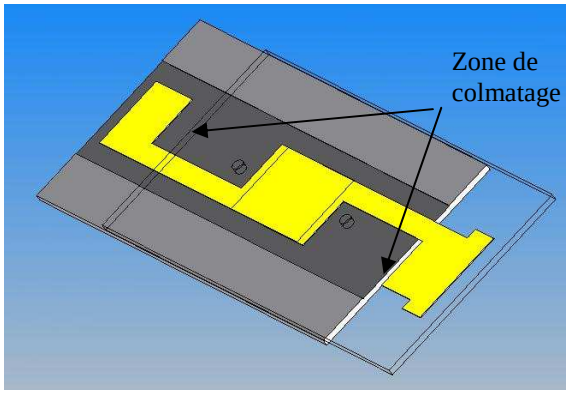
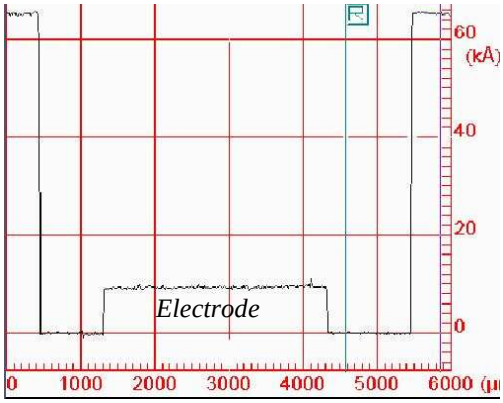



*Fig.82 : Etat du système après Scellement*

| | |
|---|---|
| **Réalisation des étanchéités** | Colmatage par de l'Ecobond des parties débouchantes |

**Problèmes rencontrés et limite du microsystème**

Les principales difficultés rencontrées sont liées au grand nombre d'étapes nécessaires à la réalisation de l'ensemble (17). On présente ainsi dans le tableau suivant les différents problèmes rencontrés et les solutions proposées.

| **Etapes : Problèmes** | **Solutions** |
|---|---|
| 1. Lithographie incorrecte du canal: bourrelets de résine liée aux effets de bord au niveau des parties débouchantes du canal ou dans le canal | Surinsolation locale (spot de diamètre 200 µm) du bourrelet de résine au microscope pour éviter la présence de plots de silicium |
| 2. Lithographie incorrecte de l'électrode sur silicium en fond de canal : bourrelets de résine lié à la présence du flanc de canal gravé | Surinsolation globale pour éliminer la résine   *Fig.83 : Profil de fond de canal avec électrode correct* |
| 3. Colmatage des parties débouchantes avec de l'Eccobond : Infiltration de la colle par capillarité et bouchage des canaux de faible profondeur | Faible dosage en colle ou réalisation d'une <u>variante avec canaux non débouchants présentée par la suite</u> |
| 4. Mauvaise isolation électrique des électrodes sur silicium | Réalisation d'une <u>variante avec des électrodes interdigitées placées sur le pyrex</u> |

**Variante à canal non débouchant pour les faibles profondeurs**

Cette variante permet de pallier le problème d'infiltration par capillarité du colmatant. Pour cette variante des canaux à électrodes parallèles, seule la réalisation de la partie silicium est modifiée. Les difficultés techniques rencontrées sont l'isolation électrique des électrodes et le franchissement par l'électrode du flanc de canal. Les points clés sont les suivants : le dépôt préalable de forte épaisseur de $SiO_2$ pour isoler les électrodes du substrat en silicium, le dépôt orientable titane/or pour s'assurer du dépôt sur le flanc de canal et l'étalement de résine

à basse vitesse pour la lithographie des électrodes afin d'éviter l'éjection de la résine du flanc de canal.

700 tr/min 4000 tr/min

*Fig.84 : Optimisation des paramètres d'étalement dans le cas d'une lithographie sur flanc de canal*

| **Etapes : Substrat Silicium** | **Remarques** |
|---|---|
| **Découpage** | Découpage scie diamant d'un Wafer 3'' en pyrex<br>Obtention d'un rectangle 20 X 40 mm |
| **Préparation de la surface** | Processus de nettoyage |
| **Lithographie canal** | Processus résine S1818<br>Dépôt technique en nitrure de silicium<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus plasma Nbt pour supprimer le nitrure de silicium lors de la lithographie<br>Processus nettoyage |
| **Gravure du canal** | Processus de gravure KOH |
| **Suppression du nitrure en face avant** | Processus plasma Nbt |
| **Préparation de la surface avant dépôt** | Processus de nettoyage |
| **Dépôt $SiO_2$ (isolation des électrodes)** | Processus de dépôt de $SiO_2$ |
| **Dépôt titane/Or spécifique**<br>Dépôt avec angle d'incidence variable pour atteindre le flanc de canal | Processus dépôt Au/Ti spécifique :<br>Dépôt orientable dans le bâti d'évaporation du LEPES |
| **Lithographie des électrodes spécifique**<br>Résine S1818 (forte épaisseur)<br><br>Contrôle<br>Insolation et développement<br>Contrôle<br>Attaque de l'or et du titane<br>Retrait résine, rinçage, séchage | Processus résine S1818 spécifique :<br>Tournette 30s - 700 tr/min sur support aspirant<br>Recuit 115°C – 1 min<br>Présence de résine sur le flanc de canal<br>Sur insolation UV / Microprosit developper<br>Présence de résine sur le flanc de canal<br>Processus attaque chimique Au et Ti<br>Processus de nettoyage |
| **Contrôle des dimensions du canal** | Profilomètre / observation MEB |
| **Suppression du nitrure en face arrière** | Processus de plasma Nbt |

**Résultat :**

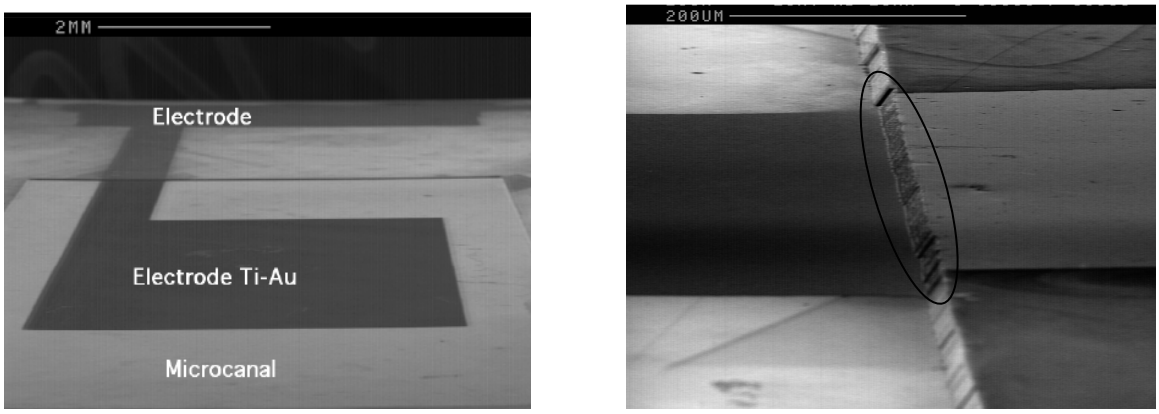



*Fig.85 : Partie canal en Silicium, zoom sur la partie chevauchante*

## 2.2 Variante à électrodes interdigitées sur le pyrex

Cette variante permet de pallier le problème de court circuit des électrodes avec le silicium en les plaçant sur le capot en Pyrex. Pour cette variante des canaux à électrodes interdigitées, les mêmes principes que précédemment ont été utilisés. Le système est en effet composé de deux parties que l'on vient assembler par scellement anodique sans décalage. La base (droite) est une plaque rectangulaire (20 x 30 mm) découpée dans un wafer de Silicium 3''sur laquelle on réalise le canal par gravure chimique. Le capot est une plaque rectangulaire (20 x 50 mm) découpée dans un wafer de Pyrex 3''sur laquelle on réalise par dépôt les électrodes interdigitées.

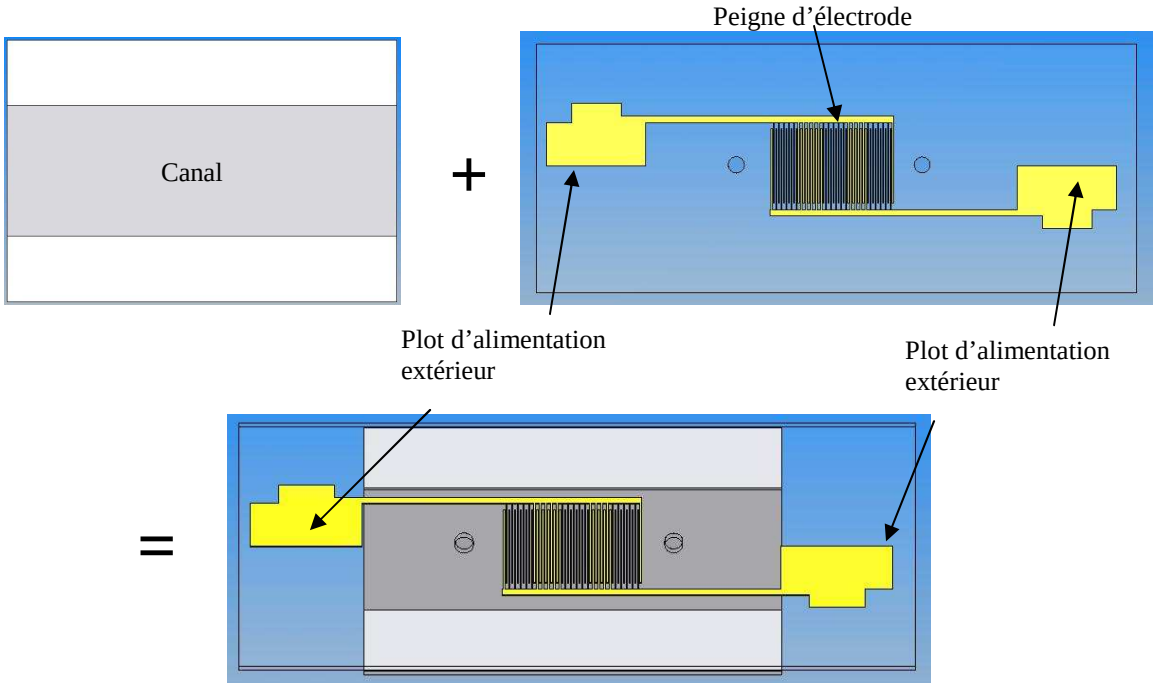



*Fig.86 : Base gravée, capot et assemblage*

La figure suivante présente le microcanal de conception hybride instrumenté d'électrodes interdigitées en vue de face et en coupe.

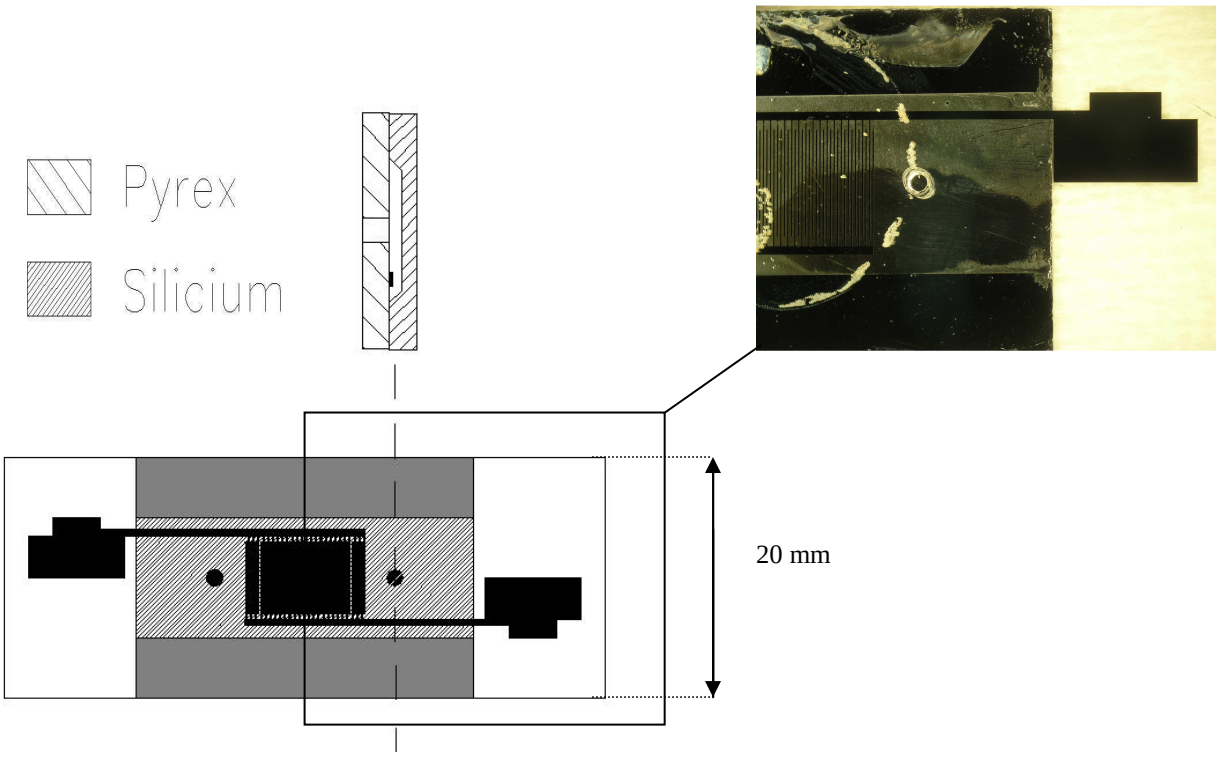



*Fig.87 : Présentation générale du micro canal hybride à électrodes interdigitées (en noir)*

La photographie suivant montre le système réel dans son intégralité avec les connections électriques et hydrauliques.

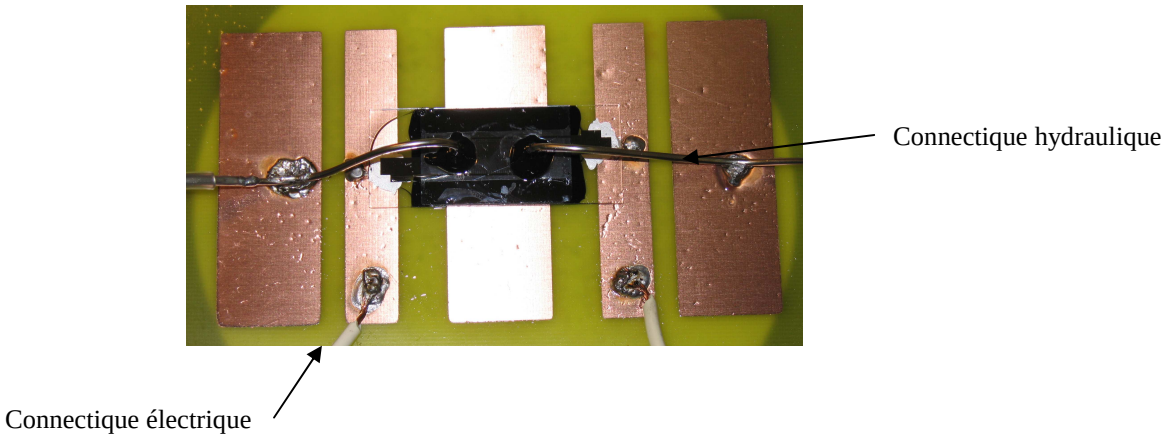



*Fig.88 : Photographie de la puce collée sur son support cuivré en bakélite*

**Limite du système**

Les mesures de viscosité insuffisamment précises sont la principale limitation de ce système. Ceci nous a conduit à élaborer un autre type de banc d'essai s'inspirant des travaux de Bavière et Al [BA04] et [BA05.2] qui s'est intéressé au comportement rhéologique de liquide monophasique en milieu confiné. Il s'agit également d'une conception hybride Silicium/Pyrex intégrant cette fois une mesure locale de pression à partir de jauges de déformation en Cupronickel disposées sur des membranes déformables reliées aux canaux par des prises de pressions.

## 3 Microsystèmes à mesure de pression locale (2ème génération – A et B)

La microfabrication basée sur la technique de scellement Silicium/Pyrex a également permis la réalisation de microsystèmes robustes à mesure de pression locale à fort taux de cisaillement et instrumentés (A) ou non (B) d'électrodes en milieu confiné (B1) ou ultra confiné (B2).

### 3.1 Microcanaux hybride silicium pyrex à électrodes interdigitées et mesure locale de pression (2ème génération - A) pour l'electrorhéologie des nanofluides

Le chapitre de résultats nous montrera l'insuffisance de précision et la limitation des mesures obtenues à partir de cette première génération de microsystème fluidique. Cela nous a conduit à élaborer un autre type de banc d'essai s'inspirant des travaux de Bavière et al [BA04] et [BA05.1] qui s'est intéressé au comportement hydrodynamique de liquide monophasique en milieu confiné ; il s'agit donc également d'une conception hybride Silicium/Pyrex intégrant une mesure locale de pression à partir de jauges de déformation en Cupronickel disposées sur des membranes déformables reliées aux canaux par des prises de pressions telle que détaillé au chapitre précédent.

#### 3.1.1 Présentation générale

**Aspect**

Le système est composé de deux parties que l'on vient assembler par scellement anodique. La base (droite) est un wafer de silicium 2'' entier sur laquelle on réalise le canal et une partie de son instrumentation par gravure chimique. Le capot est une plaque carrée 50 x 50 mm découpée dans un wafer de Pyrex 3'' sur laquelle on réalise par dépôt les électrodes interdigitées. La figure suivante présente le microcanal de conception hybride à électrodes interdigitées avec jauges intégrées de pression en vue de face et en coupe

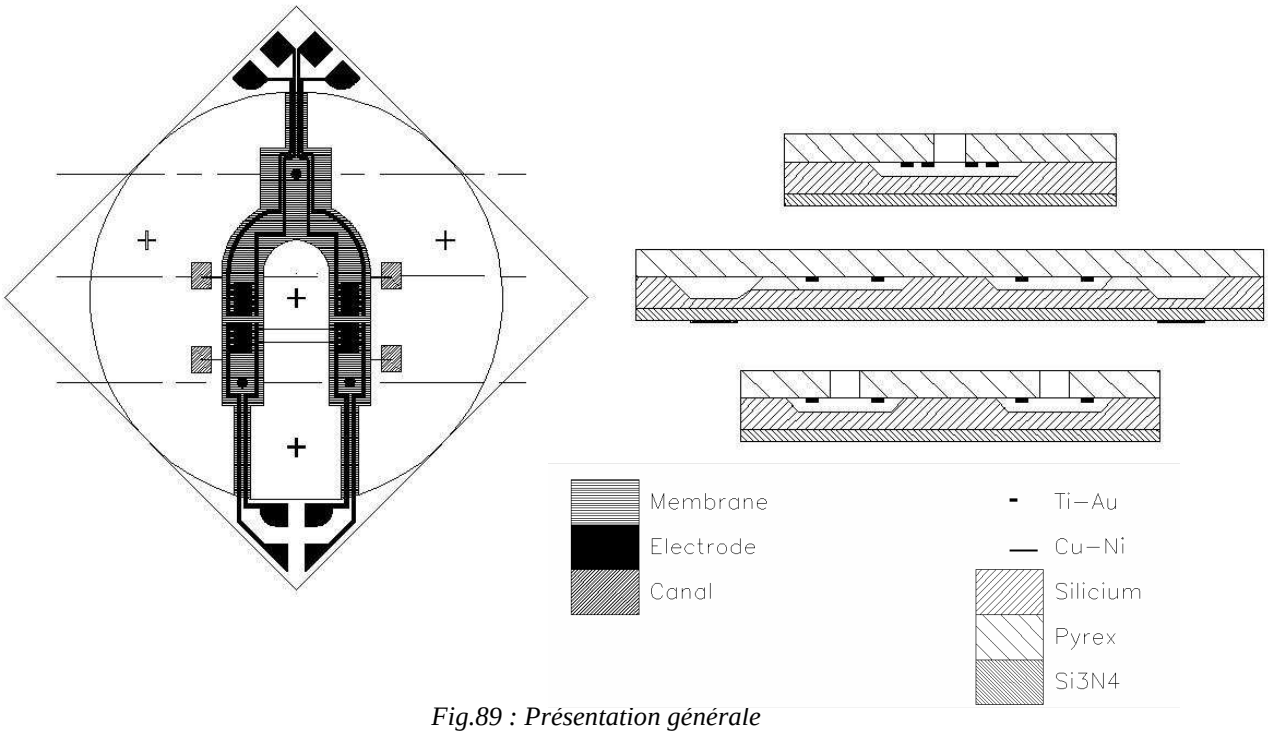
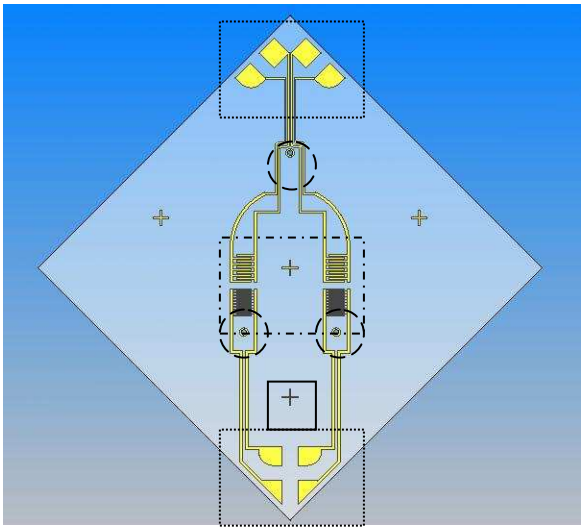



*Fig.89 : Présentation générale*

## Fonctionnalités des éléments constitutifs

**Capot Pyrex équipé d'électrodes**



Plot d'alimentation des électrodes et cheminement

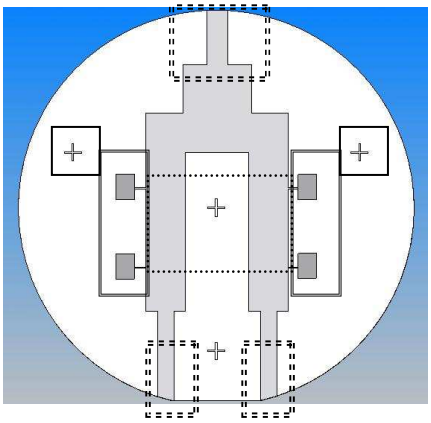
Electrodes

Croix de positionnement

Trous d'alimentation

+

**Substrat Silicium gravé : double canal**



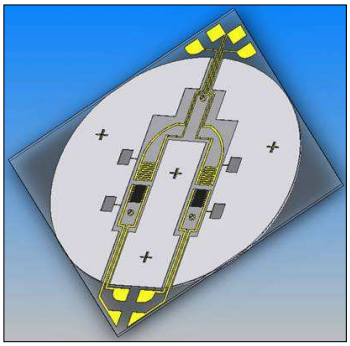
Zone utile du canal

Membranes avec jauge de déformation en face arrière

Partie débouchantes

=

**µElectro-rhéomètre**



- Mesurer la viscosité d'un fluide soumis ou non à un champ électrique intense sur une vaste gamme de taux de cisaillement en régime établi
  - Faire circuler un fluide très cisaillé
    - Alimenter et évacuer le fluide — Trous d'alimentation
    - Guider le fluide en régime établi à fort taux de cisaillement — Zone utile du canal à profondeur micrométrique
  - Mesurer la viscosité
    - Mesurer une différence de pression pour un débit imposé — Membranes avec jauge de déformation en face arrière
    - Guider le fluide dans une zone dont la géométrie est connue — Zone utile du canal
  - Soumettre ou non à un champ électrique intense
    - Appliquer un champ électrique local intense — Electrodes à inter distance micrométrique
    - Alimenter en tension électrique — Plot d'alimentation des électrodes et cheminement

### 3.1.2 Réalisation

**Réalisation base**

On utilise des wafers 2 pouces en silicium orienté <100> d'épaisseur 300 µm qui sont polis et nitrurés double face. En préliminaire, un étalement de résine en face arrière permet de protéger la couche de nitrure des agressions mécaniques et chimiques.

| **Processus Résine protectrice** | **Etapes** | **Conditions** |
|---|---|---|
| -Promoteur d'adhérence AR 300 80<br>-Résine protectrice AR PC 504 | -Application d'un promoteur d'adhérence<br><br>-Application de la résine protectrice | Tournette 30s - 4000 tr/min sur support aspirant<br>Recuit 180°C – 10 min<br><br>Tournette 30s - 4000 tr/min sur support aspirant<br>Recuit 180°C – 10 min |

*Fig.90 : Processus de mise en œuvre de la résine protectrice*

La première étape consiste ensuite à dégager par lithographie dans le nitrure sur la face avant quatre fenêtres rectangulaires de 3,2 mm x 2,3 mm de silicium et des croix de centrage. L'échantillon est ensuite immergé dans un bain de potasse (KOH) pour réaliser des cavités déformables dont le fond est une membrane. L'épaisseur de cette dernière est comprise entre 120 et 160 µm. Un rinçage abondant à l'eau ainsi qu'un rinçage acide permet d'éliminer la recristallisation de la potasse sur le substrat. Par la suite, on dégage par lithographie dans le nitrure les canaux et les prises de pression en veillant à s'aligner sur la gravure de membranes grâce aux croix de centrage. On contrôlera soigneusement dans l'ensemble du canal l'absence de défaut du masque de résine formé. Si nécessaire, on y remédiera comme expliqué précédemment.

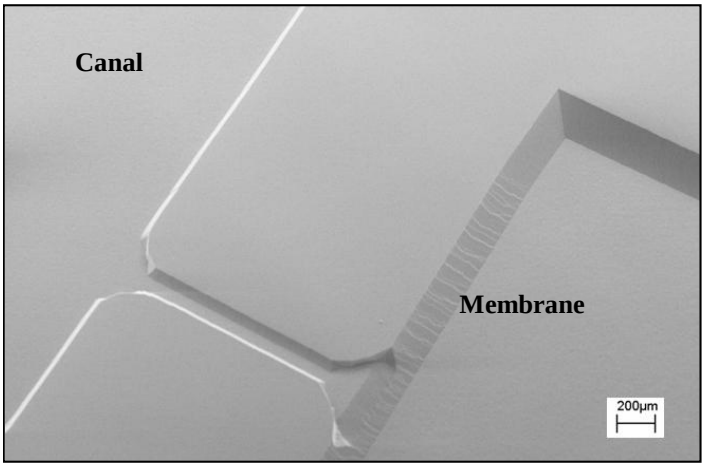



*Fig.91 : Observation MEB de la prise de pression entre le canal et la membrane déformable*

L'échantillon est ensuite immergé dans un bain de potasse afin de réaliser les canaux dont la hauteur est comprise entre 5 et 50 µm. Cette profondeur est contrôlée au profilomètre et soigneusement consignée. La surgravure des membranes entraîne une réduction de leur épaisseur comprise au terme de l'opération entre 80 et 120 µm. On élimine le nitrure restant en face avant par un plasma $SF_6$ et la résine protectrice résiduelle en face arrière par un plasma oxygène.

| Etapes : Substrat Silicium | Remarques |
|---|---|
| **Etalement de résine protectrice pour la face arrière** | Processus résine protectrice |
| **Lithographie membrane** | Processus résine S1818<br>Dépôt technique en nitrure de silicium<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus plasma Nbt pour supprimer le nitrure de silicium lors de la lithographie<br>Processus nettoyage |
| **Gravure des membranes** | Processus de gravure KOH |
| **Lithographie canal** | Processus résine S1818<br>Dépôt technique en nitrure de silicium<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus plasma Nbt pour supprimer le nitrure de silicium lors de la lithographie<br>Processus nettoyage |
| **Gravure du canal et des prises de pression** | Processus de gravure KOH |
| **Contrôle des dimensions du canal** | Profilomètre / observation MEB |
| **Suppression du nitrure restant** | Processus plasma Nbt |
| **Suppression de la résine protectrice pour la face arrière** | Processus plasma Res |

**Résultat :**

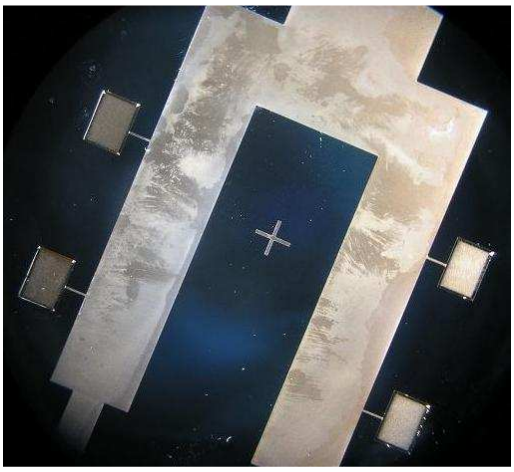


*Fig.92 : Partie canal en Silicium*

**Géométrie du canal**

La figure de gauche ci-dessous indique la géométrie et la disposition des canaux, membranes et prises de pression. Le caractère foncé de la couleur grise croit avec la profondeur de gravure au KOH. Ainsi en gris clair, on trouve le canal à deux voies. Sa largeur maxi vaut 5 mm et dans les zones de dimension les plus importantes ont parfois été ajoutés des plots de renfort mécaniques. En gris foncé, on trouve les 4 cavités déformables (2 cavités rectangulaires pour chaque voie de canal de dimension 2,3 X 3,2 mm). En noir, on trouve les prises de pression permettant la communication entre les cavités déformables et le canal. Leur longueur est de l'ordre du millimètre pour une largeur de 30 µm. La distance entre les prises de pression vaut précisément 10 mm.

