



**HAL**  
open science

# Imbibition et dispersion d'un agrégat sous écoulement

Alban Debacker

► **To cite this version:**

Alban Debacker. Imbibition et dispersion d'un agrégat sous écoulement. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Strasbourg, 2015. Français. NNT : 2015STRAE036 . tel-01277221

**HAL Id: tel-01277221**

**<https://theses.hal.science/tel-01277221>**

Submitted on 22 Feb 2016

**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.

## THÈSE

pour obtenir le grade de Docteur de l'université de Strasbourg

École Doctorale 182 spécialité Physique

soutenue par Alban DEBACKER le jeudi 12 novembre 2015

# Imbibition et dispersion d'un agrégat sous écoulement

Directeur de thèse:

Pascal HÉBRAUD

Chargé de recherches CNRS IPCMS université de Strasbourg

Rapporteurs:

Edith PEUVREL DISDIER

Chargé de recherches CNRS CEMEF Mines ParisTech

Francisco CHINESTA

PR PUPH École Centrale Nantes

Examineur interne:

Renaud TOUSSAINT

Directeur de recherches CNRS EOST université de Strasbourg

Autres membres du jury:

Jeffrey MORRIS

PR PUPH The City College of New York

Didier LOOTENS

Docteur Principal Scientist SIKA Schweiz



# Index

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>La cinétique d'imbibition d'un agrégat colloïdal sphérique [1]</b>	<b>8</b>
2.1	<u>Introduction sur l'imbibition</u>	9
2.1.1	Thermodynamique de la force capillaire motrice de l'imbibition	10
2.1.2	Calcul de la cinétique d'imbibition d'un tube capillaire	13
2.1.3	Calcul de la cinétique d'imbibition d'un milieu poreux	15
2.1.3.1	Le modèle de Kozeny & Carman [2] [3] [4]	15
2.1.3.2	Le modèle mésoscopique	17
2.1.4	Bibliographie des expériences d'imbibition d'un agrégat immergé dans un liquide	18
2.1.4.1	Expériences de Bohin [5]	18
2.1.4.1.1	Matériels	18
2.1.4.1.2	Méthode	18
2.1.4.1.3	Résultats et discussion	22
2.1.4.1.4	Conclusion	22
2.1.4.2	Expériences d'imbibition: visualisation du phénomène. [6] [7] [8]	23
2.1.4.2.1	Matériels	23
2.1.4.2.2	Méthode	23
2.1.4.2.3	Résultats et discussion	23
2.1.4.2.4	Conclusion	26
2.1.4.3	Conclusion générale de l'étude bibliographique	26
2.2	<u>Matériels et méthode</u>	28
2.2.1	Introduction	28
2.2.2	Fabrication de l'agrégat	29
2.2.3	Caractérisation de l'agrégat	31
2.2.3.1	Par imagerie	31
2.2.3.2	Par un test mécanique	31
2.2.4	Caractérisation du solvant didp	33
2.2.5	Montage optique	34
2.2.5.1	Éléments du montage optique	34
2.2.5.2	Calibration du montage optique avec une bille en métal	36
2.2.5.3	Caractérisation du montage optique	36
2.3	<u>Étude de la force de l'air pendant l'imbibition d'un agrégat immergé</u>	38
2.3.1	Protocole de l'expérience	38
2.3.2	Résultats	38
2.3.3	Discussion	40
2.3.3.1	Calcul de la cinétique théorique avec le modèle de Bohin	40
2.3.3.2	Comment modifier le modèle pour prédire un plateau ?	41
2.3.3.3	Comment prédire la fin du plateau ?	44

2.3.3.4	Comment quantifier la phase d'imbibition lente et totale après le plateau ? . . . . .	44
2.3.3.5	Conclusion générale sur la théorie de la force de l'air . . . . .	47
2.3.3.6	Comment aller plus loin? . . . . .	47
2.4	<u>Étude du mécanisme de déstabilisation de l'interface liquide/air au plateau . . . . .</u>	49
2.4.1	Introduction . . . . .	49
2.4.1.1	Mécanismes de déstabilisation du front au plateau . . . . .	49
2.4.1.2	Choix des expériences à faire pour obtenir une loi empirique du plateau . . . . .	50
2.4.2	Expériences en variant le rayon des agrégats . . . . .	52
2.4.2.1	Résultats . . . . .	52
2.4.2.2	Discussion . . . . .	52
2.4.2.2.1	Analyse de la première phase . . . . .	52
2.4.2.2.2	Analyse du plateau . . . . .	54
2.4.2.2.3	Analyse de la troisième phase . . . . .	55
2.4.3	Expériences avec une petite diminution de la quantité d'air dans l'agrégat . . . . .	57
2.4.3.1	Méthode . . . . .	57
2.4.3.2	Résultats . . . . .	57
2.4.3.3	Discussion . . . . .	57
2.4.3.3.1	Analyse de la première phase . . . . .	57
2.4.3.3.2	Analyse du plateau . . . . .	60
2.4.3.3.3	Analyse de la troisième phase . . . . .	62
2.4.4	Conclusion . . . . .	63
2.5	<u>Étude de l'influence de la nature du liquide imbibant . . . . .</u>	65
2.5.1	Toluène . . . . .	66
2.5.1.1	Résultats . . . . .	66
2.5.1.2	Discussion . . . . .	67
2.5.2	Glycérol . . . . .	69
2.5.2.1	Résultats . . . . .	69
2.5.2.2	Discussion . . . . .	69
2.5.3	Polyurethane dans didp . . . . .	71
2.5.3.1	Résultats . . . . .	71
2.5.3.2	Discussion . . . . .	72
2.5.4	Conclusion . . . . .	74
2.6	<u>Étude de la dispersion du front . . . . .</u>	77
2.6.1	Introduction . . . . .	77
2.6.2	Bibliographie sur les instabilités de l'interface liquide / air dans un milieu poreux . . . . .	82
2.6.2.1	Bibliographie sur les instabilités du front d'imbibition . . . . .	82
2.6.2.2	Bibliographie sur les instabilités du front de drainage . . . . .	84
2.6.3	Expériences avec une grande diminution de la quantité d'air dans l'agrégat . . . . .	86
2.6.3.1	Méthode . . . . .	86
2.6.3.2	Résultats . . . . .	87
2.6.3.2.1	Évolution du rayon du front avec le temps . . . . .	87
2.6.3.2.2	Fréquences spatiales hautes (calcul de la netteté) . . . . .	92
2.6.3.2.3	Fréquences spatiales basses (transformation de Fourier) . . . . .	95
2.6.3.3	Discussion . . . . .	103
2.6.3.3.1	Évolution du rayon du front avec le temps . . . . .	103
2.6.3.3.2	Fréquences spatiales hautes . . . . .	124
2.6.3.3.3	Fréquences spatiales basses . . . . .	125

2.6.3.4	Conclusion des expériences avec une grande diminution de la quantité d'air dans l'agrégat . . . . .	126
2.6.4	Expériences avec un agrégat en forme de cylindre à bouts sphériques . . . . .	128
2.6.4.1	Matériels et méthode . . . . .	128
2.6.4.2	Résultats . . . . .	129
2.6.4.2.1	Évolution de la position du front d'imbibition avec le temps	129
2.6.4.2.2	Fréquences spatiales hautes du front (calcul de la netteté)	131
2.6.4.2.3	Fréquences spatiales basses du front (tracés du contour du front) . . . . .	134
2.6.4.3	Discussion . . . . .	135
2.6.4.3.1	Évolution de la position du front avec le temps . . . . .	135
2.6.4.3.2	Fréquences spatiales hautes du front . . . . .	135
2.6.4.3.3	Fréquences spatiales basses du front . . . . .	136
2.6.4.4	Conclusion . . . . .	136
2.6.5	Conclusion de l'étude de la dispersion du front . . . . .	136
<b>3</b>	<b>La rupture des agrégats sous contrainte extérieure</b>	<b>138</b>
3.1	<u>Introduction . . . . .</u>	139
3.1.1	Mélange du liquide seul . . . . .	139
3.1.2	Mélange du liquide et de la poudre . . . . .	143
3.1.2.1	Introduction . . . . .	143
3.1.2.2	Bibliographie sur la dispersion d'un agrégat . . . . .	143
3.1.2.2.1	Expériences de Manas & Feke & Bohin [5] . . . . .	143
3.1.2.2.2	Expériences de Kao & Mason [9] . . . . .	145
3.1.2.2.3	Conclusion . . . . .	146
3.2	<u>Expériences de rupture d'agrégats . . . . .</u>	147
3.2.1	Rupture d'un agrégat par compression entre deux plaques. . . . .	147
3.2.1.1	Matériels et méthode . . . . .	147
3.2.1.2	Résultats . . . . .	147
3.2.1.2.1	Agrégats sphériques de billes de silice de diamètre 300 nm	147
3.2.1.2.2	Agrégats cylindriques de billes de silice de diamètre 1 μm	149
3.2.1.2.3	Conclusion des résultats . . . . .	150
3.2.1.3	Discussion . . . . .	150
3.2.1.4	Conclusion . . . . .	151
3.2.2	Rupture d'un agrégat sous écoulement. . . . .	152
3.2.2.1	Introduction . . . . .	152
3.2.2.2	Matériels et méthode . . . . .	152
3.2.2.2.1	Fabrication de l'agrégat . . . . .	152
3.2.2.2.2	Montage optique . . . . .	152
3.2.2.2.3	Contrôle de l'état d'imbibition . . . . .	153
3.2.2.3	Protocole des essais de rupture . . . . .	154
3.2.2.4	Résultats et discussion . . . . .	155
3.2.2.4.1	Dispersion d'un agrégat sec . . . . .	155
3.2.2.4.2	Dispersion d'un agrégat imbibé . . . . .	157
3.2.2.5	Conclusion . . . . .	158
3.2.3	Conclusion des expériences de rupture d'agrégats . . . . .	158
3.3	<u>Mélangeur industriel . . . . .</u>	159
3.3.1	Comment choisir un mélangeur industriel ? [10] . . . . .	159
3.3.2	Développement d'un mélangeur continu en entreprise . . . . .	161

<b>4</b>	<b>Annexe</b>	<b>163</b>
4.1	<u>Dessins 3D des moules de fabrication d'un agrégat sphérique par centrifugation . . .</u>	164
4.2	<u>Cinétique de la dissolution d'une bulle d'air dans le didp . . . . .</u>	166
4.3	<u>Dessins 3D des moules de fabrication d'un agrégat oblong par centrifugation . . . .</u>	169
4.4	<u>Images des expériences avec un agrégat en forme de cylindre à bouts sphériques . .</u>	171
4.5	<u>Calcul de l'énergie du mélange d'un écoulement de Taylor Couette . . . . .</u>	179

# Chapitre 1

## Introduction générale

Une thèse CIFRE permet de faire des travaux de recherche en alternance entre une entreprise et un laboratoire académique. L'entreprise Sika est spécialisée dans les matériaux pour la construction. La fabrication de certains produits nécessite une étape de mélange d'une poudre avec un liquide. Le but de ma thèse est d'optimiser cette étape de mélange. [11] [12] [13] [14] [15]

Lorsque le mélangeur est actionné la poudre se disperse dans le liquide. Mais des grumeaux secs ou imbibés résistent. À quelle vitesse le mélangeur doit-il tourner pour que le milieu en mouvement assimile les grumeaux ? Est-il plus facile de casser un grumeau sec ou un grumeau imbibé ? Quelle est la meilleure géométrie du mélangeur ?

Pour répondre à ces questions j'ai organisé mon travail en deux parties:

- en première partie ce qui se passe spontanément dans le mélangeur c'est à dire l'imbibition des agrégats
- en deuxième partie ce qui est forcé dans le mélangeur c'est-à-dire la rupture des agrégats sous contrainte extérieure

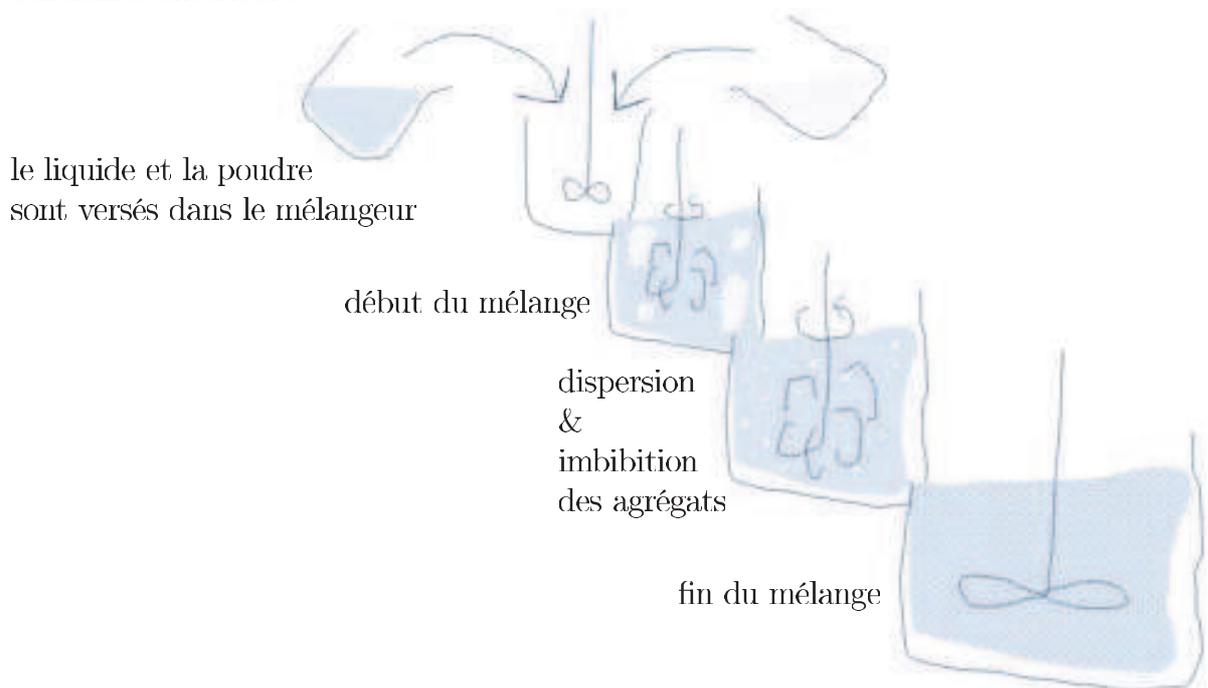


Figure 1.1: les différents stades du mélange d'une poudre avec un liquide.



## Chapitre 2

### La cinétique d'imbibition d'un agrégat colloïdal sphérique [1]

## 2.1 Introduction sur l'imbibition

D'un point de vue général, l'imbibition est définie comme le phénomène dynamique de déplacement d'un fluide dans un milieu poreux par un second fluide plus mouillant.

D'un point de vue particulier, j'ai choisi d'étudier la cinétique d'imbibition d'un agrégat sec immergé dans un liquide.

L'imbibition est introduite dans la suite à partir d'un point de vue général vers le point de vue particulier de l'imbibition d'un agrégat sec immergé dans un liquide:

- la thermodynamique de la force capillaire motrice de l'imbibition [16] [17] [18] [19] [20] [21]
- le calcul de la cinétique d'imbibition d'un tube capillaire [22]
- le calcul de la cinétique d'imbibition d'un milieu poreux [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29] [30]
- la bibliographie des expériences d'imbibition d'un agrégat sec immergé dans un liquide  
Après avoir passé en revue les principaux résultats de ces travaux de référence j'expliquerai la contribution complémentaire que j'ai souhaité apporter [31] [32]

### 2.1.1 Thermodynamique de la force capillaire motrice de l'imbibition

Le mouillage désigne la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. L'expérience de mouillage classique est le cas d'une goutte posée sur une surface plane horizontale. Alors la goutte déposée prend une forme qui est une sphère coupée dans le cas du mouillage partiel, ou bien un film dans le cas du mouillage total [33].



Figure 2.1: les deux régimes de mouillage d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide plane. À gauche le mouillage partiel, le liquide prend la forme d'une sphère coupée selon l'angle de contact  $\theta$ . À droite le mouillage total, le liquide prend la forme d'un film.

Deux remarques sur cette expérience:

- l'inclinaison de l'angle de contact  $\theta$  résulte de l'équilibre des tensions de surface sur la ligne de contact entre les trois phases solide / liquide / gaz formulé par l'équation de Young & Dupré:

$$\gamma_{solide/gaz} - \gamma_{solide/liquide} = \gamma_{liquide/gaz} \cos \theta \quad (2.1)$$

avec  $\gamma$  la tension superficielle et  $\theta$  l'angle de contact. L'équation de Young & Dupré s'applique seulement si  $\gamma_{s/g} < \gamma_{s/l} + \gamma_{l/g}$  car la valeur de  $\cos \theta$  est bornée entre 0 et 1. Si  $\gamma_{s/g} > \gamma_{s/l} + \gamma_{l/g}$  le mouillage est total

- la stabilité de l'interface liquide / gaz résulte de l'équilibre de la pression dans le liquide. Dans le cas du mouillage partiel l'interface entre le liquide et le gaz est bombée donc il y a discontinuité de la pression de part et d'autre de l'interface comme formulé par l'équation de Laplace:

$$\Delta p_{Laplace} = p_{liquide} - p_{gaz} = \gamma_{l/g} \left( \frac{1}{r_{courbure\ 1}} + \frac{1}{r_{courbure\ 2}} \right) \quad (2.2)$$

avec  $r_{courbure\ 1}$  et  $r_{courbure\ 2}$  les deux rayons de courbure locaux. Dans le cas d'une interface sphérique les rayons de courbure locaux sont constants et égaux au rayon de la goutte. Donc la pression est constante à l'intérieur du liquide, alors la forme sphérique de l'interface est stable.

En conclusion cette expérience permet de mesurer l'angle de contact  $\theta$ . Dans le paragraphe suivant on montre qu'en connaissant uniquement l'angle de contact on est capable de prédire si un liquide va monter ou descendre dans un tube.

Lorsqu'un tube est placé verticalement entre un liquide et un gaz alors le liquide va monter dans le tube si son angle de contact est inférieur à  $90^\circ$  et descendre si son angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ . Ce phénomène est appelé montée capillaire.

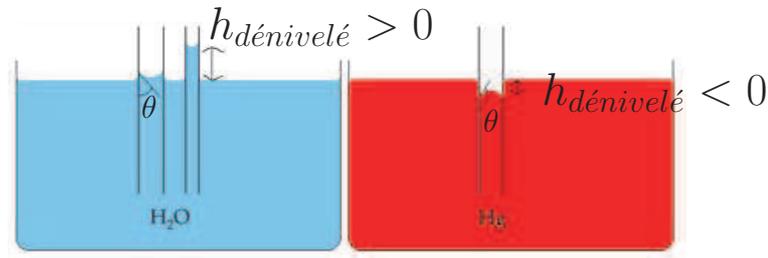


Figure 2.2: les deux régimes de mouillage d'un liquide dans un tube. À gauche la montée capillaire pour l'angle de contact  $\theta$  inférieur à  $90^\circ$ . À droite la descente capillaire pour l'angle de contact  $\theta$  supérieur à  $90^\circ$ .

Pour comprendre ce phénomène:

- observons que l'interface entre les deux fluides a la forme d'une sphère coupée selon l'angle de contact  $\theta$ . La force qui crée la forme bombée de l'interface est la force capillaire appliquée à la ligne de contact entre les trois phases solide / liquide / gaz. D'après l'équation de Laplace (2.2) il se crée une dépression du côté extérieur de la courbure que l'on va appeler pression capillaire:

$$\Delta p_{capillaire} = 2 \frac{\gamma_{l/g} \cos \theta}{r_t} \quad (2.3)$$

avec  $r_t$  le rayon du tube.