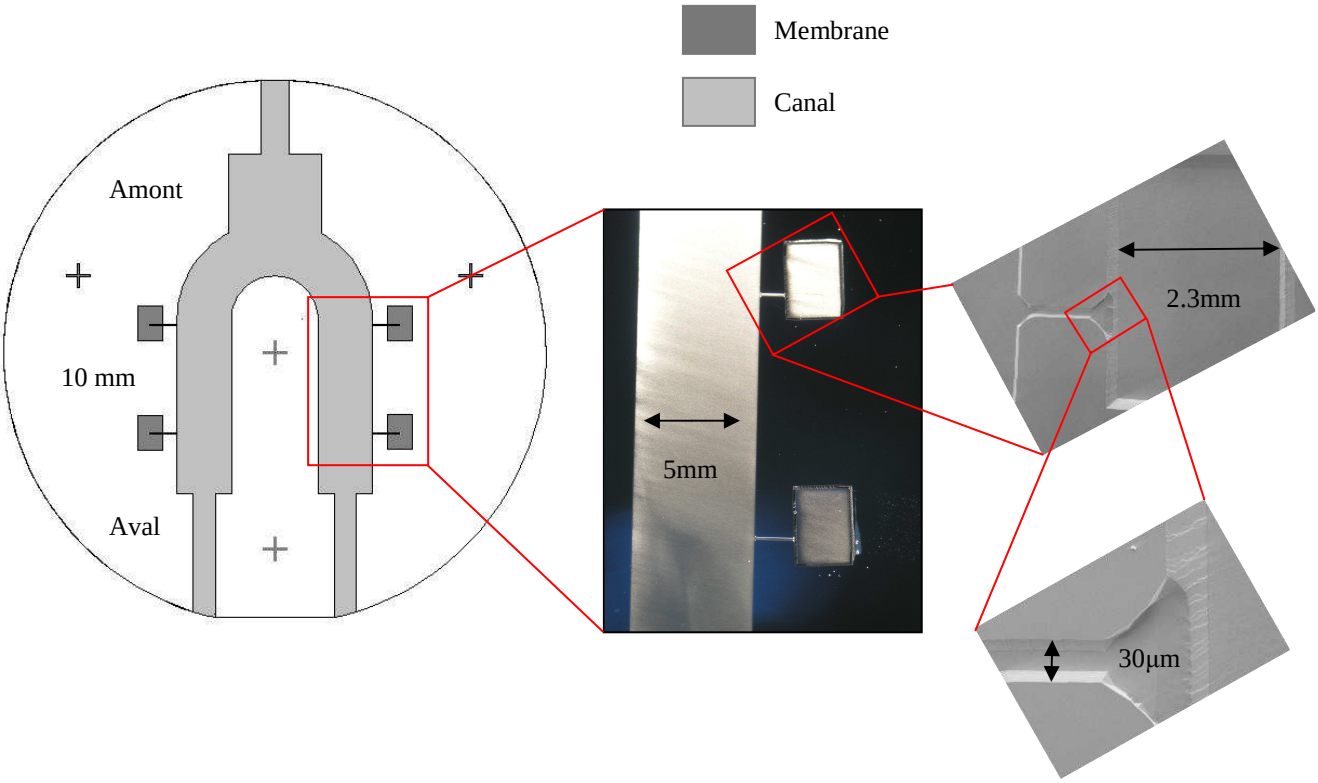



*Fig.93 : Géométrie du canal et des cavités déformables (photographie et observations MEB)*

Notons que différents types de bases ont été conçues. Le critère principal de résistance mécanique à la déformation nous a conduit à limiter les dimensions des zones déformables. Ainsi, les derniers canaux disposent d'une zone d'alimentation réduite, d'une géométrie arrondie ainsi que de plots de renforts afin de limiter la déformation. La simulation par le logiciel Comsol met en évidence cette amélioration de la conception.

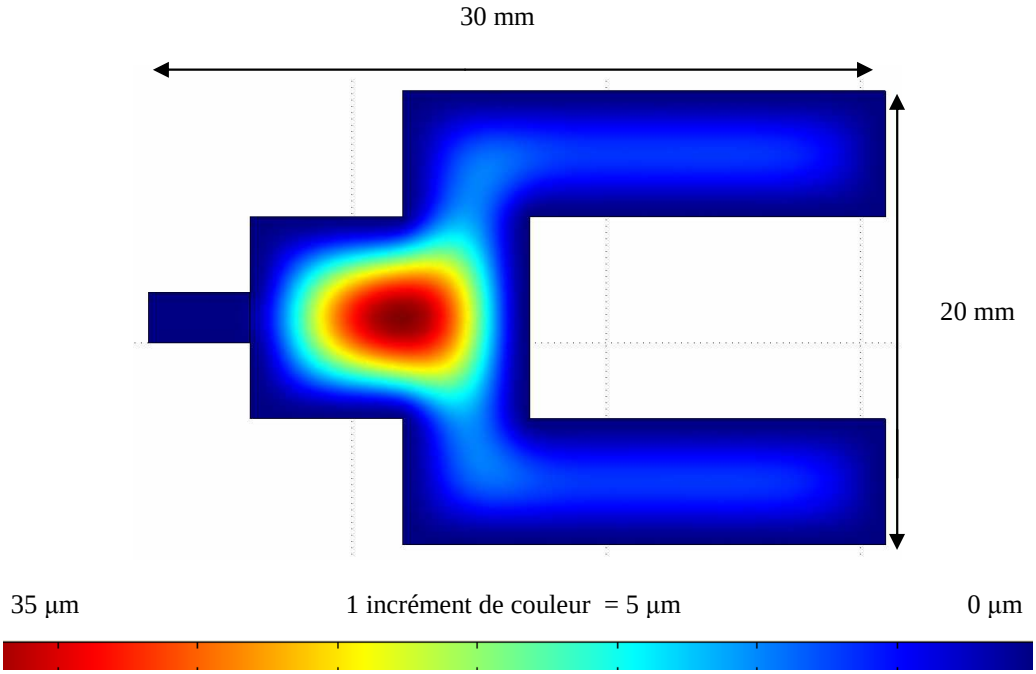



*Fig.94 : Canal double de première génération - Echelle 0.5 µm par division- Flèche maximale 38 µm sous 10 bars*

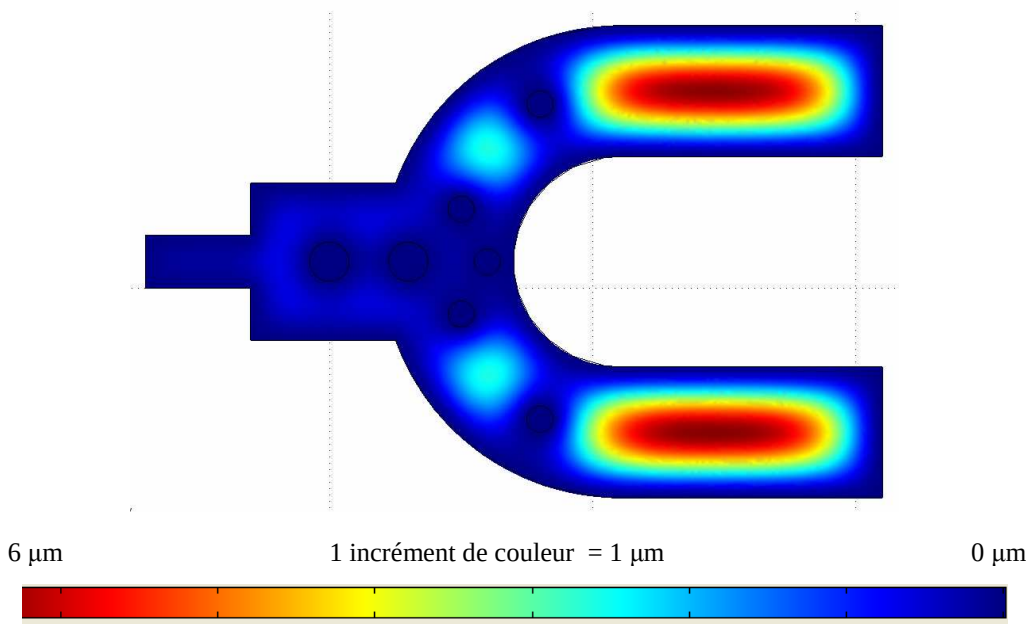



*Fig.95 : Canal double de dernière génération avec plots de renfort- échelle 1 µm par division- flèche maximale 6.5 µm sous 10 bars*

Notons que la présence de ces plots de renfort ne constitue en aucun cas une source de perturbation de l'écoulement dans la zone de mesure.

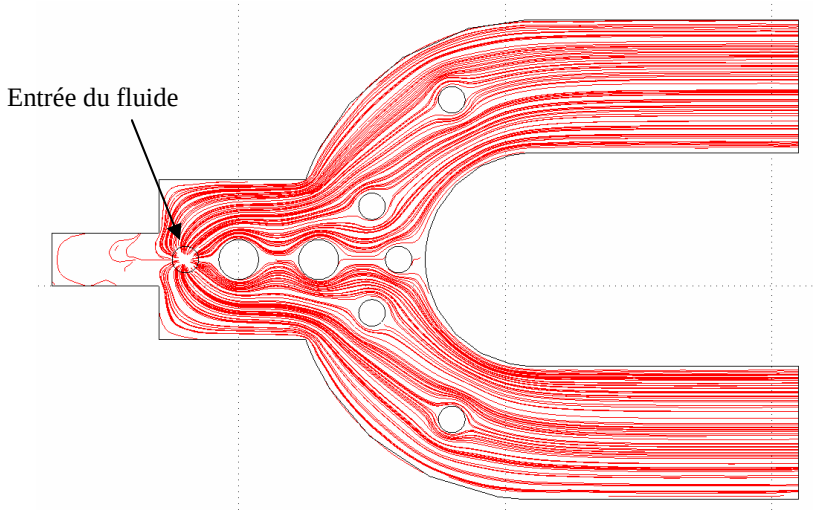



*Fig.96 : Canal double de dernière génération avec plots de renfort- lignes de courant*

**Réalisation capot**

Pour le capot, on utilise des wafers 4 pouces en Pyrex dans lesquels on découpe des éléments carrés de 50 mm x 50 mm. Après préparation de la surface, on effectue un dépôt plein champ de titane pour favoriser l'adhérence (10 nm) d'un dépôt plein champ or (100 nm) dans le but de réaliser les électrodes permettant la sollicitation électrique des fluides étudiés. La seconde étape consiste par la suite à réaliser par lithographie 4 jeux de peignes d'électrode ainsi que des croix de centrage. On contrôlera soigneusement l'absence de défaut du masque de résine formé. Ces derniers pouvant être à l'origine de courts circuits au niveau des électrodes. Une reprise est également toujours possible à ce niveau par procédés de sur

insolation locale au microscope avant l'attaque chimique. A ce propos, l'élimination de l'or s'effectue à l'aide d'une solution de KI/I2 et celle du titane à l'aide d'une solution de HF. La dernière étape consiste enfin au perçage par désintégrateur ultrason des trous d'alimentation hydraulique dont le diamètre vaut 1,5 mm.

| **Etapes : Capot pyrex** | **Remarques** |
|---|---|
| **Découpage** | Découpage scie diamant d'un Wafer 3''<br>Obtention d'un carré de coté 50 mm |
| **Dépôt titane/Or** | Processus dépôt Au/Ti |
| **Lithographie des électrodes** | Processus résine S1818<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus attaque chimique Au et Ti<br>Processus de nettoyage |
| **Contrôle électrique** | Absence de court circuit avec un Multimètre |
| **Perçage du Capot** | Processus de perçage |

**Résultat :**

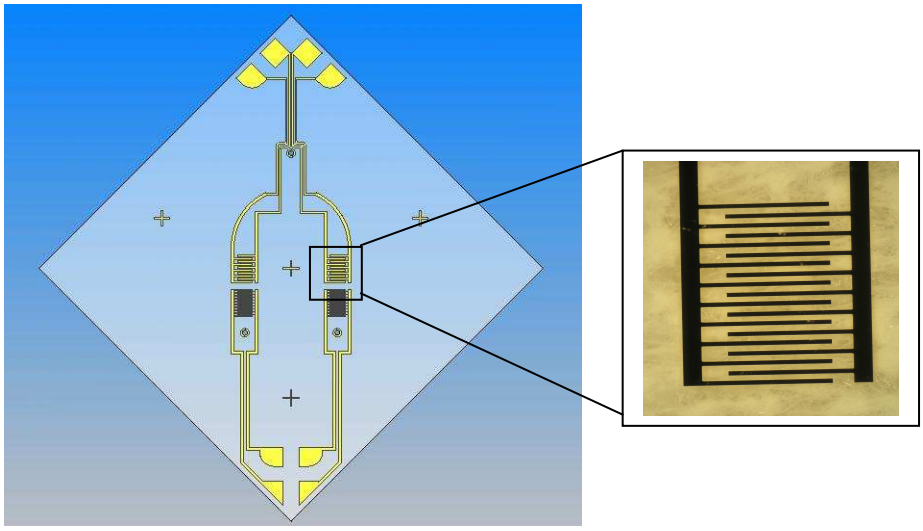


*Fig.97 : Capot en Pyrex et Zoom sur les électrodes*

### Géométrie des électrodes

Plusieurs variantes ont été réalisées : les paramètres modifiables sont d'une part la largeur des bandes et la distance inter électrode et d'autre part la conductivité électrique du silicium en vis à vis.

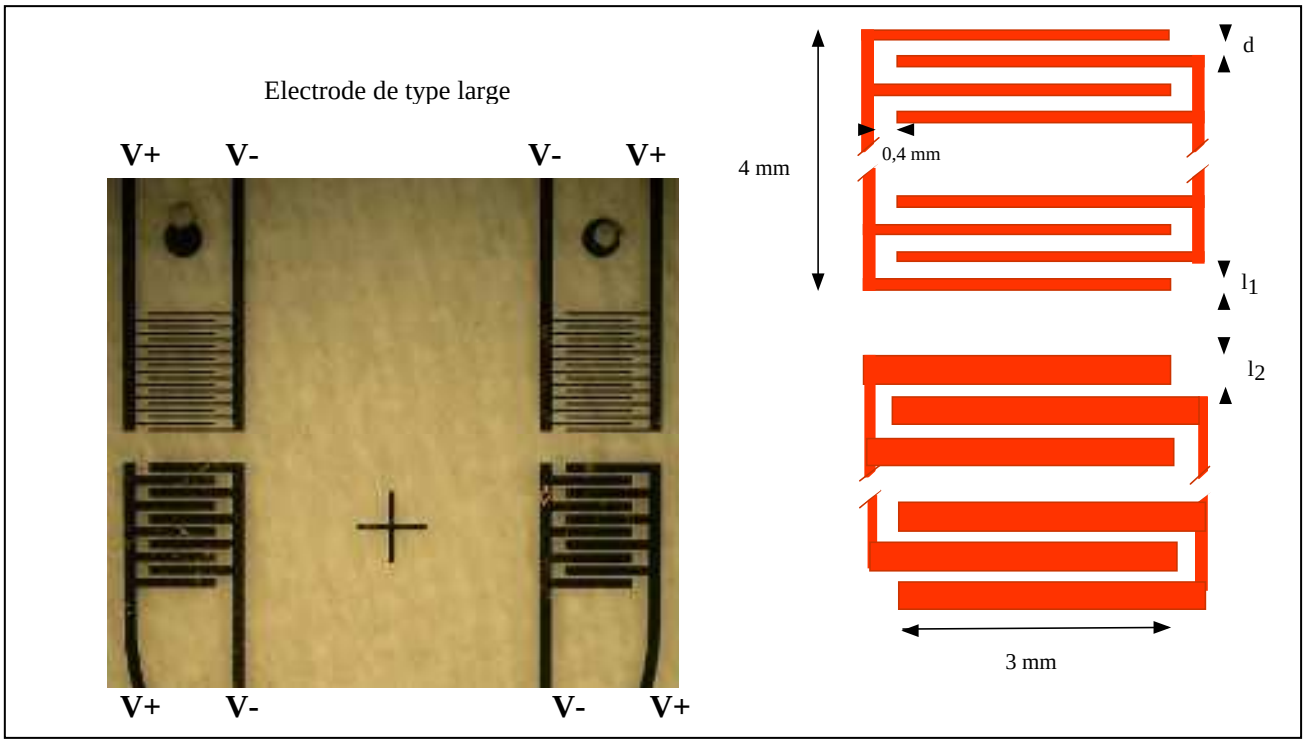



*Fig.98 : Géométrie des électrodes (photographie et schémas)*

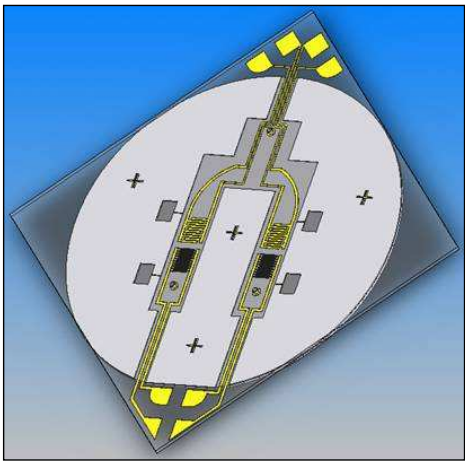
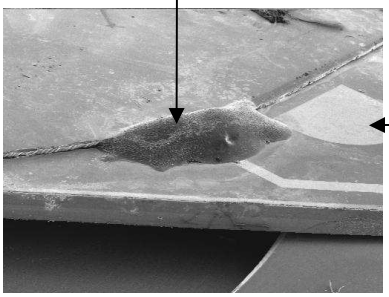
Pour un viscosimètre donné, chaque canal possède un double jeu d'électrodes situées entre les deux prises de pression. Chaque double jeu est de type électrodes fines (d = 30 µm, $l_1$ = 30 µm et $l_2$ = 100 µm) ou de type électrodes larges (d = 100 µm, $l_1$ = 100 µm et $l_2$ = 300 µm). Les autres dimensions indiquées sur la figures sont quant à elles indépendantes du type d'électrode.

| l \ d | **30µm** | **100µm** |
|---|---|---|
| **30µm** | l~d | l<<d |
| **100µm** | l>>d | l~d |
| **300 µm** | Non réalisé | l>>d |

*Fig.99 : Géométrie des électrodes : bilan des différents types*

**Réalisation scellement et réalisation des jauges de déformation**

Les deux parties sont ensuite alignées soigneusement par l'intermédiaire des croix de centrage et scellés par procédé anodique. La présence des trous d'alimentation hydraulique impose aux étapes de microfabrication succédant au scellement, d'être sèches en face avant, pour éviter la pollution du microcanal. Ensuite, 300 nm de Cu-Ni sont déposés par pulvérisation magnétron en face arrière du silicium sur laquelle le nitrure a été préservé par la résine de protection. Cette couche de nitrure permet d'isoler électriquement le dépôt métallique du substrat en silicium. Une étape de lithographie supplémentaire forme un masque de résine sur ce dépôt qui est ensuite attaqué chimiquement par une solution de $FeCl_3$. Après le retrait de la résine de masquage, les jauges de contrainte en Cu-Ni apparaissent en face arrière des membranes en silicium. La face avant est, quant à elle, préservée de toute pollution grâce a l'utilisation d'un montage spécifique sur tournette permettant l'éjection par centrifugation des produits utilisés. Le microsystème final constitué d'un double microcanal et de quatre sondes de pression est alors prêt pour les connexions hydrauliques et électriques au banc d'essais.

| Etapes pour l'assemblage | Remarques |
|---|---|
| **Assemblage Si-Pyrex** | Processus de scellement |
| **Résultat :**  *Fig.100 :Etat du système après Scellement* | |
| **Dépôt Cupronickel en face arrière** | Processus de dépôt CuNi |
| **Réalisation des étanchéités** | Colmatage Eccobond des parties débouchantes   *Fig.101 :Observation MEB du Colmatage* |
| **Lithographie spécifique des ponts de jauges de contraintes au niveau des membranes**<br>Résine S1818<br><br>Insolation, développement et rinçage spécifique<br>Contrôle/Correction<br>Attaque du Cupro Nickel<br>Retrait résine, rinçage spécifique, séchage | Processus résine S1818 spécifique :<br>Protections téflon de la face avant<br>Protections autocollantes des plots d'alimentation des électrodes<br>Tournette 30s - 4000 tr/min sur support spécifique<br>Recuit spécifique à l'étuve 2min à 115°<br>Tournette sur support spécifique pour centrifugation afin de ne pas polluer la face avant<br>UV / Microprosit developper<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus attaque chimique Cupronickel<br>Tournette sur support spécifique pour centrifugation<br>Alcool, Acétone, eau DI, $N_2$ |
| **Contrôle des résistances** | Profilomètre |
| **Suppression du Nitrure de Silicium** | Processus plasma Nbt avec protection mécanique des contacts des électrodes sur pyrex |

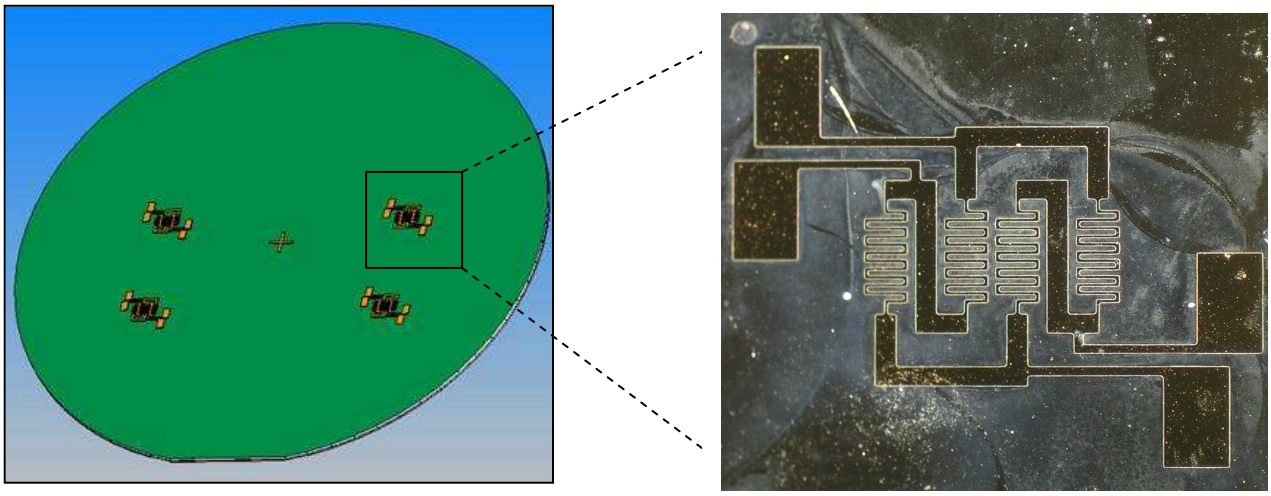


*Fig.102 :Face arrière avec les jauges de contraintes et photographie d'une jauge de contrainte*

## Problèmes rencontrés et limite du microsystème

Les principales difficultés rencontrées sont liées à la fois au grand nombre d'étapes nécessaires à la réalisation de l'ensemble (une vingtaine) mais également au travail effectué sur la face arrière de l'assemblage pour la fabrication des jauges de déformation. On présente ainsi dans le tableau suivant les différents problèmes rencontrés et les solutions proposées.

| **Etapes : Problèmes** | **Solutions** |
|---|---|
| 1. Gravure KOH des membranes : élimination ponctuelle du nitrure en face avant et arrière | Cause : Nitrure poreux. Se procurer du nitrure épais ou de très bonne qualité ou utiliser une résine protectrice pour la face arrière |
| 2. Lithographie du canal, des réservoirs et des prises de pression : alignement incorrect | Réalisation de masque disposant de croix de centrage |
| 3. Lithographie du canal, des réservoirs et des prises de pression : bourrelet de résine lié aux cavités au niveau des prises de pression et aux effets de bord | Surinsolation locale (spot de diamètre 200 µm) du bourrelet de résine au microscope. |
| 4. Gravure KOH des canaux : élimination ponctuelle du nitrure en face avant et arrière | Cause : Nitrure poreux. Se procurer du nitrure épais ou de très bonne qualité ou utiliser une résine protectrice pour la face arrière |
| 5. Elimination du $Si_3N_4$ en face avant: détérioration du $Si_3N_4$ en face arrière du silicium | Plaquer l'échantillon sur un wafer lisse en silicium pour limiter le contact entre le nitrure en face arrière et le plasma. |
| 6. Lithographie des électrodes : défauts du masque de résine du fait de la finesse des motifs | Surinsolation locale |
| 7. Scellement anodique : alignement incorrect | Réalisation de masque disposant de croix de centrage pour la partie Pyrex |
| 8. Lithographie des ponts de jauges de contrainte : pollution du microsystème par les trous d'alimentation du pyrex | Mis en place d'un procédé de lithographie sec pour la face pyrex (trouée) : développement et rinçage sur tournette + protection par film plastique |

## 3.2 Microcanaux hybride silicium pyrex et mesure locales de pression (2ème génération – B pour la rhéologie des nanofluides)

Pour l'étude de la rhéologie des nanofluides, l'utilisation d'électrodes est superflue. Des variantes simplifiées des systèmes précédents ont été réalisées avec la même technique de fabrication. Dans ces versions plus robustes, les canaux sont donc plus étroits et les parties débouchantes ont été éliminées. La pression admissible au sein des ces systèmes est donc plus importante. Des modèles à confinement moyen (dizaine de microns) et à fort confinement (quelques microns) ont été conçus.

### 3.2.1 Microsystèmes à confinement moyen (2ème génération – B1)

Deux canaux indépendants permettent d'optimiser l'espace tout en divisant le temps de fabrication par deux. La profondeur des ces systèmes est typiquement comprise entre 10 et 30 µm. La largeur des canaux est quant à elle comprise entre 1 et 3 mm.

**Aspect**

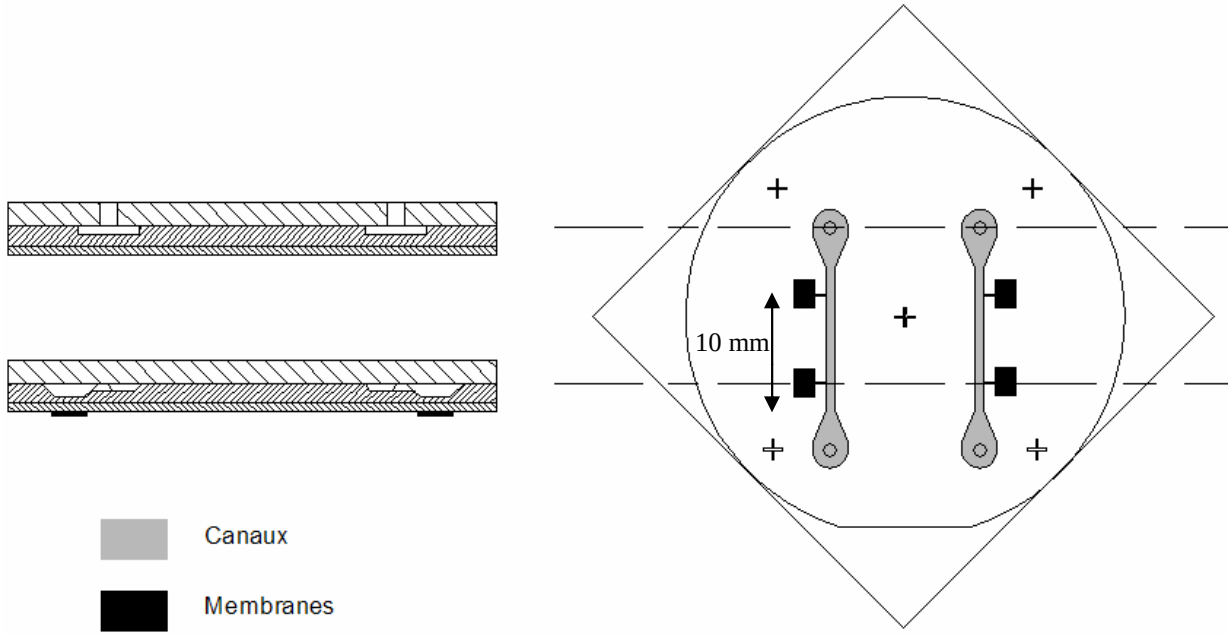



*Fig.103 :Présentation générale*

La réalisation de ce système est quasi similaire à celle des systèmes précédents. Le capot n'est cependant plus instrumenté mais les conditions de scellement et de travail en face arrière sont identiques.

**Etude numérique de la déformation**

Une simulation 2D de l'assemblage Silicium/Pyrex donne la variation relative de profondeur due à la déformation des matériaux par mise sous pression de 10 bars d'un canal de profondeur de 20 microns et de largeur de 2 mm. Celle-ci est dans ce cas de l'ordre de 3%. Cette variation importante impose de travailler à différence de pression moindre telle que l'erreur de mesure sur la viscosité reste toujours inférieure à 5 % (cf. chapitre 3).

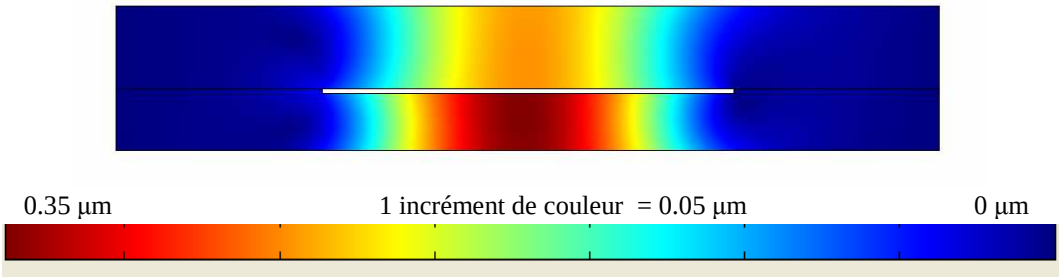



*Fig.104 :Déformée d'un assemblage Pyrex (épaisseur 400 µm) / Silicium (épaisseur 300 µm)*
*Largeur de canal de 2mm – 1 division =0.5 µm – Flèche maximale 0.35 µm*

## Etude numérique de l'écoulement

On considère un écoulement d'éthanol dans un canal de largeur 1 mm et de profondeur 50 microns pour une longueur de 10 mm. La géométrie considérée est la suivante :

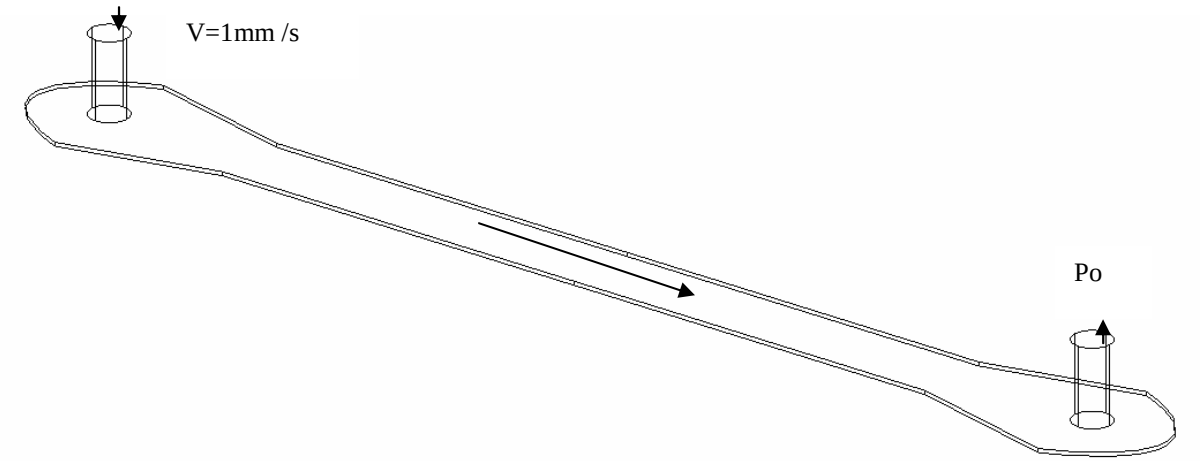



*Fig.105 :Géométrie pour la simulation*

On impose les conditions suivantes : vitesse à l'entrée de l'ordre de 1 mm/s, la pression atmosphérique à la sortie et une condition d'adhérence du fluide à la paroi (pas de glissement).

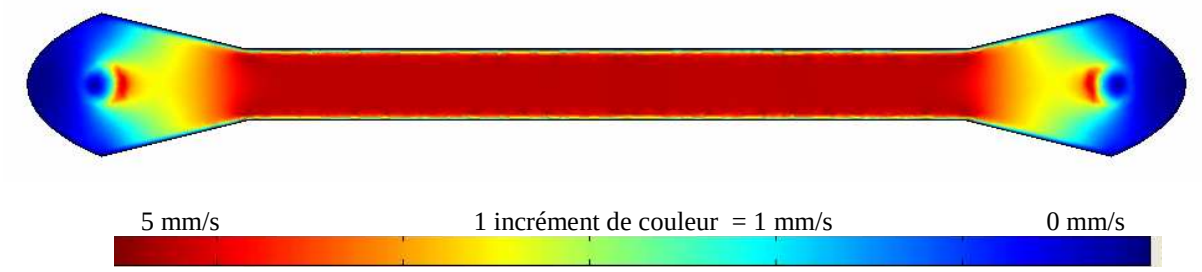
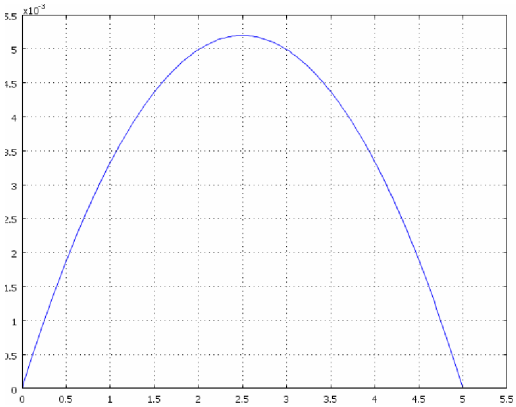



*Fig.106 :Champ des vitesses dans le plan médian du canal*
*Echelle 1 mm/s par division - Valeur maximale 5.35mm/s*

Champ des vitesses en mm/s



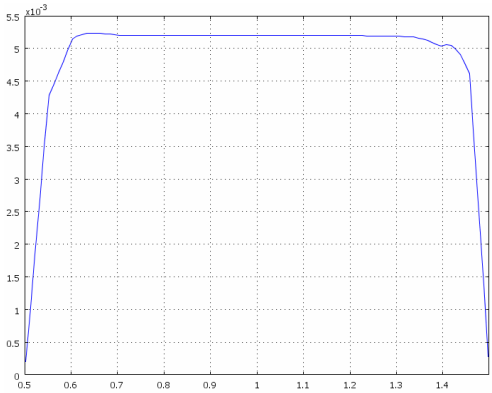


*Fig.107 :Champ des vitesses dans le plan médian du canal en coupe selon la largeur et la profondeur*

L'écoulement obtenu est rapidement établi et homogène dans l'ensemble de la zone utile à la mesure. Les zones à écoulement mort (en bleu) certainement sujettes à l'accumulation de dépôt de particules sont réduites au strict nécessaire. Les gradients de vitesses important dans la zone d'alimentation permettent de limiter le bouchage du canal.

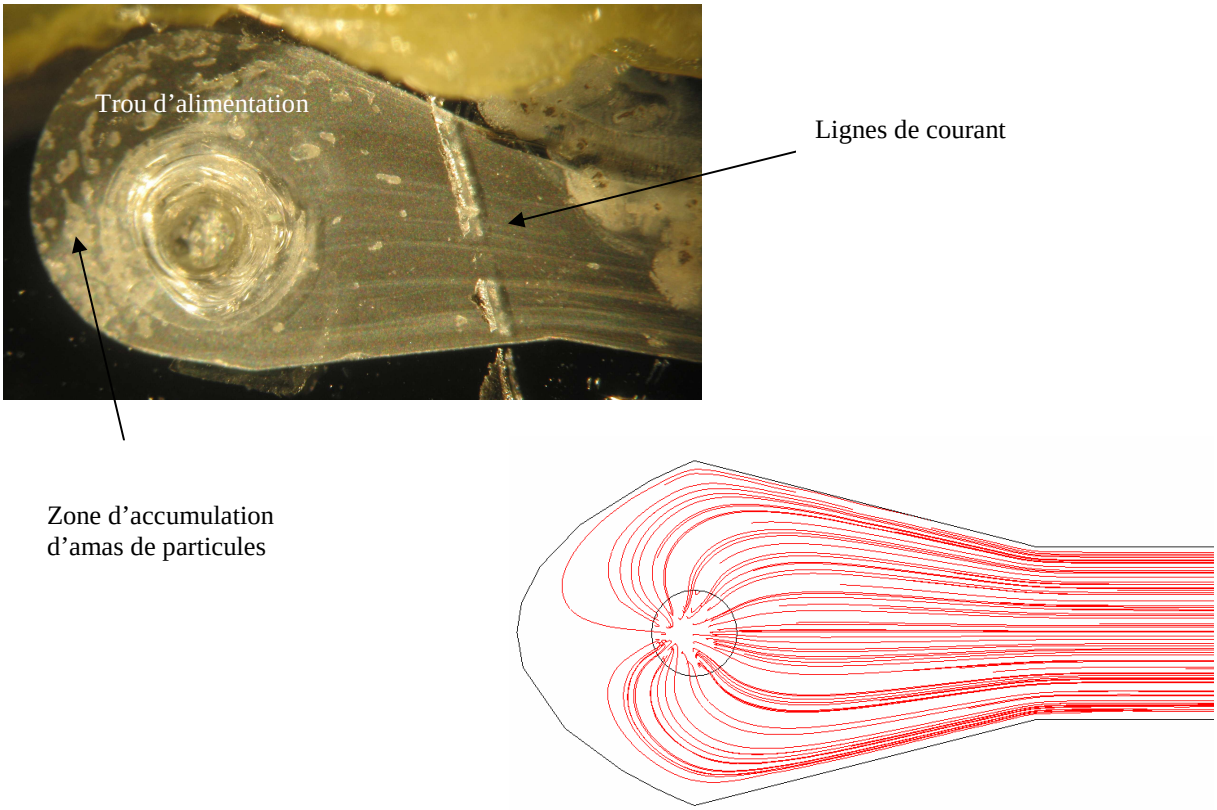



*Fig.108 :Ligne de courant réelles (traînée de particules sur échantillon détruit) et simulées*

### 3.2.2 Microsystèmes à confinement fort (2ème génération – B2)

La réalisation de canaux de faible profondeur nécessite une technique de gravure différente de celle à la potasse. En effet, la gravure par plasma associée au masquage par dépôt aluminium permet de minimiser la taille des irrégularités dans le cas des faibles profondeurs ce qui réduit considérablement l'incertitude relative sur la profondeur du canal. De plus, pour de faibles profondeurs de l'ordre du micron, on atteindra rapidement la pression admissible du système en imposant de faibles débits. Par conséquent, pour éviter de devoir travailler dans une gamme de débit incompatible avec celle fournie par la source de débit, on choisit d'alimenter un réseau équilibré de 8 canaux en dérivation ce qui permet de diviser le débit minimal imposable par la source. Pour s'assurer l'équilibrage du réseau de canaux, on réalise une gravure en trois étapes débutant par la réalisation des membranes et terminant par la gravure de la zone utile ultra confinée d'une dimension exactement identique pour chaque branche. Entre ces deux étapes, on grave le reste du réseau d'alimentation d'une épaisseur 50 fois plus importante. Dans ce cas la perte de charge est identique pour chaque branche et correspond uniquement à la zone utile ultra confinée.

**Aspect**

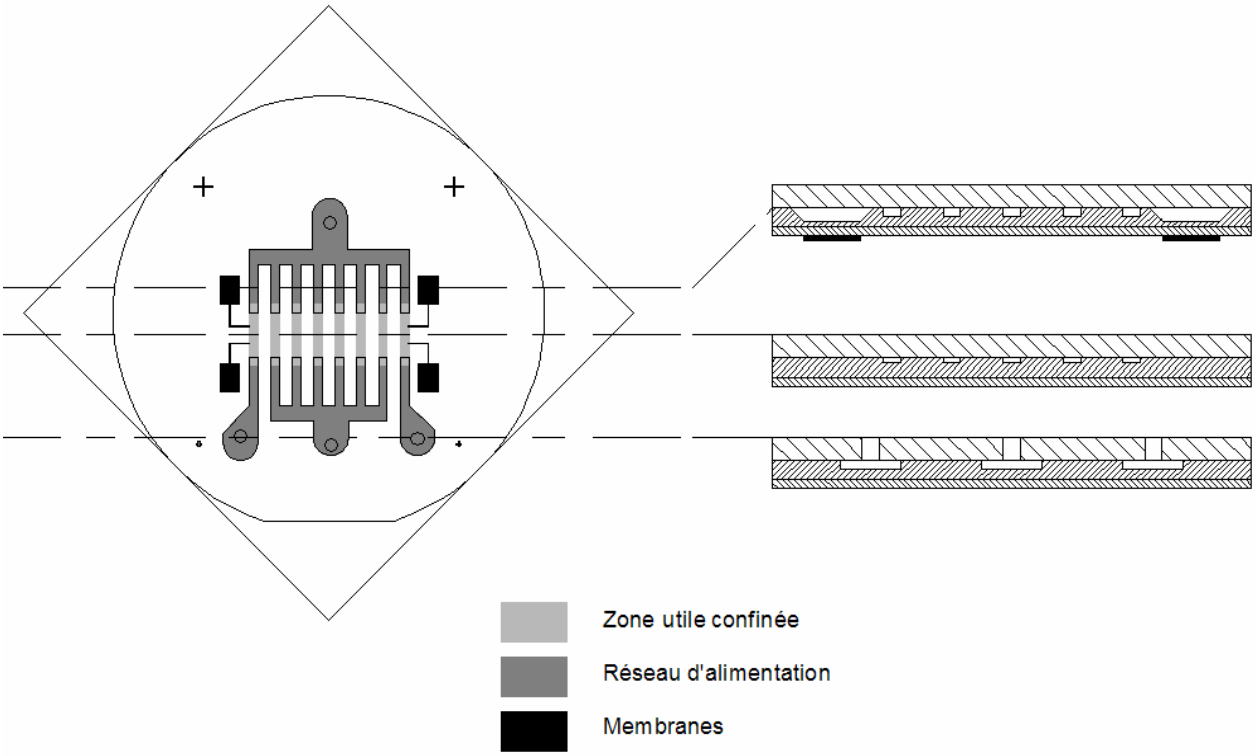



*Fig.109 :Présentation générale*

**Réalisation base**

La réalisation de la base est nettement modifiée par rapport à précédemment puisque la phase de gravure de la zone utile est ajoutée.

| Etapes : Substrat Silicium | Remarques |
|---|---|
| **Etalement de résine protectrice pour la face arrière** | Processus résine protectrice |
| **Lithographie membrane** | Processus résine S1818<br>Dépôt technique en nitrure de silicium<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus plasma Nbt pour supprimer le nitrure de silicium lors de la lithographie<br>Processus nettoyage |
| **Gravure des membranes** | Processus de gravure KOH |
| **Lithographie réseau** | Processus résine S1818<br>Dépôt technique en nitrure de silicium<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus plasma Nbt pour supprimer le nitrure de silicium lors de la lithographie<br>Processus nettoyage |
| **Gravure du réseau et des prises de pression** | Processus de gravure KOH |
| **Suppression de la résine protectrice pour la face arrière** | Processus plasma Res |
| **Suppression du nitrure restant en face avant** | Processus plasma Nbt |
| **Dépôt Aluminium** | Processus de dépôt  Aluminium |
| **Lithographie de la zone utile** | Processus résine S1818<br>Dépôt technique en aluminium<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus Attaque chimique Aluminium<br>Processus nettoyage |
| **Gravure de la zone utile** | Processus plasma Nbt |
| **Suppression du masque en Aluminium** | Processus Attaque chimique Aluminium |
| **Contrôle des dimensions du canal** | Profilomètre / observation MEB |

**Résultat :**

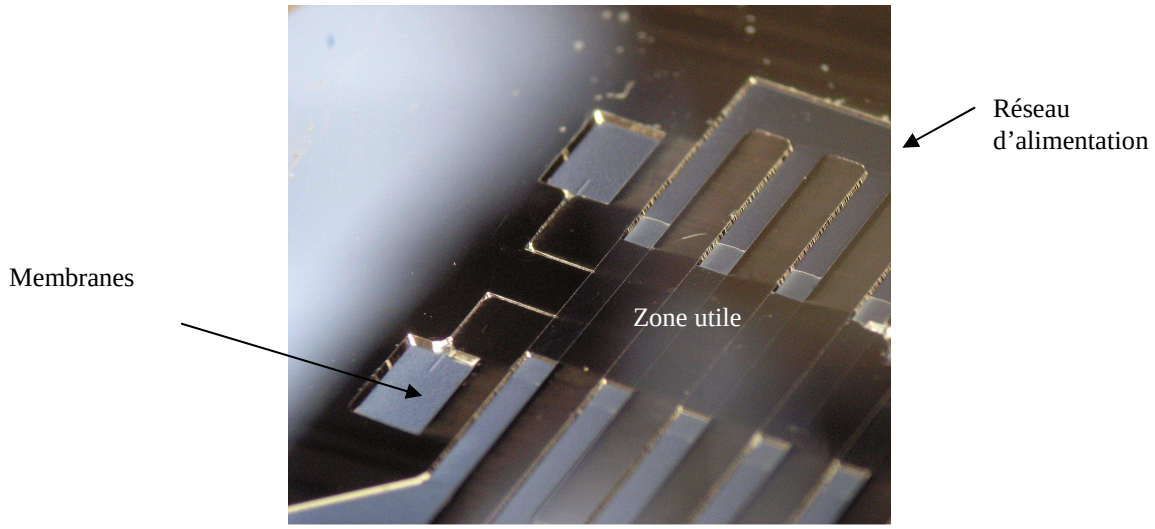



*Fig.110 :Partie canal en Silicium*

# Chapitre 5 : Résultats

Ce chapitre présente le protocole expérimental suivi et les résultats inédits que nous avons pu obtenir grâce à l'utilisation des systèmes fluidiques que nous avons développés. Ces derniers sont accompagnés du descriptif des suspensions manipulées.

## 1 Montage expérimental

### 1.1 Boucle hydraulique

L'alimentation du banc d'essai est réalisée par une source de débit de type pousse seringue GENEQ KDS 01 capable d'après le constructeur de délivrer une poussée maximale de 180 N et de fournir une vitesse minimale de l'ordre de $10^{-7}$ m/s. Cet appareil fonctionne avec des seringues normalisées de volume compris entre 1ml et 50ml. En aval du pousse seringue, on trouve consécutivement : une vanne en T permettant l'isolation du canal et la purge, un filtre de type Sartorius Minisart-GF (Membrane fibre de verre à porosité standard 0,8, 0,45 et 0,2 microns) pour retenir les poussières tout en laissant passer les particules, un raccord en T plastique rigide (diamètre intérieur 5 mm) vers un capteur global de pression Keller série 33X placé en dérivation permettant la mesure de la pression en amont du microsystème fluidique. Ce capteur est relié par carte d'acquisition et protocole RS232 à un PC. Une connectique métallique rigide est utilisée à partir de cet embranchement jusqu'à l'entrée du microsystème (emmanchement conique sur tube en cuivre de diamètre intérieur 3 mm relié à capillaire cupronickel diamètre intérieur 1 mm par un raccord trois pièces). On notera que la réduction de section des conduites et donc l'augmentation de vitesse du fluide s'effectue progressivement jusqu'au microsystème. La sortie hydraulique en aval du microsystème est dirigée vers une balance KERN GS (précision au mg).

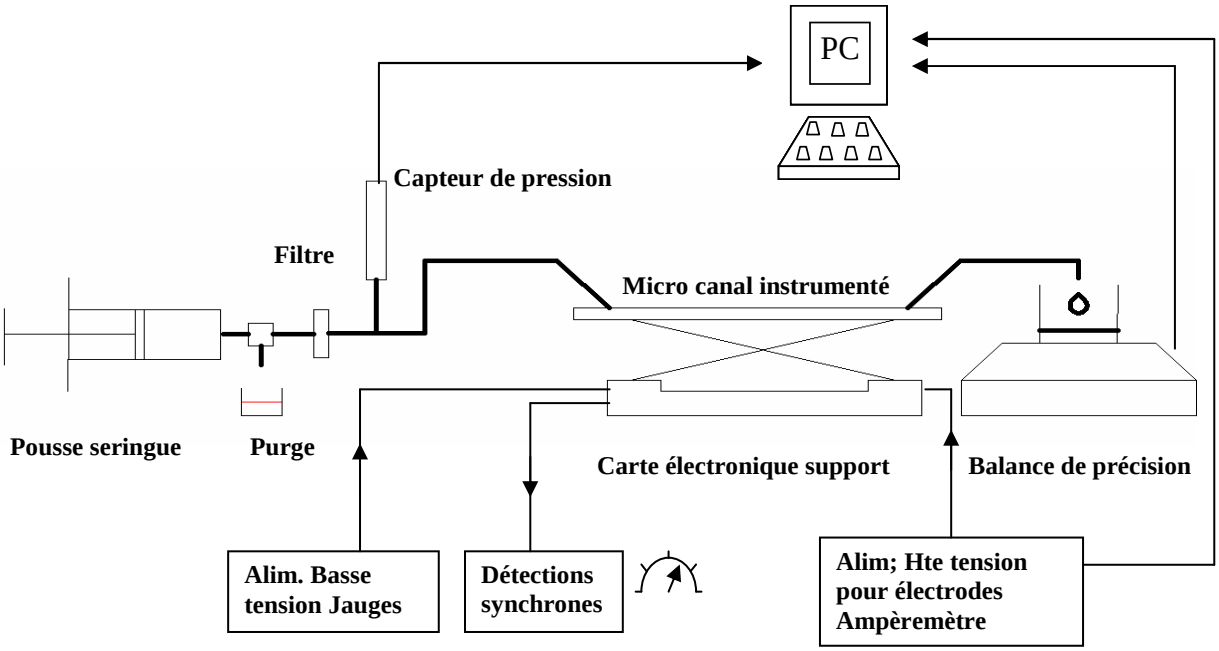



*Fig.111 :Montage expérimental en mode mesure locale de pression*

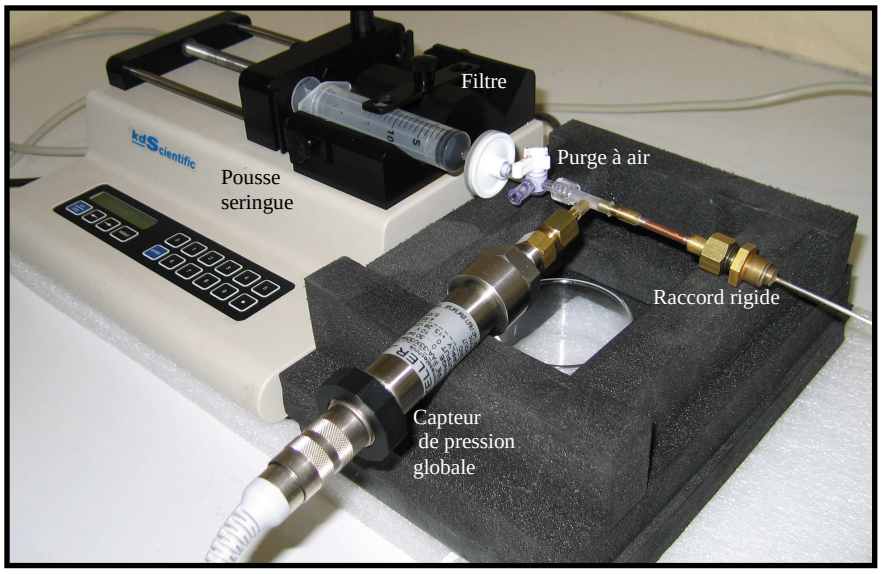
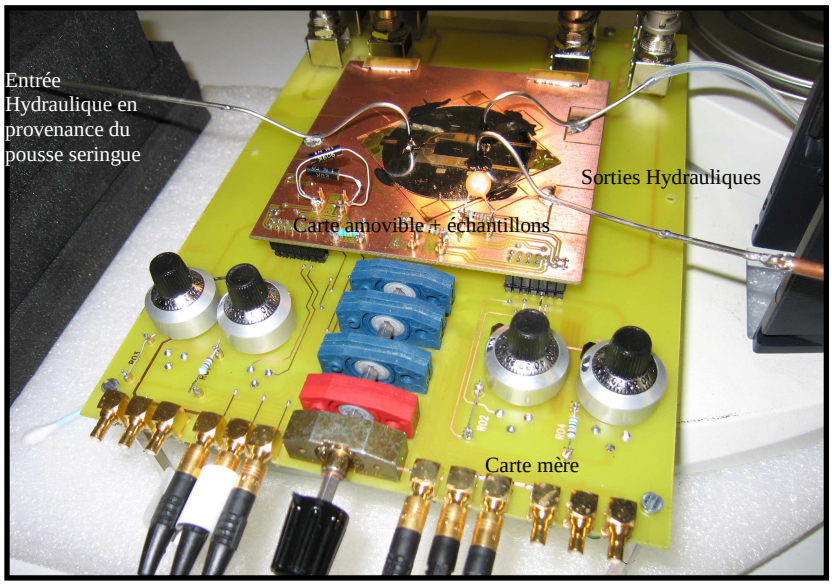



*Fig.112 :Photographie de la partie amont du banc d'essai*

## 1.2 Boucle électrique

L'alimentation basse tension des microcapteurs est réalisée par un générateur de tension HP 3325B Synthetizer/ Function Generator qui délivre un signal sinusoïdal à 130 Hz d'amplitude 0,5 Vrms. On récupère le signal de déséquilibre que l'on dirige vers une détection synchrone NF National Instruments 5610B Two Phase Lock-in Amplifier en mode différentiel. Deux appareils de détection sont donc indispensables pour les deux jauges d'un même canal. D'un point de vue mise en œuvre des détections synchrones, la précision des mesures effectuées est conditionnée par la bonne synchronisation initiale des phases du générateur et des détections, l'activation de filtres internes type passe bande à fort facteur de qualité et un bon équilibrage au repos de la partie réactive du signal reçu. Notons qu'un système de commutation permet le passage direct d'un jeu de jauges d'une branche du canal à l'autre.

**Coté haute tension**
**(Connections électrodes / borne BNC)**




**(Connections jauges / mini bornes BNC)**

*Fig.113 :Photographie de la partie centrale du banc d'essai : carte amovible avec micro rhéomètre et carte mère électronique*

L'alimentation haute tension des électrodes est réalisée soit par un standard de tension Fluke 343A DC Voltage Calibrator (0-1kV) pour les champs continus soit par une association constituée d'un générateur de tension Tabor Electronic Waveform Generator WW5062 et d'un amplificateur inverseur double voie FLC Electronics Voltage Amplifier A400DI (gain 200) pour les champ alternatifs. Un boîtier intermédiaire contenant une résistance de protection 10MΩ permet la commutation entre les différentes électrodes des différentes voies du canal du microsystème et la connexion à un multimètre Keithley 6517A Electrometer/High Resistance Meter jouant le rôle d' ampèremètre relié à un PC par protocole GPIB. La mesure de courant électrique transitant par le fluide testé étant déduite de la mesure de courant à travers la résistance de protection.

## 2 Les nanofluides $SiO_2$ – Ethanol

Les nanofluides principalement testés $SiO_2$ - Ethanol sont produits par la société NanoH basée au LPCML de Lyon dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Olivier Tillement. La synthèse de ce type de particules repose sur la réaction d'hydrolyse-condensation en milieu alcoolique du tetraethyl orthosilicate (TEOS) en présence d'ammoniaque. Cette méthode, mise au point par Stöber dans les années 1960-1970, est très répandue dans les laboratoires et sert de base à beaucoup de développements. Dans un ballon, l'éthanol et l'ammoniaque sont agités pendant quelques minutes (phase d'homogénéisation). Toujours sous agitation, le TEOS est ajouté au mélange précédent. Les réactions de d'hydrolyse (5-1) et de condensation (5-2) interviennent alors :

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \xrightarrow[EtOH]{NH_4OH} Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH \qquad (5\text{-}1)$$

$$Si(OH)_4 \xrightarrow[EtOH]{NH_4OH} SiO_2\downarrow + 2H_2O \qquad (5\text{-}2)$$

Après quelques minutes, un voile blanc apparaît. Ce voile est plus ou moins intense en fonction de la taille des particules souhaitée. La manipulation est laissée sous ces conditions pendant 24h. La purification des particules se fait par dialyse contre de l'éthanol, plusieurs changement de bain sont nécessaires à l'élimination de tous les réactifs. La concentration est réalisée à la suite des dialyses. Les paramètres essentiels pour le contrôle de la taille des particules sont les concentrations et les rapports entre les différentes concentrations des réactifs. Les mesures de tailles sont réalisées sur un appareil Malvern Zetasizer Nanoseries. Les granulométries sont faites soit dans l'éthanol, soit dans l'eau.

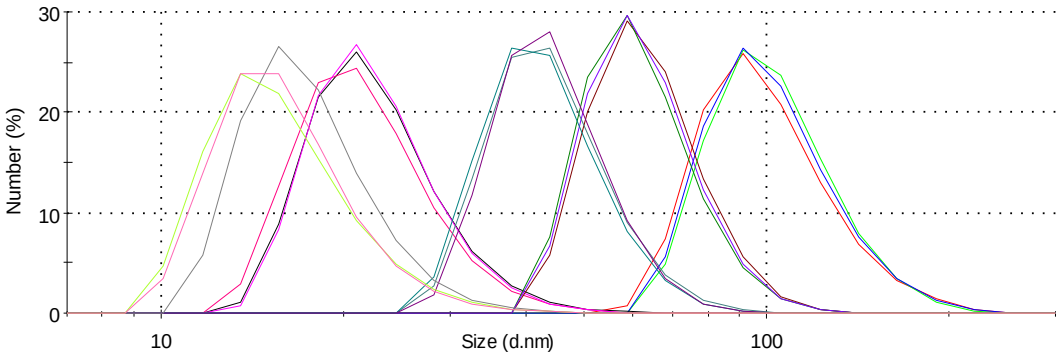



*Fig.114 : Série de Granulométrie pour un lot de particules de silice (lot 2)*

## 3 Protocole expérimental

### 3.1 Remplissage du canal

Plusieurs tests effectués sur différents prototypes nous ont conduit à établir le protocole expérimental suivant. Dans un premier temps, le liquide, présent dans la seringue d'alimentation et isolé du reste du système par la vanne d'alimentation, est comprimé par action du pousse seringue. Après ouverture de la vanne, on introduit le liquide à l'entrée du micro canal après avoir imposé dans ce dernier une dépression de 1 bar vis-à-vis de l'extérieur par l'intermédiaire d'une pompe primaire raccordée à la sortie. Une consigne de débit est conjointement imposée à l'entrée. Cette consigne est ajustée avec le contrôle de la pression amont (limitée à 5 bars). Le fonctionnement de cette pompe est maintenu jusque l'on visualise le bon remplissage de l'ensemble et plus particulièrement des cavités au niveau des membranes pour les systèmes à mesure de pression locale. Le maintien de l'aspiration de la pompe permet d'assurer le bon remplissage et de limiter le piégeage de gaz. Il faut autant que possible éviter de faire aspirer du liquide à la pompe.

| **Etapes de remplissage** |
|---|
| -Mise sous pression de la seringue (2-3 bars) |
| -Pompage à la sortie du microcanal (1 bar) |
| -Ouverture de la vanne d'entrée |
| -Consigne de débit a l'entrée et contrôle de la pression amont (limitée à 5 bars) |
| -Arrêt de la pompe primaire des que les cavités sont remplies |

*Fig.115 :Etapes pour le remplissage du canal*

### 3.2 Protocole de mesure

Pour chaque type de fluide et selon la profondeur du canal, la seringue la plus appropriée sera utilisée. On rappelle (cf. chapitre 3) que le volume de cette dernière obéit au compromis suivant : il devra être suffisamment grand pour pouvoir travailler à la gamme de débit choisi sans devoir effectuer trop fréquemment le remplissage de la seringue mais il devra être également suffisamment petit pour pouvoir limiter l'effort exercé par le pousse seringue et le temps de réponse des mesures. Une notice de calcul permet de réaliser ce choix qui conditionnera l'étendue de la plage de taux de cisaillement sur laquelle on tracera les rhéogrammes des fluides. On travaille d'abord sur le liquide pur porteur dont la valeur de viscosité est connue afin de valider chaque système. Ensuite, on fait successivement circuler le nanofluide et à nouveau le liquide porteur pur. A canal donné, les paramètres modifiables des nanofluides sont la taille des particules et la concentration volumique. Entre chaque mesure de viscosité d'un nanofluide, on impose une circulation du liquide porteur pur en deux temps : un passage en sens inverse du canal à haut taux de cisaillement permet d'effectuer le rinçage du canal après chaque mesure et un passage dans le sens normal permet d'effectuer la mesure de la viscosité du liquide pur juste avant la mesure de viscosité portant sur le nanofluide suivant. Le rapport des deux donne la viscosité relative. Cette façon de procéder permet de s'affranchir des conséquences des fluctuations thermiques sur la viscosité. En cas de bouchage du canal, on évitera absolument le pompage à l'entrée ou la sortie par la pompe primaire qui conduira à un assèchement par évaporation du liquide porteur et au dépôt irrémédiable des particules.