Le bombage de l'interface liquide / gaz crée une dépression du côté extérieur de la courbure à l'origine du mouvement du liquide dans le tube;

- le mouvement du liquide dans le tube s'arrête lorsque la pression capillaire est égale à la pression hydrostatique relative au dénivelé créé qui s'écrit:

$$\Delta p_{hydrostatique} = -\rho g h_{dénivelé} \quad (2.4)$$

L'équilibre des pressions capillaire et hydrostatique donne la loi de Jurin:

$$h_{dénivelé} = \frac{2\gamma_{l/g} \cos \theta}{r_t \rho g} \quad (2.5)$$

avec  $h_{dénivelé}$  le dénivelé entre le ménisque et le réservoir de liquide (figure 2.2),  $\rho$  la masse volumique et  $g$  la constante de gravité.

Le signe de  $h_{dénivelé}$  est égal au signe de  $\cos \theta$ .

En conclusion le liquide monte dans le tube si son angle de contact est inférieur à  $90^\circ$  et descend si son angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ . Dans le paragraphe suivant on montre qu'un liquide imbibe un milieu poreux seulement si son angle de contact est inférieur à une valeur seuil qui dépend de la géométrie de la porosité.

Si la géométrie de la porosité est un alignement de tubes alors d'après l'expérience de montée capillaire de la page 11 le liquide imbibe le milieu poreux seulement si son angle de contact est inférieur à  $90^\circ$ .

Si le milieu poreux est constitué de billes de verre collées par silanisation alors l'imbibition s'opère si l'angle de contact est en dessous d'une valeur seuil de l'ordre de  $50^\circ$  d'après l'expérience de Raux & Cockenpot [34] dans laquelle l'angle de contact est contrôlé en variant la proportion eau/éthanol du liquide imbibant (figure 2.3).

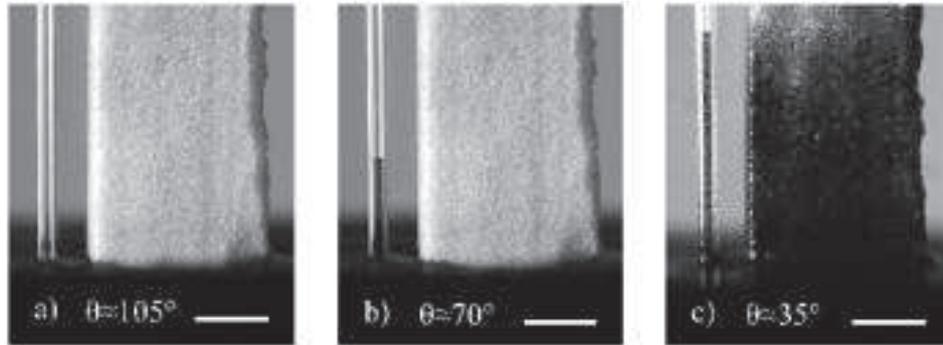


Figure 2.3: sur chaque image il y a à gauche un tube capillaire en verre et à droite un milieu poreux constitué de billes de verre qui ont été liées chimiquement par silanisation. Le tube capillaire et le milieu poreux sont placés au contact de bains avec une proportion eau/éthanol variable pour contrôler l'angle de contact  $\theta$ . (a) Les parties émergées du tube et du milieu poreux restent sèches pour  $\theta \cong 105^\circ$ . (b) Montée capillaire dans le tube, milieu poreux émergé sec pour  $\theta \cong 70^\circ$ . (c) Montée capillaire dans le tube et imbibition spontanée du milieu poreux pour  $\theta \cong 35^\circ$ . Donc l'imbibition spontanée du milieu poreux s'opère si l'angle de contact est en dessous d'une valeur seuil de l'ordre de  $50^\circ$ . (La bande blanche étalonne  $5\text{ mm}$ ) [34]

### Conclusion sur la thermodynamique de la force capillaire motrice de l'imbibition

- la force motrice de l'imbibition est la force capillaire appliquée aux lignes de contact des trois phases solide / liquide / gaz. La force capillaire dépend de la géométrie du solide et de l'angle de contact  $\theta$  fixé par les trois valeurs de tensions de surfaces  $\gamma_{s/l}$ ,  $\gamma_{s/g}$ ,  $\gamma_{l/g}$
- l'imbibition s'opère si l'angle de contact est en dessous d'une valeur seuil relative à la géométrie de la porosité. Si la géométrie de la porosité est proche d'un alignement de tubes alors la valeur seuil de l'angle de contact est proche de  $90^\circ$ . Si la géométrie de la porosité est un empilement de bille alors la valeur seuil de l'angle de contact est de l'ordre de  $50^\circ$ .

Ce paragraphe a regroupé des observations sur l'imbibition à l'état d'équilibre. Le paragraphe suivant est complémentaire car il aborde la théorie de la cinétique de l'imbibition.

## 2.1.2 Calcul de la cinétique d'imbibition d'un tube capillaire

Le modèle de Washburn permet de calculer la cinétique d'imbibition d'un tube capillaire [35]. Trois forces sont prises en compte:

- la force capillaire
- la force de gravité
- la force visqueuse

Le principe du modèle est de calculer l'évolution de la pression entre le liquide dans le tube et le gaz comme illustré sur la figure 2.4:

$$p_0 + \Delta p_{visqueuse} + \Delta p_{hydrostatique} + \Delta p_{capillaire} = p_0 \quad (2.6)$$

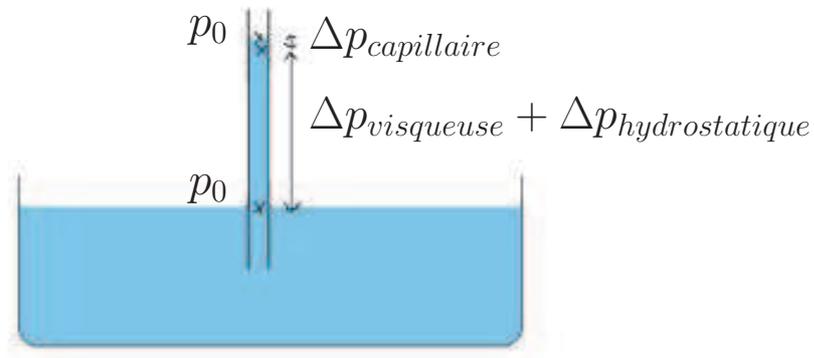


Figure 2.4: évolution de la pression dans le tube lors de la montée capillaire.

On explicite chaque terme:

- pour un tube droit  $\Delta p_{capillaire}$  obéit à l'équation (2.3)
- pour un tube droit la perte de charge obéit à l'équation de Poiseuille établie à partir de l'équation de Navier Stokes couplée à la conservation de la masse:

$$\Delta p_{visqueuse} = -\frac{8\eta h_{dénivelé}}{r_t^2} \frac{dh_{dénivelé}}{dt} \quad (2.7)$$

avec  $\eta$  la viscosité,  $h_{dénivelé}$  la hauteur du ménisque par rapport au réservoir d'eau,  $r_t$  le rayon du tube et  $t$  le temps

- $\Delta p_{hydrostatique}$  obéit à l'équation (2.4)

L'équation globale d'évolution de la pression 2.6 s'écrit en explicitant chaque terme:

$$-\frac{8\eta h_{\text{dénivelé}}}{r_t^2} \frac{dh_{\text{dénivelé}}}{dt} - \rho g h_{\text{dénivelé}} + \frac{2\gamma \cos \theta}{r_t} = 0 \quad (2.8)$$

Remarque aux temps courts: le calcul prévoit que la vitesse du liquide dans le tube est infinie au début de la montée capillaire:

$$\lim_{h_{\text{dénivelé}} \rightarrow 0} \frac{dh_{\text{dénivelé}}}{dt} = \lim_{h_{\text{dénivelé}} \rightarrow 0} -\frac{\rho g r_t^2}{8\eta} + \frac{\gamma \cos \theta r_t}{4\eta} \frac{1}{h_{\text{dénivelé}}} = +\infty \quad (2.9)$$

Or avant le début de la montée capillaire le liquide est en bas du tube avec une vitesse nulle. L'inertie du liquide ne permet pas de passer d'une vitesse nulle à une vitesse infinie à l'instant suivant. En conclusion aux temps courts la vitesse est limitée par l'inertie.

On peut réécrire l'équation 2.8 pour séparer les variables  $h_{\text{dénivelé}}$  et  $t$ :

$$-\frac{8\eta h_{\text{dénivelé}}}{r_t^2 \left( \rho g h_{\text{dénivelé}} - \frac{2\gamma \cos \theta}{r_t} \right)} dh_{\text{dénivelé}} = dt \quad (2.10)$$

Après intégration entre  $h_{\text{dénivelé}}(t=0) = 0$  et  $h_{\text{dénivelé}}(t)$  on obtient:

$$-\frac{16\eta\gamma \cos \theta}{r_t^3 \rho^2 g^2} \log \left( 1 - \frac{\rho g r_t h_{\text{dénivelé}}}{2\gamma \cos \theta} \right) - \frac{8\eta h_{\text{dénivelé}}}{\rho g r_t^2} = t \quad (2.11)$$

On a terminé le calcul simple de la cinétique de la montée capillaire. Dans le paragraphe suivant on va faire le calcul plus complexe de la cinétique d'imbibition d'un milieu poreux.

### 2.1.3 Calcul de la cinétique d'imbibition d'un milieu poreux

Dorénavant la force de gravité est négligée. Deux modèles vont être présentés: le modèle classique de Kozeny & Carman et le modèle mésoscopique.

#### 2.1.3.1 Le modèle de Kozeny & Carman [2] [3] [4]

Ce modèle classique permet de calculer deux forces:

- la force capillaire
- la force visqueuse

Le départ du calcul est de modéliser le milieu poreux comme un ensemble de tubes creux quasi-cylindriques alignés dans le bloc solide.

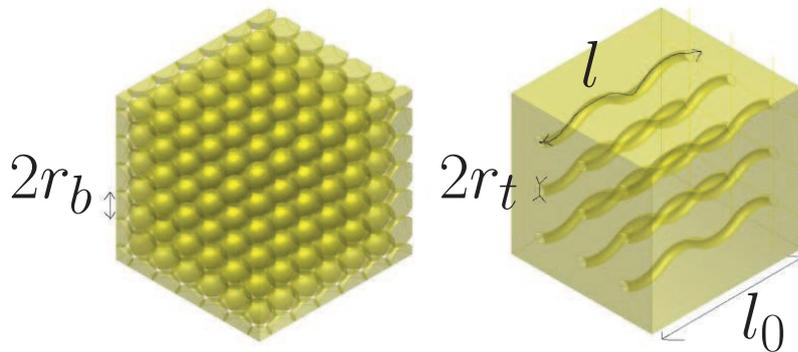


Figure 2.5: à gauche un cube de côté  $l_0$  de milieu poreux réel constitué d'un empilement de billes monodisperses,  $r_b$  désigne le rayon des billes. À droite le milieu poreux modèle de Kozeny & Carman est un ensemble de tubes creux quasi-cylindriques.  $l$  désigne la longueur curviligne,  $l_0$  la longueur droite, et  $r_t$  le rayon des tubes de la porosité.

Les caractéristiques du milieu poreux modèle dont on aura besoin sont:

- la porosité  $\epsilon$
- le rayon des tubes  $r_t$  qui est constant
- la tortuosité définie par le rapport entre la longueur curviligne du tube  $l$  et la longueur droite du tube  $l_0$  (figure 2.5)

Pour relier le milieu modèle au milieu réel on impose:

- la conservation de la porosité
- la conservation de la surface solide
- la tortuosité reste un degré de liberté avant le calcul des forces

En exemple appliquons la modélisation à un milieu poreux réel qui est un empilement de billes monodisperses de rayon  $r_b$ .

La conservation de la surface de solide pour un cube de côté  $l_0$  de milieu poreux s'écrit:

$$n_b 4\pi r_b^2 = n_t 2\pi r_t l \quad (2.12)$$

avec  $n_b$  le nombre de billes dans un cube de côté  $l_0$  de milieu poreux réel;  $n_t$  le nombre de tubes dans le cube de côté  $l_0$  de milieu poreux modèle.

$n_b$  et  $n_t$  s'écrivent en fonction de la porosité comme:

$$n_b = \frac{l_0^3(1-\epsilon)}{\frac{4}{3}\pi r_b^3} \quad n_t = \frac{l_0^3\epsilon}{\pi r_t^2 l} \quad (2.13)$$

En remplaçant  $n_t$  et  $n_b$  de l'équation 2.13 dans l'équation 2.12 on obtient le rayon des tubes:

$$r_t = \frac{2\epsilon}{3(1-\epsilon)} r_b \quad (2.14)$$

L'étape suivante est de calculer la pression capillaire et la perte de charge dans le milieu poreux modèle. Pour calculer la pression capillaire et la perte de charge on fait l'approximation que les tubes sont cylindriques localement.

□ Pour un tube droit  $\Delta p_{capillaire}$  obéit à l'équation (2.3).

En remarque cette équation de la pression capillaire prévoit que l'imbibition s'opère si l'angle de contact  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ . Donc cette équation de la pression capillaire ne décrit pas correctement l'expérience de Raux & Cockenpot [34] dans laquelle l'imbibition s'opère pour un angle de contact inférieur à environ  $50^\circ$  pour un milieu poreux constitué de billes de silices silanisées.

□ Pour un tube approximé droit  $\Delta p_{visqueuse}$  obéit à l'équation de Poiseuille qui s'écrit avec les notations de la figure 2.5:

$$-\Delta p_{visqueuse} = \frac{8\eta l v}{r_t^2} \quad (2.15)$$

avec  $v$  la vitesse du fluide dans le tube. Si on note  $v_0$  la vitesse projetée selon la direction moyenne de l'écoulement, donc  $v_0$  correspond à la vitesse du front, alors:

$$\frac{l_0}{v_0} = \frac{l}{v} \quad (2.16)$$

En remplaçant l'équation 2.16 dans l'équation 2.15 on obtient

$$-\frac{\Delta p_{visqueuse}}{l} = \frac{8\eta l v_0}{r_t^2 l_0} \quad (2.17)$$

Blake & Kozeny mesurent empiriquement que la tortuosité  $\frac{l}{l_0}$  est environ égale à 2.5 [36]. Donc l'équation 2.17 se réécrit:

$$-\frac{\Delta p_{visqueuse}}{l} = \frac{20\eta v_0}{r_t^2} = -grad p_{visqueuse} \quad (2.18)$$

avec  $grad$  désignant l'opérateur gradient.

En exemple écrivons les équations de  $\Delta p_{capillaire}$  et de  $grad p_{visqueuse}$  pour la modélisation du milieu poreux réel qui est un empilement de billes monodisperses de rayon  $r_b$  en utilisant les équations 2.14 et 2.18:

$$\Delta p_{capillaire} = \frac{3\gamma \cos \theta}{r_b} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \quad grad p_{visqueuse} = -\frac{45\eta v_0}{r_b^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^2} \quad (2.19)$$

En conclusion la modélisation du milieu poreux réel par un ensemble de tubes creux quasi-cylindriques alignés dans le bloc solide permet de calculer les forces de l'imbibition qui sont la force capillaire et la force visqueuse. Cependant la modélisation en tubes de la porosité induit que l'imbibition s'opère si l'angle de contact est inférieur à la valeur seuil de  $90^\circ$  en désaccord avec le résultat expérimental de la valeur seuil de  $50^\circ$  pour un milieu poreux constitué de billes de verres collées (page 12).

Pour remédier à ce désaccord il existe le modèle mésoscopique qui s'affranchit de la modélisation de la géométrie de la porosité.

### 2.1.3.2 Le modèle mésoscopique

Ce modèle permet de calculer les deux forces:

- la force capillaire
- la force visqueuse

Le principe du calcul est de se placer à l'échelle mésoscopique, le milieu poreux est continu à l'échelle mésoscopique:

- la pression capillaire moyennée est une constante:  $p_c = \langle p_c \text{ microscopique} \rangle_{\text{mésoscopique}}$ ;
- la perte de charge est évaluée en utilisant la loi de Darcy reliant la vitesse au gradient de pression par l'équation:

$$\epsilon v = -\frac{\kappa}{\eta} \text{grad } p \quad (2.20)$$

avec  $\kappa$  la perméabilité.

Le modèle des tubes de Kozeny & Carman et le modèle mésoscopique sont interchangeable avec le changement de variables suivant:

$$p_c \leftrightarrow \frac{2\gamma \cos \theta}{r_t} \quad \kappa \leftrightarrow \frac{\epsilon r_t^2}{8} \quad (2.21)$$

En conclusion le modèle mésoscopique permet de calculer les forces de l'imbibition qui sont la force capillaire et la force visqueuse tout en s'affranchissant de la modélisation de la géométrie de la porosité.

## 2.1.4 Bibliographie des expériences d'imbibition d'un agrégat immergé dans un liquide

### 2.1.4.1 Expériences de Bohin [5]

#### 2.1.4.1.1 Matériels

- Le milieu poreux est un agrégat sphérique en silice ou noir de carbone ou dioxyde de titane
- Le liquide imbibant est le pdms de viscosité  $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Les agrégats sont préparés en compressant une poudre aérienne en un large bloc compact qui est ensuite fragmenté et soumis à des vibrations afin d'arrondir les fragments. Les fragments les plus sphériques sont sélectionnés pour les expériences d'imbibition. Les agrégats ont un rayon d'environ  $1 \text{ mm}$ .

#### 2.1.4.1.2 Méthode

1. La cinétique d'imbibition est mesurée indirectement en mesurant la vitesse de sédimentation des agrégats.
2. Une cinétique d'imbibition théorique est comparée à la cinétique mesurée.

Les calculs dans la suite utilisent les notations de la figure 2.6.

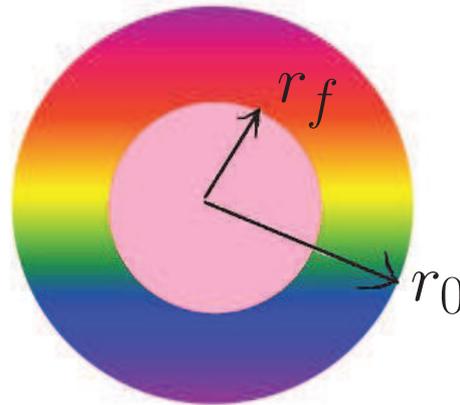


Figure 2.6: notations utilisées pour les calculs d'imbibition d'un agrégat sphérique immergé.  $r_0$  désigne le rayon de l'agrégat,  $r_f$  désigne le rayon du front d'imbibition.

## Calcul de la cinétique d'imbibition à partir de la mesure de la vitesse de sédimentation

La vitesse de sédimentation est obtenue en appliquant la seconde loi de Newton au système [*phase solide de l'agrégat + liquide dans la porosité*] soumis à la force de gravitation, la force de friction et la poussée d'Archimède:

$$\frac{dmv_{\text{sédimentation}}}{dt} = mg + F_f - \frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho_l g \quad (2.22)$$

avec  $m$  la masse de l'agrégat,  $v_{\text{sédimentation}}$  la vitesse de sédimentation et  $\rho_l$  la densité du liquide. La masse de l'agrégat peut se réécrire:

$$m = \frac{4}{3}\pi(r_f^3 \rho_s + (r_0^3 - r_f^3)\rho_i) \quad (2.23)$$

avec  $\rho_s$  la densité de la partie sèche de l'agrégat,  $\rho_i$  la densité de la partie imbibée de l'agrégat. La densité de la partie imbibée peut se réécrire:

$$\rho_i = \rho_l \epsilon + \rho_s \quad (2.24)$$

La force de friction s'écrit selon la loi de Stokes:

$$F_f = -6\pi\eta r_0 v_{\text{sédimentation}} \quad (2.25)$$

En négligeant l'inertie dans l'équation 2.22 et en la couplant aux équations 2.23, 2.24 et 2.25 on obtient l'équation

$$\frac{r_f}{r_0} = \left( \frac{9\eta}{2r_0^2 g \rho_i \epsilon} v_{\text{sédimentation}} - \frac{1}{\epsilon} + \frac{\rho_l}{\rho_i \epsilon} \right)^{1/3} \quad (2.26)$$

Ainsi en mesurant la vitesse de sédimentation  $v_{\text{sédimentation}}(t)$  on peut calculer le rayon du front d'imbibition  $r_f(t)$ . Le tracé  $r_f(t)$  obtenu indirectement par mesure de la vitesse de sédimentation sera comparé au tracé de la cinétique d'imbibition théorique  $r_f(t)$  calculé au paragraphe suivant.