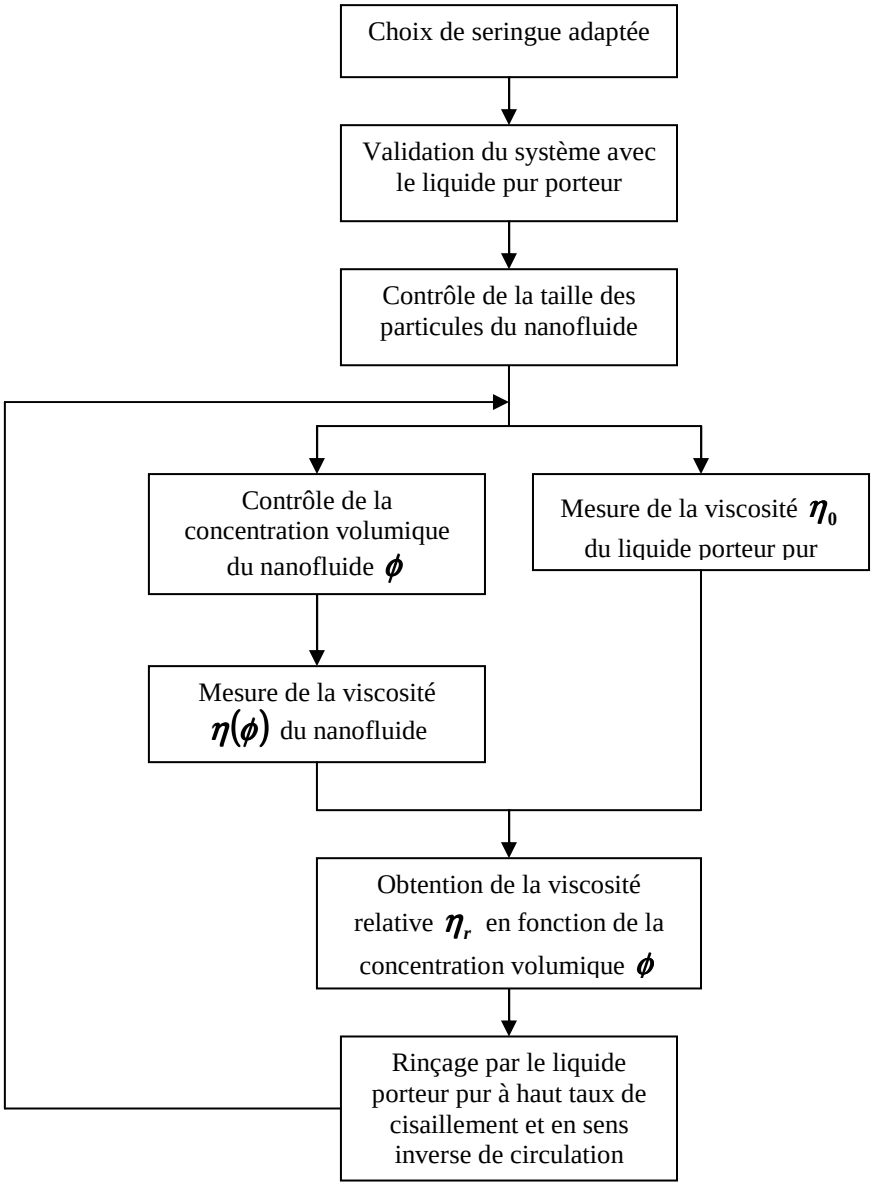



*Fig.116 :Organigramme du protocole de mesure*

# 4 Rhéologie en milieu confiné à haut taux de cisaillement des liquides purs porteurs

## 4.1 Liquides en milieu confiné

Les liquides utilisés sont l'eau, l'éthanol et l'huile silicone. L'étude de l'écoulement de ces trois liquides dans des canaux dont la profondeur est comprise entre 20 et 40 µm a démontré un comportement newtonien jusqu'à des taux de cisaillement très élevés. Leur viscosité dynamique expérimentale est conforme aux valeurs attendues. Les résultats complètent ceux de Bavière et al [BA04] et [BA05.1] limités à l'eau DI et permettent de valider le système de mesure.

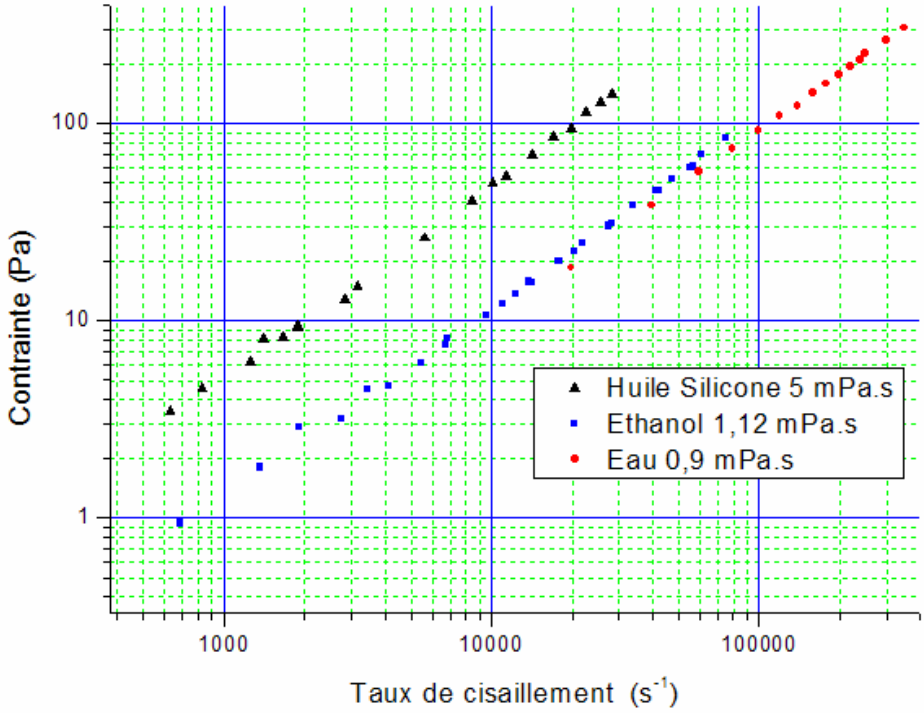



*Fig.117 :Rhéogramme à haut taux de cisaillement des liquides purs porteurs (barres d'erreur du même ordre de grandeur que la taille des points)-Note: toutes les valeurs mesurées n'ont pas été reportées ici.*

| **Liquide** | **Viscosité dynamique $\eta_0$ en Pa.s** | | **Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en $s^{-1}$** |
|---|---|---|---|
| | **Théorique à 20°C** | **Exp. En milieu confiné** | |
| Eau DI | $10^{-3}$ | $0,9 \times 10^{-3}$ | 5000-400000 |
| Ethanol | $1,2 \times 10^{-3}$ | $1,12 \times 10^{-3}$ | 1000-250000 |
| Huile silicone | $5 \times 10^{-3}$ | $5 \times 10^{-3}$ | 1000-100000 |
| Huile silicone sous champ électrique de l'ordre du kV/mm | $5 \times 10^{-3}$ | $5 \times 10^{-3}$ | 1000-100000 |

*Fig.118 :Résultats pour les liquides purs porteurs*

Les gammes de taux de cisaillement sur lesquelles ont été étudiés ces liquides sont données ci-dessus. A notre connaissance, de tels niveaux de taux de cisaillement n'ont jamais été atteints avec un rhéomètre capillaire.

## 4.2 Liquides et gaz en milieu ultraconfiné

Les mêmes liquides de base et de l'air ont été caractérisés à travers 3 rhéomètres sur puce de hauteur caractéristique comprise entre 1 et 4 µm. Désormais, les temps de réponse des systèmes atteignent plusieurs heures (cf. chapitre 3). Des résultats conformes aux valeurs attendues ont été obtenus pour les 4 fluides avec les canaux de 3 et 4 µm de hauteur. Par contre, pour le canal de 1 µm caractérisé uniquement avec de l'alcool, une augmentation de 100% de la viscosité a été mesurée, sans que nous puissions à ce jour l'expliquer. Ce point méritera de faire l'objet de travaux complémentaires dans le futur. La figure suivante est un rheogramme de l'air ambiant. Une telle mesure est uniquement réalisable dans des milieux ultra confinés pour lesquels la différence de pression mesurable dans le canal ne nécessite pas un débit surréaliste au vu de la gamme de fonctionnement de la source de débit.

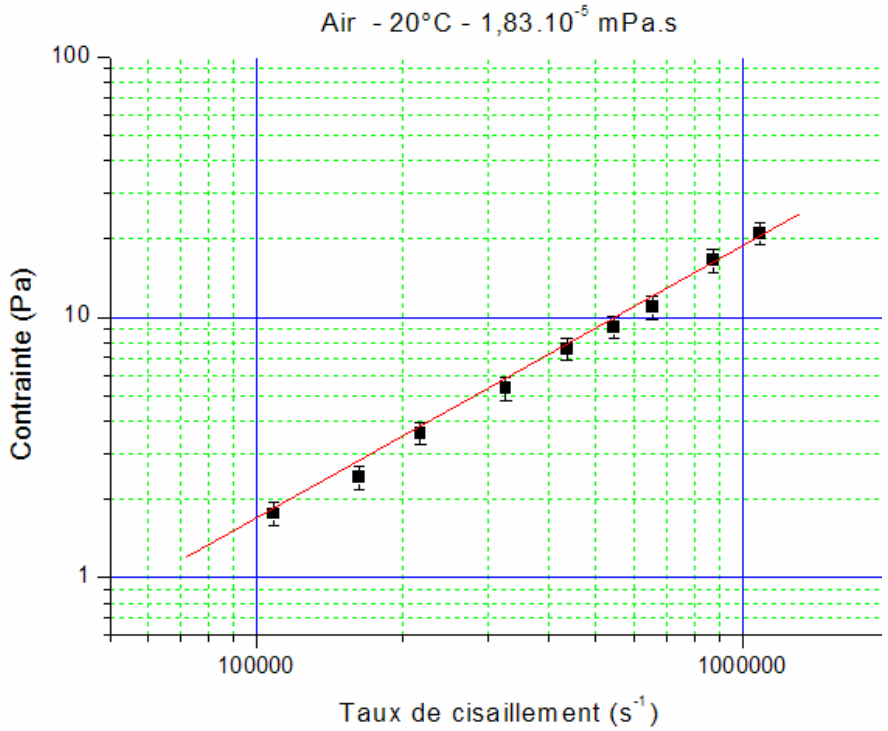



*Fig.119 :Rheogramme à haut taux de cisaillement de l'air dans un canal de 3,2 microns de hauteur*

| **Fluide** | **Viscosité dynamique $\eta_0$ en Pa.s** | | **Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en $s^{-1}$** |
|---|---|---|---|
| | **Théorique à 20°C** | **Exp. En milieu confiné** | |
| Air ambiant | $18 \times 10^{-5}$ | $18{,}3 \times 10^{-5}$ | 100000-1000000 |

*Fig.120 :Résultats pour l'air ambiant*

## 5 Mise en évidence de la différence de comportement rhéologique entre une suspension constituée de microparticules et un nanofluide

Nous avons d'abord comparé le comportement rhéologique de suspensions de particules luminescentes micrométriques et de nanofluides dont la phase solide était de la silice. Pour les deux types de suspension, les fluides de base étaient des huiles silicone Waker AS4 et Brookfield ($\eta_0 \approx 5$ mPa.s). Ces suspensions ont été soumises à des sollicitations mécaniques et électriques intenses (haut taux de cisaillement et champ électrique). Les microsystèmes utilisés avaient des profondeurs caractéristiques de 12 et 18 microns et étaient munis d'électrodes en peignes inter digités (distance inter électrode = largeur des doigts = 100 microns). Pour caractériser le comportement des suspensions, on a tracé la caractéristique hydraulique reliant la perte de charge globale (différence de pression entre l'amont et l'aval du système) et le débit imposé. La viscosité est proportionnelle à la pente de cette droite dans le modèle de Poiseuille associé au canal.

### 5.1 Comportement rhéologique des suspensions de particules micrométriques

Pour ces suspensions, des particules d'oxyde de terres rares d'une taille proche de 5 microns ont été dispersées dans de l'huile silicone en concentration volumique de l'ordre de $\phi = 0{,}01$. On constate que la caractéristique hydraulique est linéaire pour le liquide pur ou pour les suspensions sous et sans champ (caractère newtonien). Pour l'huile pure, la mesure de la viscosité sans champ est cohérente avec celle annoncée par le fabricant. On ne mesure sous champ aucune variation de viscosité de l'huile consécutive à des phénomènes thermiques (densité volumique de puissance pourtant de l'ordre 1000W/$\mathbf{m}^3$) ou electro visqueux. Sans champ, la viscosité de la suspension obéit au modèle d'Einstein, avec $C_\eta = 3{,}5 \approx 5/2$. L'augmentation de la viscosité sous champ s'effectue quand à elle de manière binaire à partir d'un champ critique de l'ordre de quelques kV/mm. L'augmentation de viscosité se manifeste en même temps que le phénomène de dielectrophorèse pour ce type de suspensions. Cette augmentation s'explique par l'accumulation de particules au niveau des zones de forts gradients de champ électrique. La section de passage étant modifiée par la présence des amalgames de particules, l'augmentation de la viscosité apparente sous champ est telle que $C_{\eta_E} = 31$; ceci correspondant à une variation de la profondeur moyenne de l'ordre de 5 microns en accord avec l'observation. On ne visualise toutefois aucune fibrillation de particules. Lorsque le champ est supprimé, on observe une disparition immédiate des accumulations. A ce moment là, la concentration en particules dans le liquide croit ponctuellement et localement sous les électrodes jusqu'à retrouver son niveau normal. La géométrie des électrodes interdigitées crée en effet des zones de concentration de champ électrique pour lesquelles le champ électrique maximal est de l'ordre de 4 à 5 fois le champ moyen. Ces zones situées en bord de doigts d'électrodes sont le siège de phénomènes diélectrophorétiques.

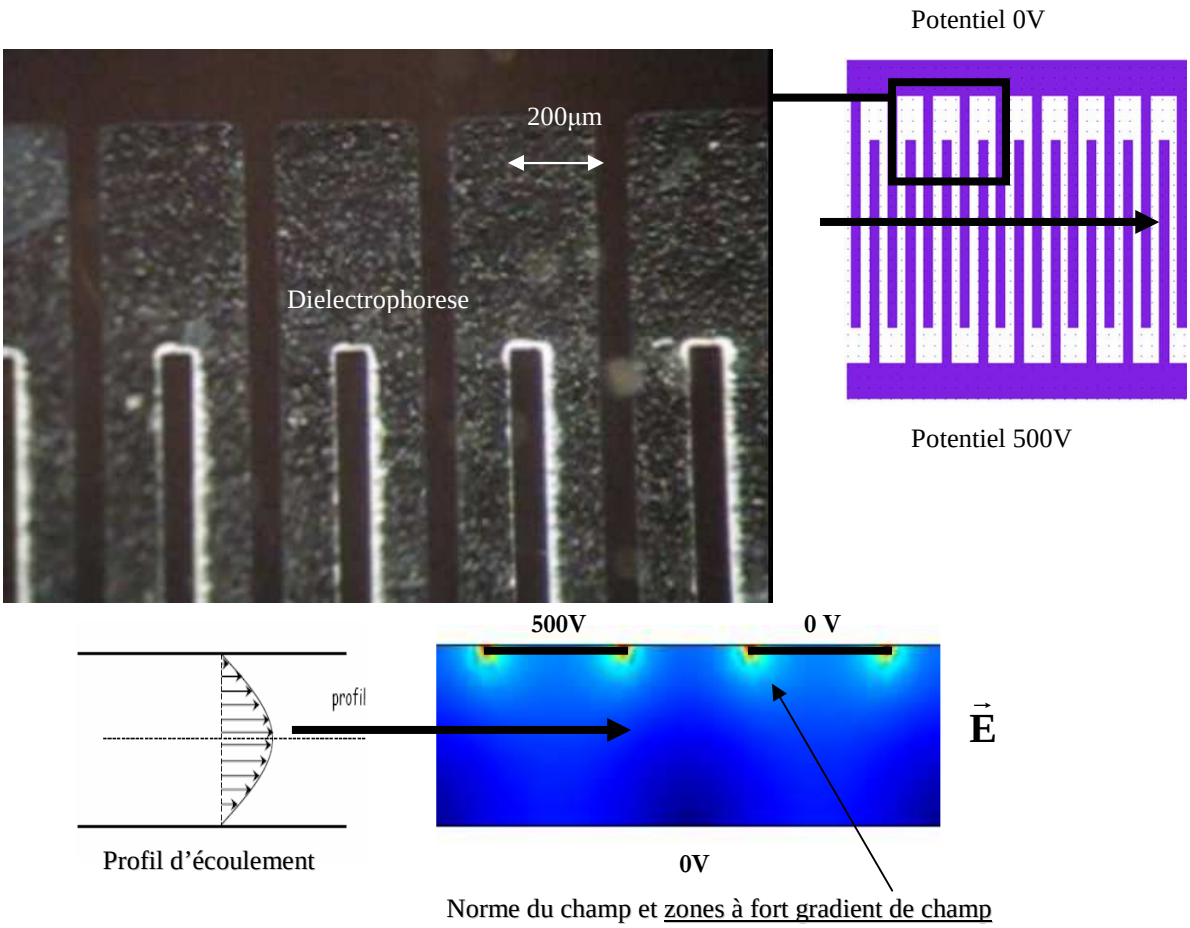



*Fig.121 : Dielectrophorèse de particules micrométriques en microcanal et allure des lignes de champ électriques correspondantes selon Comsol.*

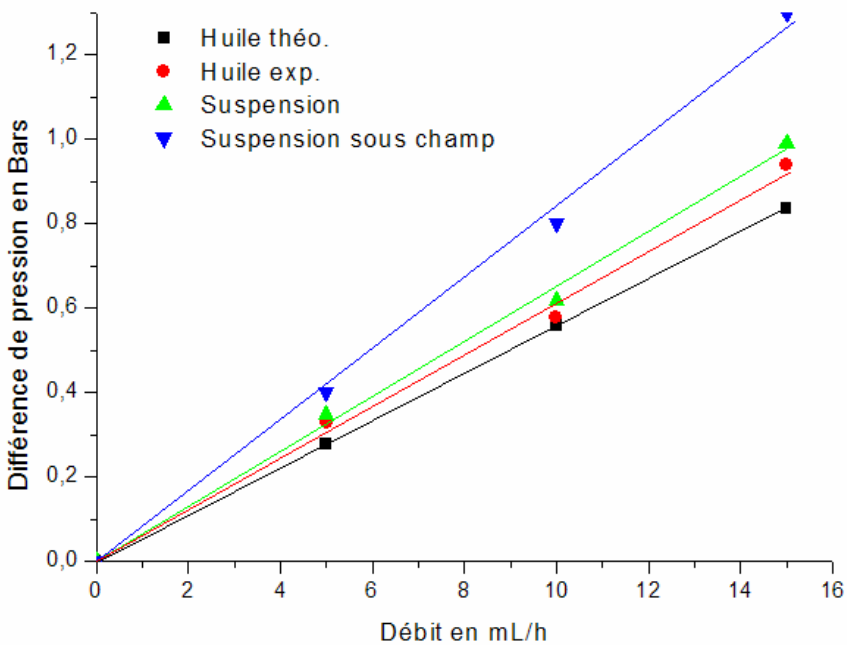



*Fig.122 :Caractéristiques hydrauliques d'un échantillon de fluide à microparticules luminescentes d'europium (mesure globale de pression- canal de profondeur 18 µm- $\phi = 0{,}01$ )*

## 5.2 Comportement rhéologique des suspensions de particules nanométriques

Nous avons constaté que la relation d'Einstein n'est plus vérifiée dans le cas de suspensions de particules nanométriques de silice (120nm) dispersée dans de l'huile silicone et pour lesquelles $\phi = 0{,}05$. L'augmentation de la viscosité sans champ est deux fois plus importante que prévu. En effet on a $C_\eta = 4{,}8 >> 5/2$. Sous champ l'augmentation de la viscosité est très importante, apparaît à partir d'un champ critique de l'ordre de quelques kV/mm et est telle que $C_{\eta_E} = 35{,}5$. Pour des particules de cette taille, il est difficile de distinguer si cette augmentation sous champ intense est causée par l'accumulation de particules liée à un phénomène diélectrophorétique ou à de la fibrillation électrorhéologique. Notons que l'instabilité de ce type de suspension ne nous a pas permis d'élargir la gamme de travail du débit ; la sédimentation et l'agrégation de ces particules hydrophiles provoquant le bouchage du canal.

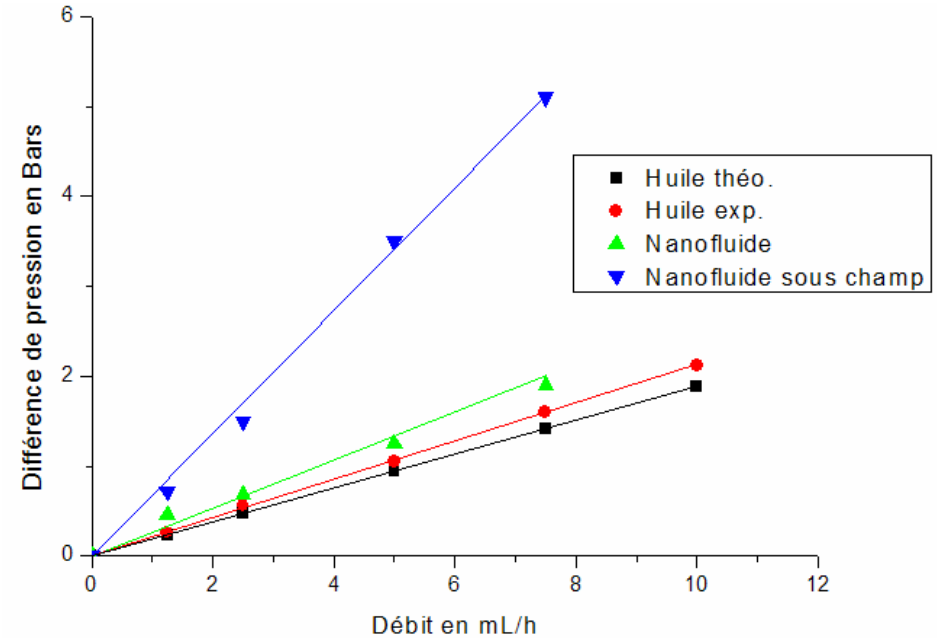



*Fig.123 :Caractéristiques hydrauliques d'un échantillon de fluide à nanoparticules $SiO_2$ (120 nm) enrobées de Rhodamine (mesure globale de pression- canal 12 µm- $\phi = 0{,}05$ )*

## 5.3 Bilan comparatif

Ces mesures ont été effectuées par la méthode de mesure de pression globale. Cette méthode ne permet pas de s'affranchir totalement des pertes de charges singulières mais on peut toutefois estimer les valeurs de la viscosité apparente dans chaque cas. Les mesures ont été faites sur une gamme de taux de cisaillement comprise entre 1000 et 10000 $s^{-1}$ (40<Pe<400).

| | Suspension micrométrique | Nanofluide |
|---|---|---|
| **Huile pure (constructeur)** | 4,8 mPa.s | 4,8 mPa.s |
| **Huile pure (expérimentale)** | 5,5 mPa.s | 5,4 mPa.s |
| **Suspension sans champ** | 5,7 mPa.s | 6,7 mPa.s |
| **Suspension sous champ** | 7,5 mPa.s | 18,6 mPa.s |

*Fig.124 :Bilan comparatif*

## 5.4 Phénoménologie sous champ électrique

Pour connaître la nature du phénomène, le nanofluide a été placé entre les doigts inter digités distants de 100 microns d'électrodes déposée sur une plaque pyrex instrumentée sous binoculaire et non encapsulée (cf. fig. 125).

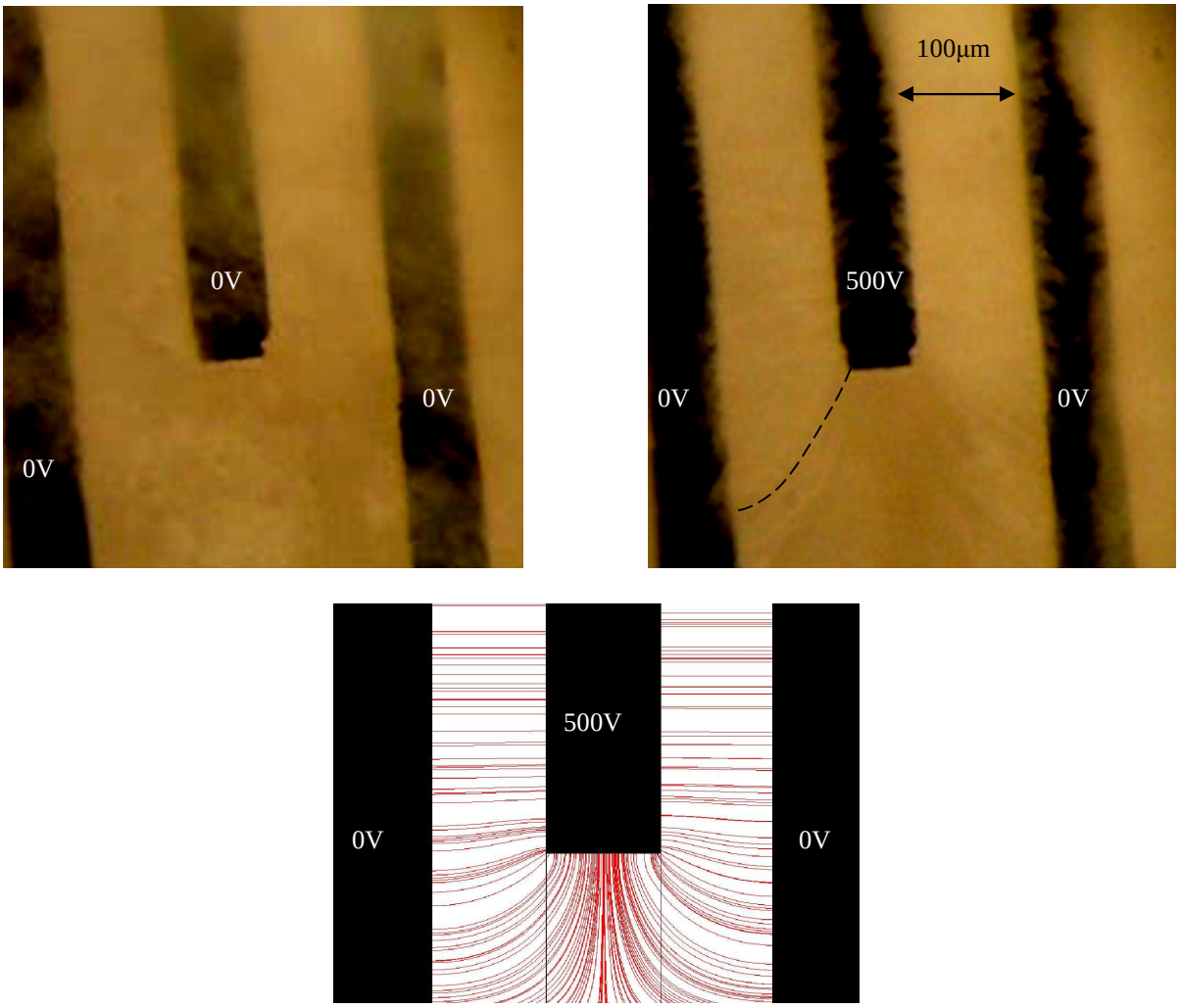



*Fig.125 :Fibrillation sous champ d'un nanofluide ER- Simulation des lignes de champs selon Comsol*

Sur la première photographie, la suspension homogène et légèrement opaque masque les motifs des électrodes. Sur la seconde photographie, on devine, après application d'un champ électrique, la formation de fibres selon les lignes de champ électrique. Au milieu des doigts des électrodes, l'opacité s'est réduite; il ne reste plus que de l'huile seule. Les particules ont en effet migré et les phases solide et liquide se sont séparées. Son comportement est similaire à celui d'une suspension de particules micrométriques de même nature également dispersée dans de l'huile silicone dont le caractère électrorhéologique est bien avéré. Dans le cas du nanofluide, on ne peut que difficilement distinguer les amas de particules à la binoculaire.

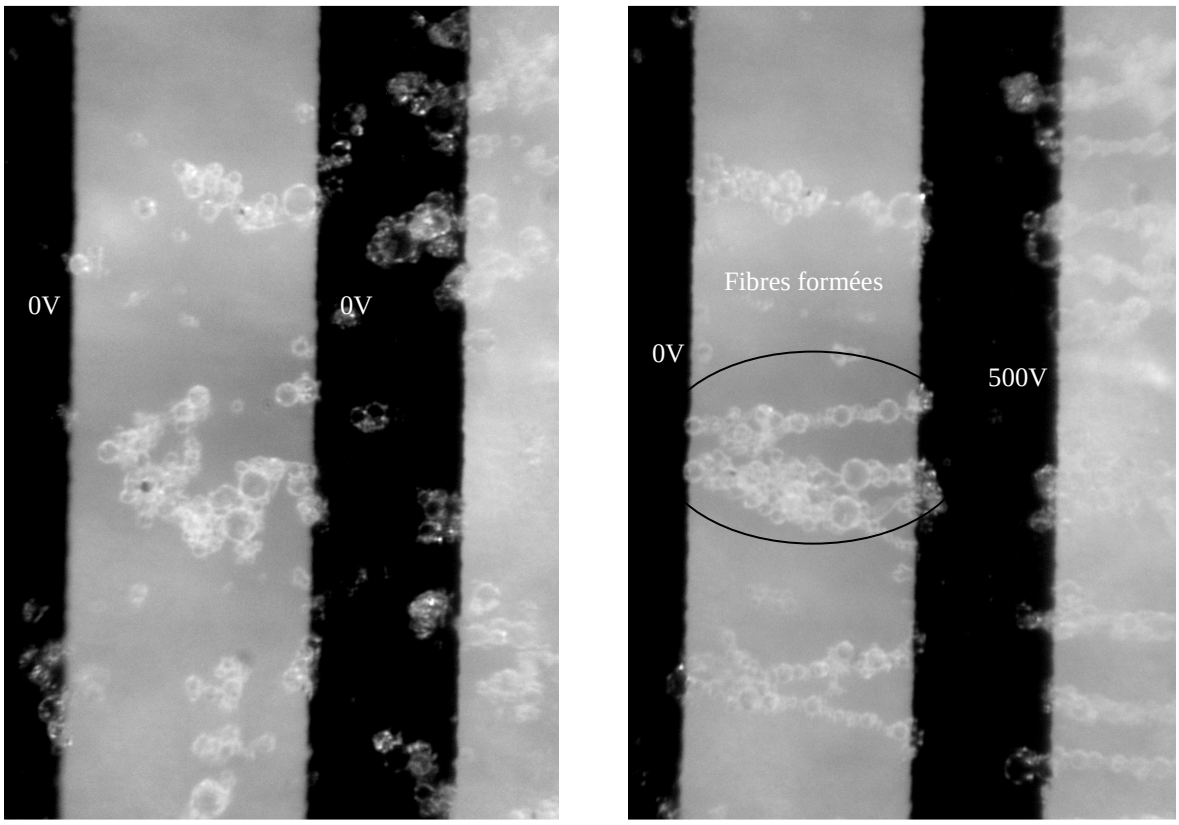



*Fig.126 :Aperçu de la formation de fibres au cours d'un processus electro rhéologique pour une suspension ER (huile silicone et particules de silice 15 microns)*

Sans champ, la stabilité du nanofluide testé est déjà limitée (sédimentation rapide) du fait des propriétés contradictoires d'hydrophilie des particules de silice et d'hydrophobie de l'huile. Sous champ, l'effet électrorhéologique contribue à la formation non spontanée d'agrégats de particules qui sont difficiles à redisperser par la suite et qui sont peu favorable à la circulation dans des microcanaux.

## 5.5 Conclusions

Ces premières études ont caractérisé qualitativement des suspensions dispersées dans des liquides électriquement isolants et circulant dans des microcanaux. En l'absence d'un champ électrique, la suspension constituée de microparticules a présenté un comportement rhéologique classique. Celle constituée de nanoparticules a par contre présenté une très forte augmentation de viscosité. Pour les deux types de suspension, l'application d'un champ non uniforme a donné lieu à une accumulation locale de particules au niveau des électrodes qui en diminuant la section de passage de l'écoulement, augmente la viscosité apparente du fluide.

Le caractère hydrophile des particules de silice est difficilement compatible avec une bonne dispersion dans de l'huile silicone; nous avons été fréquemment confrontés aux problèmes de sédimentation induits par la formation d'agrégats. Cette difficulté conjuguée aux conclusions purement qualitatives que l'on peut obtenir suite à l'application d'un champ, nous ont décidé, pour la suite à limiter notre étude au comportement rhéologique des nanofluides dispersées dans de l'eau ou de l'alcool.

## 6 Rhéologie des nanofluides à particules sphériques $SiO_2$-Ethanol

### 6.1 Nature des nanofluides

Nous avons étudié le comportement rhéologique de nanofluides composés de particules nanométriques sphériques de silice dispersées dans de l'éthanol sans surfactant dans des rhéomètres dont la profondeur est comprise entre 20 et 35 µm. La concentration volumique $\phi$ des suspensions testées atteint au maximum 7%. La taille des particules testées est également comprise entre 10 et 200 nm. Notons qu'à concentration donnée la transparence de la suspension s'accroît avec la diminution de la taille des particules.

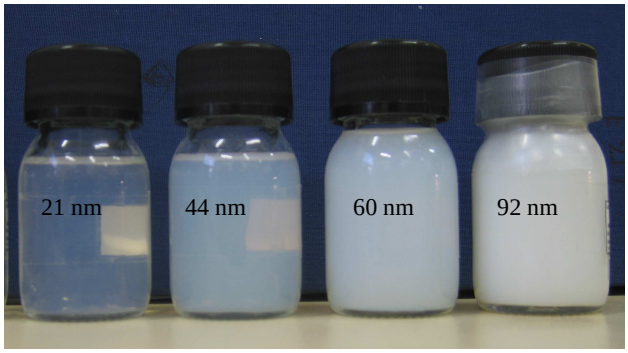
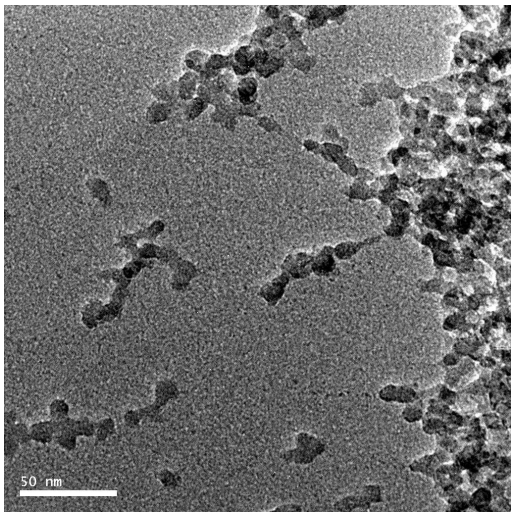
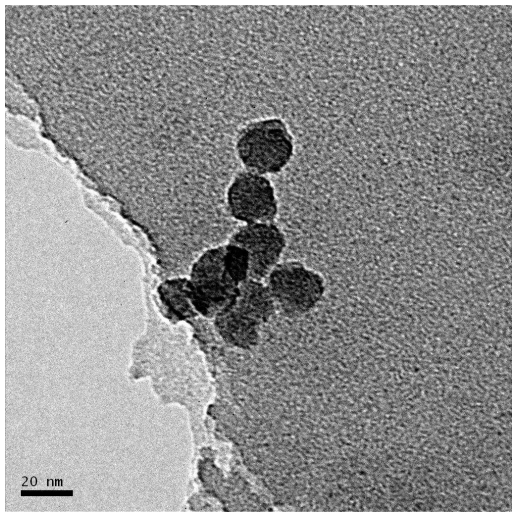



*Fig.127 :Etat des suspensions après réception ($\phi \approx 6\%$)*

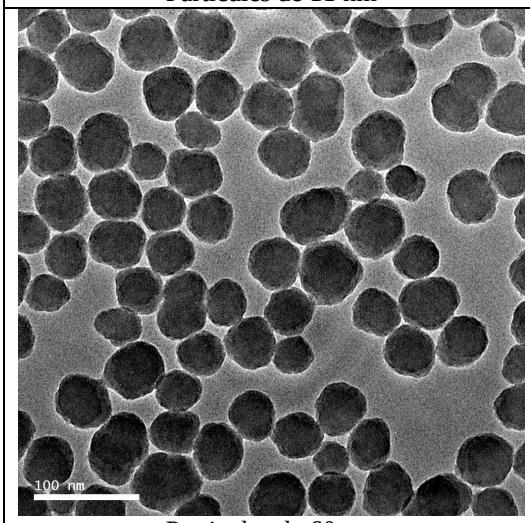
Pour chaque nanofluide, le contrôle systématique par observation au microscope à transmission (TEM) a été réalisé dans le but de déterminer la taille des particules et son niveau de dispersion, des différences ayant été constatées avec les résultats de granulométrie pour les plus petites tailles. Afin de parvenir à une observation correcte, une goutte de nanofluide dont la concentration volumique est comprise entre 0,1 et 0,5% a été déposée puis évaporée sur chaque grille en carbone pour l'observation TEM. Une concentration trop importante conduit à l'incapacité de visualiser les particules par transmission du fait de l'épaisseur du tapis constituée par ces dernières après évaporation. Le contrôle systématique de la concentration volumique a également été réalisé pour chaque mesure. On présente quelques clichés ci-dessous :



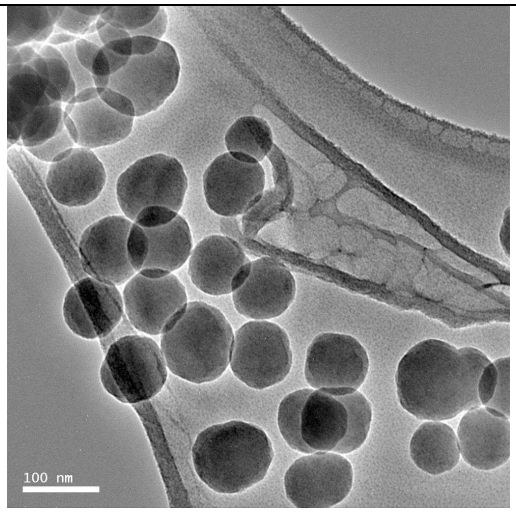

Particules de 11 nm



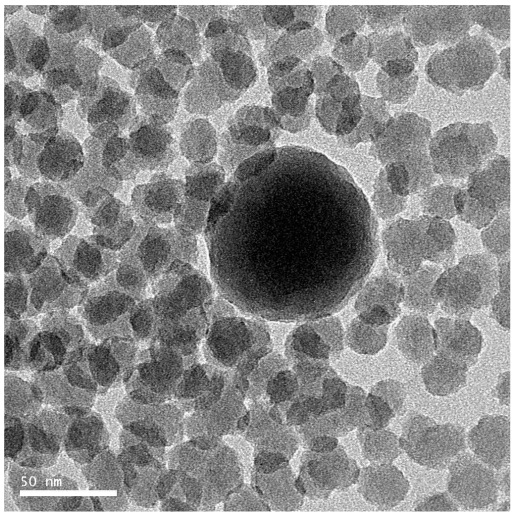

Particules de 22 nm



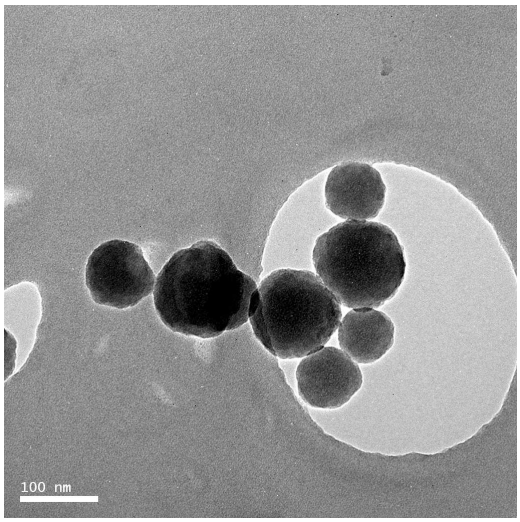

Particules de 60 nm



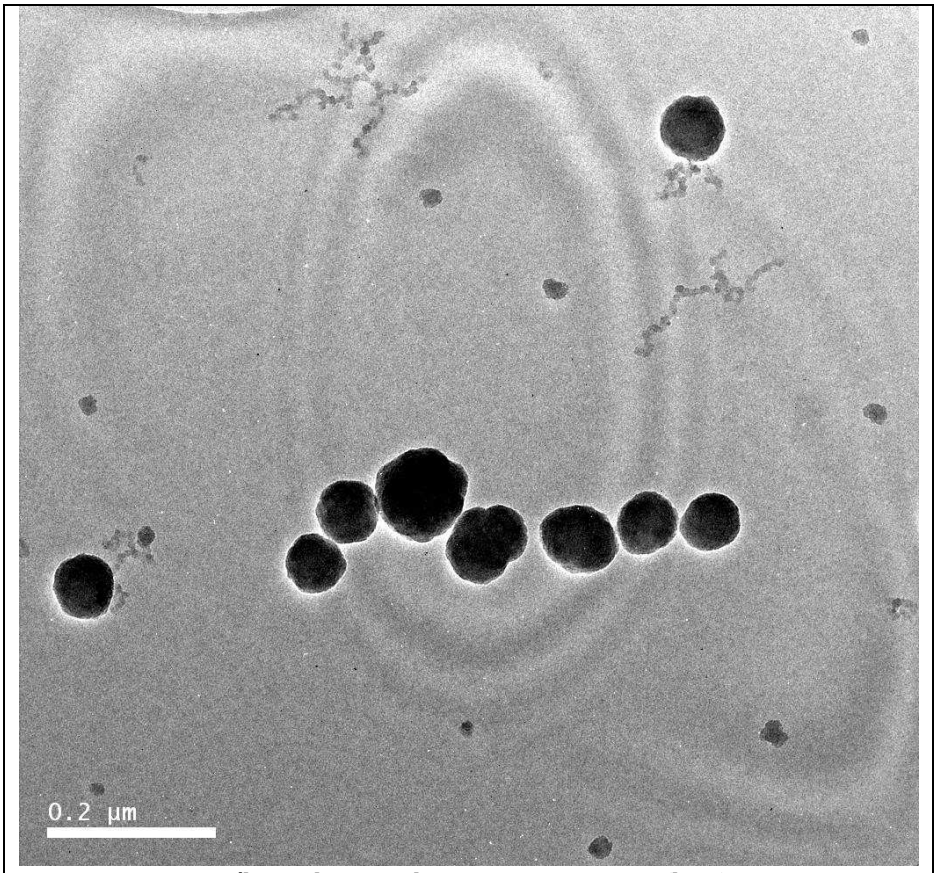

Particules de 94nm




Mélange de particules 35 et 94 nm




Mélange de particules de 75 et 110 nm




Mélange de particules 9, 21, 75 et 110 nm (lot 2)

*Fig.128 :Photographie TEM des particules après évaporation du liquide porteur*

Notons que l'observation des particules dont le diamètre est proche de la dizaine de nanomètre est plus délicate, du fait de l'altération rapide de ces dernières par le rayonnement. Au total, nous avons testé 10 nanofluides reçus chronologiquement en trois lots durant cette thèse. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques des particules de ces nanofluides :

| **Lot 1** | | | **Lot 2** | | | | | **Lot 3** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 35 nm | 94nm | 190nm | 9nm | 21nm | 44nm | 60nm | 110-75nm Bidisperse | 11nm | 22nm |

*Fig.129 :Bilan des suspensions – Tolérance dimensionnelle +/- 10%*

## 6.2 Microsystèmes utilisés

Le passage des nanofluides dans les microcanaux ultra confinés a posé des problèmes de bouchon même pour des concentrations volumiques très réduites sans que l'on puisse donner d'explication. Leur temps de réponse très longs nous a également conduit à utiliser des microsystèmes de dimension caractéristique plutôt proche de la dizaine de microns.

| **Lot 1** | | | **Lot 2** | | | | **Lot 3** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Canal 1 26µm | Canal 2 31,6µm | Canal 3 21µm | Canal 4 21 µm | Canal 5 21 µm | Canal 6 33,3 µm | Canal 7 33,3 µm | Canal 8 20,5 µm | Canal 9 20,5 µm |

*Fig.130 :Bilan des microsystèmes utilisés*

## 6.3 Résultats

Toutes les suspensions dont la concentration volumique $\phi$ est comprise entre 0,5 et 7% ont un comportement newtonien. Ceci confirme ce qui a été annoncé par Chen et al [CH07.2]. La gamme de taux de cisaillement sur laquelle l'étude est réalisée est comprise entre 1000 $s^{-1}$ et 300000 $s^{-1}$.

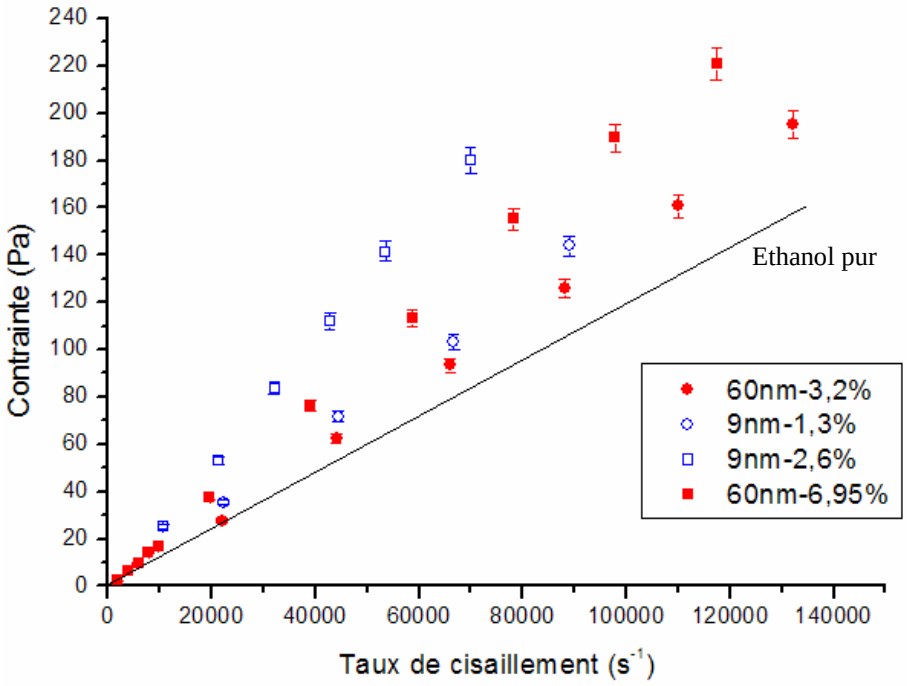



*Fig.131 :Exemples de rhéogrammes pour deux nanofluides constitués de particules de 9 et 60 nm*

A partir de tous les rhéogrammes obtenus, nous sommes en mesure de tracer l'évolution de la viscosité relative $\eta(\phi)/\eta_0$ en fonction de la concentration volumique $\phi$ pour les trois lots reçus. Ces rhéogrammes sont reproductibles et identiques quelques soient les rhéomètres utilisés On observe un écart de comportement important avec celui décrit par la relation d'Einstein. Non seulement l'augmentation relative de viscosité $C_\eta$ est bien supérieure à la valeur $C_\eta = 2{,}5$ prédite par cette relation mais on observe un comportement non linéaire et un effet de taille inexpliqué des particules. Ce comportement, traduisant l'existence d'interactions entre particules, peut être décrit par une relation du type Krieger Dougherty, relation normalement valable dans le cas de suspensions de particules micrométriques concentrées. Dans le cas des nanofluides, ces interactions apparaissent donc à des concentrations volumiques plus faibles que pour les suspensions de particules micrométriques.

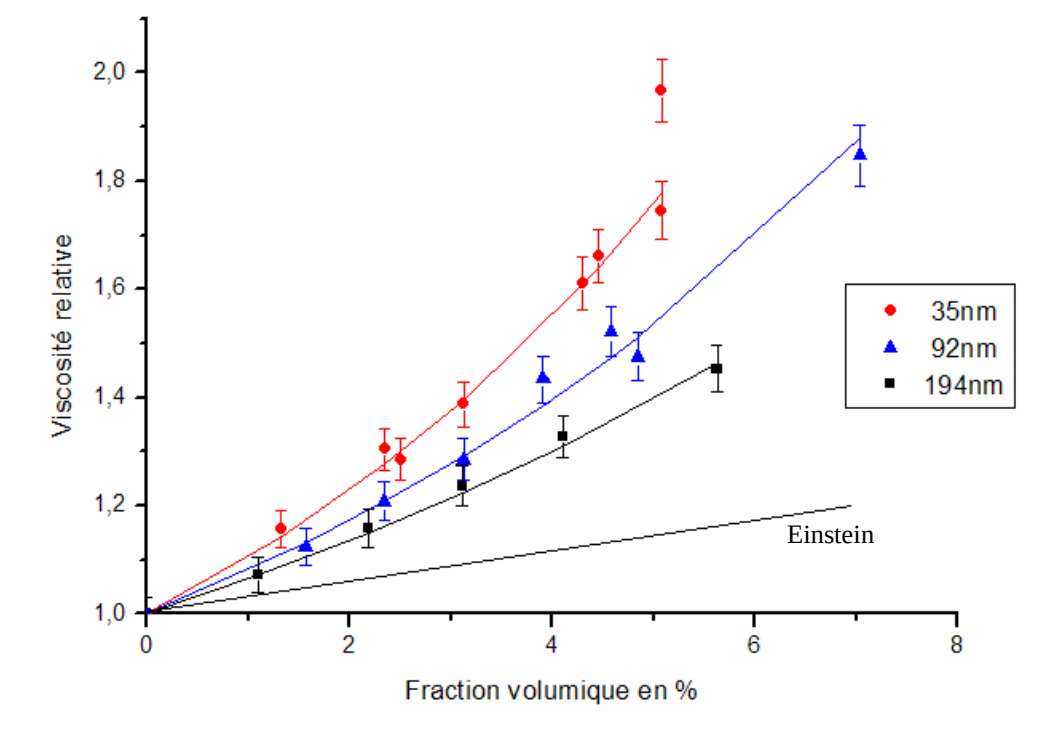



*Fig.132 :Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration pour le lot 1*

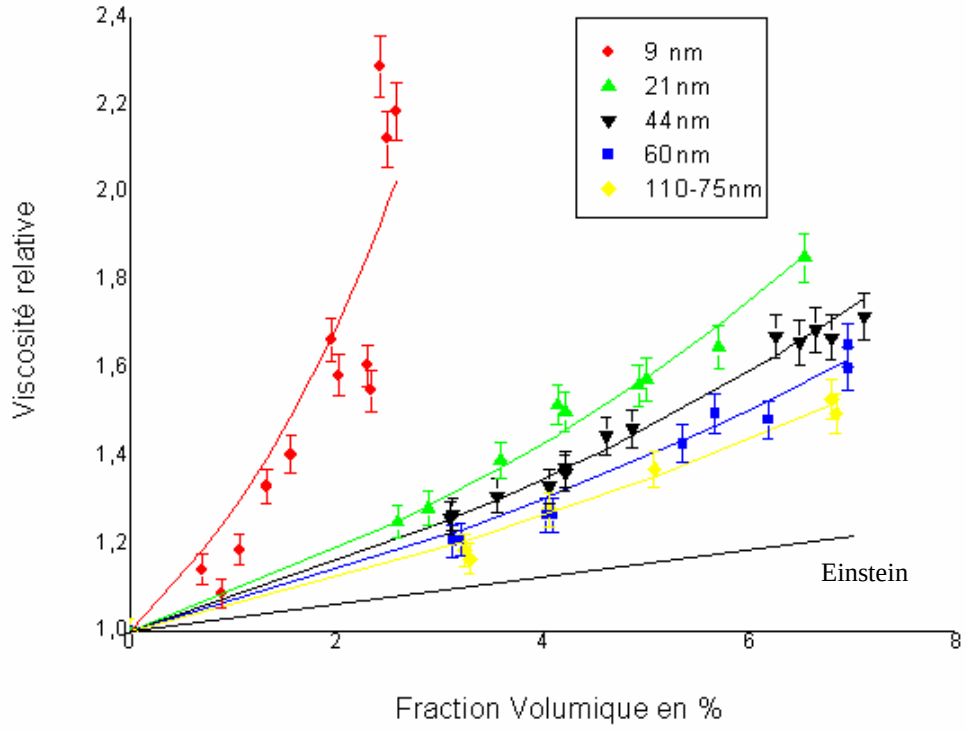



*Fig.133 :Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration pour le lot 2*

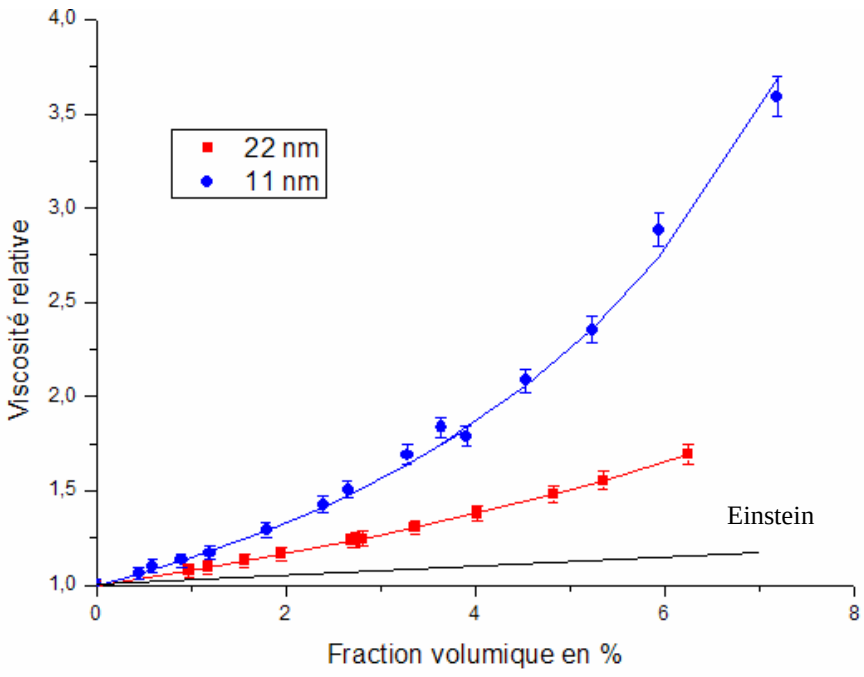



*Fig.134 :Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration pour le lot 3*

## 6.4 Interprétations des résultats

L'évolution non linéaire de la viscosité relative à partir de valeurs de concentration volumique $\phi$ de l'ordre de quelques pourcents traduit l'effet des interactions entre particules, accrues par une diminution du taux de compactage $\phi_m$ ou une augmentation de la fraction volumique effective. Nous allons étudier la pertinence des ces hypothèses.

**Décroissance du taux de compactage des particules avec la taille des particules**

Les travaux de Tao et al [TA05] négligent le rôle des agrégats et considèrent que le taux de compactage $\phi_m = f(d)$ diminue avec le diamètre des particules pour les raisons énoncées dans le chapitre sur les nanofluides. Toutes les courbes de viscosité expérimentales obéissent à la loi suivante :

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

L'application de cette équation à nos résultats expérimentaux fournit des valeurs de $\phi_m(d)$ pour nos nanofluides. Ces valeurs sont reportées sur la courbe suivante :

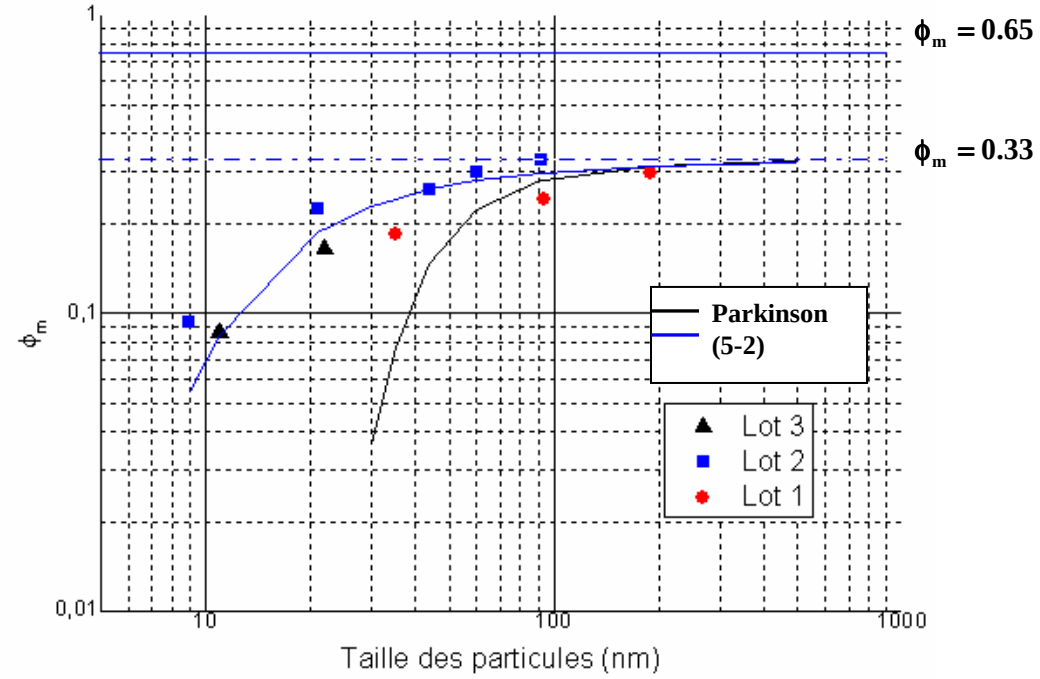



*Fig.135 :Evolution expérimentale et théorique du taux de compactage en fonction de la taille des particules*

On constate que la relation initialement proposée pour des émulsions par Parkinson [PA69] et utilisé par Tao et al [TA05] pour $\phi_m$ n'est plus valable pour ces familles de particules nanométriques dont le diamètre est inférieur à 50nm. Sur le modèle de l'équation proposée par Parkinson [PA69], on est amené à proposer empiriquement de nouveaux coefficients numériques tels que :

$$\text{(5-2)} \qquad \phi_m(d) = \frac{1}{1{,}079 + e^{\left(\frac{10}{d}\right)} + e^{\left(\frac{25}{d^2}\right)}}$$

où d est exprimée en nm.

Toutefois, cette explication souffre du fait qu'il n'est pas évident de trouver un sens physique aux coefficients de l'équation (5-2) qui ne possède qu'une plage d'application limitée. On verra que d'autres explications sont plus nettement plus convaincantes.

**Augmentation de la concentration effective en raison d'une couche de liquide liée aux particules**

D'autres travaux (Vekas et al [VE04] et Studart et al [ST06] ) considèrent que la présence d'une pellicule d'épaisseur $\delta_p$ autour de chaque particule (corrélée à la longueur de Debye ou à l'épaisseur de surfactant) augmente la concentration volumique $\phi$ à une valeur de concentration effective $\phi_{eff}$ telle que :

$$\text{(5-3)} \qquad \delta_p = a\left(\left(\frac{\phi_{eff}}{\phi}\right)^{1/3} - 1\right)$$

Toutes les courbes de viscosité expérimentales obtenues obéissent à la loi suivante :

$$(5\text{-}4) \qquad \eta(\phi) = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-2} \text{ avec } \phi_m = 0{,}65$$

L'application de ces équations à nos résultats expérimentaux fournit des valeurs de $\delta_p$ pour nos nanofluides. Ces valeurs sont reportées sur la courbe suivante :

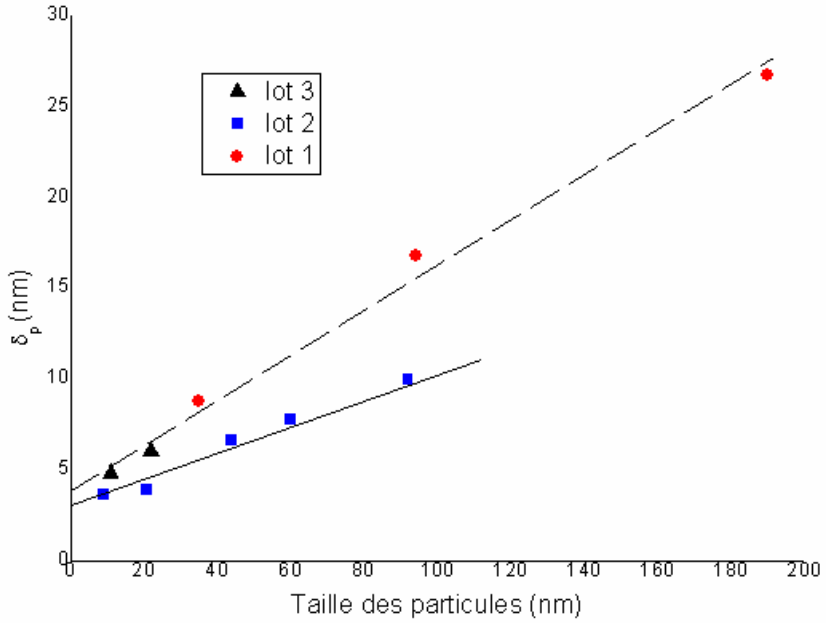



*Fig.136 :Evolution de l'épaisseur de liquide liée en fonction de la taille des particules*

On a constaté que l'épaisseur $\delta_p$ obtenue expérimentalement dépend linéairement de la taille des particules et dépasse très largement les valeurs réalistes que l'on prête au phénomène de double couche électrique. Cette explication est donc à écarter dans le cadre de notre étude.