## Calcul de la cinétique d'imbibition théorique

L'équation de la cinétique du rayon du front d'imbibition noté  $r_f(t)$  est obtenue en calculant l'évolution de la pression depuis le liquide à l'extérieur de l'agrégat vers l'air dans la zone sèche de l'agrégat.

$$p_{\text{liquide en } r_0} + (p_{\text{liquide en } r_f} - p_{\text{liquide en } r_0}) + (p_{\text{air}} - p_{\text{liquide en } r_f}) = p_{\text{air}} \quad (2.27)$$

La pression dans le liquide à l'extérieur de l'agrégat est égale à la pression atmosphérique. La pression dans le liquide à l'intérieur de l'agrégat diminue dans le sens de l'écoulement à cause des frottements visqueux. Enfin la pression est discontinue à l'interface liquide/air au front d'imbibition car l'interface est courbée. Le bilan global d'évolution de la pression de l'équation 2.27 se réécrit

$$p_0 + \Delta p_{\text{visqueuse}} + \Delta p_{\text{capillaire}} = p_{\text{air}} \quad (2.28)$$

Bohin utilise le modèle de Kozeny & Carman:

- $\Delta p_{\text{capillaire}}$  obéit à l'équation (2.3);
- $\Delta p_{\text{visqueuse}}$  est calculée en intégrant le gradient de la perte de charge formulé par Kozeny & Carman à l'équation 2.17. Le gradient de la perte de charge s'écrit en coordonnées sphériques:

$$-\frac{dp}{dr} = \frac{8\eta \text{ tortuosité } dr}{r_t^2} \frac{dr}{dt} \quad (2.29)$$

L'équation de conservation de la masse d'un fluide incompressible dans un milieu poreux s'écrit:

$$-grad v = 0 \quad (2.30)$$

L'équation 2.30 se réécrit en coordonnées sphériques:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dr}{dt} \right) = 0 \quad (2.31)$$

Par intégration selon la coordonnée radiale,

$$r^2 \frac{dr}{dt} = c_1 \quad (2.32)$$

avec  $c_1$  une constante.

En couplant (2.29) et (2.32) on obtient

$$\frac{c_1}{r^2} = - \frac{r_t^2}{8\eta \text{ tortuosité}} \frac{dp}{dr} \quad (2.33)$$

Par intégration entre  $p(r = r_0) = p_0$  et  $p(r)$  avec  $r$  désignant un rayon situé dans la zone imbibée on obtient l'équation

$$-\epsilon c_1 \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) = - \frac{r_t^2}{8\eta \text{ tortuosité}} (p - p_0) \quad (2.34)$$

En remplaçant la constante  $c_1$  explicitée dans (2.32) on obtient l'équation

$$p(r) - p_0 = \frac{8\eta \text{ tortuosité}}{r_t^2} r_0^2 \frac{d r_0}{dt} \left( \frac{r}{r_0} - \frac{r^2}{r_0^2} \right) \quad (2.35)$$

En particulier au rayon du front c'est à dire  $r = r_f$  on obtient l'équation

$$\Delta p_{visqueuse} = - \frac{8\eta \text{ tortuosité}}{r_t^2} r_0^2 \frac{d r_0}{dt} \left( \frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2} \right) \quad (2.36)$$

□ la pression de l'air est supposée constante et égale à la pression atmosphérique.

$$p_{air} = p_0 \quad (2.37)$$

En remarque, la conservation de la masse d'air implique que l'air est évacué en permanence de la zone sèche car la pression de l'air est constante alors que le volume d'air diminue à mesure de l'imbibition.

L'équation globale de l'évolution de la pression 2.28 s'écrit:

$$p_0 + \frac{8\eta \text{ tortuosité}}{r_t^2} r_0^2 \frac{d r_0}{dt} \left( \frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2} \right) + \frac{2\gamma_{l/g} \cos \theta}{r_t} = p_0 \quad (2.38)$$

Pour une meilleure visibilité de l'évolution de  $r_f$  en fonction de  $t$  on définit deux grandeurs normées  $R$  et  $T_{Bohin}$ :

$$R = \frac{r_f}{r_0} \quad T_{Bohin} = \frac{r_t \gamma_{l/g} \cos \theta}{8\eta \epsilon \text{ tortuosité} r_0^2} t \quad (2.39)$$

L'équation globale de l'évolution de la pression 2.38 s'écrit avec les grandeurs normées  $R$  et  $T_{Bohin}$

$$\frac{dR}{dT_{Bohin}} (R - R^2) + 1 = 0 \quad (2.40)$$

Cette équation présente deux singularités:

□ quand  $R \rightarrow 0$  alors  $\frac{dR}{dT_{Bohin}} \rightarrow -\infty$ . L'origine de cette singularité est la conservation du débit quand  $R \rightarrow 0$  (équation (2.32));

□ quand  $R \rightarrow 1$  alors  $\frac{dR}{dT_{Bohin}} \rightarrow -\infty$ . Pour  $R \rightarrow 1$  ce qui limite l'avancée du front d'imbibition n'est pas la force visqueuse mais la force inertielle.

On peut trouver en ordre de grandeur à quel instant l'inertie devient plus faible que la force visqueuse. Avec  $\frac{dr_f}{dt} \approx \frac{r_f - r_0}{\tau}$  le rapport des forces s'écrit:

$$\frac{\Delta p_{inertie}}{\Delta p_{visqueuse}} \cong \frac{\rho v^2}{\frac{\eta v l}{S}} \cong \frac{\rho \left(\frac{r_f - r_0}{\tau}\right)^2}{\frac{\eta \left(\frac{r_f - r_0}{\tau}\right) (r_f - r_0)}{\left(\frac{r_f + r_0}{2}\right)^2}} \cong \frac{\frac{\rho (r_f - r_0)^2}{\tau^2}}{\frac{\eta (r_f - r_0)^2}{\tau \left(\frac{r_f + r_0}{2}\right)^2}} \cong 1 \quad \text{pour} \quad \tau \cong \frac{\rho (r_f + r_0)^2}{4\eta} \cong \frac{\rho r_0^2}{\eta} \quad (2.41)$$

Application numérique pour  $\eta = 0.1 \text{ Pa.s}$ ,  $r_0 = 1 \text{ mm}$  et  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$  alors  $\tau = 10^{-2} \text{ s}$  qui est très petit devant l'échelle de temps des expériences.

Après intégration de (2.40) entre  $R(T_{Bohin} = 0) = 1$  et  $R(T_{Bohin})$  on obtient l'équation:

$$T_{Bohin} = \frac{1}{6} - \frac{R^2}{2} + \frac{R^3}{3} \quad (2.42)$$

En notations non normées la même équation s'écrit:

$$\frac{r_t^2 \gamma \cos \theta}{8\eta \epsilon \text{ tortuosité } r_0^2} t = \frac{1}{6} - \frac{\left(\frac{r_f}{r_0}\right)^2}{2} + \frac{\left(\frac{r_f}{r_0}\right)^3}{3} \quad (2.43)$$

### Couplage entre les calculs de la cinétique d'imbibition mesurée par sédimentation et de la cinétique théorique

Pour comparer l'expérience à la théorie les équations 2.26 et 2.43 sont couplées pour obtenir l'équation:

$$\frac{v_{sédimentation} - v_{sédimentation}^0}{v_{sédimentation}^\infty - v_{sédimentation}^0} = 1 - \left[ \frac{1}{2} - \cos \left( \frac{4\Pi + \cos^{-1}(1 - 2t/t_{max})}{3} \right) \right]^3 \quad (2.44)$$

avec

$$t_{max} = \frac{150\eta^2 r_0^2 (1 - \epsilon)}{36r_b \epsilon^2 \gamma \cos \theta} \quad v_{sédimentation}^0 = \frac{2r_0^2 g}{9\eta} (\rho_s - \rho_f) \quad v_{sédimentation}^\infty = \frac{2r_0^2 g}{9\eta} (\rho_w - \rho_f) \quad (2.45)$$

### 2.1.4.1.3 Résultats et discussion

Les meilleurs ajustements entre les points expérimentaux et la théorie sont résumés sur la figure 2.7, la cinétique évaluée expérimentalement est en accord avec la cinétique évaluée théoriquement.

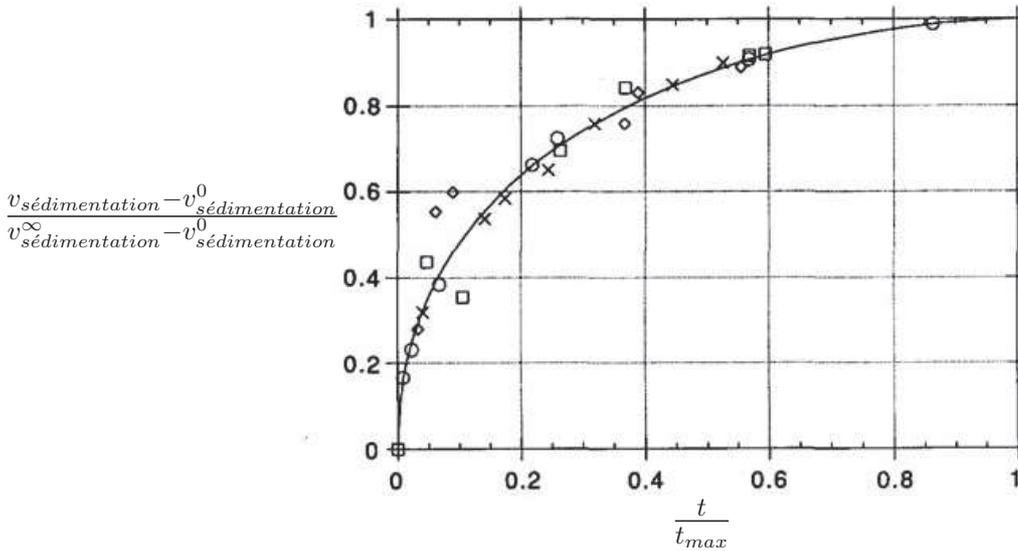


Figure 2.7:  $\frac{v_{\text{sédimentation}} - v_{\text{sédimentation}}^0}{v_{\text{sédimentation}}^{\infty} - v_{\text{sédimentation}}^0}$  en fonction de  $\frac{t}{t_{\text{max}}}$ . En trait plein la courbe théorique, les marqueurs correspondent aux expériences:  $\circ$  dioxyde de titane, diamètre 2.2 mm, densité 2.0 g/cm<sup>3</sup>,  $t_{\text{max}} = 190 \text{ min}$ ,  $v_{\text{sédimentation}}^{\infty} = 0.318 \text{ mm/s}$ ;  $\square$  dioxyde de titane, diamètre 1.9 mm, densité 2 g/cm<sup>3</sup>,  $t_{\text{max}} = 190 \text{ min}$ ,  $v_{\text{sédimentation}}^{\infty} = 0.28 \text{ mm/s}$ ;  $\diamond$  noir de carbone, diamètre 2.0 mm, densité 0.32 g/cm<sup>3</sup>,  $t_{\text{max}} = 180 \text{ min}$ ,  $v_{\text{sédimentation}}^{\infty} = 0.0172 \text{ mm/s}$ ,  $\times$  noir de carbone, diamètre 2.2 mm, densité 0.379 g/cm<sup>3</sup>,  $t_{\text{max}} = 270 \text{ min}$ ,  $v_{\text{sédimentation}}^{\infty} = 0.021 \text{ mm/s}$ .

### 2.1.4.1.4 Conclusion

Bohin a créé un calcul théorique de la cinétique d'imbibition d'un agrégat sphérique en accord avec ses mesures expérimentales indirectes.

### 2.1.4.2 Expériences d'imbibition: visualisation du phénomène. [6] [7] [8]

Dans ces expériences une technique de mesure directe de l'imbibition par imagerie est utilisée, ce qui est une avancée par rapport à la technique de mesure indirecte de Bohin par sédimentation.

#### 2.1.4.2.1 Matériels

- Le milieu poreux utilisé est un amas de silice quasi-sphérique de rayon environ  $100 \mu m$  fabriqué par précipitation (Rhodia Z1115 et Z1165);
- Les liquides d'imbibition sont les polymères transparents polyisobutylène (pib) de viscosité  $50 Pa.s$ , polyméthylsiloxane (pdms) de viscosité  $100 Pa.s$  et parapol de viscosité  $50 Pa.s$ .

#### 2.1.4.2.2 Méthode

##### Principe de la mesure

L'indice optique du liquide est proche de l'indice optique du solide ainsi la zone imbibée devient transparente tandis que la zone sèche reste opaque car l'indice optique de l'air est éloigné de l'indice optique du solide. L'imbibition est imagée par microscopie optique.

##### Protocole de l'expérience

Quelques amas de silice sont disposés entre deux films de polymère puis deux plaques en verre sont approchées. Il y a possibilité avec le montage de pousser le fluide d'imbibition avec une pression supplémentaire de plusieurs dizaines de bars à l'aide d'une pompe. Les résultats sont résumés dans la suite en deux parties selon les liquides d'imbibition: pib et pdms, puis parapol

#### 2.1.4.2.3 Résultats et discussion

##### Liquides d'imbibition pib et pdms [7]

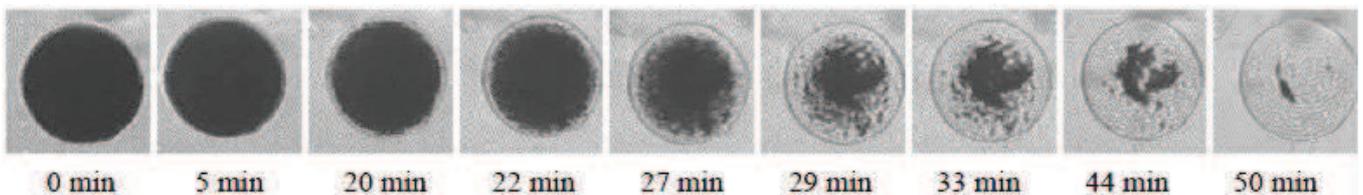


Figure 2.8: images de l'imbibition d'un amas de silice sphérique Z1115 de rayon  $r_0 = 70 \mu m$  par un pdms de viscosité  $100 Pa.s$  à température ambiante.

Sur la figure 2.8 la zone sèche ne conserve pas une forme circulaire aux temps longs: à  $t = 44 min$  il y a deux zones sèches disjointes.

Chaque image est ensuite binarisée et la valeur de l'aire de la zone sèche est utilisée pour calculer le rayon équivalent du disque de même aire afin de tracer la cinétique d'imbibition de la figure 2.9

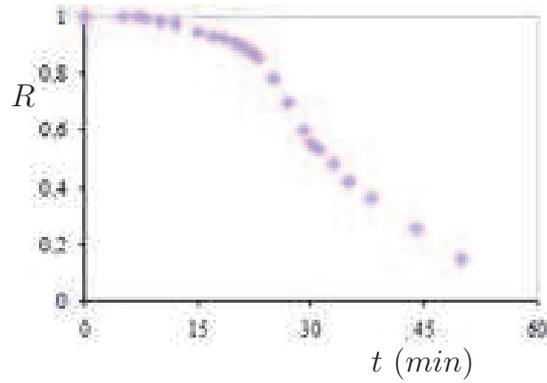


Figure 2.9:  $R$  en fonction de  $t$  correspondant aux images de la figure 2.8: imbibition d'un amas de silice sphérique Z115 de rayon  $70 \mu m$  par un pdms de viscosité  $100 Pa.s$  à température ambiante

Au début l'imbibition accélère puis il y a un point d'inflexion à  $t = 30 \text{ min}$  et l'imbibition décélère jusqu'à la fin. Le même type de cinétique est observé en remplaçant le liquide pdms par le pib. Le modèle de Bohin est utilisé pour ajuster la courbe expérimentale avec une modification qui est l'ajout d'un temps de retard à l'imbibition.

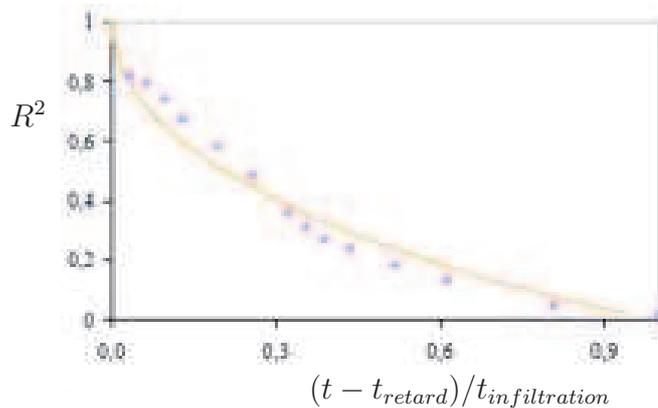


Figure 2.10:  $R^2$  en fonction de  $(t - t_{retard})/t_{infiltration}$  avec  $t_{retard}$  et  $t_{infiltration}$  deux paramètres d'ajustement. Les points correspondent à la cinétique expérimentale de la figure 2.9. En trait plein le modèle de Bohin.

Le modèle de Bohin décrit bien l'imbibition après le temps de retard. Le temps de retard et le temps d'infiltration sont étudiés en variant la viscosité, le rayon de l'agrégat et la porosité de l'agrégat:

- $t_{retard}$  ↗ lorsque:
  - la viscosité ↗
  - le rayon de l'agrégat ↗
  - la porosité ↗
  
- $t_{infiltration}$  (expérimental ou théorique de Bohin) ↗ lorsque:
  - la viscosité ↗
  - le rayon de l'agrégat ↗
  - la porosité ↘

L'explication proposée pour le processus physique à l'origine du retard est qu'il y a diffusion des chaînes polymères au début de l'imbibition pour former un ménisque dans les trous de la porosité à la surface de l'agrégat. Liquide d'imbibition parapol [6]

Pour analyser la cinétique d'imbibition l'image est binarisée et la valeur de l'aire de la zone sèche est utilisée pour calculer le rayon équivalent du disque de même aire:

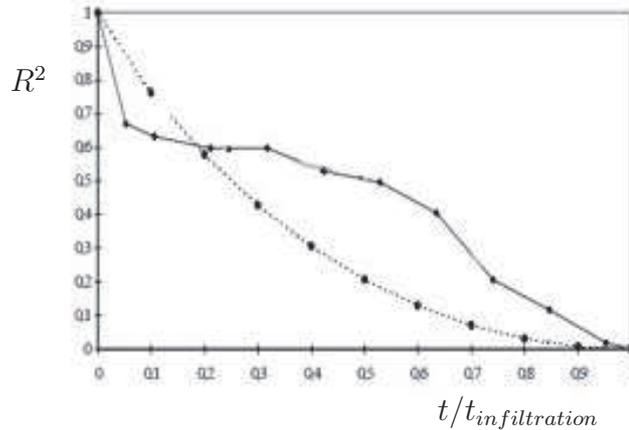


Figure 2.11:  $R^2$  en fonction de  $t/t_{infiltration}$  avec  $t_{infiltration}$  un paramètre d'ajustement. En trait plein la cinétique d'imbibition expérimentale d'un agrégat Z1165 par le parapol. En pointillés le modèle de Bohin.