**Augmentation de la concentration effective en raison de la formation d'agrégats de particules**

Le modèle intégrant le rôle des agrégats présenté dans le chapitre sur la rhéologie des nanofluides (Prasher et al [PR06.1] et [PR06.2]) prédit une évolution de la viscosité telle que :

$$(5\text{-}5) \qquad \eta(\phi) = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi_a}{\phi_m}\right)^{-2} \text{ avec } \phi_a = \phi \left(\frac{d_a}{d}\right)^{1,2} \text{ et } \phi_m = 0{,}65$$

L'équation précédente est compatible avec l'évolution des courbes de viscosité obtenues expérimentalement et permet pour chaque nanofluide de déterminer la dimension caractéristique des agrégats $d_a$ . Il devient possible alors de calculer le rapport expérimental $\phi_a / \phi_m$ pour chaque nanofluide :

| Séries | Lot 1 | | | Lot 2 | | | | | Lot 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **d en nm** | 35 | 94 | 190 | 9 | 21 | 44 | 60 | « 75+110 » | 11 | 22 |
| **$d_a$ en nm** | 97 | 202 | 352,5 | 40 | 46,5 | 85 | 107 | « 150 » | 53,5 | 65,5 |
| $\frac{\phi_a}{\phi}$ | 3,4 | 2,4 | 2,1 | 6 | 2,6 | 2,2 | 2 | « 1 ,8 » | 6 ,7 | 3,7 |

*Fig.137 :Bilan des résultats*

Les résultats obtenus pour les échantillons testés aboutissent à des tailles d'agrégats $\mathbf{d_a}$ réalistes mais ceci ne permet pas, dans un premier temps, d'expliquer l'effet de taille relevé. Cet effet de taille est du au fait que le rapport $\mathbf{d_a / d}$ n'est pas constant, c'est-à-dire que $\phi_a / \phi_m$ dépend des nanofluides testés. Une étude plus approfondie démontre que cet effet trouve en réalité son origine dans le processus de formation et de dislocation des agrégats de particules. Pour le mettre en évidence, il faut considérer la plage de nombres de Peclet $\mathbf{Pe}$ sur laquelle ont été effectuées les mesures de viscosité. La figure suivante reporte le rapport expérimental $\phi_a / \phi_m$ en fonction du nombre de Peclet $\mathbf{Pe}$ pour les 10 nanofluides testés.

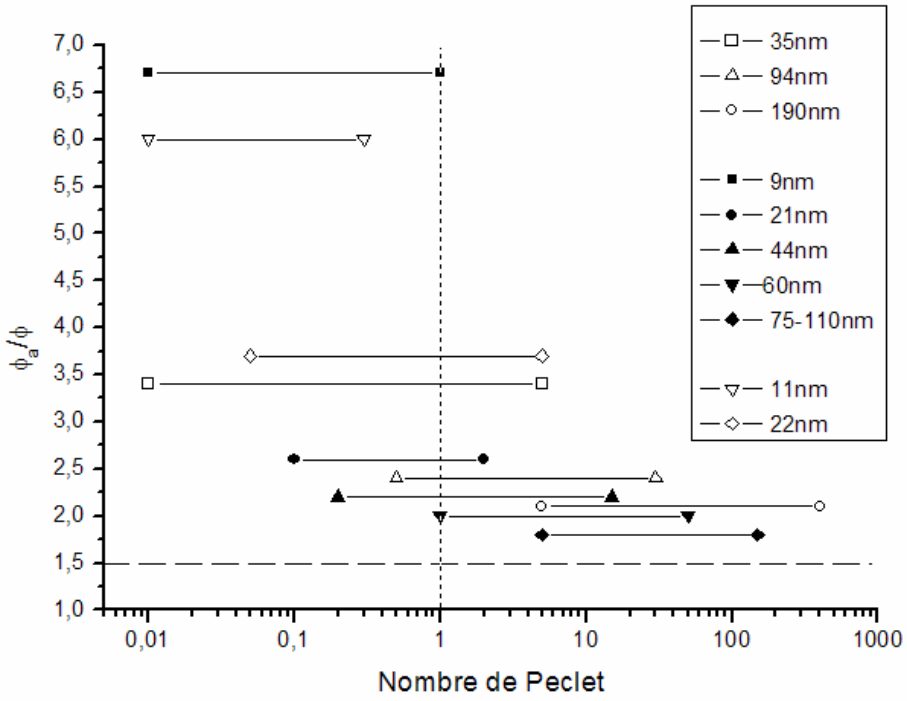
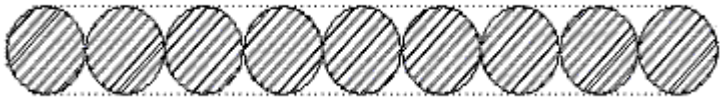



*Fig.138 :Tailles des agrégats en fonction du nombre de Peclet*

La décroissance du rapport $\phi_a / \phi_m$ est clairement reliée à l'augmentation de la plage de valeurs de Peclet $\mathbf{Pe \approx a^3 \dot{\gamma}}$ sur lesquelles ont été faites les mesures. Cette évolution traduit l'influence du taux de cisaillement sur la forme de agrégats. Nos dispositifs expérimentaux nous ont permis de travailler à $\mathbf{Pe > 1}$ avec des nanofluides et dans ces conditions, on se rapprochera de la valeur critique $\phi_a / \phi_m = 1{,}5$. Ce rapport correspond à un écoulement de chapelet de particules alignées issues de la dislocation d'agrégats sous l'effet de l'intensité du cisaillement.



$$\frac{\phi_a}{\phi} = \frac{1}{\phi_{ag}} = \frac{1}{n_a} + \frac{3}{2}\ \frac{n_a - 1}{n_a} \rightarrow \frac{3}{2}\ pour\ \ n_a \rightarrow \infty$$

*Fig.139 :Chapelet de* $\mathbf{n_a}$ *particules*

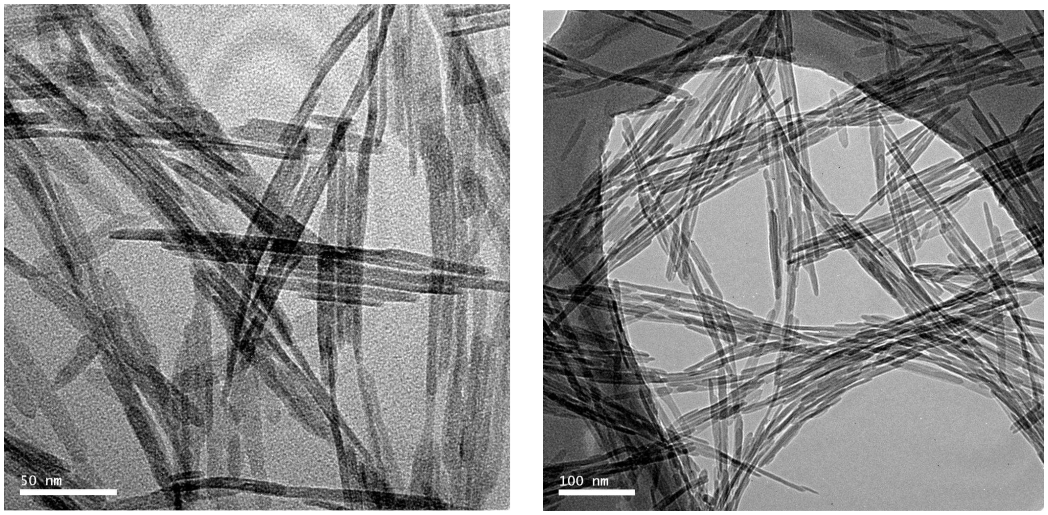
Ainsi, il semble que l'on soit en dehors des conditions de formation d'agrégation orthocinétique. Malgré la qualité des rhéomètres sur puce utilisés, nous n'avons pas pu observer une rheofluidification de suspension sur un nanofluide donné. Il aurait fallu pouvoir balayer environ quatre ordre de grandeur de valeur de $\mathbf{Pe}$. A titre d'exemple, la valeur de $\mathbf{Pe = 1}$ atteinte avec un nanofluide de pour lequel d=9nm l'a été à une pression amont proche de 10 bars dans un rhéomètre de hauteur 33 microns. Pour atteindre $\mathbf{Pe = 100}$ avec cette suspension, il aurait fallu pouvoir imposer au système une pression de 1000 bars en amont, ce qui est au-delà des capacités de résistance mécanique de ce type de microsystème. Inversement, $\mathbf{Pe = 5}$ a été la limite inférieure atteinte par le nanofluide d=190nm ce qui correspond à un débit de l'ordre de 1 mL/h. Pour pouvoir atteindre $\mathbf{Pe = 0{,}05}$ avec cette suspension, il aurait fallu pouvoir imposer un débit cent fois plus faible, ce qui était impossible avec le montage expérimental en l'état. D'autres générations de rhéomètres restent donc à concevoir pour pallier à ces limitations.

Néanmoins les figures 132, 133, 134 et 138 sont des arguments puissants pour affirmer d'une part la prépondérance des agrégats dans la rhéologie des nanofluides et d'autre part l'influence des conditions d'écoulement sur leur forme. La rhéologie sous très fort taux de cisaillement apparaît comme un moyen de traitement original pour disperser les particules et améliorer la stabilité des suspensions.

## 7 Rhéologie des nanofluides (AlOOH-Eau) possédant un rapport de forme élevé

### 7.1 Nature des particules

Nous avons aussi étudié le comportement rhéologique de nanofluides composés d'aiguilles nanométriques d'oxy-hydroxyde d'aluminium dispersées dans de l'eau dé ionisée sans surfactant. Ces suspensions sont produites par F. Chaput du LPCML. La concentration volumique $\phi$ des suspensions testées atteint au maximum 5%. Les dimensions des particules testées sont de 10 nm de diamètre pour 200 nm de long soit un rapport de forme $\alpha_p = 20$. On présente également quelques clichés ci-dessous :




Aiguilles d'aluminium sous différents grossissements

*Fig.140 :Photographie TEM des particules après évaporation du liquide porteur*

### 7.2 Résultats

Pour ces nanofluides de type ALOH-Eau, nous avons travaillé en régime semi dilué définit par Pabst et al. [04] tel que $0{,}25\% < \phi < 5\%$. Contrairement aux nanofluides de type $SiO_2$-Ethanol, il existe un taux de cisaillement critique au delà duquel se produit une forte agrégation orthocinétique se traduisant par une divergence importante de la viscosité relative. Ce taux de cisaillement critique de l'ordre de 50000 $s^{-1}$ pour $\phi = 1{,}5\%$ qui correspond à un nombre de Peclet $Pe_\alpha$ de l'ordre de 50, décroît avec la fraction volumique en particules du nanofluide pour finalement disparaître à l'approche du régime dilué défini par $\phi < 0{,}25\%$. D'un point de vue pratique, ce comportement a pour conséquence le bouchage du canal par formation d'agrégats sous haut taux de cisaillement. Sur une gamme de taux de cisaillement comprise entre 5000 $s^{-1}$ et le taux de cisaillement critique, nous avons mesuré la variation de viscosité relative en fonction de la concentration volumique en particules :

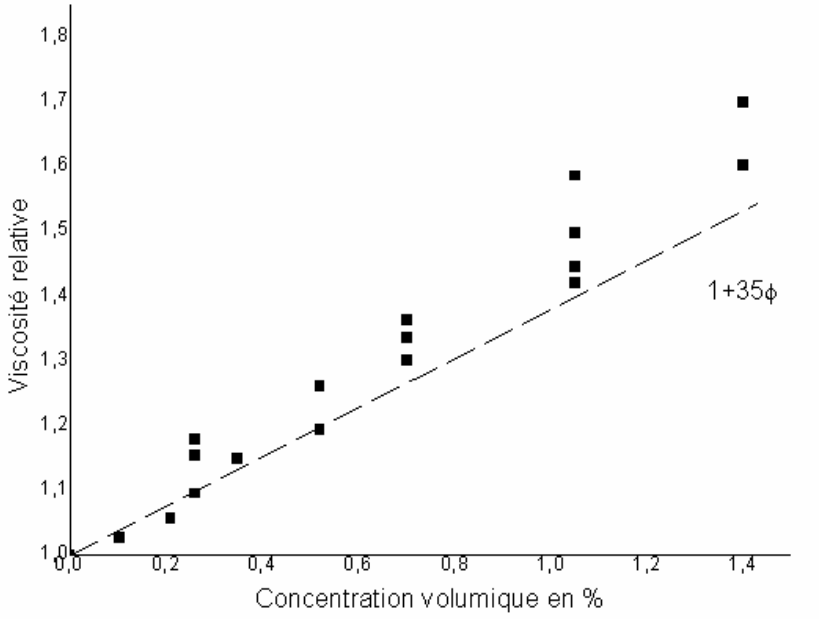



*Fig.141 :Evolution de la viscosité relative en fonction de la concentration volumique*

Suite à plusieurs mesures effectuées dans un rhéomètre sur puce de hauteur H=33,3 µm et sur une plage de nombres de Peclet $\mathbf{Pe_\alpha}$ compris entre 5 et 50, nous avons constaté une baisse de la viscosité relative jusqu'à convergence de cette dernière vers la loi de type $C_\eta \to 35$. Les formules de la page 28 qui correspondent à notre configuration fournissent $C_\eta = 35$. Dans le cas où $\mathbf{C_\eta}$ dépendrait de $\mathbf{Pe_\alpha}$ (Loi Pabst 2), on aurait $15 < C_\eta < 40$. Notre résultat $\mathbf{C_\eta = 20}$ s'accorde à ces modèles. Toutefois nous avons observé que la viscosité est restée indépendante du taux de cisaillement. Ce type de nanofluide pose toutefois le problème de la stabilité des suspensions de nanoparticules. En effet, il a été observé à de nombreuses reprises une évolution vers la gélification de la suspension au repos. Ce phénomène surprenant, qui devrait intervenir pour une concentration volumique bien plus importante, ne nous a pas permis de développer davantage les expérimentations dans les microsystèmes.

# Conclusions

*Bilan*

L'objectif de cette thèse était d'étudier le comportement rhéologique et électrorhéologique des nanofluides dans le cadre plus large de l'étude de leurs propriétés de transport. Pour comprendre les subtilités de la rhéologie des nanofluides, on a vu qu'il était impératif de travailler sous écoulements fortement cisaillés afin de modifier la structuration des agrégats de particules. Pour cela des outils destinés à l'expérimentation à petite échelle ont été développés et nous ont permis d'obtenir de nombreux résultats. Les interprétations qui ont accompagné ces derniers nous permettent d'avancer des conclusions intéressantes.

Cette étude a d'abord souligné le rôle déterminant joué par les microsystèmes sur la caractérisation de la rhéologie des nanofluides. Les microrhéomètres capillaires à capteurs de pression intégrés ainsi conçus et étalonné sur des liquides purs nous ont permis de réaliser des mesures de viscosité précises dans des conditions extrêmes de cisaillement des nanofluides. Les résultats ainsi obtenus montrent le caractère newtonien des liquides pur porteurs et des nanofluides pour des gammes comprises entre les taux de cisaillement l'on peut atteindre en rhéomètrie classique (1000 $s^{-1}$) jusqu'à des taux de cisaillement intenses atteignant 400000 $s^{-1}$.

Cette étude a de plus permis de mettre en évidence une importante augmentation de la viscosité relative $\eta/\eta_0$ comparativement à des suspensions de particules micrométriques à fraction volumique donnée. On a par ailleurs observé un comportement non linéaire pour $\eta/\eta_0$ à partir de concentrations volumiques très faibles. Ce comportement, traduisant l'existence d'interactions entre particules, peut être décrit par une relation du type Krieger Dougherty, relation normalement valable dans le cas de suspensions de particules micrométriques concentrées.

Ensuite pour chaque nanofluide, il a été possible de quantifier précisément l'écart $\Delta\eta/\eta_0$ constaté par rapport à la loi classique d'Einstein qui régit la rhéologie des suspensions de particules micrométriques. Dans un premier temps, nous avons cru observer un surprenant effet de taille pour lequel la viscosité était d'autant plus importante que les particules possédaient une faible taille.

Nous avons ensuite expliqué l'existence de cet effet grâce à l'observation attentive des gammes de nombre de Peclet sur lesquelles ont été testés les nanofluides. Ainsi, une corrélation entre l'augmentation de ce nombre caractéristique quantifiant l'importance des interactions hydrodynamiques par rapport aux interactions browniennes et la taille des agrégats a été clairement établie au passage de la transition $\mathbf{Pe = 1}$. A partir de là, de fermes conclusions peuvent être tirées sur la prépondérance du rôle des agrégats dans la rhéologie des nanofluides et sur l'influence des conditions d'écoulement sur leur forme.

Concernant les particules anisotropes, nous avons mis en évidence l'existence du phénomène d'agrégation orthocinétique sous très haut taux de cisaillement. Leur surprenant comportement gélifiant à faible concentration volumique a toutefois limité les expérimentations.

*Perspectives*

D'une part, il semble intéressant de poursuivre l'utilisation et l'amélioration de ce type de banc d'essai pour effectuer des mesures de viscosité pour des liquides purs et des nanofluides sous condition d'écoulement extrêmes pour éventuellement franchir plusieurs ordres de grandeur du nombre de Peclet pour un nanofluide donné. L'étude de la répartition des particules dans l'écoulement ainsi que l'étude du comportement des suspensions très diluées dans des canaux dont la dimension caractéristique s'approche de celle des agrégats devront être également réalisées afin d'élargir les domaines de validité des modèles élaborés et dans le but de manipuler in fine un nombre limité de particules. L'intégration d'instrumentation permettant d'étudier le transfert de chaleur devra être également envisagée pour pouvoir étudier simultanément les propriétés de transport de chaleur et de quantité de mouvement des nanofluides. D'un point de vue plus applicatif, ces études pourraient conduire à la réalisation et optimisation de micro échangeurs. Néanmoins, si les projets semblent simples en apparence, l'expérience montre que leur réalisation est complexe et coûteuse en temps, ce qui explique que ce travail n'a pas pu être abordé dans le cadre de cette thèse.

Il nous parait intéressant d'autre part que des efforts se concentrent également sur le traitement ou l'utilisation à haut taux de cisaillement des nanofluides qui nous semble un moyen original pour disperser les particules et améliorer la stabilité des suspensions. Cette dernière pouvant s'avérer encore bien souvent trop limitée. Ainsi des traitements préalables ou une utilisation sous haut taux de cisaillement permettrait la dislocation des agrégats, pourrait réduire très nettement la sédimentation des nanofluides et donc stabiliser les propriétés de transport de ces derniers. Cette thématique pourrait également constituer, d'un point de vue plus applicatif une continuation de notre travail.

# Liste des annexes

## Annexe 1 : Microsystèmes en SU8

## Annexe 2 : Articles publiés

# Annexe 1 : Microsystèmes en SU8

La microfabrication basée sur la résine épaisse SU8 permet l'intégration d'électrodes planes dans des microsystèmes. Ces systèmes présentent toutefois une tenue mécanique limitée et n'autorisent pas la mesure de pression locale.

**Présentation de la résine SU8**

La résine SU8 est une résine épaisse photosensible négative contenant des époxydes. Les époxydes sont des substances chimiques comportant un atome d'oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Leur représentant le plus connu est la colle Araldite. Sa mise en œuvre obéit au procédé de la lithographie sachant qu'en fait la résine constitue la structure finale.

*Fig.142 :Les époxydes*

La réticulation de ces molécules en vue de former un réseau résistant mécaniquement est activée par une insolation UV (365 nm) qui provoque une polymérisation cationique.

**Présentation générale**

Le système est composé de deux parties que l'on vient assembler par collage. La base (à gauche) est un wafer de pyrex 3''sur laquelle on réalise par dépôt d'or de 150nm, l'électrode inférieure EI (long rectangle jaune) et les plots d'alimentation de l'électrode supérieure ES (4 carrés jaunes). On structure par la suite un canal clos (en vert) en résine d'épaisseur de l'ordre de 30 microns. Le capot supérieur (à droite) est une plaque de verre rectangulaire 40mm x 40mm sur laquelle on réalise par dépôt d'or de 150nm, l'électrode supérieure ES.

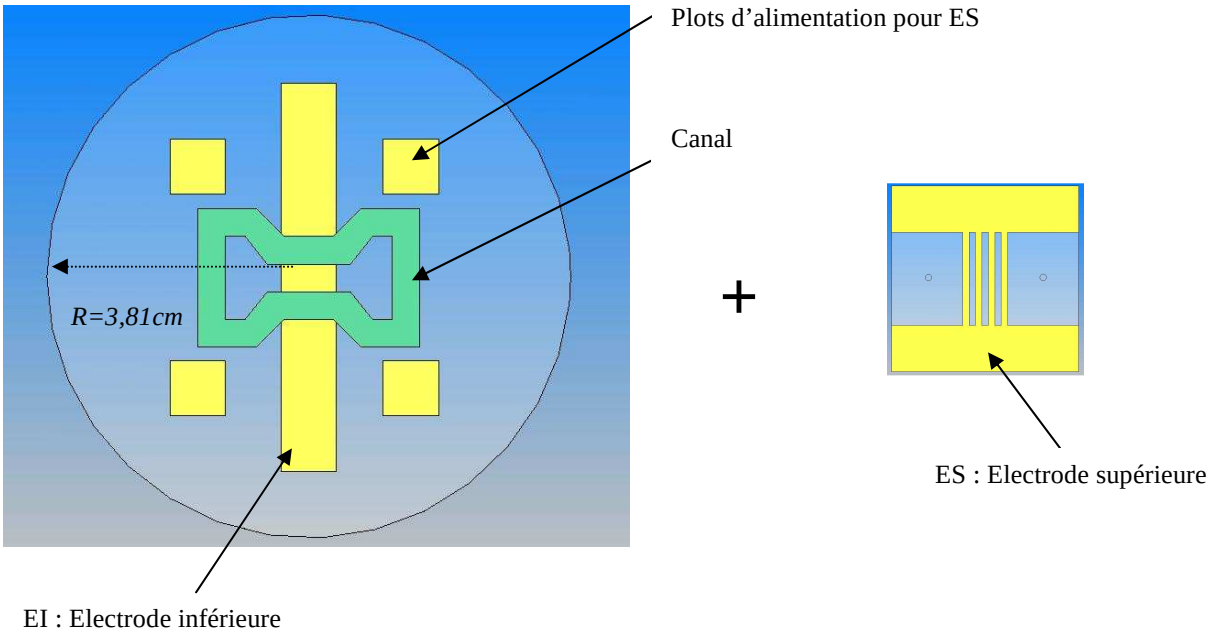



*Fig.143 :Constituants : base inférieure avec canal en SU8, capot supérieur*

La figure suivante présente un microcanal en résine SU8 instrumenté d'électrodes en vue de face et en coupe. Les flèches indiquent les points d'entrée et de sortie du fluide.

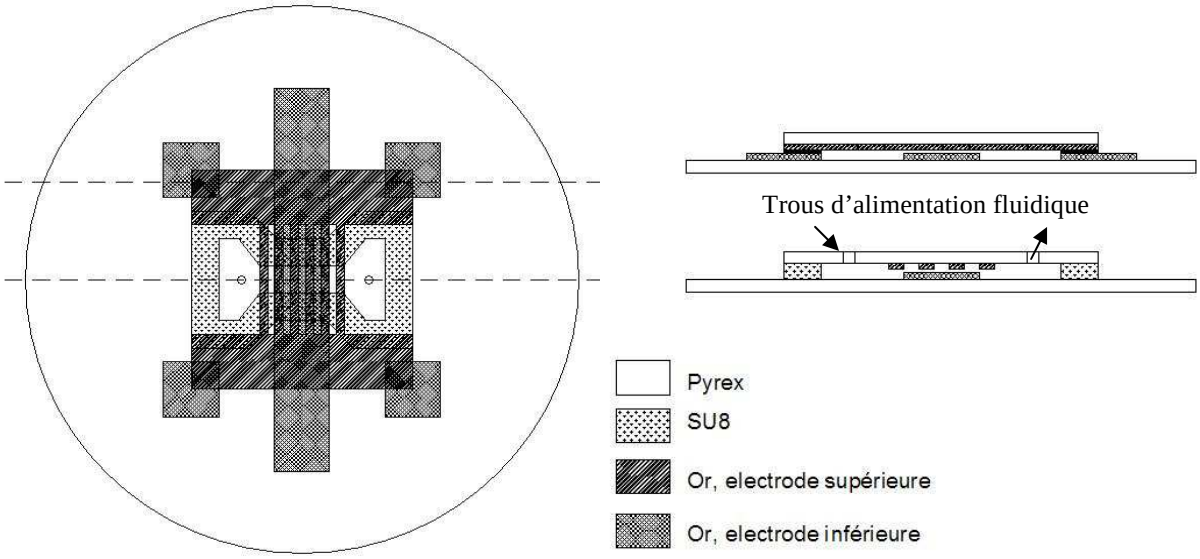



*Fig.144 :Vues en coupe du micro canal en SU8 instrumenté d'électrodes*

**Réalisation**

Une vingtaine d'étapes sont nécessaires pour la réalisation de l'ensemble. D'un point de vue ordonnancement, on effectue tout d'abord en parallèle les étapes de microfabrication sur les deux parties que l'on vient ensuite assembler.

**Réalisation base**

Pour la base, on utilise des wafers 3 pouces en pyrex. Apres préparation de la surface, on effectue un dépôt plein champ de titane pour favoriser l'adhérence (10 nm) d'un dépôt plein champ or (100 nm) dans le but de réaliser par lithographie les électrodes permettant la sollicitation électrique des fluides étudiés. La seconde étape consiste par la suite à réaliser la structure en résine SU8 avec les précautions décrites dans la partie concernée.

| **Etapes : base inférieure** | **Remarques** |
|---|---|
| **Préparation de la surface avant dépôt** | Processus de nettoyage |
| **Dépôt Titane/Or** | Processus de dépôt Au et Ti |
| **Lithographie des électrodes** | Processus résine S1818<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus attaque chimique Au et Ti |
| **Préparation de la surface avant réalisation du canal** | |
| Nettoyage spécifique | Nettoyage du substrat par le mélange requin $H_2SO_4/H_2O_2$ pour rendre hydrophile et rinçage/séchage |
| Etuvage | Etuvage 200° pendant 3h pour déshydrater et accroître l'adhérence |
| Attaque plasma | Attaque plasma $O_2$ pendant 3 minutes pour rendre hydrophile juste avant l'étalement et favoriser l'adhérence |
| **Réalisation de la structure en SU8** | |
| Etalement | Laisser reposer la résine très visqueuse 40''après dépôt.<br>1er étalement de sous couche d'adhérence SU8 2002 (cf. doc. SU8)<br>2ème étalement fin (cf. doc. SU8). On limitera les effets de bords avec une projection de développeur pendant la rotation.<br>Repos sous cloche à l'abri de la poussière (typiquement 30' pour la Su8 2015 et 1h pour la Su8 2050). |
| Cuissons et insolation | Soft bake à 95° afin d'évacuer les solvants de la résine et d'homogénéiser l'épaisseur de la couche ; la montée en T° est lente 3° /min avec un palier à 95° (cf. doc. Su8) et un refroidissement libre jusque 30°.<br>Exposition avec filtre (puissance maximale afin d'assurer l'adhérence et éviter le Lift Off, cf. doc. Su8)<br>Post bake à 65° ; la montée en T° est lente 3° /min avec un palier à 95 ° (cf. doc. Su8) et un refroidissement libre jusque 30°. |
| Développement | Développement de durée spécifique à la résine (cf. doc. Su8) avec une agitation permanente |
| Rinçage | Rinçage Isopropanol (si sous insolation, apparition de voile blanc).<br>Rinçage eau DI, Séchage $N_2$ |
| **Contrôle des dimensions du canal** | Profilomètre / observation MEB |

**Résultat :**

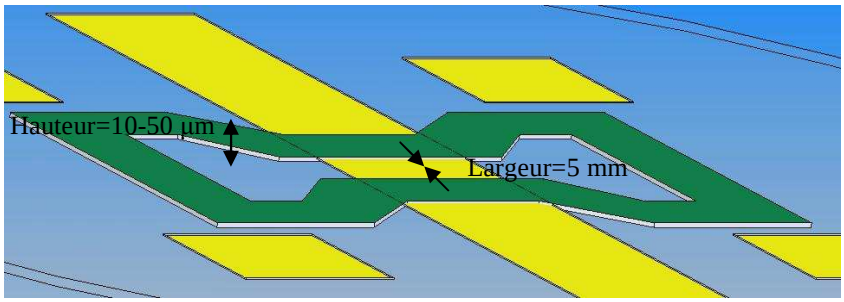



*Fig.145 :Base en zoom partiel, électrodes et plots en jaune et canal en vert*

**Réalisation capot**

Pour le capot, on utilise des wafers 3 pouces en verre fin d'épaisseur 100 microns que l'on découpe en carreau de 40mm de coté. Par le même procédé que précédemment, on réalise l'électrode supérieure. La dernière étape consiste en un perçage d'un diamètre 1,5 mm.

| **Etapes : Substrat Pyrex supérieur** | **Remarques** |
|---|---|
| **Découpage** | Découpage scie diamant d'un Wafer 3'' en verre fin<br>Obtention d'un carré de coté 40 mm |
| **Préparation de la surface avant dépôt** | Processus de nettoyage |
| **Dépôt titane/Or** | Processus de dépôt Au et Ti |
| **Lithographie des électrodes** | Processus résine S1818<br>Sur insolation locale si nécessaire<br>Processus attaque chimique Au et Ti<br>Processus de nettoyage |
| **Perçage du Capot** | Processus perçage |
| **Préparation avant encapsulation**<br>Nettoyage spécifique, rinçage, séchage | Nettoyage du substrat par le mélange requin $H_2SO_4/H_2O_2$ pour rendre hydrophile et rinçage/séchage |

**Résultat :**

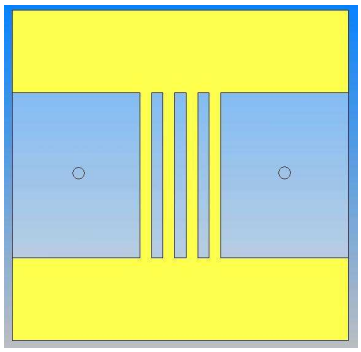


*Fig.146 :Capot supérieur*

**Réalisation du collage**

L'assemblage des deux parties s'effectue par collage à l'aide d'une couche micrométrique de résine SU8-2002 déposée sur le capot supérieur. Apres étalement, on chauffe les deux parties à 75° pour venir ensuite les mettre en contact sous un léger effort presseur. La polymérisation de la colle s'effectue enfin lors de l'insolation plein champ double face qui s'ensuit. Notons que l'effort presseur et la souplesse du verre fin sont censés garantir l'étanchéité de l'assemblage. Pour s'assurer du bon contact électrique entre l'électrode supérieure et les plots d'alimentation de la base, on pourra enfin placer des morceaux de feuille d'or dans l'interstice.

| **Etapes : Encapsulation** | **Remarques** |
|---|---|
| **Préparation du capot supérieur**<br>Protection de la zone correspondant au canal<br><br>Résine SU8-2002 destinée au collage | Mise en place d'un autocollant pré découpé 12mm x 4 mm sur le capot supérieur<br>Tournette 30s - 1000 tr/min sur support à pinces<br>Suppression locale de la résine au niveau des perçages et des plots pour le contact électrique |
| **Réglage de la presse** | Mise en route de la presse chauffante à 75 °<br>Vérification du réglage de l'effort presseur sur des cales étalon |
| **Chauffage des capots** | Chauffage à 75 ° (30') |
| **Encapsulation** | Serrage et encollage (20')<br>Insolation plein champ 140s des deux cotés |

**Résultat :**

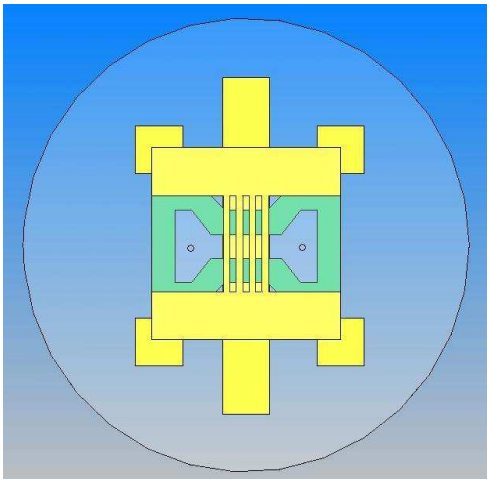


*Fig.147 :Etat du système après encapsulation*

Cette puce est ensuite collée sur un support en bakélite cuivrée. On réalise ensuite les connections hydrauliques avec la technologie présentée précédemment. La photographie suivant montre le système réel dans son intégralité avec les connexions électriques et hydrauliques.