La cinétique est délimitée en 3 phases:

1. une phase d'imbibition,  
 $R^2$  varie de 1 en  $\frac{t}{t_{infiltration}} = 0$  à 0.6 en  $\frac{t}{t_{infiltration}} = 0.1$ ;
2. un quasi plateau d'arrêt,  
 $R^2 \approx 0.55$  entre  $\frac{t}{t_{infiltration}} = 0.1$  et  $\frac{t}{t_{infiltration}} = 0.6$ ;
3. une phase d'imbibition,  
 $R^2$  varie de 0.5 en  $\frac{t}{t_{infiltration}} = 0.6$  à 0 en  $\frac{t}{t_{infiltration}} = 1$ ;

Une expérience complémentaire est effectuée, le parapol imbibe l'agrégat en étant poussé jusqu'à plusieurs dizaine de bars avec une pompe:

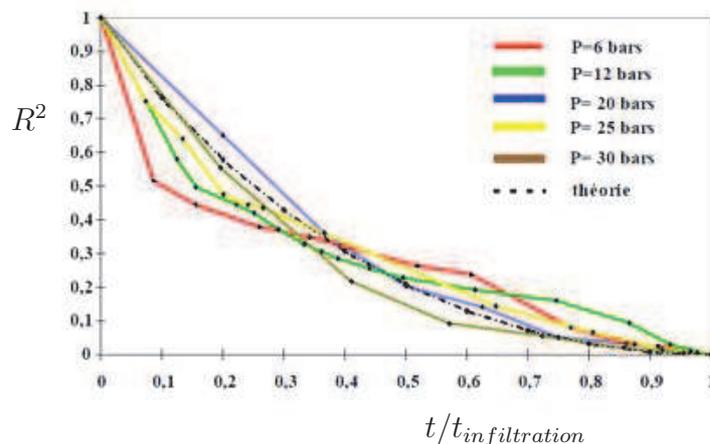


Figure 2.12:  $R^2$  en fonction de  $t/t_{infiltration}$  avec  $t_{infiltration}$  un paramètre d'ajustement. En trait plein la cinétique expérimentale d'un agrégat Z1165 par le parapol de viscosité 50 Pa.s. En pointillés le modèle de Bohin.

Le quasi plateau disparaît lorsque le parapol est infiltré en étant poussé à plusieurs bars avec une pompe.

#### 2.1.4.2.4 Conclusion

La cinétique d'imbibition est mesurée directement par imagerie. Des phénomènes complexes ont été observés qui diffèrent selon le polymère utilisé comme liquide d'imbibition:

- apparition d'un temps de retard par rapport au modèle de Bohin pour les polymères pib et pdms
- apparition d'un quasi plateau d'arrêt de l'imbibition pour  $R \approx 0.55$  en désaccord avec le modèle de Bohin pour le polymère parapol

#### 2.1.4.3 Conclusion générale de l'étude bibliographique

Bohin a créé les bases théoriques du calcul de la cinétique d'imbibition d'un agrégat sphérique. Le modèle est en accord avec ses résultats d'imbibition par le pdms de faible viscosité, la cinétique étant mesurée indirectement par sédimentation.

Peuvrel Disdier a mis au point une technique de mesure directe de l'imbibition par imagerie. Les expériences sont réalisées avec des liquides d'imbibition plus visqueux et mettent en évidence des phénomènes complexes qui s'écartent du modèle de Bohin, ces écarts sont un retard à l'imbibition ou un quasi plateau d'arrêt de l'imbibition.

Dans les expériences de la bibliographie l'influence du gaz déplacé n'est pas étudiée en détail. On se propose dans cette thèse d'étudier en détail l'influence du gaz déplacé lors de l'imbibition.



## 2.2 Matériels et méthode

### 2.2.1 Introduction

Après avoir étudié la bibliographie sur l'imbibition d'un agrégat sec immergé j'ai constaté que la force de l'air n'a pas été étudiée en détail. J'ai alors choisi de réaliser des expériences pour étudier la force de l'air. On a imposé trois contraintes dans le choix du milieu poreux et du liquide imbibant:

- afin d'étudier la force de l'air qui est peu connue il faut que la force capillaire ainsi que la force visqueuse soient bien connues. C'est pourquoi on choisit une géométrie de la porosité homogène à l'échelle mésoscopique afin d'utiliser une valeur moyenne de la pression capillaire et de la perméabilité dans les calculs de la cinétique
- pour ne pas avoir de forces supplémentaires à prendre en compte il faut notamment un liquide imbibant pur pour éviter les gradients de concentration; un liquide non polymérique pour ne pas avoir de phénomène complexes de diffusion des chaînes polymères [7]
- pour mesurer la cinétique d'imbibition par imagerie on choisit un indice optique du liquide proche de l'indice optique du solide pour que la zone imbibée devienne transparente tandis que la zone sèche est opaque car l'indice optique de l'air est éloigné de l'indice optique du solide

Les expériences d'imbibition sont alors réalisées avec:

- un agrégat colloïdal sphérique de diamètre 5 *mm* composé de billes de silice monodisperses de diamètre 300 *nm*
- un solvant d'imbibition pur nommé diisodecylphtalate (didp).

A l'instant initial l'agrégat sec est immergé dans le solvant. Spontanément le solvant mouillant pénètre dans la porosité de l'agrégat. Une caméra filme l'imbibition (figure 2.13).

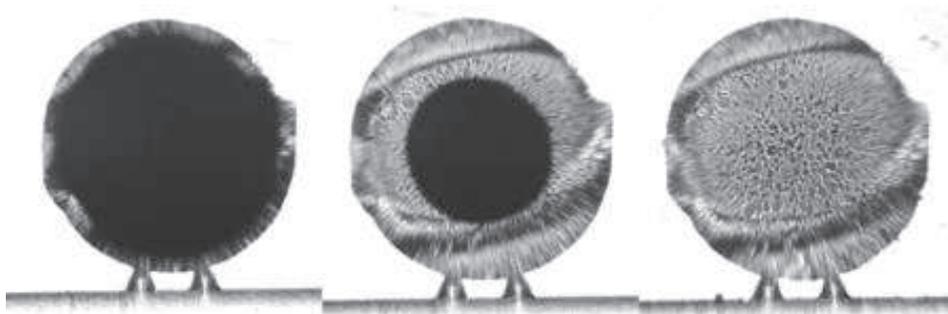


Figure 2.13: imbibition de l'agrégat dans l'ordre chronologique de gauche à droite. La zone sombre correspond à la zone de porosité sèche, la zone claire correspond à la zone imbibée. L'agrégat sphérique de rayon 2.5 *mm* est constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm*. Le liquide d'imbibition est le didp. (vidéo de l'expérience sur youtube: imbibition of spherical aggregate)

Le but de ce travail est de quantifier la cinétique d'imbibition expérimentale puis de comparer avec la cinétique théorique.

## 2.2.2 Fabrication de l'agrégat

L'agrégat est fabriqué à partir d'une suspension de billes de silice dans de l'eau (Nissan Corporation). Les caractéristiques de la suspension sont une fraction volumique solide de 30% et un diamètre des billes de silice de 300 *nm*. Les étapes de la fabrication sont illustrées sur la figure 2.14.

1. La suspension est versée dans un moule sphérique de diamètre 5 *mm* (voir dessins 3D page 164 et 165) puis centrifugée à une accélération radiale de 2000 *g* pendant 10 *min*.
2. A l'issue de la centrifugation, le moule est retourné pour que l'eau surnageant coule hors du moule. A ce stade si on sépare les deux moitiés du moule alors l'agrégat se brise en deux demi sphères.
3. Afin de démouler l'agrégat sans le briser un séchage modéré est opéré au four à 70°C pendant 5 *heures* pour évaporer l'eau présente dans la porosité de l'agrégat et entre l'agrégat et les parois du moule. La température de séchage est limitée à 70°C pour ne pas fondre le moule en plastique.
4. Après ce séchage les deux moitiés du moules sont séparées et l'agrégat sphérique intact est collecté.
5. Une dernière étape de séchage à 110°C pendant 5 *heures* permet d'évaporer la majorité du résidu d'eau dans la porosité. Un agrégat sphérique sec est finalement obtenu.

En remarque en utilisant une suspension aqueuse de billes de silice monodisperses de diamètre 100 *nm* on ne parvient pas à séparer les deux demi moules après le séchage à 70°C (trop d'adhésion entre l'agrégat et le moule). Pour une suspension aqueuse de billes de silice monodisperses de diamètre 400 *nm* l'agrégat fragile est cassé au démoulage.

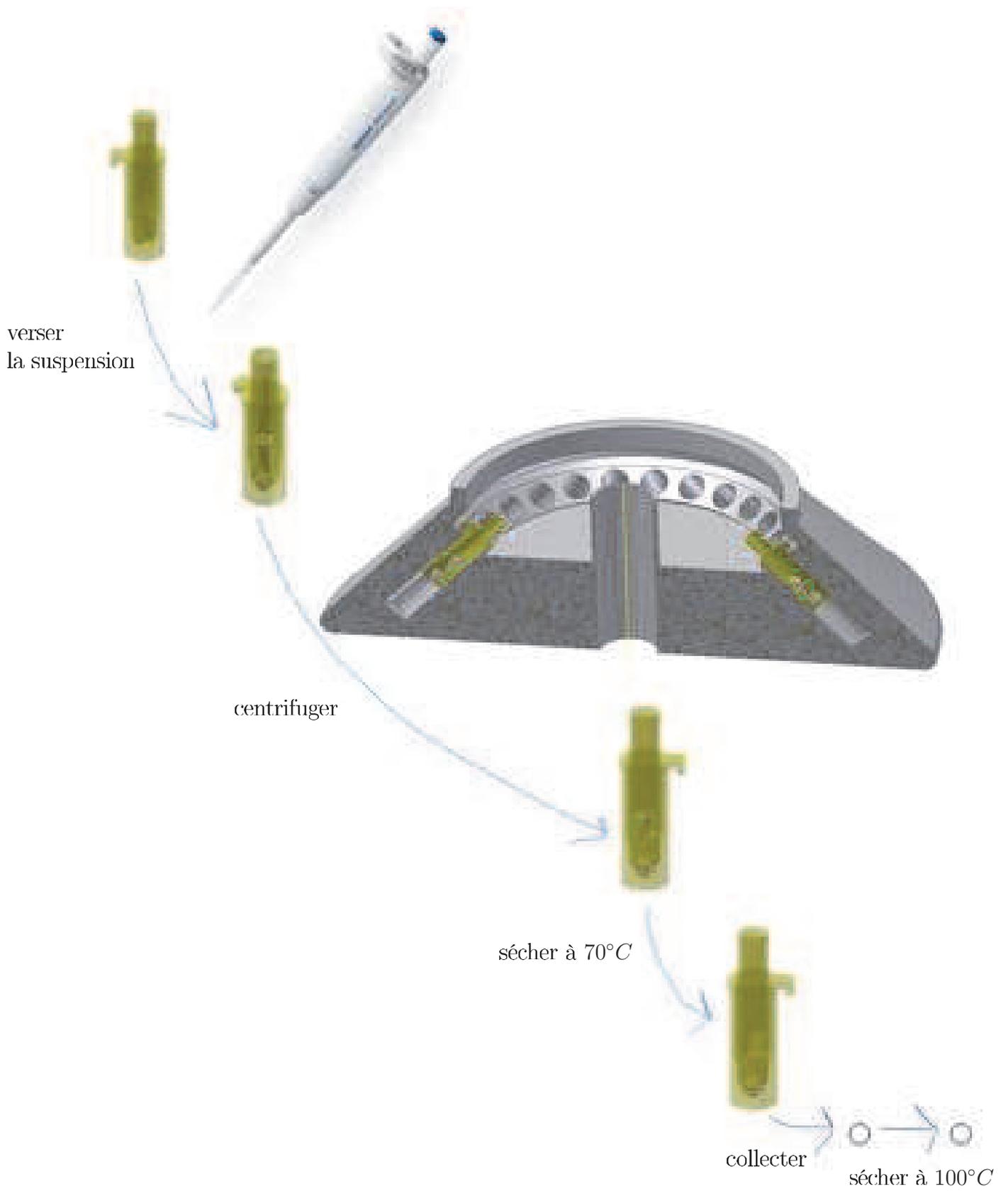


Figure 2.14: illustration des étapes de fabrication de l'agrégat décrites page 29

## 2.2.3 Caractérisation de l'agrégat

### 2.2.3.1 Par imagerie

La forme de l'agrégat est sphérique avec deux défauts comme le montrent les photos de la figure 2.15. Il y a un défaut à la jonction entre les deux demi moules et un défaut à l'entrée du canal vers le réservoir du demi moule supérieur (voir dessin 3D du demi moule supérieur page 165).

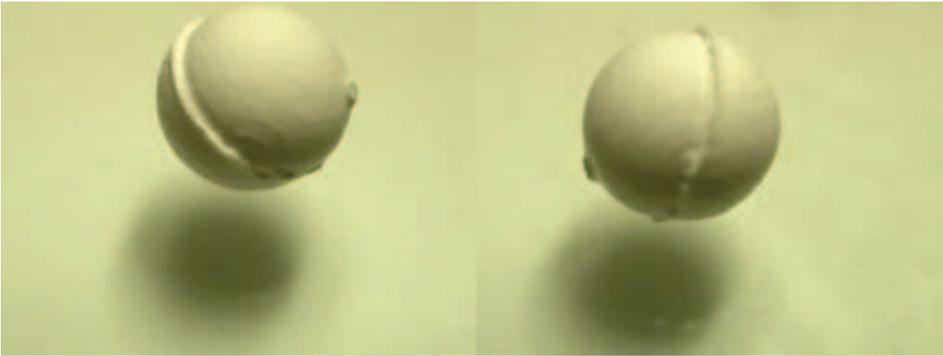


Figure 2.15: photos de l'agrégat de diamètre 5 mm composé de billes de silice de diamètre 300 nm obtenu par centrifugation selon le protocole de la page 29

La porosité de l'agrégat est de 0.36 calculée en mesurant la masse et le diamètre de l'agrégat avec comme donnée la densité de la silice de  $2.5 \text{ g/cm}^3$ .

### 2.2.3.2 Par un test mécanique

L'agrégat est comprimé entre deux plaques pour évaluer sa résistance mécanique:

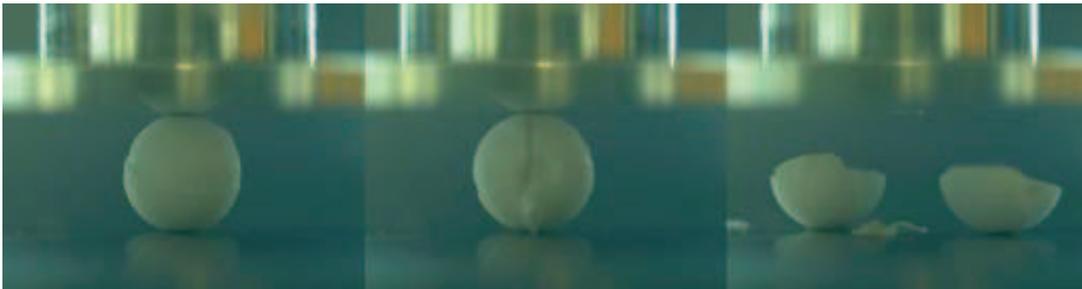


Figure 2.17: de gauche à droite: avant, pendant et après la rupture de l'agrégat sec comprimé entre deux plaques. L'agrégat de diamètre 5 mm est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. L'écart entre les plaques est contrôlé et la force de réaction est mesurée

Une image au MEB de la surface de l'agrégat confirme que les billes sont monodisperses (figure 2.16).

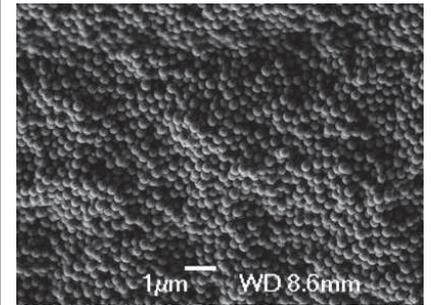


Figure 2.16: image MEB de la surface de l'agrégat qui est en photo sur la figure 2.15

La distance entre les deux plaques est imposée et la force de réaction de l'agrégat est mesurée (figure 2.18):

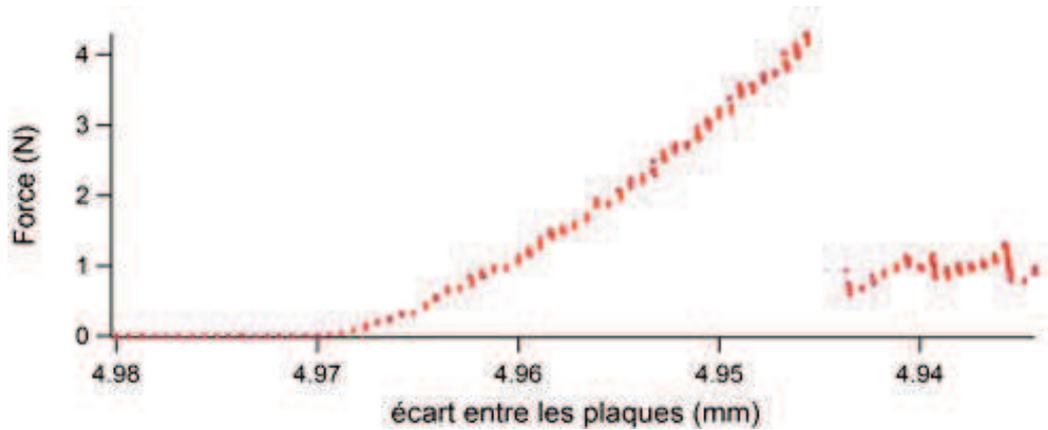


Figure 2.18: force de réaction mesurée en fonction de la distance entre les deux plaques imposée. L'agrégat sec de diamètre 5 mm est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm.

Plusieurs informations sont extraites de cette expérience:

- les photos montrent que la fracture est verticale
- la déformation à la rupture est de 0.45%
- la force de rupture est de 4.3 N
- pour calculer la contrainte de rupture il faut connaître la surface de contact entre la plaque et l'agrégat. La surface de contact est calculée en supposant que la sphère se déforme en une sphère tronquée en haut et en bas de même volume comme illustré sur la figure 2.19.

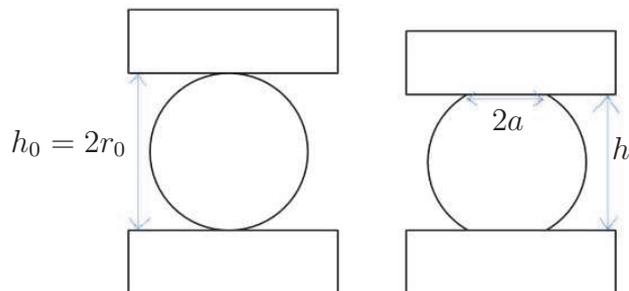


Figure 2.19: à gauche l'agrégat sphérique à l'instant initial de contact avec les plaques. À droite l'agrégat déformé en une sphère tronquée en haut et en bas.  $h$  désigne l'écart entre les plaques et  $a$  désigne le rayon du disque de contact entre l'agrégat et les plaques.

La conservation du volume de l'agrégat s'écrit:

$$\frac{4}{3}\Pi r_0^3 = \Pi h(a^2 + \frac{h^2}{6}) \quad (2.46)$$

donc le rayon du disque de contact s'écrit

$$a = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{r_0^3}{h} - \frac{h^2}{6}} \quad (2.47)$$

Application numérique pour  $r_0 = \frac{4.9678}{2} \text{ mm}$  et  $h_{rupture} = 4.9457 \text{ mm}$  alors  $a_{rupture} = 0.2343 \text{ mm}$ .  
Et la contrainte de rupture s'écrit:

$$\sigma_{rupture} = \frac{F_{rupture}}{\Pi a_{rupture}^2} = 25 \text{ MPa soit } 250 \text{ bars} \quad (2.48)$$

□ le module de Young est calculé avec l'équation suivante:

$$E = \frac{\sigma_{rupture}}{\left(\frac{h_0 - h_{rupture}}{h_0}\right)} = 55 \text{ MPa} \quad (2.49)$$

En comparaison, le module de Young de la silice est de l'ordre de 100 *GPa*. [37] [38]

## 2.2.4 Caractérisation du solvant didp

La viscosité est de 0.1 *Pa.s* mesurée au rhéomètre Anton Paar en géométrie cône/plan. La tension de surface est de 20 *mN/m* calculée à partir de l'image d'une goutte pendante. L'angle de contact avec la silice est de 20° calculé à partir de l'image d'une goutte posée sur une plaque de verre.

## 2.2.5 Montage optique

### 2.2.5.1 Éléments du montage optique

Le montage optique comporte les 3 éléments source lumineuse, échantillon et caméra avec mise au point (figure 2.20):

1. la source lumineuse KL 1500 LCD (Schott) est équipée d'une ampoule et d'un miroir focalisant sur l'entrée d'une fibre optique. Le faisceau en sortie de fibre optique est divergent et non homogène. Pour obtenir un faisceau homogène et parallèle un objectif de microscope et une lentille convergente sont ajoutés. L'objectif de microscope est placé à la sortie de la fibre optique permettant d'obtenir un faisceau homogène et divergent à partir de son point focal image. La lentille convergente est placée telle que son point focal objet coïncide avec le point focal image de l'objectif de microscope afin d'obtenir un faisceau de lumière parallèle
2. l'échantillon est placé sur le trajet du faisceau lumineux. L'agrégat est posé sur des plots dans une cellule fermée (figure 2.21). À l'intérieur de la cellule il est possible de fixer la pression de l'air entre 10 *mbars* et 1 *bar* avec une pompe à vide (figure 2.22). L'ensemble est placé sur une platine de translation équipée d'un moteur dirigé selon l'axe optique
3. une lentille convergente projette l'image de l'agrégat situé dans le plan objet sur une caméra CCD (Basler gm 45 ou Baumer HXC13) située au plan image de la lentille. Le grandissement est modifié en changeant la position de la lentille et de la caméra par rapport à l'agrégat.

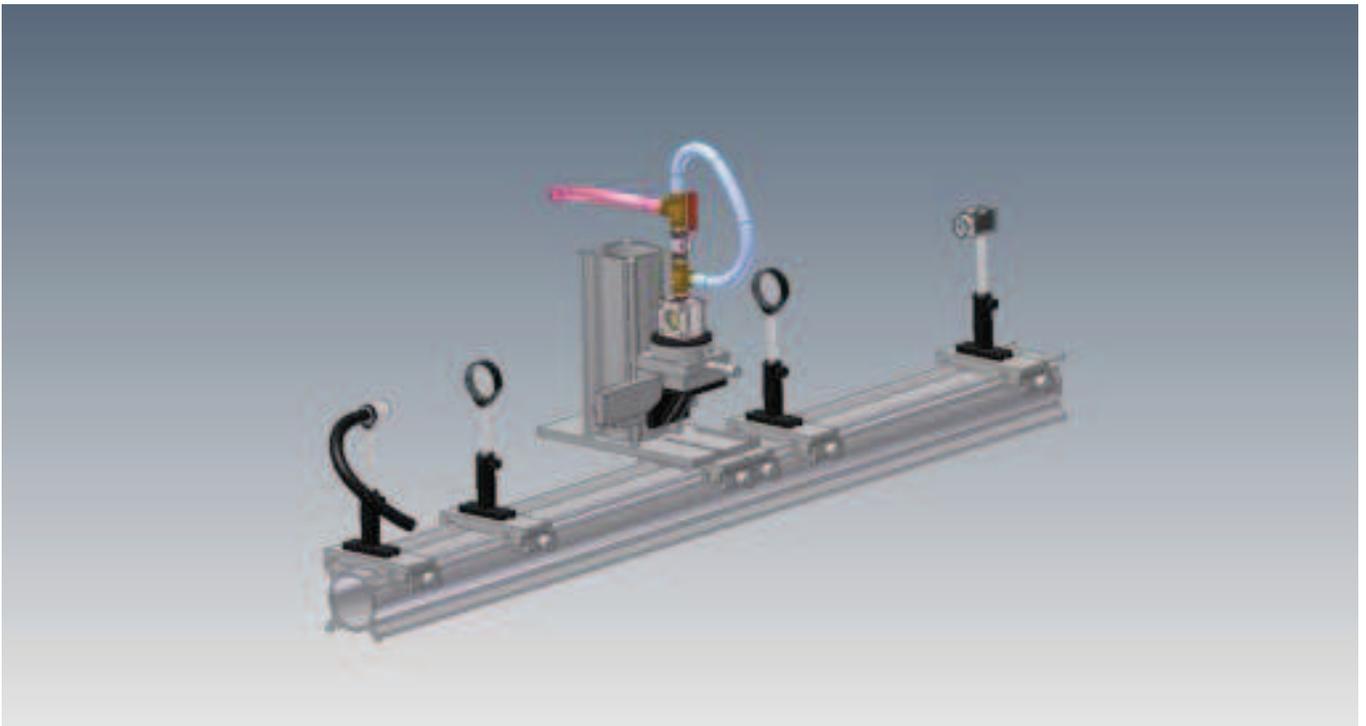


Figure 2.20: montage optique pour filmer l'imbibition. De gauche à droite sur le rail: la sortie de la fibre optique ainsi que l'objectif de microscope, une lentille convergente de diamètre 2 *pouces*, la cellule fermée (figures 2.21et ??), une lentille convergente de diamètre 2 *pouces* et la caméra.

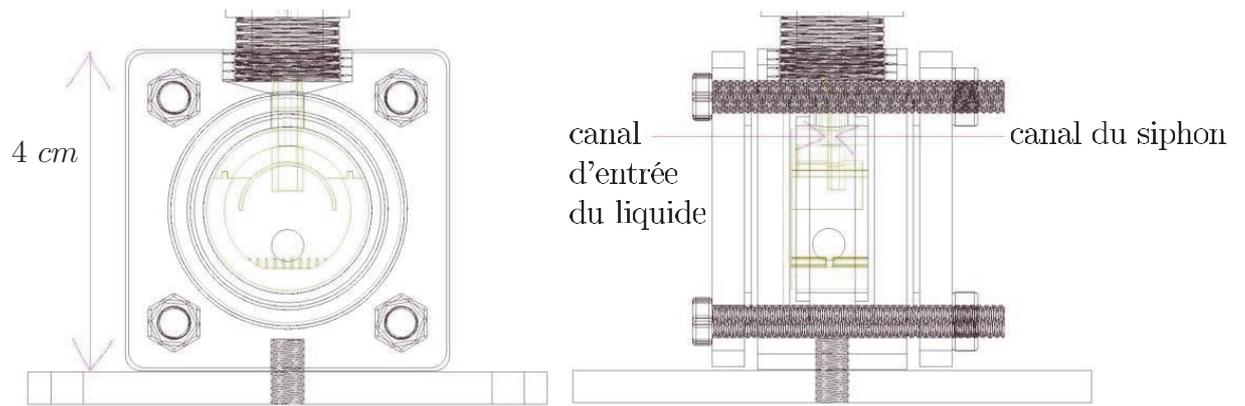


Figure 2.21: cellule fermée pour l'imbibition. La cellule possède deux hublots serrés entre des pièces métalliques. Une pièce en plastique obtenue par impression 3D est insérée au centre. Cette pièce en plastique possède des plots pour poser l'agrégat; et possède deux canaux vers la partie supérieure de la cellule, un canal pour l'entrée du liquide et un canal de siphon pour maintenir la pression de l'air constante dans la cellule. Le siphon relie l'air à l'intérieur de l'enceinte à l'air au dessus du liquide comme illustré sur la figure 2.22.

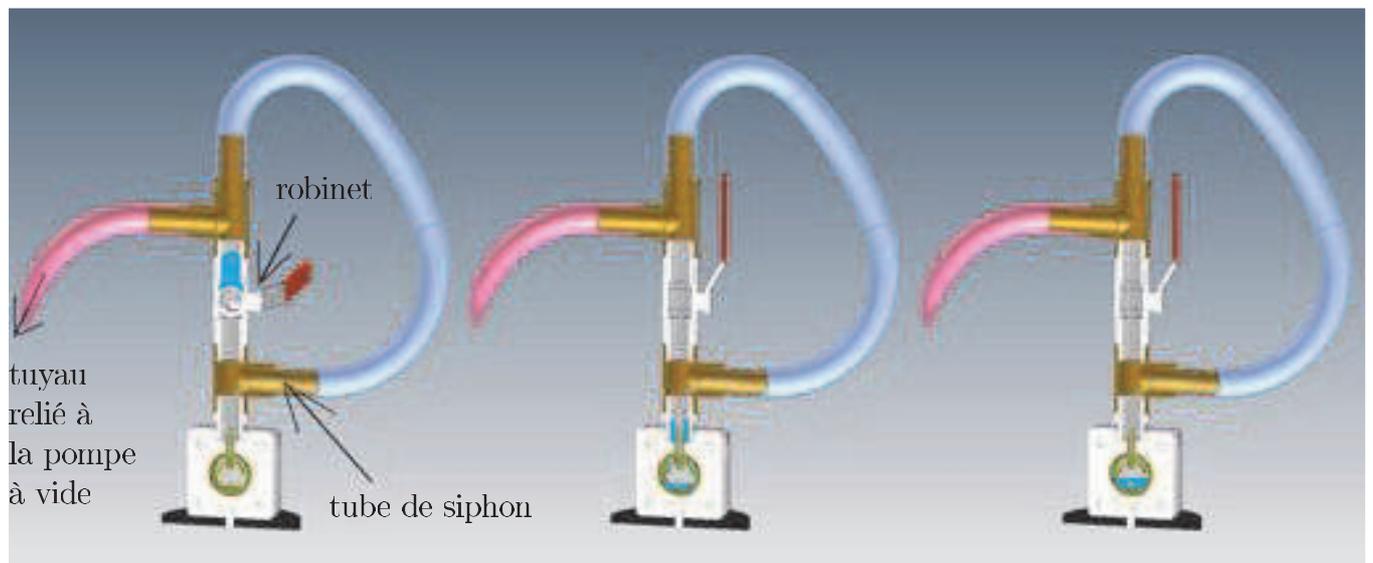


Figure 2.22: illustration du contrôle de la pression de l'air dans la cellule fermée d'imbibition. Les images de gauche à droite sont dans l'ordre chronologique. Le liquide est maintenu au dessus de la cellule par un robinet. Lorsque le robinet est ouvert le liquide descend par gravité. La pression de l'air dans l'enceinte est maintenue égale à la pression de l'air au dessus du liquide à l'aide d'un siphon qui relie l'air à l'intérieur de la cellule à l'air au dessus du liquide. La pression de l'air est contrôlée avec une pompe à vide.

### 2.2.5.2 Calibration du montage optique avec une bille en métal

La position focale de l'agrégat change lorsque le solvant est ajouté car son indice optique est différent de celui de l'air. Une fois le solvant versé le contraste entre la zone sèche et la zone imbibée est peu marqué et évolue rapidement donc il est difficile de régler le focus. On souhaite régler le focus avant de verser le solvant car avant de verser le solvant le contraste entre l'agrégat et l'air est très bien marqué.

Pour cela nous utilisons le protocole suivant:

1. une bille en métal est posée sur les plots du porte échantillon. Les 2 hublots en verre sont ensuite posés. La position de la bille sur l'axe optique est balayée à l'aide de la platine de translation motorisée tout en enregistrant des images avec la caméra. Le gradient de l'intensité lumineuse au bord de l'agrégat est analysé sur chaque image. La position focale correspond à l'image la plus nette obtenue;
2. ensuite le solvant est versé pour immerger la bille en métal. À nouveau la position de la bille de métal sur l'axe optique est balayée à l'aide de la platine de translation motorisée tout en enregistrant des images avec la caméra. La position focale correspond à l'image la plus nette obtenue.

La valeur numérique de la différence entre la position focale sans solvant et avec solvant est relevée. Cette valeur numérique  $\Delta f$  permettra de prédire la position focale de l'agrégat en présence de solvant  $f_{avec\ solvant}$  à partir de la mesure de la position focale de l'agrégat sans solvant  $f_{sans\ solvant}$  par la relation:

$$f_{avec\ solvant} = f_{sans\ solvant} + \Delta f \quad (2.50)$$

### 2.2.5.3 Caractérisation du montage optique

Les dimensions d'un pixel étant de  $1\mu m \times 1\mu m$  et le grandissement de la lentille d'imagerie étant typiquement de 5 alors la résolution de l'image est de  $5\ \mu m / pixel \gg 300\ nm$  qui est le diamètre des billes de silice constituant l'agrégat.

La fréquence d'acquisition maximale utilisée est de 10 images/seconde.



## 2.3 Étude de la force de l'air pendant l'imbibition d'un agrégat immergé

### 2.3.1 Protocole de l'expérience

1. Poser l'agrégat sur les plots du porte-échantillon. Les hublots en verre sont posés. Le porte échantillon est placé sur le montage optique
2. Ajuster la position de l'agrégat sur l'axe optique. Pour cela la position de l'agrégat sur l'axe optique est balayée à l'aide de la platine de translation motorisée tout en enregistrant des images. Après analyse des images l'agrégat est placé à la position de l'image la plus nette translattée de la distance  $\Delta f$  calibrée avec la bille de métal (comme expliqué page 36)
3. Filmer avec une fréquence d'acquisition de 1 *image/s*. Verser le solvant pour que l'agrégat s'immerge et s'imbibe

### 2.3.2 Résultats

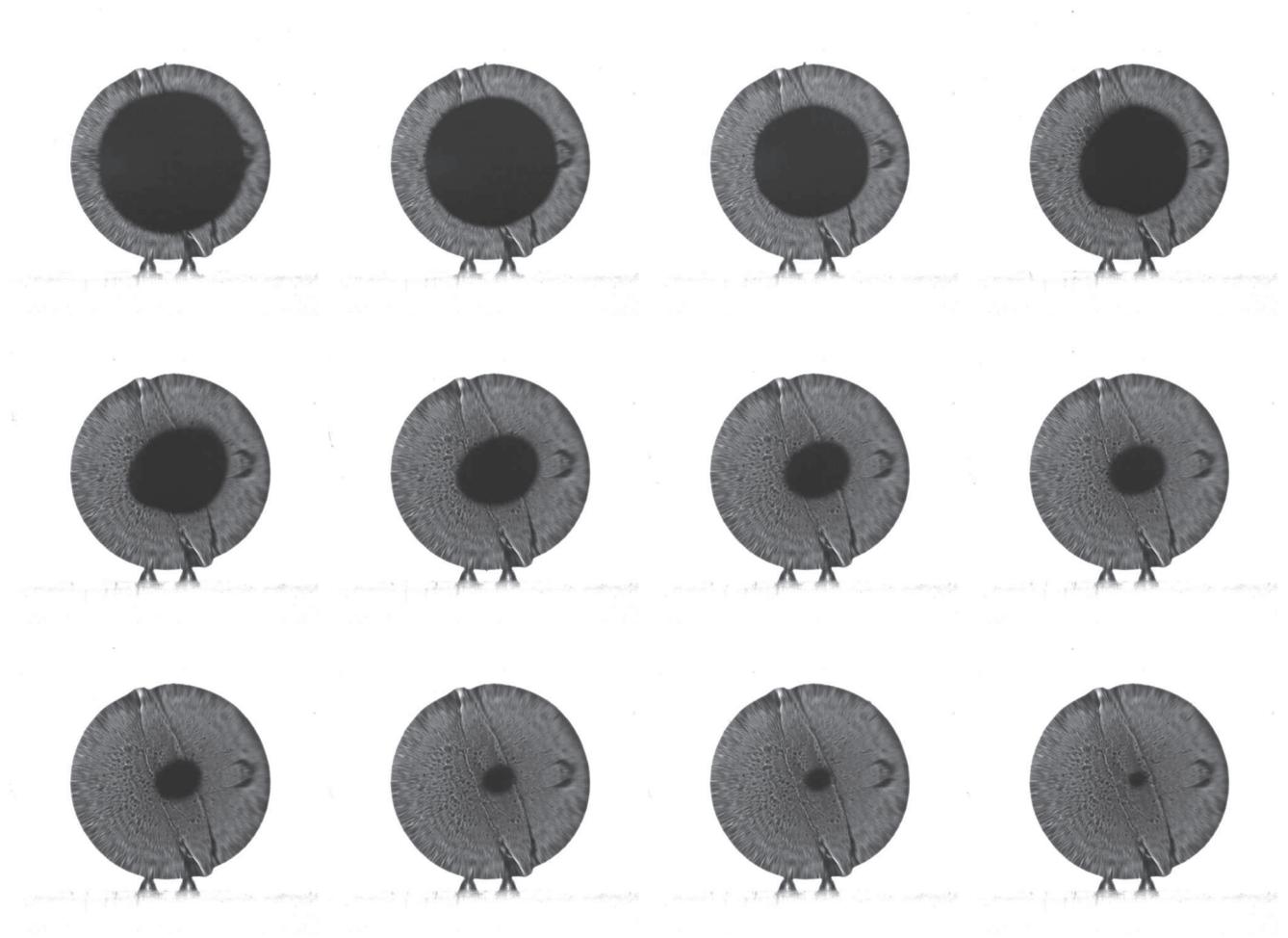


Figure 2.23: images de l'imbibition d'un agrégat de rayon  $2.5 \text{ mm}$  constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$  par le solvant didp. L'air extérieur est à la pression atmosphérique pendant toute l'expérience. La zone sombre est sèche, la zone transparente est imbibée. (vidéo de l'expérience sur youtube: imbibition of spherical aggregate)

Le front conserve une forme circulaire pendant toute l'expérience (figure 2.23). Ainsi pour caractériser la cinétique de l'imbibition on va tracer l'évolution du rayon du front en fonction du temps. Le traitement des images pour extraire le rayon du front est:

1. binariser les images:

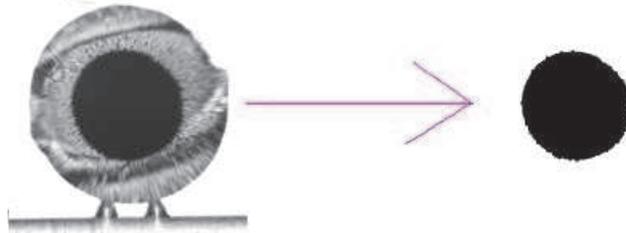


Figure 2.24: images brute à gauche et binarisée à droite.

2. mesurer la surface en noir pour calculer le rayon d'un disque équivalent de même surface:

$$r_f(t) = \sqrt{\frac{Surface}{\pi}} \quad (2.51)$$

Une fois les images analysées on peut tracer la cinétique d'imbibition:

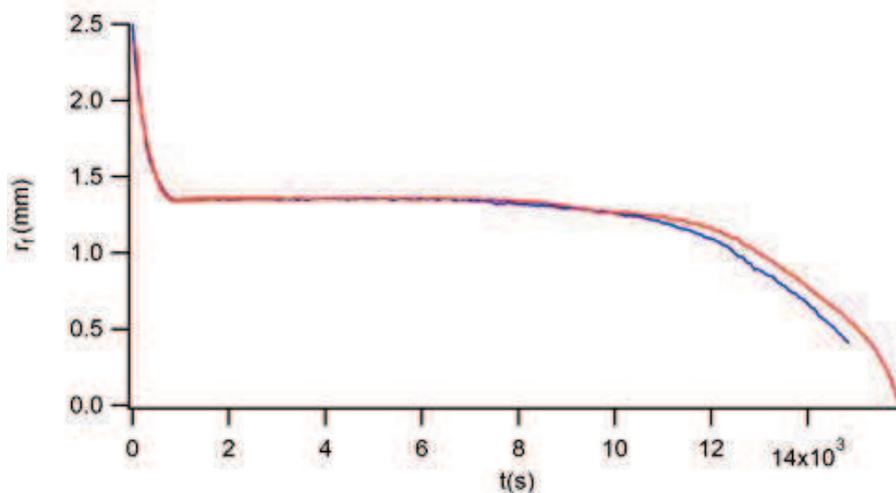


Figure 2.25: rayon du front d'imbibition en fonction du temps. L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp. L'expérience reproduite 2 fois donne des tracés similaires (les tracés en rouge et en bleu correspondent à deux expériences différentes).

La cinétique de la zone sèche est délimitée en 3 phases:

1. une phase rapide, le rayon de la zone sèche diminue de  $2.5 \text{ mm}$  à l'instant initial jusqu'à  $1.35 \text{ mm}$  après environ  $1000 \text{ s}$ ;
2. un plateau d'arrêt, le rayon de la zone sèche stagne à  $1.35 \text{ mm}$  depuis environ  $1000 \text{ s}$  jusqu'à environ  $11000 \text{ s}$ ;
3. une phase lente, le rayon de la zone sèche diminue de  $1.35 \text{ mm}$  à environ  $11000 \text{ s}$  jusqu'à zéro à environ  $16000 \text{ s}$ .