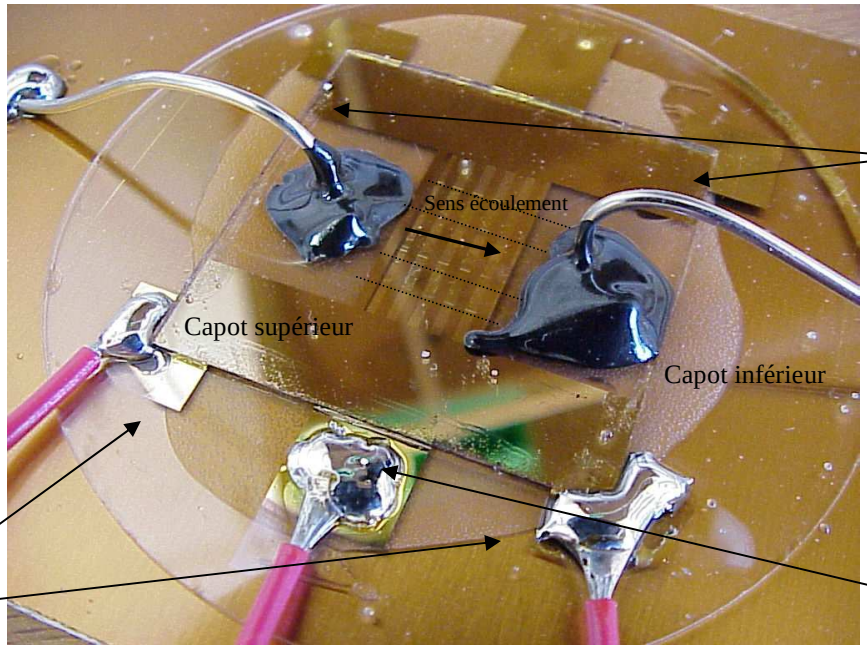
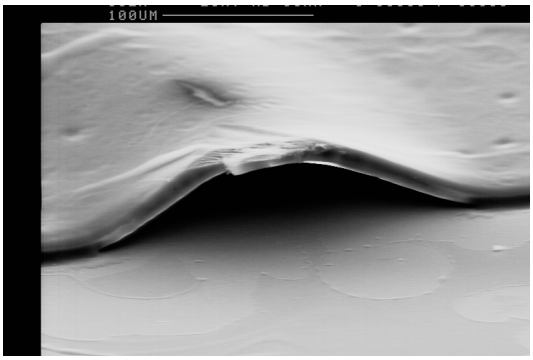
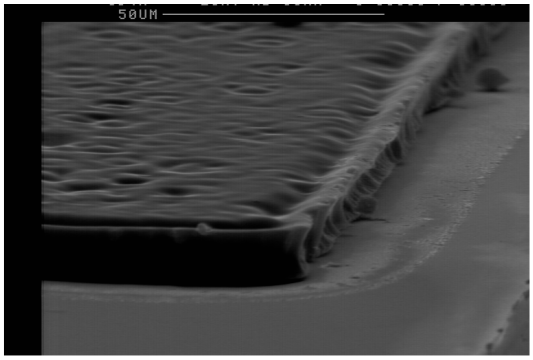
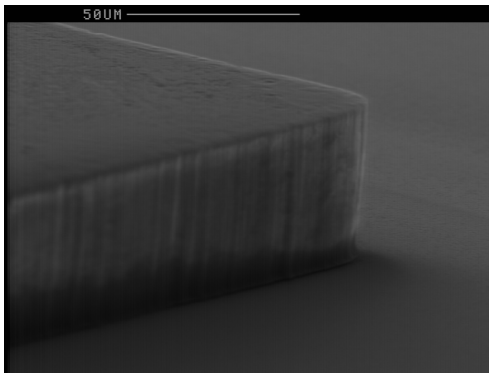
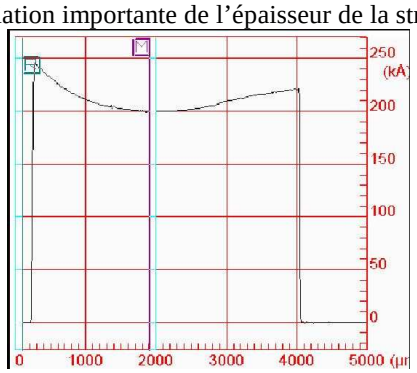
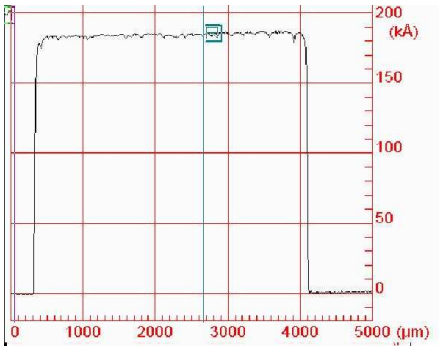



*Fig.148 :Photographie de la puce collée sur son support*

**Problèmes rencontrés et limite du microsystème**

Les principales difficultés rencontrées sont liées à la fois au grand nombre d'étapes nécessaires à la réalisation de l'ensemble (une vingtaine) mais également à la manipulation de la résine SU8. On présente ainsi dans le tableau suivant les différents problèmes rencontrés et les solutions proposées

| **Etapes : Problèmes** | **Solutions** |
|---|---|
| 1. Décollement de la structure en résine Su8<br>  <br><br>*Fig.149 :Décollement local, prise de vue MEB (sous insolation ou mauvais traitement de surface)* | Traitements spécifiques (mélange $H_2SO_4/H_2O_2$ et plasma) et optimisation des paramètres d'insolation |

| | |
|---|---|
| 2. Mauvaise qualité géométrique des flancs de canaux<br>  <br><br>*Fig.150 :Flanc de canal incorrect (sur insolation), vue Meb* | Adaptation des paramètres de cuisson et d'insolation pour la mise en œuvre de la résine SU8<br>  <br><br>*Fig.151 :Flanc de canal correct (vue MEB)* |
| 3. Présence de craquelures dans la structure en SU8<br> <br>*Fig.152 :Craquelures sur structure en SU8 (recuit trop rapide), vue microscope* | Adaptation des paramètres pour la mise en œuvre de la résine SU8 en particulier le temps de montée en température lors des cuissons pour limiter les contraintes thermiques. |
| 4. Variation importante de l'épaisseur de la structure<br>  <br><br>*Fig.153 :Mesure profilomètre d'une portion de structure Δh=5 µm (1div=5 µm)* | Adaptation des paramètres de cuisson pour la mise en œuvre de la résine SU8<br>  <br><br>*Fig.154 :Mesure profilomètre d'une portion de structure Δh<1µm* |
| 5. Mauvaise qualité géométrique de l'encapsulation | Utilisation de verre fin souple pour le capot supérieur |
| 6. Mauvais contact électrique entre l'électrode supérieure et la base | Bourrage de feuille d'or dans l'interstice |

**Limitation**

Ce type de microsystème est cependant limité. L'étanchéité est trop souvent défaillante, de nombreuses fuites apparaissent avec l'augmentation du débit. Les tolérances sur les dimensions de la structure en résine sont beaucoup trop larges pour pouvoir réaliser des mesures précises de viscosité à partir de la perte de charge. La faible résistance mécanique du système ne permet pas de balayer une vaste gamme de débits et enfin la fiabilité électrique des électrodes est trop incertaine; lors du scellement, il arrive qu'apparaissent des courts circuits entre les électrodes pour un effort presseur mal contrôlé. Par la suite, nous allons présenter des réalisations basées sur une technologie hybride Silicium/pyrex visant à résoudre ces difficultés et améliorer les performances du système.

# Annexe 2 : Articles publiés

APPLIED PHYSICS LETTERS **91**, 233103 (2007)

## Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels

J. Chevalier
*Institut Néel, CNRS, 25 avenue des Martyrs, B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*

O. Tillement
*Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Luminescents, Université C. Bernard Lyon 1, 10 rue A.M. Ampere-Bat. A. Kastler, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

F. Ayela[a)]
*Institut Néel, CNRS, 25 avenue des Martyrs, B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*

(Received 17 October 2007; accepted 13 November 2007; published online 4 December 2007)

Results on the viscosity of $SiO_2$ nanofluids submitted to very strong shear rates are reported. Experiments were conducted with micromachined capillary viscometers equipped with local pressure probes. For particle sizes of 35, 94, and 190 nm, and solid volume fractions from 1.4% to 7%, a Newtonian behavior has been observed up to $5\times10^4$ s$^{-1}$. The increase in the nanofluid viscosity obeys a classical model but with a crowding factor which is a function of the diameter of the particles. This size dependence is explained by the influence of the shearing motion on the aggregates aspect ratio. © *2007 American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.2821117]

The dispersion of nanoparticles of diameter $d$ in pure liquids (the so-called nanofluids) meet the requirement of enhancing the thermal diffusivity of heat transfer fluids without settling. Surprising anomalous increases of the thermal conductivity $k$ of nanofluids, beyond the classic model prediction, have been observed by many authors. However, there is a lack of data dealing with the dynamic viscosity $\eta$ of nanofluids. For developed laminar flows, an increase of $k$ is expected to go with a similar increase of the convective heat transfer coefficient, and an equivalent amount of heat flow can be exchanged through smaller diameters. The question is then to know whether such a size reduction is balanced by an increase of the viscous drag or not. Prasher *et al.*[1] recalled that through circular pipes, the increase in the viscosity must not exceed four times the increase in thermal conductivity. Through rectangular cross sections as those of microchannnels of width $W$ larger than the height $H$, it can easily be shown that the critical ratio becomes equal to 3. The incremental viscosity $\eta$ due to the presence of small spherical particles in a base liquid of intrinsic viscosity $\eta_0$ is expressed by expressions converging to the Einstein equation $\eta=\eta_0(1+5\phi/2)$ for low solid volume fractions $\phi$. However, deviations from that equation may occur with nanofluids. The average length $\ell$ between two neighboring particles, $\ell \approx d[(\phi_m/\phi)^{1/3}-1]$, shortens with nanofluids ($\phi_m$ is the crowding factor of the suspension), and nanoparticles are likely to aggregate. The nanofluid behaves then as a higher volume concentrated suspension because of immobilized liquid trapped inside the clusters. Publications[1–3] relative to the rheology of nanofluids with low solid volume fractions $\phi$ of spherical particles corroborate that aggregates are likely to increase the viscosity. None of the above references argues any size effect. However, Tao and Xu[4] point out that as the size of a particle gets smaller and its mean free path becomes shorter, collisions caused by Brownian motion are liable for an increase of $\eta$. Such an increase is then estimated from a crowding factor which depends on the diameter of the particles.

The influence of Brownian motion on nanofluids can be expressed via the Peclet number Pe defined by

$$\mathrm{Pe}=\frac{3\pi}{8}\frac{\eta_0\gamma d^3}{k_BT}\left[\left(\frac{\phi_m}{\phi}\right)^{1/3}-1\right], \qquad (1)$$

where $\gamma$ is the shear rate, $k_B$ is the Boltzmann constant, and $T$ is the temperature. We have defined Pe as the ratio between a "Brownian" characteristic time $T_B=3\pi\eta_0 d\ell^2/8k_BT$, and a "shearing" time $T_\gamma=\ell/\gamma d$. Collisions are caused by Brownian (Pe$<1$) or shearing motions (Pe$>1$), the latter being the cause of orthokinetic aggregation until large shear stress should break up clusters. For Pe$>1$, collisions are due to the fact that particles in different strata of the liquid move with unequal velocities under the shearing motion. With nanoparticles, it is a challenge to reach high Pe values because of the high $\gamma$ values that are necessary. Microchannels are then useful tools to study nanofluids under severe rheological states because large shear stress values can be reached under a laminar flow regime.

In this letter, we present viscosity measurements of nanofluids performed with capillary microviscometers. The technical details of these devices are presented elsewhere.[5] They are derived from systems devoted to perform local pressure drop measurements in microchannels,[6,7] and which have proved the efficiency of the laws of hydrodynamics down to a few microns. With this process, the shear rate at the wall of a microchannel is directly measured via the pressure drop and the shear rate at the wall is deduced from the flow rate. Two viscometers of height $H=26$ $\mu$m and $H=28$ $\mu$m have been used. The width $W=5$ mm and the distance $L=10$ mm between two gauges were similar for each device.

Nanoparticles based on silica nanocrystals are purchased from Nano-H S.A.S. The synthesis is conducted by a direct precipitation of silica in alcohol at room temperature to obtain a colloidal solution. A clear solution of nanoparticles is obtained after 2 h of stirring, with a charge of 500 g/L after concentration and purification. The final size is controlled by

[a)]Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: frederic.ayela@grenoble.cnrs.fr.

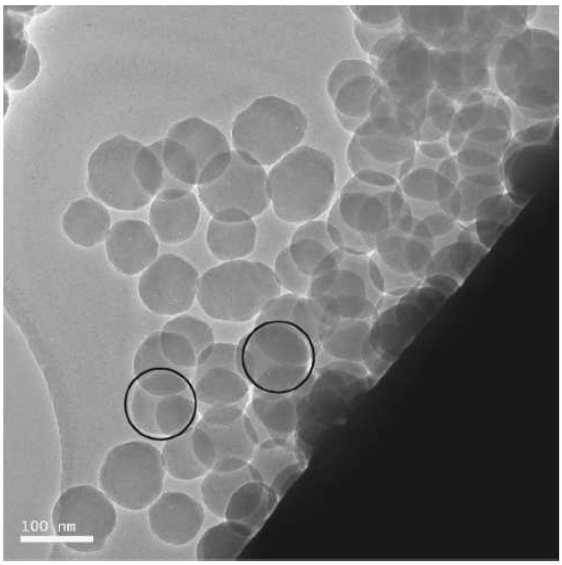



FIG. 1. TEM micrograph of 94 nm diameter $SiO_2$ nanoparticles. The continuous circles are guides for the eyes.

laser granulometry and by electron microscopy at 35±3, 94±5, and 190±8 nm. Nanoparticle size distribution is rather monodisperse as shown by the transmission electron microscopy (TEM) photograph in Fig. 1.

These three distinct ethanol-based nanofluids have been tested at ambient temperature. The pure ethanol (min of 99.8 vol %) viscosity $\eta_0$=1.3 mPa s. The volume fraction of the solid phase is a key parameter for the analysis of the data related to nanofluids. Measuring the density $\rho_{\text{liq}}$ of the base fluid and $\rho_{\text{exp}}$ of the nanofluid under test is then the best way to determine

$$\phi = \frac{\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{liq}}}{\rho_{\text{sol}} - \rho_{\text{liq}}}. \tag{2}$$

We have $\rho_{\text{liq}}$=0.789 g/cm$^3$ and we assumed that the nanoparticles we used had a density of $\rho_{\text{sol}}$=2.06 g/cm$^3$ to obtain results self-consistent with those given by Nano-H. The latest value stays close to the density of pure $SiO_2$ $\rho_{SiO_2}$ =2.27 g/cm$^3$.

All the nanofluids under test have displayed a constant Newtonian behavior for solid concentrations ranging from 1.1% to 7% and for shear rate values ranging from $5\times10^3$ to $5\times10^4$ s$^{-1}$. Some significant recorded data are plotted in Fig. 2. The viscosity increases with the solid volume fraction, but scale effects are present, as can be seen in Fig. 3, where the relative viscosity $\eta/\eta_0$ is plotted as a function of $\phi$ for all three different nanofluids.

A strong deviation from the Einstein equation and an anomalous size effect are clearly apparent. A linear regression only holds for the 190 nm diameter nanofluids, and we obtain $\eta_{\text{rel}}^{190}=1+8.2\phi$. This strong enhancement of the relative viscosity could be attributed to aggregates with an effective volume concentration $\phi_a \approx 3.3\phi$. However, it is surprising that the linear behavior remains up to $\phi$=6% because $\phi_a \approx 20\%$ is not negligible anymore compared to the crowding factor $\phi_m$. About the 94 and 35 nm nanofluids, a linear fit does not accurately match the experimental data. We find

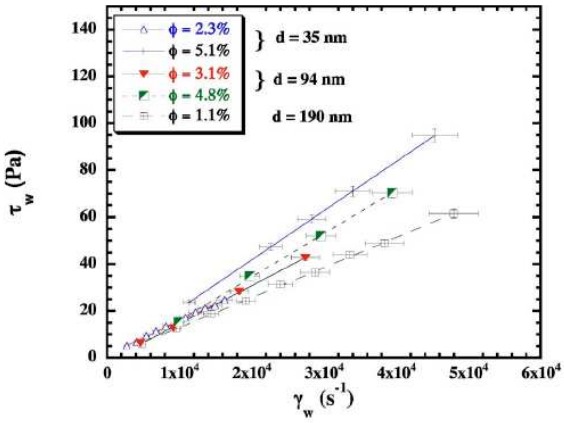



FIG. 2. (Color online) Rheograms of $SiO_2$ nanofluids at different volume concentrations. The horizontal error bars (7%) are the consequence of uncertainty on the height $H$ of the microviscometers used. The vertical error bars (3%) are the consequence of uncertainty on the pressure drop measured by local micromachined transducers.

that a good agreement with the experimental relative viscosities is given by a Krieger-Dougherty-type formula

$$\eta_{\text{rel}} = \left(1 - \frac{\phi_a(d)}{\phi_m}\right)^{-2} \tag{3}$$

with

$$\phi_a(d) = \left(\frac{D_a}{d}\right)^{1.2} \phi, \tag{4}$$

where $D_a$ is the average diameter of the aggregates and $\phi_m$ is the crowding factor, as detailed by Prasher *et al.*[1] With the value $\phi_m$=65% for random arrangement of spheres, the curve fits in Fig. 3 are obtained with $D_a$=97, 195, and 352 nm for $d$=35, 94, and 190 nm, respectively. The values of the average diameters $D_a$ are consistent with the presence of aggregates made with a discrete number of nanoparticles.

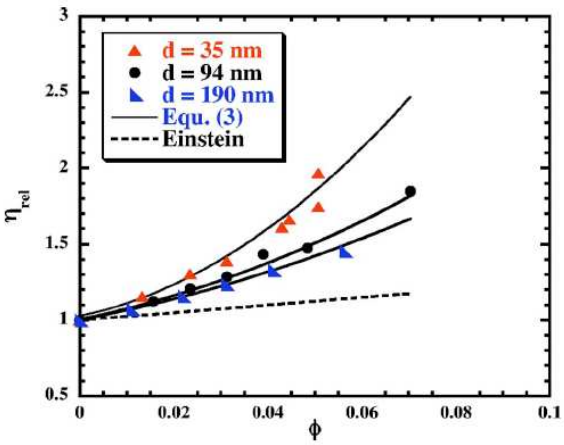



FIG. 3. (Color online) Relative viscosity vs volume concentration for three different sized $SiO_2$ nanofluids. Einstein's equation for dilute suspensions does not hold even at low volume concentrations. A Krieger-Dougherty model, coupled with variable size aggregates, allows an accurate explanation of the experimental results.

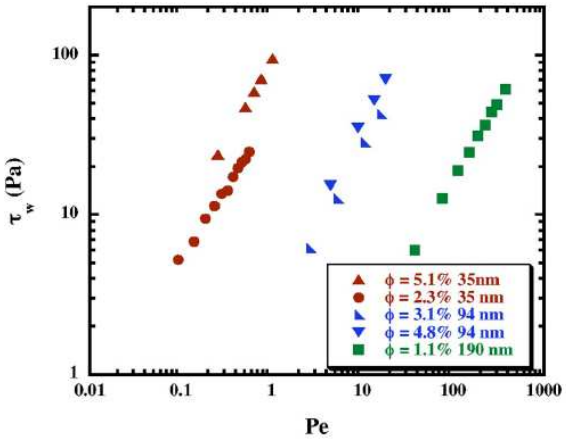



FIG. 4. (Color online) Experimental results of Fig. 2 plotted as a function of the Peclet number Pe.

Figure 4 displays the shear stress of the experimental data in Fig. 1 plotted as a function of Pe. The 190 nm nanofluids show Pe$\gg$1. The 94 nm nanofluids show moderate but Pe$>$1 values. The 35 nm nanofluids show Pe$<$1. These three different ranges of data have to be compared to the $\phi_a$ values deduced from the $D_a$ diameters, which are $\phi_a/\phi$ =3.4, 2.4, and 2.1 for $d$=35, 94, and 190 nm, respectively. We explain the evolution of $\phi_a/\phi$ as a consequence of the shearing motion which should modify the aspect ratio of clusters. Experiments at low Pe values may have been performed with spheroids clusters aggregated by Brownian motion. By increasing the Pe value, the shearing force tends to give way to quasi-infinite lines of adjoining spherical particles. A simple calculation shows in this latest case that $\phi_a \approx 1.5\phi$. Our experimental data tend toward this limit. What seems to be a size effect is probably the consequence of the presence or absence of orthokinetic aggregations. A final demonstration has to come by experiments performed, for monodisperse nanofluids, above and below the critical value Pe=1.

This work confirms the Newtonian behavior of nanofluids over a broad range of shear rates. As the volume concentration increases, an anomalous enhancement of the viscosity appears to be the evidence of the size effects of aggregates whose size cannot be foreseen. So, definite conclusions relative to the related viscosity and thermal conductivity enhancements cannot be drawn. However, the aspect ratio of clusters may be thinned by a strong shearing motion. Although this needs confirmation, very high shearing rates in microchannels appear to be a way for nanofluids to converge to a well-defined value of viscosities.

[1]R. Prasher, D. Song, J. Wang, and P. Phelan, Appl. Phys. Lett. **89**, 133108 (2006).
[2]S. K. Das, N. Putra, and W. Roetzel, Int. J. Heat Mass Transfer **46**, 851 (2003).
[3]K. Kwak and C. Kim, Korea-Aust. Rheol. J. **17**, 35 (2005).
[4]R. Tao and X. Xu, Int. J. Mod. Phys. B **19**, 1283 (2005).
[5]J. Chevalier and F. Ayela (unpublished).
[6]R. Baviere and F. Ayela, Meas. Sci. Technol. **15**, 377 (2004).
[7]R. Baviere, F. Ayela, S. Leperson, and M. Favre-Marinet, Phys. Fluids **17**, 098105 (2005).

REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS **79**, 076102 (2008)

# Microfluidic on chip viscometers

J. Chevalier and F. Ayela[a)]
*Institut Néel, Bat. E, C.N.R.S, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*

(Received 18 March 2008; accepted 18 May 2008; published online 2 July 2008)

We present the design and the process of fabrication of micromachined capillary on chip rheometers which have performed wall shear stress and shear rate measurements on silicon oil and ethanol-based nanofluids. The originality of these devices comes from the fact that local pressure drop measurements are performed inside the microchannels. Thus, the advantage over existing microviscometers is that they can be used with the fluid under test alone; no reference fluid nor posttreatment of the data are needed. Each on chip viscometer consists of anodically bonded silicon-Pyrex derivative microchannels equipped with local probes. The anodic bonding allows to reach relatively high pressure levels (up to ≈10 bars) in the channels, and a broad range of shear stress and shear rate values is attainable. Dielectrophoretic and electrorheological effects can be highlighted by employing alternate microstripe electrodes patterned onto the inner side of the Pyrex wall. © *2008 American Institute of Physics.* [DOI: 10.1063/1.2940219]

Viscosity measurements usually require fluid sample volumes in the milliliter range. Recent publications have pointed out that there is a need to develop new analytical tools at the submillimeter length scale, for applications where only microliter sample volumes are available or to explore high shear rheology on a laboratory on chip. Microfluidic viscometers have been proposed[1–5] which require optical sensing, tedious analytical treatment, or particle image velocimetry, which is inconsistent with fluids loaded with nanoparticles. The main disadvantages of the above cited devices are, on the one hand, the existence of a shear gradient and of possible wallslip effects, and on the other hand, the impossibility of performing pressure drop measurements inside the microsystem. These restrictive points are overcome by the microfluidic viscometers we present in this note and which take advantage of the fact that local pressure probes are micromachined together with the capillary channels. Interdigited comb electrodes are sputtered on one wall of the channels, so that a pure fluid can be tested in electrorheological configurations.

Let us consider a fully developed laminar flow of an incompressible liquid in a horizontal rectangular microchannel. The height $H$ is low compared to the width $W$ of the channel. The relationships between the flow rate $Q$, the pressure drop $\Delta P$ over a length $L$ and the wall shear rate $\gamma_w$, and shear stress values $\tau_w$ are

$$\gamma_w = \frac{2(2n+1)}{n}\frac{Q}{WH^2},$$

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{L}\frac{H}{2},$$

$$Q = \frac{nWH^2}{2(1+2n)}\left(\frac{H\Delta P}{2\eta L}\right)^{1/n}. \quad (1)$$

The experimental knowledge of $Q$ and $\Delta P/L$ allows the determination of the Newtonian ($n=1$) or shear thinning ($n<1$) behavior of the fluid and of the apparent viscosity $\eta=\tau/\gamma^n$. Hybrid silicon-Pyrex microchannels allow to perform microsystems strong enough to support high shear rate values. Local pressure transducers can be machined together with the channels onto the silicon wafer according to the process detailed below.

Nanofluids are fluid suspensions of solid nanoparticles. Recent experiments have indicated an anomalous increase in thermal conductivity of these suspensions.[6–8] Less attention has been payed to the rheological properties of nanofluids. Indeed, the dynamic viscosity of a fluid is a crucial parameter involved in most of the adimensional numbers used in the transport correlation formulations. The few results concerning the viscosity of nanofluids exhibit higher values than those of fluid suspensions of microparticles.[9–11] These experiments were performed with commercially available rheometers over a limited range of shear rates. Other exotic nanofluids are electrorheological ones, whose apparent viscosity is controlled by the applied electric field strength. The recent publication of a giant electrorheological effect observed with nanoparticles has attracted great attention.[12]

The elaboration of one on chip microviscometer starts from double side polished 250 $\mu$m thick boron-doped ⟨100⟩ silicon wafers with a 95 nm thick upper layer of $Si_3N_4$. The $Si_3N_4$ layer is removed from four $2.3\times3.2$ mm$^2$ squares and the wafer is chemically etched in a KOH solution at 80 °C in order to produce four membranes of thickness ≈150 $\mu$m [Fig. 1(a)]. The pattern of the channels, with perpendicular slits opening on the diaphragms, is then lithographed. The design of each viscometer is a microchannel which splits into two identical parts so that when the application of a field in one part changes the rheology of the fluid, the flow is unbalanced. After the encapsulation should be made, the pressure will be locally measured in each channel by way of these narrow slits linking the channels to the closed microcavities. Each square deflecting membrane at the bottom of the cavities will transduce the corresponding pressure value. For

[a)]Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: frederic.ayela@grenoble.cnrs.fr.