## 2.3.3 Discussion

### 2.3.3.1 Calcul de la cinétique théorique avec le modèle de Bohin

La cinétique théorique est calculée avec le modèle mésoscopique (page 17). Les trois forces sont:

- la perte visqueuse calculée en utilisant la loi de Darcy appliquée à la géométrie sphérique de l'agrégat (équation 2.20 de la page 17);
- la pression capillaire est supposée constante à l'échelle mésoscopique. En effet les ponts capillaires se mettent en place dans un empilement de billes de diamètre 300 nm très petit devant le rayon de la zone sèche de l'ordre de 1 mm;
- La pression de l'air est supposée constante égale à la pression atmosphérique, c'est l'hypothèse de Bohin.

L'équation globale de l'évolution de la pression s'écrit:

$$p_0 + \frac{\eta\epsilon r_0^2}{\kappa} \frac{d\frac{r_f}{r_0}}{dt} \left( \frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2} \right) + p_c = p_0 \quad (2.52)$$

Pour une meilleure visibilité de l'évolution du rayon avec le temps on utilise les grandeurs normées  $R$  et  $T$ :

$$R = \frac{r_f}{r_0} \quad T = \frac{\kappa p_c}{\eta\epsilon r_0^2} t \quad (2.53)$$

L'équation globale de l'évolution de la pression s'écrit avec les grandeurs normées  $R$  et  $T$

$$\frac{dR}{dT}(R - R^2) + 1 = 0 \quad (2.54)$$

On veut obtenir  $R(T)$  théorique pour comparer avec  $R(T)$  expérimental. Après intégration entre  $R(T=0) = 1$  et  $R(T)$  on obtient l'équation:

$$\boxed{T = \frac{1}{6} - \frac{R^2}{2} + \frac{R^3}{3}} \quad (2.55)$$

qui s'écrit en notation non normée:

$$\boxed{\frac{\kappa p_c}{\eta\epsilon r_0^2} t = \frac{1}{6} - \frac{r_f^2}{r_0^2} + \frac{r_f^3}{r_0^3}} \quad (2.56)$$

Comparons le tracé théorique de  $r_f(t)$  et le tracé expérimental de  $r_f(t)$ :

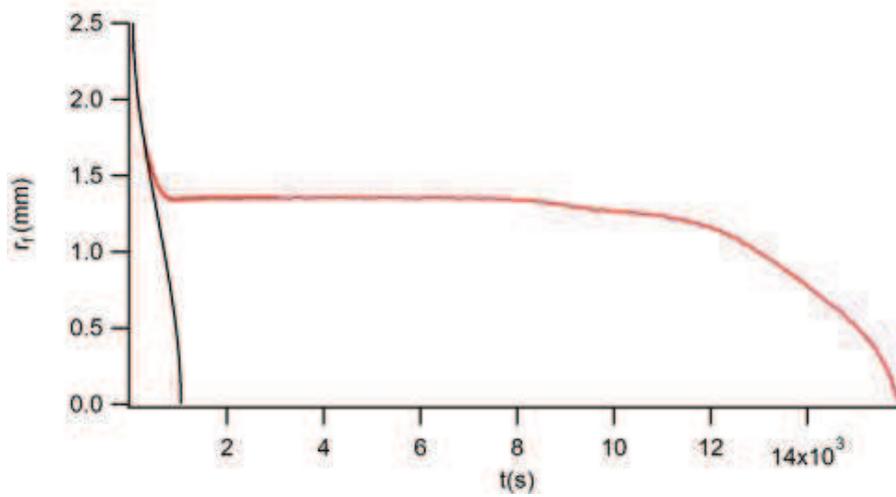


Figure 2.26: rayon du front d'imbibition en fonction du temps. En rouge le tracé expérimental. En noir le tracé théorique en supposant que la pression de l'air dans la zone sèche est égale à la pression atmosphérique, c'est l'hypothèse de Bohin. L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Le modèle théorique a un unique paramètre d'ajustement qui est le produit  $\kappa p_c$ , tous les autres paramètres étant connus. Le tracé théorique et le tracé expérimental sont proches au début de l'imbibition en utilisant la valeur du paramètre d'ajustement  $\kappa p_c = 3.8 \times 10^{-11} N$ . Cependant le tracé théorique ne présente pas d'arrêt de la cinétique pour un rayon de la zone sèche non nul. Il faut modifier la théorie pour rendre compte de l'apparition du plateau.

### 2.3.3.2 Comment modifier le modèle pour prédire un plateau ?

Pour prédire l'observation expérimentale d'un plateau on modifie l'hypothèse de Bohin sur la pression de l'air dans la zone sèche de l'agrégat. On suppose que l'air est piégé dans la zone sèche de l'agrégat. Alors l'air se comprime à mesure de l'imbibition, la loi de conservation de la matière de Boyle Mariotte prédit l'évolution de la pression de l'air avec le rayon de la zone sèche comme:

$$p_0 r_0^3 = p_{air} r_f^3 \quad (2.57)$$

L'équation globale de l'évolution de la pression s'écrit

$$p_0 + \frac{\eta \epsilon r_0^2}{\kappa} \frac{d \frac{r_f}{r_0}}{dt} \left( \frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2} \right) + p_c = p_0 \frac{r_0^3}{r_f^3} \quad (2.58)$$

On définit la grandeur normée  $T_{compression}$ :

$$T_{compression} = \frac{\kappa(p_0 + p_c)}{\eta \epsilon r_0^2} t \quad (2.59)$$

L'équation globale de l'évolution de la pression s'écrit avec les grandeurs normées  $R$  et  $T_{compression}$

$$\frac{dR}{dT_{compression}} (R - R^2) + 1 = \frac{p_0}{p_0 + p_c} \frac{1}{R^3} \quad (2.60)$$

En remarque, l'état stationnaire de l'équation est un arrêt de l'imbibition pour un rayon normé de la zone sèche non nul égal à

$$R_{\text{plateau}} = \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} \quad (2.61)$$

Donc on arrive à prédire le plateau avec ce modèle modifié.

On veut obtenir  $R(T_{\text{compression}})$  théorique pour comparer avec  $R(T_{\text{compression}})$  expérimental. Après intégration entre  $R(T_{\text{compression}} = 0) = 1$  et  $R(T_{\text{compression}})$  on obtient l'équation

$$\begin{aligned} T_{\text{compression}} = & \frac{1}{6} - \frac{R^2}{2} + \frac{R^3}{3} \\ & + \frac{1}{6} \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \log \left( \frac{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} R^2 + \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} R + 1}{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} + \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} + 1} \right) \\ & - \frac{1}{3} \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \log \left( \frac{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} R - 1}{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} - 1} \right) \\ & - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \left( \arctan \left( \frac{2 \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} R + 1}{\sqrt{3}} \right) - \arctan \left( \frac{2 \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} \right) \right) \\ & + \frac{1}{3} \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right) \log \left( \frac{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right) R^3 - 1}{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right) - 1} \right) \end{aligned} \quad (2.62)$$

Et en notation non normée on obtient:

$$\begin{aligned} \frac{\kappa(p_0 + p_c)}{\eta \epsilon r_0^2} t = & \frac{1}{6} - \frac{r_f^2}{2} + \frac{r_f^3}{3} \\ & + \frac{1}{6} \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \log \left( \frac{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \left( \frac{r_f}{r_0} \right)^2 + \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} \frac{r_f}{r_0} + 1}{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} + \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} + 1} \right) \\ & - \frac{1}{3} \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \log \left( \frac{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} \frac{r_f}{r_0} - 1}{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} - 1} \right) \\ & - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \left( \arctan \left( \frac{2 \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} \frac{r_f}{r_0} + 1}{\sqrt{3}} \right) - \arctan \left( \frac{2 \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} \right) \right) \\ & + \frac{1}{3} \left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right) \log \left( \frac{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right) \left( \frac{r_f}{r_0} \right)^3 - 1}{\left( \frac{p_0}{p_0 + p_c} \right) - 1} \right) \end{aligned} \quad (2.63)$$

Comparons le tracé théorique de  $r_f(t)$  avec le tracé expérimental de  $r_f(t)$ :

Le modèle théorique a deux paramètres d'ajustement qui sont  $p_c$  et  $\kappa$ . En effet  $\eta$ ,  $\epsilon$  et  $r_0$  ont été mesurés avant l'expérience.  $p_c$  et  $\kappa$  sont déterminés ainsi:

1. pour ajuster  $p_c$  on mesure le rayon du plateau puis on calcule  $p_c$  avec l'équation 2.61. Le rayon du plateau mesuré est de  $1.35 \text{ mm}$  et la pression capillaire calculée est de  $5.35 \text{ bars}$ ;
2. pour ajuster le paramètre  $\kappa$  on trace un faisceau de courbe théoriques en variant  $\kappa$  et on identifie le tracé théorique le plus proche du tracé expérimental.

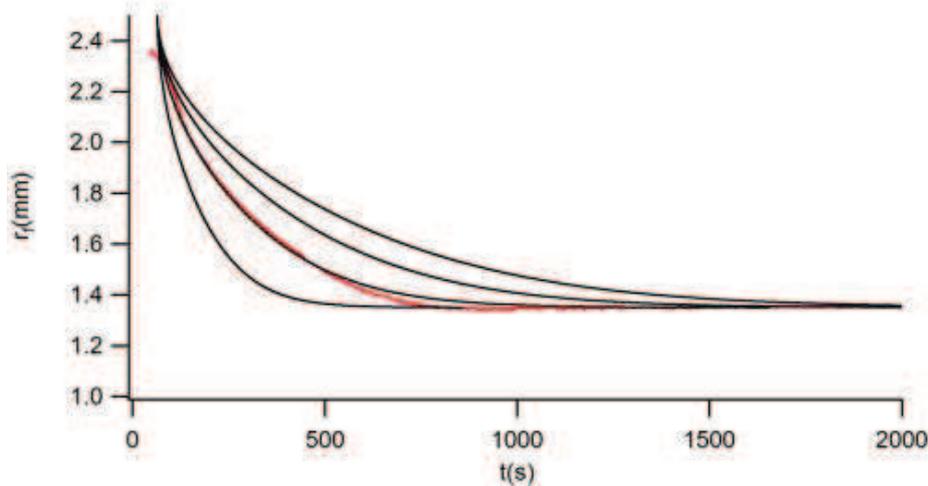


Figure 2.27: rayon du front d'imbibition en fonction du temps. En rouge le tracé expérimental. En noir les 4 tracés théoriques en supposant que l'air est piégé dans la zone sèche et se comprime, le paramètre théorique  $\kappa$  est varié, de gauche à droite [ $180 \text{ nm}^2$ ;  $90 \text{ nm}^2$ ;  $45 \text{ nm}^2$ ;  $22.5 \text{ nm}^2$ ]. L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

La meilleure superposition est obtenue pour une valeur de  $\kappa$  de  $88 \text{ nm}^2$ .

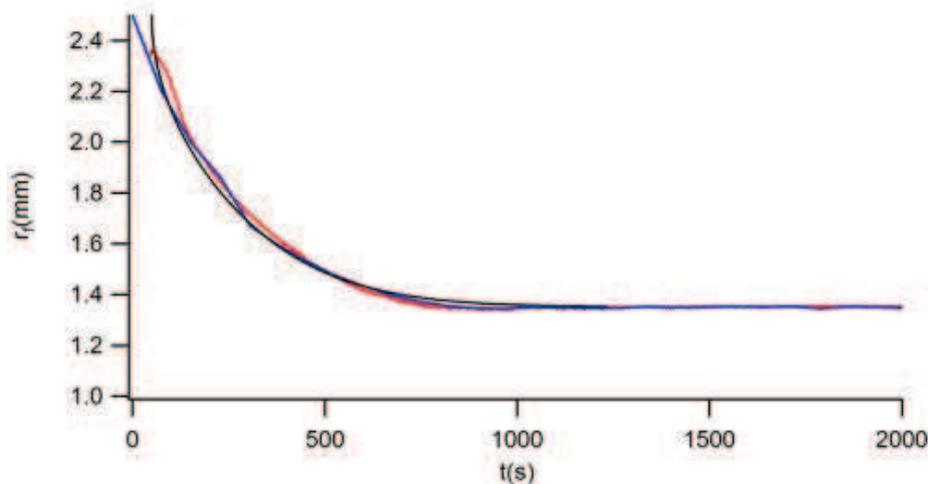


Figure 2.28: rayon du front d'imbibition en fonction du temps. En rouge et en bleu les tracés expérimentaux. En noir le tracé théorique en supposant que l'air est piégé dans la zone sèche et se comprime avec  $\kappa = 88 \text{ nm}^2$  et  $p_c = 5.35 \text{ bars}$ . L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

La valeur ajustée de  $\kappa$  est du même ordre de grandeur que la valeur calculée avec le modèle de Kozeny & Carman en utilisant les équations 2.21 page 17 et 2.14 page 16. On trouve  $\kappa_{Kozeny \& Carman} = \frac{\epsilon^3}{18(1-\epsilon)^2} r_b^2 = 142 \text{ nm}^2$ .

Thies Weesie & Philipse établissent que pour un empilement compact de sphères la relation empirique s'écrit avec un autre facteur numérique d'ajustement:  $\kappa_{Thies Weesie \& Philipse} = \frac{\epsilon^3}{35(1-\epsilon)^2} r_b^2 = 73 \text{ nm}^2$ . [39]

## Conclusion

En remplaçant l'hypothèse de Bohin que *la pression de l'air dans la zone sèche est égale à la pression atmosphérique* par l'hypothèse que *l'air est piégé donc se comprime jusqu'à atteindre la pression capillaire* permet une bonne superposition entre la cinétique théorique et la cinétique expérimentale d'imbibition du début jusqu'au plateau.

### 2.3.3.3 Comment prédire la fin du plateau ?

Le modèle de l'air piégé prédit un état stationnaire pour un rayon du front non nul (équation 2.61). Mais l'expérience montre que le plateau n'est pas stationnaire mais temporaire. Le mécanisme de déstabilisation du front pendant le plateau pour activer la reprise de l'imbibition est inconnu. Il reste à analyser la cinétique lente après le plateau.

### 2.3.3.4 Comment quantifier la phase d'imbibition lente et totale après le plateau ?

La cinétique après reprise de l'imbibition est lente et se poursuit jusqu'à imbibition totale. Comme l'imbibition est totale par conséquent l'air est évacué de la zone sèche durant cette phase. Le modèle de dégazage le plus simple est de considérer un dégazage à pression constante.

$$p_{air} = p_{dégazage} = \text{constante} \quad (2.64)$$

L'équation globale de l'évolution de la pression s'écrit

$$p_0 + \frac{\eta \epsilon r_0^2}{\kappa} \frac{d \frac{r_f}{r_0}}{dt} \left( \frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2} \right) + p_c = p_{dégazage} \quad (2.65)$$

On utilise les grandeurs normées  $R$  et  $T_{dégazage}$ :

$$R = \frac{r_f}{r_0} \quad T_{dégazage} = \frac{\kappa(p_c + p_0 - p_{dégazage})}{\eta \epsilon r_0^2} t \quad (2.66)$$

L'équation globale de l'évolution de la pression s'écrit avec les grandeurs normées  $R$  et  $T_{dégazage}$

$$\frac{dR}{dT_{dégazage}} (R - R^2) + 1 = 0 \quad (2.67)$$

En remarque la cinétique du dégazage à pression constante est identique à la cinétique de Bohin de dégazage à pression atmosphérique en changeant la constante de temps.

On veut obtenir  $r_f(t)$  théorique pour comparer avec  $r_f(t)$  expérimental. Après intégration entre  $R(T_{dégazage} = T_{dégazage\ ini}) = R_{ini}$  et  $R(T_{dégazage})$  on obtient l'équation:

$$T_{dégazage} - T_{dégazage\ ini} = \frac{R_{ini}^2}{2} - \frac{R_{ini}^3}{3} - \frac{R^2}{2} + \frac{R^3}{3} \quad (2.68)$$

Et en notation non normée l'équation finale s'écrit:

$$\frac{\kappa(p_c + p_0 - p_{dégazage})}{\eta\epsilon r_0^2} (t - t_{ini}) = \frac{\left(\frac{r_f\ ini}{r_0}\right)^2}{2} - \frac{\left(\frac{r_f\ ini}{r_0}\right)^3}{3} - \frac{\left(\frac{r_f}{r_0}\right)^2}{2} + \frac{\left(\frac{r_f}{r_0}\right)^3}{3} \quad (2.69)$$

avec  $t_{ini}$  le temps initial du dégazage et  $r_f\ ini$  le rayon du front initial du dégazage donc le rayon du plateau.

Comparons le tracé théorique de  $r_f(t)$  avec le tracé expérimental de  $r_f(t)$ :

Le modèle théorique a un seul paramètre d'ajustement qui est  $p_{dégazage}$  que l'on fait varier pour déterminer le tracé le plus proche de l'expérience (figure 2.29). En effet  $\kappa$  et  $p_c$  ont été déterminés avec le modèle de l'air piégé;  $\eta$ ,  $\epsilon$  et  $r_0$  ont été mesurés avant l'expérience;  $r_f\ ini$  est égal au rayon du front au plateau et  $t_{ini}$  est un simple paramètre de translation du temps.

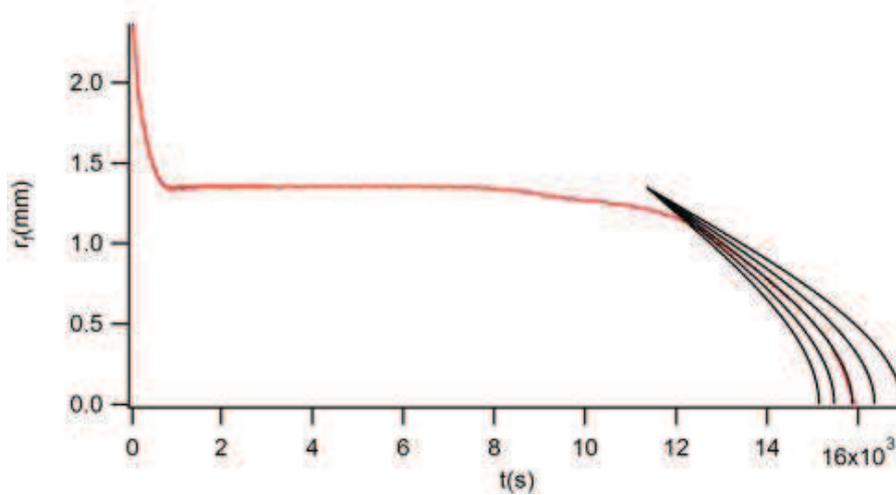


Figure 2.29: rayon du front d'imbibition en fonction du temps. En rouge le tracé expérimental. En noir les 4 tracés théoriques en supposant que l'air est dégazé à pression constante de la zone sèche en variant le paramètre théorique  $p_{dégazage}$  qui prend les valeurs [5.735 bars; 5.785 bars; 5.835 bars; 5.885 bars; 5.935 bars] ce qui équivaut à  $p_c + p_0 - p_{dégazage}$  qui prend les valeurs [615 mbars; 565 mbars; 515 mbars; 465 mbars; 415 mbars]. L'agrégat sphérique de rayon 2.5 mm est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le didp.

On trouve la meilleure superposition entre la cinétique expérimentale et la cinétique théorique pour une valeur de  $p_{dégazage}$  de 5.835 bars soit  $p_c + p_0 - p_{dégazage} = 515 \text{ mbars}$  comme tracé sur la figure suivante:

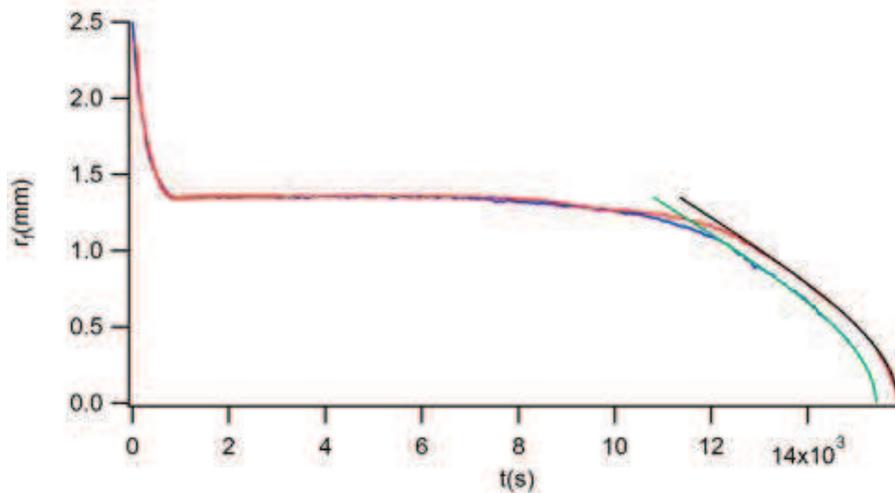


Figure 2.30: rayon du front d'imbibition en fonction du temps. Le liquide imbibant est le didp. En rouge et en bleu les tracés expérimentaux. En noir et en vert les tracé théorique en supposant que l'air est dégazé de la zone sèche à pression constante avec  $p_{dégazage} = 5.835 \text{ bars}$  soit  $p_c + p_0 - p_{dégazage} = 515 \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique de rayon 2.5 mm est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm.

En remarque si on suppose que l'air se dissout sous forme de molécules, le calcul présenté en annexe page 166 prévoit une durée de dissolution de l'ordre de  $10^{13} \text{ s}$  alors que la durée du plateau est de l'ordre de  $10^4 \text{ s}$ .

### Conclusion

L'hypothèse que l'air est dégazé à pression constante permet une bonne superposition entre la cinétique théorique et la cinétique expérimentale d'imbibition lente et totale après le plateau.

### 2.3.3.5 Conclusion générale sur la théorie de la force de l'air

La cinétique théorique est bien ajusté à la cinétique expérimentale avec les hypothèses suivantes sur la pression de l'air dans la zone sèche:

1. pendant la première phase, l'air dans la zone sèche est piégé depuis le début de l'imbibition et se comprime jusqu'au plateau d'arrêt de l'imbibition où la pression absolue de l'air est égale à  $p_0 + p_c = 6.35 \text{ bars}$ ;
2. pendant le plateau la pression absolue de l'air est constante et égale à  $p_0 + p_c = 6.35 \text{ bars}$ ;
3. pendant la troisième phase l'air est évacué de la zone sèche à pression absolue constante égale à  $p_0 + p_{\text{dégazage}} = 5.835 \text{ bars}$  jusqu'à imbibition totale.

Les ajustements sont effectués à l'aide de 3 paramètres. Comme il y a trois phases de cinétique donc il n'y a pas de degré de liberté dans le choix des paramètres d'ajustement. L'ordre d'ajustement des paramètres est:

1.  $p_c$  est ajusté avec la deuxième phase;
2.  $\kappa$  est ajusté avec la première phase,  $p_c$  étant utilisé aussi dans le calcul d'ajustement de la première phase;
3.  $p_{\text{dégazage}}$  est ajusté avec la troisième phase,  $p_c$  et  $\kappa$  étant utilisés aussi dans le calcul d'ajustement de la troisième phase.

### 2.3.3.6 Comment aller plus loin?

Notre modèle peut prédire la cinétique de la première phase si l'on fait varier les paramètres expérimentaux  $\eta$  ou  $r_0$ . Mais on n'est pas capable de prédire  $t_{\text{plateau}}$  pour la deuxième phase et  $p_{\text{dégazage}}$  pour la troisième phase si on fait varier  $\eta$  ou  $r_0$ . Notre objectif est alors d'axer nos recherches sur le plateau et la troisième phase d'imbibition.



## 2.4 Étude du mécanisme de déstabilisation de l'interface liquide/air au plateau

### 2.4.1 Introduction

#### 2.4.1.1 Mécanismes de déstabilisation du front au plateau

On imagine des mécanismes de déstabilisation de l'interface liquide / air au plateau permettant la reprise de l'imbibition:

- Mécanisme 1, nucléation d'une instabilité principale.

Dans ce mécanisme l'air fuit de la zone sèche à travers la zone imbibée par une digitation principale. La reprise de l'imbibition s'active lorsque la digitation atteint la surface externe de l'agrégat. Alors la durée du plateau est proportionnelle à la distance  $r_0 - r_{plateau}$ .

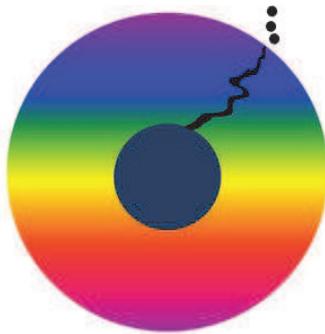


Figure 2.31: mécanisme de nucléation d'une instabilité principale pendant le plateau amorçant la reprise de l'imbibition. Le trait de la digitation est grossi pour illustrer le mécanisme, on n'observe pas de digitation sur les images des expériences de la section 2.3 page 38

- Mécanisme 2, nucléation de nombreuses petites instabilités.

Dans ce mécanisme l'air fuit de la zone sèche à travers la zone imbibée par de nombreuses digitations. On suppose que les effets de chaque instabilité s'ajoutent pour activer la reprise de l'imbibition. Alors la durée du plateau est proportionnelles au nombre d'instabilités nucléées, donc proportionnelle à la surface de la zone sèche. Donc la durée du plateau est proportionnelle à la distance au carré  $r_{plateau}^2$ .

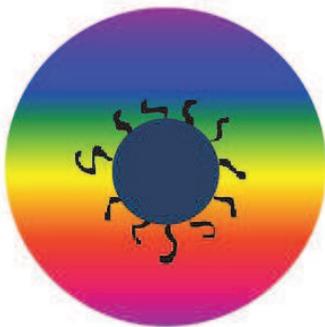


Figure 2.32: mécanisme de nucléation de nombreuses petites instabilités pendant le plateau amorçant la reprise de l'imbibition. Le trait des digitations est grossi pour illustrer le mécanisme, on n'observe pas de digitations sur les images des expériences.

Même si ces mécanismes ne peuvent pas être validés expérimentalement car on image à une échelle plus grande que la porosité, ces mécanismes mettent en évidence qu'il est intéressant de tester si on mesure au plateau une loi empirique plutôt comme

$$t_{\text{plateau}} = a r_{\text{plateau}}^b ? \quad (2.70)$$

ou plutôt comme

$$t_{\text{plateau}} = a (r_0 - r_{\text{plateau}})^b ? \quad (2.71)$$

### 2.4.1.2 Choix des expériences à faire pour obtenir une loi empirique du plateau

Pour évaluer empiriquement laquelle de ces deux lois 2.70 ou 2.71 est la meilleure on veut faire varier deux paramètres expérimentaux choisis tels que  $r_{\text{plateau}}$  et  $r_0 - r_{\text{plateau}}$  varient indépendamment, c'est à dire être capable de garder  $r_{\text{plateau}}$  constant tout en variant  $r_0 - r_{\text{plateau}}$ .

On a trouvé un protocole expérimental dans lequel on fait varier deux paramètres qui permet de varier  $r_{\text{plateau}}$  et  $r_0 - r_{\text{plateau}}$  indépendamment comme démontré dans la suite.

#### Protocole de l'expérience

1. diminuer la pression de l'air avec la pompe à vide à la valeur  $p_v$  pour diminuer la quantité d'air dans l'agrégat.
2. verser ensuite le solvant sur l'agrégat. Une fois l'agrégat immergé la pompe à vide est stoppée pour que la pression du réservoir d'air au dessus du liquide soit égale à la pression atmosphérique.

On cherche à prédire le rayon du plateau théorique. Pour cela la loi de Boyle Mariotte s'écrit:

$$p_v r_0^3 = p_{\text{air}} r_f^3 \quad (2.72)$$

Et l'état stationnaire est:

$$\frac{r_{\text{plateau}}}{r_0} = \left( \frac{p_v + p_c - p_0}{p_0} \right)^{1/3} \quad (2.73)$$

Imaginons alors deux expériences avec des valeurs de  $p_v$  et  $r_0$  différentes et une valeur de  $r_{\text{plateau}}$  identique comme illustré sur la page suivante.

Expérience 1:  $r_0$  grand et  $p_v$  petit. Au plateau:



Figure 2.33: image de l'agrégat au plateau d'imbibition. Le rayon du plateau est identique sur la figure 2.34.

$$r_{\text{plateau}} = r_0 \text{ grand} \left( \frac{p_v \text{ petit} + p_c - p_0}{p_0} \right)^{1/3} \quad (2.74)$$

Expérience 2:  $r_0$  petit et  $p_v$  grand. Au plateau:

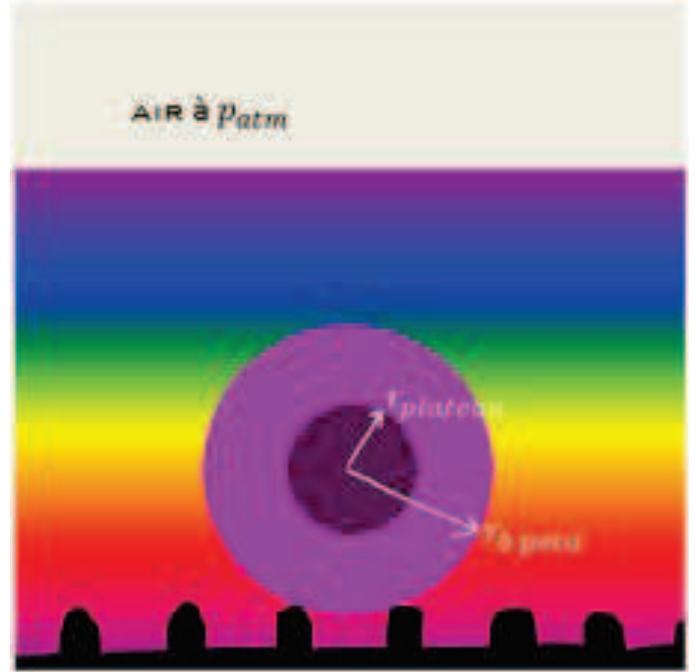


Figure 2.34: image de l'agrégat au plateau d'imbibition. Le rayon du plateau est identique sur la figure 2.33.

$$r_{\text{plateau}} = r_0 \text{ petit} \left( \frac{p_v \text{ grand} + p_c - p_0}{p_0} \right)^{1/3} \quad (2.75)$$

Les valeurs de  $r_{\text{plateau}}$  sont identiques mais les valeurs de  $r_0 - r_{\text{plateau}}$  sont différentes car  $r_0 \text{ grand} \neq r_0 \text{ petit}$  donc  $r_0 \text{ grand} - r_{\text{plateau}} \neq r_0 \text{ petit} - r_{\text{plateau}}$ .

En conclusion en variant  $r_0$  et  $p_v$  alors  $r_{\text{plateau}}$  et  $r_0 - r_{\text{plateau}}$  varient indépendamment.

### Conclusion sur le choix des expériences à faire pour obtenir une loi empirique du plateau. Démarche choisie

Pour étudier le mécanisme de déstabilisation au plateau on va faire des expériences en variant le rayon de l'agrégat et la quantité d'air dans l'agrégat (protocole page 50). L'information principale que l'on va obtenir est:

- comme  $r_{\text{plateau}}$  et  $r_0 - r_{\text{plateau}}$  varient indépendamment on va pouvoir déterminer laquelle des deux lois empiriques  $t_{\text{plateau}} = a r_{\text{plateau}}^b$  ou  $t_{\text{plateau}} = a (r_0 - r_{\text{plateau}})^b$  est plus conforme.

De plus des informations secondaires qui ne concerne pas le plateau vont être obtenues:

- vérifier si la cinétique de la première phase est bien prédite en variant les paramètres expérimentaux  $r_0$  et  $p_v$ ;
- étudier la dépendance de  $p_{\text{dégazage}}$  avec  $r_0$  et  $p_v$ .

## 2.4.2 Expériences en variant le rayon des agrégats

L'expérience d'imbibition est réalisée avec des agrégats de différents rayons. Notre procédé de fabrication des agrégats permet de contrôler le rayon de l'agrégat en utilisant des moules de rayons  $1\text{ mm}$  ;  $1.5\text{ mm}$  ;  $2\text{ mm}$  ;  $2.5\text{ mm}$ .

### 2.4.2.1 Résultats

Lorsqu'on fait varier le rayon de l'agrégat, l'imbibition s'opère toujours en trois phases: une première phase rapide jusqu'à un plateau d'arrêt puis une reprise lente jusqu'à imbibition totale.

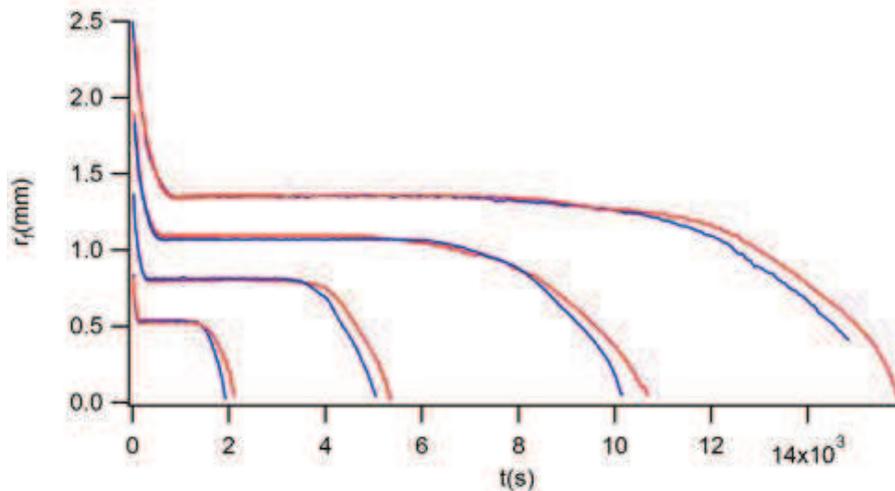


Figure 2.35: rayon du front d'imbibition en fonction du temps. L'expérience reproduite deux fois pour chaque rayon d'agrégat  $1\text{ mm}$  ;  $1.5\text{ mm}$  ;  $2\text{ mm}$  ;  $2.5\text{ mm}$  donne des tracés similaires (pour chaque rayon d'agrégat les tracés en rouge et en bleu correspondent à deux expériences différentes). L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

### 2.4.2.2 Discussion

#### 2.4.2.2.1 Analyse de la première phase

##### Détermination des paramètres $p_c$ et $\kappa$

On utilise le modèle du gaz piégé (équation 2.62). Le modèle théorique a deux paramètres d'ajustement qui sont la pression capillaire et la perméabilité. Pour déterminer  $p_c$  et  $\kappa$  on procède comme précédemment dans l'ordre suivant:

1.  $p_c$  est calculé à partir de la mesure du rayon du front au plateau;
2.  $\kappa$  est ajusté à la courbure de la première phase avec le modèle de l'air piégé,  $p_c$  étant utilisé dans le calcul d'ajustement.

Les meilleurs ajustements entre la théorie et l'expérience sont tracés sur la figure suivante:

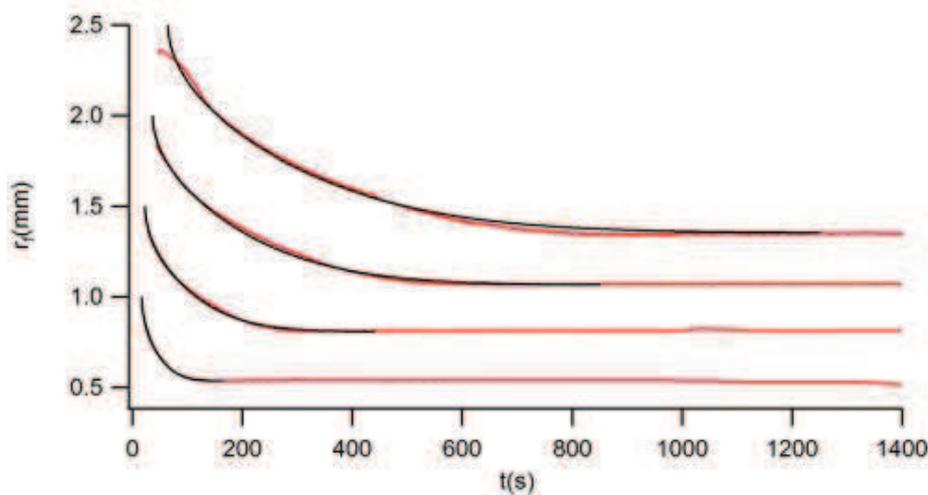


Figure 2.36: rayon du front d'imbibition en fonction du temps. En rouge les tracés expérimentaux pour des agrégats de différents rayons (1 mm ; 1.5 mm ; 2 mm ; 2.5 mm). En noir les tracés théoriques en supposant que l'air est piégé dans la zone sèche et se comprime. L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le didp.

Les valeurs des paramètres d'ajustement sont résumées sur la figure suivante:

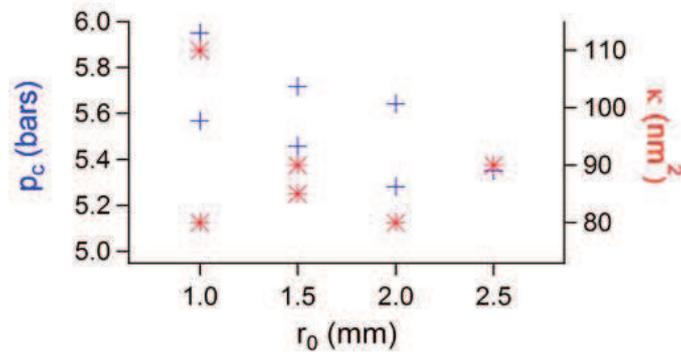


Figure 2.37: valeurs des deux paramètres du modèle de l'air piégé ajustés aux expériences. + :  $p_c$  en fonction de  $r_0$ . \* :  $\kappa$  en fonction de  $r_0$ .

- Le paramètre d'ajustement pression capillaire calculé ne dépend pas du rayon de l'agrégat. On s'attendait à l'invariance de la pression capillaire en variant le rayon de l'agrégat car:
  - △ les ponts capillaires sont reliés à la géométrie de la porosité or la porosité ne dépend pas du rayon de l'agrégat car le procédé de fabrication est le même pour des agrégats de différents rayons
  - &
  - △ les ponts capillaires microscopiques ne sont pas influencés par le rayon de la zone sèche beaucoup plus grand
- La perméabilité est indépendante du rayon de l'agrégat. On s'attendait à cette invariance car la perméabilité est liée à la géométrie de la porosité or la porosité ne dépend pas du rayon de l'agrégat car le procédé de fabrication est le même pour des agrégats de différents rayons

## Normalisation des expériences

En utilisant les grandeurs normées  $R$  et  $T_{compression}$  alors on remarque que le rayon de l'agrégat  $r_0$  n'apparaît pas dans l'équation 2.62 page 42 du modèle de l'air piégé. De plus on a montré que  $p_c$  et  $\kappa$  sont indépendants de  $r_0$ . Donc les courbes de  $R(T_{compression})$  pour chaque  $r_0$  se superposent sur la figure suivante:

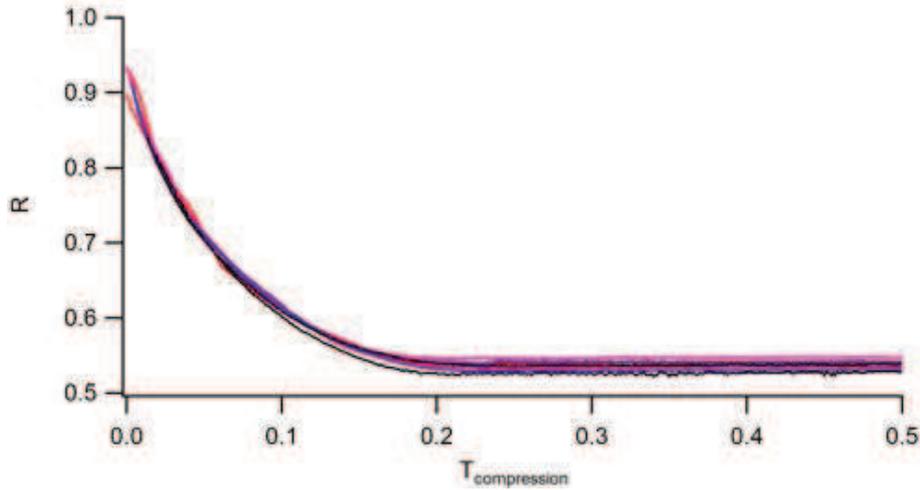


Figure 2.38: courbes expérimentales de la grandeur normée  $R$  en fonction de la grandeur normée  $T_{compression}$ . En rouge  $r_0 = 2.5\text{ mm}$ ; en magenta  $r_0 = 2\text{ mm}$ ; en violet  $r_0 = 1.5\text{ mm}$ ; en noir  $r_0 = 1\text{ mm}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

### 2.4.2.2.2 Analyse du plateau

On mesure la durée du plateau que l'on définit comme l'intervalle de temps durant lequel le rayon d'imbibition est entre  $1.02 \frac{r_{plateau}}{r_0}$  et le temps initial du dégazage  $t_{ini}$  (équation 2.69 page 45). On trouve que la durée du plateau augmente avec le rayon de l'agrégat.