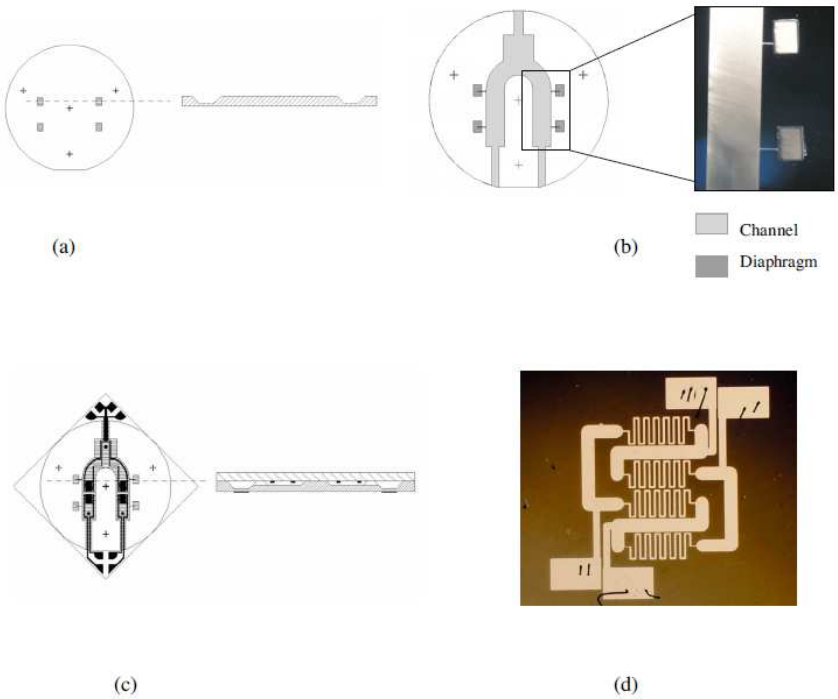



FIG. 1. (Color online) Drawings of the main steps used for the micromachining of an on chip microviscometer. (a) Etching of the deflecting membranes. (b) Etching of the channels with their pressure slits. (c) Anodic bonding of a Pyrex cap equipped with local electrodes. (d) Photograph of one of the strain gauges lithographed on the back side of each membrane.

each channel, the local pressure probes are spaced 10 mm from each other [Fig. 1(b)]. Entrance effects will be canceled out because the transducers are located in a steady state stream. The $Si_3N_4$ layer is removed and the channels are chemically etched in KOH. The final depth of the channels ranges from $H=10$ $\mu$m to $H=50$ $\mu$m. The width $W=5$ mm is kept constant. This second etching lowers the thickness of the membranes down to $\approx 100$ $\mu$m. The residual $Si_3N_4$ is removed from the top of the wafer. The $H$ and $W$ values are carefully measured because of their influence in Eq. (1). A Pyrex cap with Ti–Au=5+100 nm thick electrode arrays (comb electrodes) is anodically bonded. Previously, three holes were ultrasonically drilled in the Pyrex cap for the fluidic feeding. The pattern of the etched channels goes along the diameter of the wafer so that the electrical connections can be made outside and that no contact occurs between the gold electrodes and the silicon [Fig. 1(c)]. For the detection of the deformation of each membrane, we use a successful process formerly performed in experiments dedicated to microfluidics.[13,14] This process is based on the lithography of CuNi 30 $\mu$m wide meandering strain gauges sputtered onto each membrane [Fig. 1(d)]. Special and careful arrangements must be done during the technical steps involving photoresist spinning and CuNi wet etching on the rear side of the microsystem, to not pollute the microchannels. The apertures at the edges of the silicon wafer are then sealed with insulating glue. Finally, capillaries are set onto the three apertures. The total microfabrication of one viscosimeter results from about 20 crucial steps performed in a clean-room environment.

The testing of each viscometer takes place in an experimental setup which includes a syringe pump, two lock-in amplifiers, a frequency generator, a pressure transmitter used for the calibration of the micromachined strain gauges, a high voltage source, and an ammeter. The fluid delivery is driven by a syringe pump and is calculated with the help of a precision balance ($\pm 0.001$ g). The calibration is performed when the fluid under test has filled the viscometer by closing the output of both channels and by increasing the pressure, so that the uniform pressure in the whole system is detected by the pressure transmitter and by each cavity-strain gauge. The dynamic sensitivity of the gauges ranges from 10 to 50 $\mu$V/(V.bar), and is mainly a function of the thickness of the membrane. The ultimate electronic sensitivity of the mechanical strain gauges is about 50 nV/$\sqrt{\text{Hz}}$ and is equivalent to a pressure drop of $\pm 500$ Pa, that means that the relative uncertainty induced by this parameter alone is below 1%. The major source of error in the extrapolation of the experimental results comes from the determination of $H$ ($\pm 3\%$). Thus, we have estimated the experimental values of $\tau_w$ and $\gamma_w$ with error bars of 3% and 7%, respectively.

The microfluidic on chip viscometers were tested with nanofluids of $SiO_2$ nanoparticles dispersed in either silicon oil or ethanol. Silicon oil is a dielectric liquid which can be submitted to high electrical fields. However, the dispersion of hydrophilic nanoparticles into a hydrophobic liquid may give rise to aggregation, settling, and clogging of the microsystem. Ethanol was proved to be a better base fluid for the dispersion of $SiO_2$ nanoparticles, but such nanofluids cannot be subjected to electric fields. Transmission electron micrographs of each set of nanoparticles have confirmed the monodisperse character of the suspensions under test. Seven sets of particles of different diameters (from $d=21$ nm to $d=190$ nm) were dispersed in ethanol. Two different ($d=120$ and 400 nm) diameter particles were dispersed in silicon oil. The volume fraction $\varphi$ of the solid phase did not exceed 8% for each nanofluid.

Four viscosimeters of height $H=12$, 26, 28, and 33 $\mu$m have been used to perform rheological measurements on the $SiO_2$ nanofluids. The base fluids displayed an experimental viscosity $\eta=1.2$ mPa s for ethanol and $\eta=4.8$ mPa s for silicon oil, at ambient temperature. These measurements were performed systematically before each run of experiments with nanofluids, since the viscosity of these base fluids is strongly dependent on temperature. The results obtained, for the base fluids as for the nanofluids, did not depend on the viscometer used.

First results obtained with $d=35$, 94, and 190 nm diameter particle ethanol-based nanofluids have been published recently.[15] Further experiments have been performed since, with nanoparticles of diameters $d=21$, 44, 60, and 95 nm. The latest results confirm that a constant Newtonian behavior is observed for concentrations running from 1.1% to 7% and for a shear rate up to $\gamma \approx 250 \times 10^3$ s$^{-1}$. For both series of data, aggregates of average diameter $D_a > d$ are thought to enhance the effective volume concentration $\varphi_a$ of the suspension. The results obtained with the high shear rates microviscometers have demonstrated a correlation between the shape and size of the aggregates, and the shear rate value.

The effect of a strong electric field was studied on the 120 nm diameter silicon oil based nanofluid. Interdigited comb electrodes with a gap $\approx 100$ $\mu$m were sputtered onto the top of the channel, over a distance of 4 mm, between the pressure sensors of one of the two channels comprising the viscometer. The application of an average field $E \approx 1$ kV/mm did not alter the viscosity of pure silicon oil which behaves as a Newtonian fluid up to $\gamma=10^5$ s$^{-1}$. However, at very low flow rates, thermomechanical effects have been observed. Joule heating occurs because the electrical resistivity of silicon oil under a low electric field ($\rho \approx 10^{12}$ $\Omega$ m) rapidly vanishes when $E$ is increased. In our geometry with electrodes located on a small area, a Joule heating gives way to a mechanical dilatation of the silicon oil $[(1/V)(\partial V/\partial T) \approx 10^{-3}$ °C$^{-1}]$ which is recorded by the deflecting membranes of the strain gauges. This effect is no longer noticeable when the flow reaches moderate values.

Following the application of $E \approx 1$ kV/mm, the flow of a 120 nm diameter nanofluid was unbalanced and calculations demonstrated an increment of the viscosity, ranging from $\eta=6.7$ mPa s without any field up to $\eta=19$ mPa s with $E$ (Fig. 2). We could observe, with an optical microscope, that settling of particles occur at the edge of electrodes. As a consequence of such a dielectrophoretic effect, we believe that the attainable flowing area is lowered and that the increase in the viscosity is a consequence of the electrically controlled clogging of the channel. Future research will investigate more accurately the controllable flow properties of these nanofluids.

New microfluidic capillary on chip viscometers have been successfully developed. Fine local pressure drop measurements conjugated with flow rate recordings allow the rheological characterization of many sorts of liquids. The laminar flow of nanofluids submitted to high shear rate or strong electric fields have been studied. A Newtonian behavior is apparent up to $250 \times 10^3$ s$^{-1}$. The relative viscosity of the nanofluids under test exhibits a scale effect that appears to be the consequence of the size of aggregates, which depends on the shearing motion. High shear rheology in microchannels is then a strong experimental tool to bear on the shape of aggregates. Such a shear thinning applied in conjunction with electrophoretic effects could be a promising way to treat "laboratories on chip" colloids.

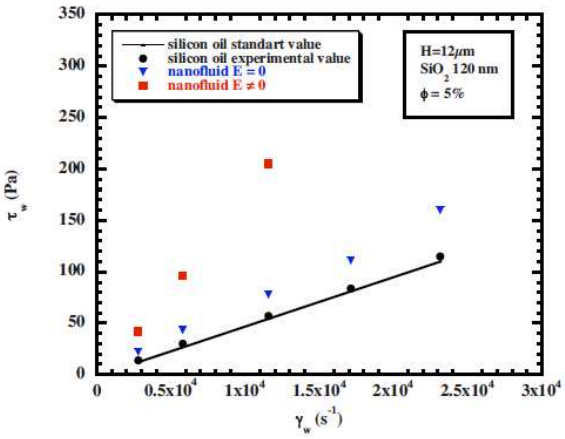



FIG. 2. (Color online) Rheogram of pure silicon oil and of a 5 vol %. $SiO_2$ silicon oil based nanofluid in a microviscometer. A Newtonian behavior is always observed. As a consequence of the application of an electric field, dielectrophoresis clogs the channel and the apparent viscosity of the mixture increases.

The authors acknowledge Dr. C. Guttin, Dr. O. Exschaw, and the electronic pool of the MBT Department of the Néel Institute for their contribution to the electronic setup. We acknowledge Dr. N. Dempsey for having carefully read the manuscript and the team of NanoH S.A.S. for having supplied the nanofluids.

[1] P. Galambos and F. Forster, ASME Dyn. Syst. Control Div. **66**, 187 (1998).
[2] Z. Han, X. Tang, and B. Zheng, J. Micromech. Microeng. **17**, 1828 (2007).
[3] N. Srivastava and M. A. Burns, Anal. Chem. **78**, 1690 (2006).
[4] G. Degré, P. Joseph, P. Tabeling, S. Lerouge, M. Cloitre, and A. Adjari, Appl. Phys. Lett. **89**, 024104 (2006).
[5] K. Kang, J. Lee, and K. W. Koelling, Exp. Fluids **38**, 222 (2005).
[6] J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thompson, Appl. Phys. Lett. **78**, 718 (2001).
[7] S. M. S. Murshed, K. C. Leong, and C. Yang, Int. J. Therm. Sci. **44**, 367 (2005).
[8] P. Keblinsky, J. A. Eastman, and D. G. Cahill, Mater. Today **6**, 36 (2005).
[9] K. Kwak and C. Kim, Korea-Aust. Rheol. J. **17**, 35 (2005).
[10] R. Prasher, D. Song, and J. Wang, and P. Phelan, Appl. Phys. Lett. **89**, 133108 (2006).
[11] H. Chen, Y. Ding, Y. He, and C. Tan, Chem. Phys. Lett. **444**, 333 (2007).
[12] W. Wen, X. Huang, S. Yang, K. Lu, and P. Sheng, Nat. Mater. **2**, 727 (2003).
[13] R. Baviere, F. Ayela, S. Leperson, and M. Favre-Marinet, Phys. Fluids **17**, 098105 (2005).
[14] R. Baviere and F. Ayela, Meas. Sci. Technol. **15**, 377 (2004).
[15] J. Chevalier, O. Tillement, and F. Ayela, Appl. Phys. Lett. **91**, 233103 (2007).

nature nanotechnology

Search This journal go Advanced search

## Research Highlights

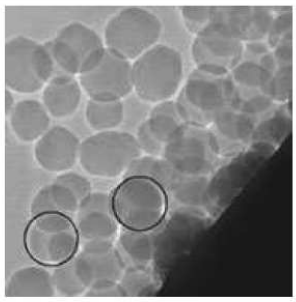
*Nature Nanotechnology*
Published online: 14 December 2007 | doi:10.1038/nnano.2007.445

**Subject Category:** Nanofluidics

# Nanofluid viscosity: Against the flow

Adarsh Sandhu

**The rheological properties of silica nanofluids are examined by passing them through microchannels**



© 2007 AIP

Controlling the viscosity of liquid suspensions is important in diverse areas, ranging from preventing heart attacks to the transportation of crude oil through underground pipelines. Liquid suspensions containing nanometre-sized particles are known as nanofluids, and these substances often exhibit unique properties, such as an enhanced heat transfer capability without problems related to clogging and sedimentation.

The dynamic viscosity of nanofluids is, however, not very well understood, especially the effect of the size of nanoparticles in the suspension. Now, Frederic Ayela and colleagues[1] from Institut Néel, Grenoble and Université Claude Bernard Lyon 1 in France, have measured the viscosity of silicon dioxide nanofluids under strong shear rates. Using capillary micro-viscometers with integrated local pressure probes, the team was able to directly measure the nanofluid hydrodynamics at the micrometre scale.

An anomalous enhancement of viscosity was observed with increasing volume concentration, owing to size effects of aggregates formed from the nanoparticles. These results do not, however, lead to any direct relationships between the viscosity and thermal conductivity enhancements. The strong shearing forces in the microchannels are thought to affect the size of the aspect ratio of the agglomerates, and may be used for controlling nanofluid viscosity inside microchannels.

## REFERENCE

1. Chevalier, J., Tillement, O. & Ayela, F. Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233103 (2007). | **Article** |

# Bibliographie


[BA04] Bavière R. and Ayela F., **Micromachined strain gauges for the determination of liquid flow friction coefficients in microchannels**, Meas. Sci. technol. 15 (2004) 377-383.

[BA05.1] Bavière Roland, **Etude de l'hydrodynamique et des transferts de chaleur dans des micro canaux**, thèse préparée au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures et au Laboratoire des Ecoulements Géophysiques Industriels à Grenoble (2005)

[BA05.2] Bavière R. Ayela F., Leperson S. and Favre-Marinet M., **Experimental characterization of water flow through smooth rectangular microchannels**, Phys. Fluids 17, 098105 (2005)

[BA07] Baldyga J., Orciuch W., Makowski L., Malski-Brodziski M. and Malik K., **Break up of nano-particle clusters in high-shear devices,** Chemical Engineering and processing 46 (2007) 851-861.

[BA77] Batchelor G.K., **Effect of brownian-motion on bulk stress in suspension of spherical -particles,** J. Fluid Mech. 83 97-117 (1977).

[BL88] Block H. and Kelly J.P., **Review article: Electro-rheology**, J Phys.D: Appl. Phys. 21 (1988) 1661-1677.

[BO95] Boissy C., Atten P. and Foulc J.N., **Les fluides electrorheologiques : rôle de la conductivité des différents constituants**, J Phys. III France (1995) 677-688.

[BO96] Boissy Christophe, **Etude des suspensions electrorheologiques : rôle de la conduction des phases solide et liquide dans l'interaction entre les particules**, thèse préparée au laboratoire d'électrostatique et de matériaux diélectriques à Grenoble (1996)

[BR04] Brunet Edouard, **Etudes de systèmes microfluidiques**, thèse préparée au laboratoire Microfluidique, Mems et Nanostructures à Paris (2004).

[BR52] Brinkman H.C., J. Chem. Phys. 20, 571 (1952).

[CH05] Chang H., Jwo C. S., Lo C. H., Tsung T.T.,Kao M. J. And Lin H. M., **Rheology of CuO nanoparticle suspension prepared by ASNSS**, Rev. Adv. Mater. Sci. 10 (2005) 128-132.

[CH07.1] Chen H., Ding Y., and Tan C., **Rheological behaviour of ethylene glycol based titania nanofluids**, Chemical Physics Letters 444 (2007) 333-337.

[CH07.2] Chen H., Ding Y.,He Y. and Tan C., **Rheological behaviour of nanofluids**, New Journal of Physics 9 (2007) 367.

[CH07] Chevalier J., Tillement O et Ayela F., **Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels**, Applied Physics Letters 91, 233103 (2007).

[CH08] Chevalier J. et Ayela F., **Microfluidic on chip viscometer**, Review of scientific instruments 79,076102 (2008).

[CH95] Choi S.U.S., **Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticules, Developments and application of non- newtonian flows**, FED-Vol. 231/MD-Vol. 66, 1995, 99-105.

[CH71] Chong J.S., Christiansen E.B. and Baer A.D., **Rheology of concentrated suspensions,** J. Appl. Polymer Sci., 15, 2007-2021.

[CO99] Coussot P. and Ancey C., **Rheophysique des pates et de suspensions**, EDP Sciences, 1999.

[DE02] Demasle H., **Etudes des transferts de chaleur d'un fluide frigoporteur diphasique à changement de phase liquide-solide dans un échangeur à plaques lisses**, thèse préparée au laboratoire GRETH à Grenoble (2002).

[EI06] Einstein A., **Eine neue bestimmung der Molekul-dimension (A new determination of the molecular dimensions)**, Ann. Phys. 19 289-306 (1906).

[EI11] Einstein A., **Berichtigung meiner arbeit : Eine neue bestimmung der Molekul-dimension (A new determination of the molecular dimensions)**, Ann. Phys. 34 591-2 (1911).

[EI41] Eilers H., Kolloid. Z. 97, 313 (1941).

[EV08] Evans W., Prasher R.,Fish J.,Meakin P., Phelan P. and Keblinski P., **Effect of aggregation and interfacial thermal resistance on thermal conductivity of nanocomposites and colloidal nanofluids,** International Journal of Heat and Mass Transfer 51 (2008) 1431-1438.

[GA89] Gast A.P. and Zukoski C.F., **Electrorheological Fluids as Colloidal Suspensions**, Advanced in Colloid and Interface Science, 30 (1989) 153-202.

[GA08] Garg J., Poudel B., Chiesa M., Gordon J.B., Ma J.J., Wang J.B., Ren Z.F., Kang Y.T., Ohtani H., Nanda J., McKinley G.H. and Chen G., **Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid,** Journal of Applied Physics 103 (2008) 074301.

[GO06] Gordon J.B., **Nanofluids : Rhéologie and its implication on heat transfer**, 10.971 Seminar in Fluid Mechanics and Transport Phenomena, Spring 2006 Presentation.

[GU03] Guazzelli E., **Microhydrodynamique,** cours (2003)

[GU06] Guery J., **Emulsions doubles cristallisables : stabilité, encapsulation et relarguage**, thèse préparée à l'Université de Paris VI (2006).

[HA07] Han Z., Tang X. And Zheng B.,**A PDMS viscometer for microliter newtonian fluid**, Journal of Micromechanism and Microengineering 17 (2007) 1828-1834.

[HA62] Hamilton R.L. and Crosser O.K., **Thermal conductivity of heterogeneous two component systems,** I&CE Fundam 1 (1962) 182-191.

[HA97] Halder N. K., Chatterjee B.K. and Roy S.C., **The change of viscosity with concentration of suspended particles and a new concept of gelation**, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 8873-8878.

[HE07] He Y., Jin Y., Chen H., Ding Y., Cang D. And Lu H., **Heat transfer and flow behavior of aqeous suspensions of TiO2 nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe,** International Journal of Heat and Mass Transfer 50 (2007) 2272-2281.

[HO06] Hong K.S., Hong T.K. and Yang H.S., **Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles,** Applied Physics Letters 88 (2006) 031901.

[HO99] Howard See., **Advances in modelling the mechanisms and rheology of electrorheological fluids**, Korea-Australia Rheology Journal Vol. 11, N°3, September 1999 pp. 169-195.

[JA07] Jang S.P., Lee J.H. and Hwang K.S., **Particle concentration and tube size dependence of viscosities of $Al_2O_3$-water nanofluids flowing through micro-and minitubes,** Applied Physics letters 91 (2007) 243112.

[KA05] Kang K., Lee L. And Koelling K. **High shear microfluidics and its application in rheological measurement**, Experiment in Fluids 38 (2005) 222-232.

[KE02] Keblinski P., Phillpot S.R.,Choi S.U.S. and Eastman J.A., **Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids),** Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 851-861.

[KE05] Keblinski P., Eastman J.A. and Cahill G., **Nanofluids for thermal transport,** Materialstoday-Review feature (June 2005).

[KI81] Kitano T., Kataoka T. and Shirota T., **A empirical equation of the viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers**, Rheol. Acta 20 (1981),207-209.

[KR59] Krieger I. and Dougherty T.J., **A mechanism for non newtonian flow in suspensions of rigid spheres,** Trans. Soc. Rheology 3 137-52 (1959).

[KW05] Kwak K. and Kim C., **Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispersed in ethylene glycol**, Korea-Australia Rheology Journal Vol. 17 N° 2, pp 35-40 (2005).

[LA06] Lagouge M., **Design, fabrication and characterization of SU8-based microactuators for manipulation of micro-objects in wet environment and extraction from a wet to a almost-dry environment**, thèse préparée à Institut d'Électronique, de Micro-Électronique et de Nanotechnologie - IEMN à Villeneuve d'Ascq, France (2006).

[LA74] Layec Y. and Wolff C., Rheol. Acta 13 (1981), 695.

[LE06] Lécolier E., **Suspensions argileuses et leurs applications**, Master « Matière, structures, fluides, rayonnement », spécialité MSROE, Institut français du Pétrole.

[LE06] Lee Y.S. and Wagner N. J., **Rheological properties and small-angle Neutron scattering of a shear thickening, nanoparticles dispersion at high shear rates**, Ind.Eng.Chem.Res. 45 (2006) 7015-7024.

[LI05] Liu L., Huang X.., Shen C., Liu Z., Shi J., Wen W. and Sheng P., **Parallel-field electrorheological clutch : enhanced high shear rate performance**, Applied Physics Letters 87, 104106 (2005).

[MA98], Malhaire C., **Caractérisation et modélisation de microtransducteurs de pression à hautes performances intégrés sur silicium**, thèse préparée à l'institut national des sciences appliquées à Lyon (1998).

[MA81] Maxwell J.C., **A treatise on electricity and magnetism,** Second ed.,Clarendon Press, Oxford,UK,1881.

[MI95] Minier A., **Fluides electrorheologiques, fluides magnetorheologiques, ferrofluides**, Agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux (1995).

[MO51] Monney M., J. Colloid Sci. 6, 162 (1951).

[NG08] Nguyen C.T., Desgranges F.,Galanis N.,Roy G.,Maré T., Boucher S. and Angue Mintsa H., **Viscosity data for $Al_2O_3$-water nanofluid-histeresis : is heat transfer enhancement using nanofluids reliable ?,** International Journal of Thermal Sciences 47 (2008)103-111.

[PA69] Parkinson C, Matsumoto S. and Sherman P., **The influence of particle-size distribution on the apparent viscosity of non Newtonian dispersed systems,** Journal of Colloid and Interface Science Vol. 33, No. 1 (1970).

[PA07] Pabst W.,Gregorova E. and Berthold C., **Particles shape and suspension rheology of short-fiber systems,** Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 149-160.

[PA96] Parthasarathy M. and Klingenberg D.J., **Electrorheology: Mechanisms and models**, Material Science and Engineering, R17 (1996) 57-103.

[PE82] Petersen K.E., **Silicon as a mechanical Material**, Proceeding of the IEEE, Vol. 70, No. 5 (1982).

[PO91] Potanin A.A., **On the mechanism of aggregation in the shear flow of suspensions** On, J. Colloid Interf. Sc., Vol.145,140-157.

[PR06.1] Prasher R., Song D. and Jinlin W., **Measurement of nanofluid viscosity an its implication for thermal applications**, Applied Physics Letters 89, 133108 (2006).

[PR06.2] Prasher R., Phelan P. And Bhattacharya P, **Effect of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluid)**, Nano letters, Vol. 6, N°7, 1529-1534 (2006).

[PA99] Pavlinek V., Quadrat O.,Porsh B. and Saha P., **Electrorheological behaviour of suspensions of various-modified porours silica particles**, Colloids and Surfaces A, Vol. 155, 241-247J (1999)

[PU03] Putnam S.A.,Cahill D.G. and Braun P.V., **Thermal conductivity of nanoparticles suspensions**, J.Apll.Phys 99, 084308 (2006)

[QU77] Quemada D., **Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle,** Rheol.Acta 16, 82-94 (1977).

[RE05] Ren Y., Xie H. and Cai A., **Effective thermal conductivity of nanofluids containing spherical nanoparticles,** J.Phys.D: Appl.Phys. 38 (2005) 3958-3961.

[RO01] Rothstein J.P. and McKinley G.H., **Non-isothermal modification of purely elastic flow instabilities in torsional flows of polymeric fluids,** Physics of Fluids Vol. 13 Number2 (2001).

[SE93] Selak R. and Lebon G., **Benard –Marangoni thermoconvective instability in presence of a temperature-dependent viscosity**, J Phys. II France 3 (1993) 1185-1199.

[SI45] Simha R., J. Chem. Phys. 13, 188 (1945).

[SR05] Srivastava N., D. Davenport R., A. Burns M., **Nanoliter viscometer for analyzing blood plasma and other liquid samples**, Anal. Chem., 77,383-392 (2005).

[SR06] Srivastava N, A. Burns M., **Analyse of non-newtonian liquids using microfluidic capillary viscometer**, Anal. Chem., 78, 1690-1696 (2006).

[SR07] Srivastava N, A. Burns M., **Microfluidic pressure sensing using trapped air compression**, Lab chip, 2007,7, 633-637.

[ST06] Studart A.R., Amstad E., Antoni M. and Gauckler L.J., **Rheology of concentrated suspensions containing weakly attractive alumina nanoparticles,** J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 2418-2425.

[TA03] Tabeling P., **Introduction à la microfluidique** , BELIN (2003).

[TA05] Tao R. et Xu X., **Viscosity reduction in liquid suspensions by electric or magnetic field**, International Journal of Modern Physics B Vol 19, Nos 7,8 & 9 (2005) 1283-1289.

[TH05] Thomas M., **Applications de fluides electrorheologiques et magneto-rheologiques au contrôle de structures**, Cours à l'Ecole de technologie supérieure a l'université de Québec (2005).

[TI07] Timofeeva E.V., Gavrilov A.N., Mccloskey J.M., Tolmachev Y.V. , Sprunt S., Lopatina L.M. and Selinger J.V., **Thermal conductivity and particle agglomeration in alumina nanofluids : experiment and theory,** Physical Review E76 (2007) 061203.

[TI49] Timoshenko S., **Résistances des matériaux II: théorie élémentaire et problèmes,** Librairie Polytechnique Ch.Béranger (1949).

[TS03] Tseng W. And Lin K., **Rheology and colloidal structure of aqueous $TiO_2$ nanoparticle suspensions**, Materials Science and Engineering A355 (2003) 186-192.

[VO06] De Volder M., Yoshida K.,Yokota S. and Reynaerts D., **The use of liquid crystals as electrorheological fluids in Microsystems : model and measurements**, J. Micromech. Microeng. 16 (2006) 612-619.

[VA48] Vand V., **Viscosity of solutions and suspensions,** J Phys. Colloid Chem. 52 (1948) 277-299.

[VE04] Vekas L., **Magnetic nanofluids properties and some applications**, Rom. Journ. Phys.,Vol. 49, N°s 9-10, P. 707-721, Bucharest (2004).

[WA99] Wang X. and Xu X., **Thermal conductivity of Nanoparticle-fluid mixture,** Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 13, N°4 (1999).

[WA07] Wang X.Q. and Mujumdar A.S., **Heat transfer characteristics of nanofluids : a review,** International Journal of Thermal Sciences 46 (2007) 1-19.

[WA69] Wallis G. and Pomerantz D.I. , **Field assisted Glass-Metal Sealing**, Journal of applied physics, Vol. 40, No. 10, (1969) .

[WA99] Wang X., Xu X. and Choi S.U.S., **Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture,** Journal of Thermophysics and Heat Transfer Vol. 13 N°4 (1999).

[WE03] Wen W., Huang X., Yang S., Lu K. and Sheng P., **The giant electrorheological effect in suspensions of nanoparticles**, Letters, Nature

[WE04] Wen W., Huang X.., and Sheng P. , **Particle size scaling of the giant eletrorheological effect**, Applied Physics Letters Vol. 85 Number 2 (2004).

[WI49] Winslow W., **Induced fibration of suspensions**, Journal of Applied Physics vol. 20 (1949).

[YA06] Yang Y., Grulke E., Zhang Z. And Wu G., **Thermal and rheological properties of carbon nanotubes-in-oil dispersions**, Journal Of Applied Physics 99, 114307 (2006).

[YI06] Yin J. and Zhao Xiaopeng, **Titanate nano-wisker electrorheological fluid with high suspended stability and ER activity**, Nanotechnology 17 (2006) 192- 196.

[YO00] Rainey K.N. and You S.M., **Pool Boiling heat transfer from plain and microporous, square pin-finned surfaces in saturated FC-72**, Journal of Heat Transfer Vol. 122, 509-516 (2000)

[YO02] Yoshida K., Kikuchi M., Park J.-H. and Yokota S., **Fabrication of mico electro-rhéological valves (ER valves) by micromachining and experiments**, Sensors and Actuators A 95 (2002) 227-233.

# Résumé

Résumé :

L'objectif de cette thèse a été d'étudier, sous différentes conditions d'écoulement, la rhéologie et l'électrorhéologie de suspensions de nanoparticules (taille comprise entre 10 nm et 200 nm) appelées plus couramment nanofluides, afin de quantifier l'importance des principaux paramètres impliqués dans la valeur de leur viscosité. Une approche inédite, la rhéologie à très fort taux de cisaillement, a permis de distinguer pour les nanofluides le régime d'agrégation péricinétique dominé par le mouvement Brownien, du régime d'agrégation orthocinétique dominé par les interactions hydrodynamiques. La transition entre ces deux régimes a pu être atteinte grâce à la conception de microrhéomètres capillaires à capteurs de pression intégrés, dont la réalisation a constitué une partie importante de ce travail. Les résultats de ces recherches mettent en évidence une corrélation entre l'augmentation du nombre de Peclet quantifiant l'importance des interactions hydrodynamiques par rapport aux interactions Browniennes et la taille des agrégats au passage de la transition $\mathbf{Pe = 1}$. Des conclusions nettes ont été tirées sur la prépondérance du rôle des agrégats dans la rhéologie des nanofluides et sur l'influence des conditions d'écoulement sur leur forme.

Mots clefs :

Rhéologie, nanofluide, nanoparticules, haut taux de cisaillement, agrégation orthocinétique et péricinétique, nombre de Peclet, micro fabrication et microrhéomètre sur puce

Abstract :

This doctoral thesis is devoted to the study of the rheological and electrorheological properties of nanofluids (nanoparticles size between 10 nm and 200 nm). Experiments are conducted with micromachined capillary viscometers equipped with local pressure probes. Microchannels are then useful tools to study nanofluids under severe rheological states because large shear stress values can be reached under a laminar flow regime. Results on the viscosity of nanofluids submitted to very strong shear in microchannels show that the increase in the nanofluid viscosity obeys a classical model but with a crowding factor which is a function of the diameter of the particles. This size dependence is explained by the influence of the shearing motion on the aggregates aspect ratio via the evolution of Peclet Number.