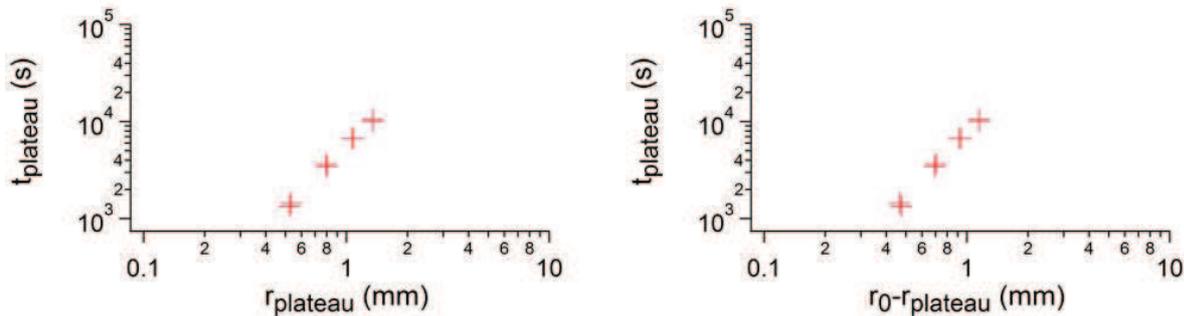


Figure 2.39: à gauche  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_{plateau}$ , à droite  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_0 - r_{plateau}$ . Les marqueurs correspondent aux expériences avec des agrégats de différents rayons ( $1\text{ mm}$  ;  $1.5\text{ mm}$  ;  $2\text{ mm}$  ;  $2.5\text{ mm}$ ). L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Pour établir si la loi empirique de la durée du plateau  $t_{plateau}$  est plutôt comme  $t_{plateau} = a r_{plateau}^b$  ou comme  $t_{plateau} = a (r_0 - r_{plateau})^b$  il faut attendre les résultats du paragraphe suivant de variation de la pression de vide afin de faire varier indépendamment  $r_{plateau}$  et  $r_0 - r_{plateau}$ .

### 2.4.2.2.3 Analyse de la troisième phase

#### Détermination de $p_{\text{dégazage}}$

Le modèle théorique a un seul paramètre d'ajustement qui est la pression du dégazage (équation 2.69), hormis le temps initial du dégazage qui est un simple paramètre de translation du temps et le rayon initial qui est le rayon du plateau. Les meilleurs ajustements entre la théorie et l'expérience sont résumés sur la figure suivante:

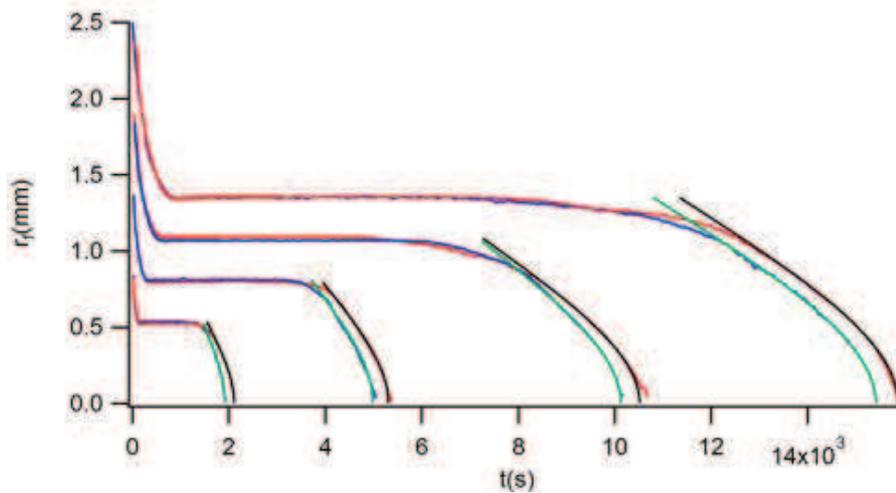


Figure 2.40: en rouge et en bleu les tracés expérimentaux pour des agrégats de différents rayons (1 mm ; 1.5 mm ; 2 mm ; 2.5 mm). En noir et en vert les tracés théoriques en supposant que l'air est dégazé de la zone sèche à pression constante. L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le didp.

Les valeurs du paramètre d'ajustement  $p_c + p_0 - p_{\text{dégazage}}$  sont données sur la figure suivante:

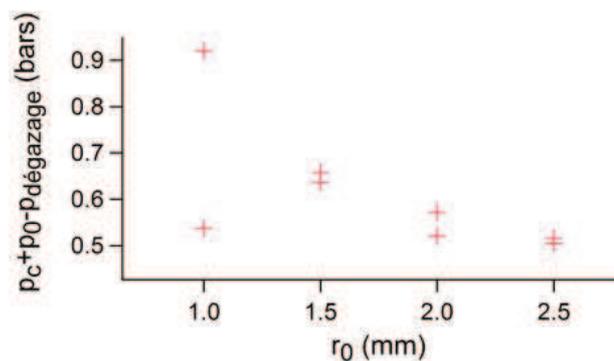


Figure 2.41: valeurs du paramètre  $p_c + p_0 - p_{\text{dégazage}}$  en fonction de  $r_0$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le didp.

On trouve que la pression du dégazage est globalement indépendante du rayon de l'agrégat.

## Normalisation des expériences

En utilisant les grandeurs normées  $R$  et  $T_{dégazage}$  alors on remarque que le rayon de l'agrégat  $r_0$  n'apparaît pas dans l'équation 2.68 page 45 du modèle de dégazage à pression constante. Il apparaît  $T_{dégazage\ ini}$  qui dépend de  $r_0$  et  $R_{ini}$  qui est égal à  $R_{plateau}$  qui ne dépend pas de  $r_0$ . Donc les courbes de  $R(T_{dégazage})$  pour chaque  $r_0$  se superposent en les translatant par  $-T_{dégazage\ ini}$  sur la figure suivante:

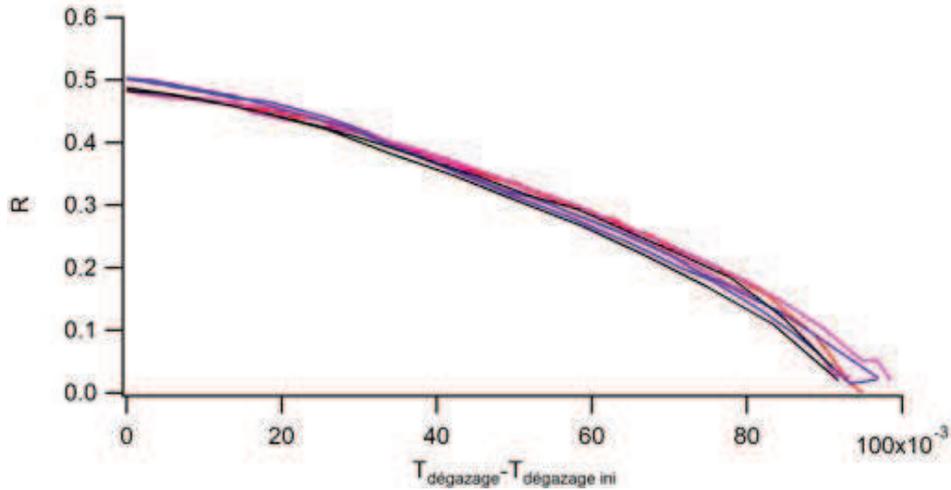


Figure 2.42: courbes expérimentales de la grandeur normée  $R$  en fonction de la grandeur normée  $T_{dégazage} - T_{dégazage\ ini}$ . En rouge  $r_0 = 2.5\text{ mm}$ ; en magenta  $r_0 = 2\text{ mm}$ ; en violet  $r_0 = 1.5\text{ mm}$ ; en noir  $r_0 = 1\text{ mm}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

### En conclusion:

1. l'analyse de la première phase montre que  $p_c$  et  $\kappa$  restent inchangés lorsqu'on varie  $r_0$ ;
2. au plateau on trouve que la durée du plateau augmente si on augmente le rayon de l'agrégat. Pour conclure si la loi empirique de la durée du plateau est plutôt comme  $t_{plateau} = a r_{plateau}^b$  ou comme  $t_{plateau} = a (r_0 - r_{plateau})^b$  il faut les résultats du paragraphe suivant de variation de la pression de vide afin de varier indépendamment  $r_{plateau}$  et  $r_0 - r_{plateau}$ ;
3. l'analyse de la troisième phase montre que  $p_{dégazage}$  reste inchangée lorsqu'on varie  $r_0$ .

## 2.4.3 Expériences avec une petite diminution de la quantité d'air dans l'agrégat

### 2.4.3.1 Méthode

On rappelle le protocole expérimental pour diminuer la quantité d'air dans l'agrégat:

1. diminuer la pression de l'air à avec la pompe à vide jusqu'à la valeur de pression de vide  $p_v$  choisie
2. verser ensuite le solvant sur l'agrégat. Une fois l'agrégat immergé la pompe à vide est stoppée pour rétablir la pression du réservoir d'air au dessus du liquide égale à la pression atmosphérique.

### 2.4.3.2 Résultats

Les résultats pour  $p_v = 750 \text{ mbars}$  et  $400 \text{ mbars}$  sont résumés ci dessous. Lorsqu'on fait varier la quantité d'air dans l'agrégat, l'imbibition s'opère toujours en trois phases: une première phase rapide jusqu'à un plateau d'arrêt puis une reprise lente jusqu'à imbibition totale.

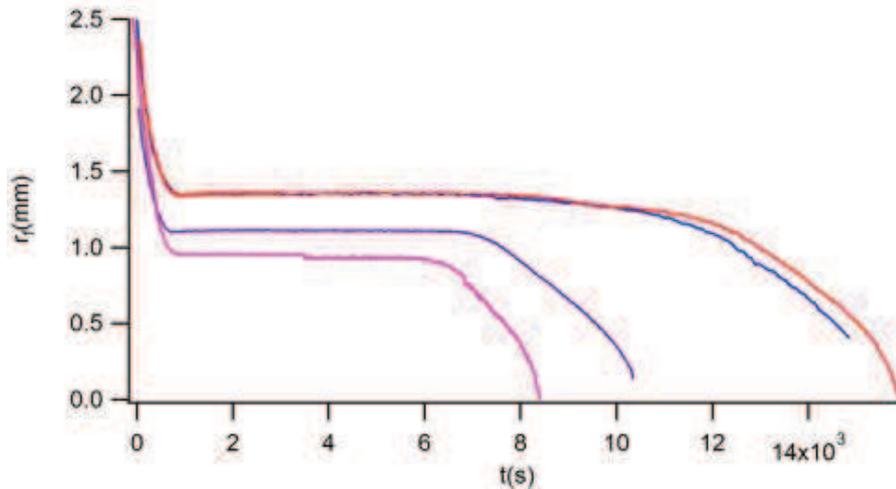


Figure 2.43: courbes expérimentales du rayon du front en fonction du temps. En rouge et en bleu  $p_v = p_{atm} = 1 \text{ bar}$ ; en violet  $p_v = 750 \text{ mbars}$ ; en magenta  $p_v = 400 \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

### 2.4.3.3 Discussion

#### 2.4.3.3.1 Analyse de la première phase

##### Détermination de $p_c$ et $\kappa$

La théorie pour décrire la cinétique du début avec le modèle de l'air piégé doit être réécrite avec la loi de Boyle Mariotte qui a changé:

$$p_v r_0^3 = p_{air} r_f^3 \quad (2.76)$$

L'équation globale de l'évolution de la pression s'écrit:

$$p_0 + \frac{\eta \epsilon r_0^2}{\kappa} \frac{d r_f}{d t} \left( \frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2} \right) + p_c = p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} \quad (2.77)$$

On utilise les grandeurs normées  $R$  et  $T_{compression}$ . Après intégration entre  $R(T_{compression} = 0) = 1$  et  $R(T_{compression})$  on obtient l'équation:

$$\begin{aligned}
T_{compression} = & \frac{1}{6} - \frac{R^2}{2} + \frac{R^3}{3} \\
& + \frac{1}{6} \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \log \left( \frac{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} R^2 + \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} R + 1}{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} + \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} + 1} \right) \\
& - \frac{1}{3} \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \log \left( \frac{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} R - 1}{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} - 1} \right) \\
& - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \left( \arctan \left( \frac{2 \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} R + 1}{\sqrt{3}} \right) - \arctan \left( \frac{2 \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} \right) \right) \\
& + \frac{1}{3} \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right) \log \left( \frac{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right) R^3 - 1}{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right) - 1} \right)
\end{aligned} \tag{2.78}$$

L'équation non normée s'écrit:

$$\begin{aligned}
\frac{\kappa(p_c + p_0)}{\eta \epsilon r_0^2} t = & \frac{1}{6} - \frac{\left( \frac{r_f}{r_0} \right)^2}{2} + \frac{\left( \frac{r_f}{r_0} \right)^3}{3} \\
& + \frac{1}{6} \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \log \left( \frac{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \left( \frac{r_f}{r_0} \right)^2 + \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} \left( \frac{r_f}{r_0} \right) + 1}{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} + \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} + 1} \right) \\
& - \frac{1}{3} \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \log \left( \frac{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} \left( \frac{r_f}{r_0} \right) - 1}{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} - 1} \right) \\
& - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{2/3} \left( \arctan \left( \frac{2 \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} \left( \frac{r_f}{r_0} \right) + 1}{\sqrt{3}} \right) - \arctan \left( \frac{2 \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} \right) \right) \\
& + \frac{1}{3} \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right) \log \left( \frac{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right) \left( \frac{r_f}{r_0} \right)^3 - 1}{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right) - 1} \right)
\end{aligned} \tag{2.79}$$

Le modèle théorique a deux paramètres d'ajustement qui sont la pression capillaire et la perméabilité.

Les meilleurs ajustements entre la théorie et l'expérience sont résumés sur la figure suivante:

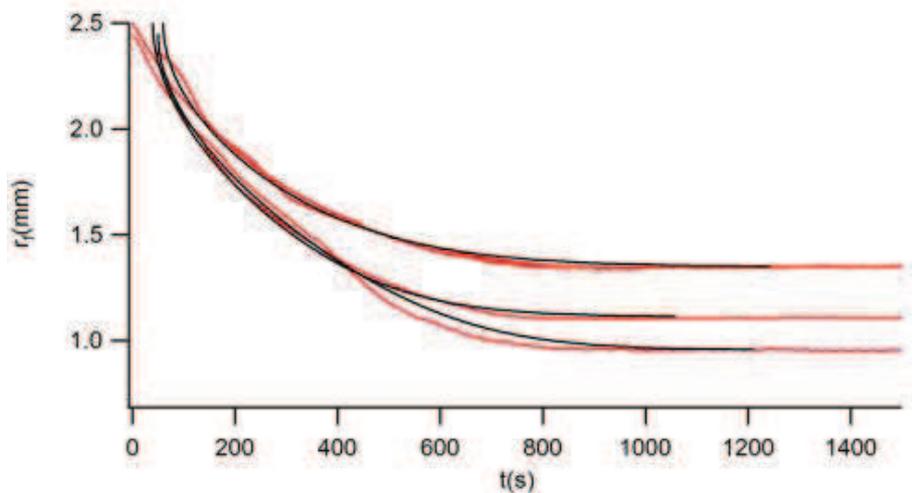


Figure 2.44: en rouge les tracés expérimentaux en variant la pression de l'air initiale ( $p_v = 1 \text{ bar}$  ;  $750 \text{ mbars}$  ;  $400 \text{ mbars}$ ). En noir les tracés théoriques avec le modèle de l'air piégé. L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Les valeurs des paramètres d'ajustement sont résumés sur la figure suivante:

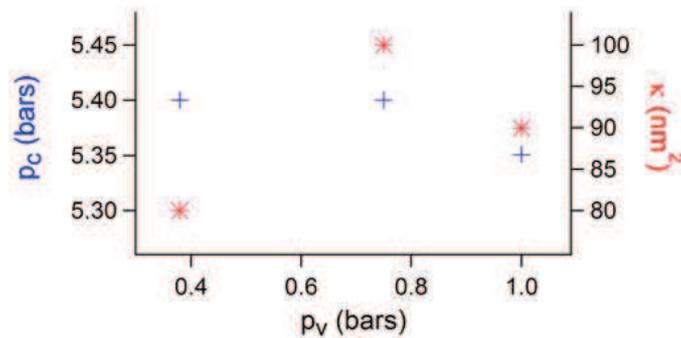


Figure 2.45: valeurs des deux paramètres du modèle de l'air piégé ajustés aux expériences. + :  $p_c$  en fonction de  $p_v$ . \* :  $\kappa$  en fonction de  $p_v$ . L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

On trouve que les paramètres  $p_c$  et  $\kappa$  sont inchangés en variant  $p_v$ .

### Normalisation des expériences

En utilisant les grandeurs normées  $R$  et  $T_{\text{compression}}$  alors on remarque que la pression du vide initial  $p_v$  apparaît toujours dans l'équation 2.78 page 58. Donc on ne peut pas superposer les courbes expérimentales de  $R$  en fonction de  $T_{\text{compression}}$  même en ajustant avec un paramètre de translation du temps.

### 2.4.3.3.2 Analyse du plateau

On mesure que la durée du plateau diminue lorsque la pression du vide initial diminue.

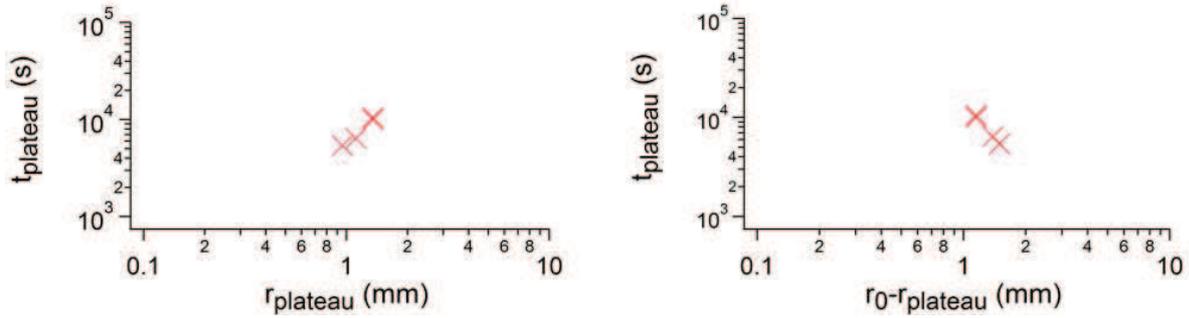


Figure 2.46: à gauche  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_{plateau}$ , à droite  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_0 - r_{plateau}$ . Les marqueurs correspondent aux expériences avec variation de la quantité d'air initiale dans l'agrégat ( $p_v = 1 \text{ bar}$  ;  $750 \text{ mbars}$  ;  $400 \text{ mbars}$ ). L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Afin d'établir si la loi empirique de la durée du plateau  $t_{plateau}$  est plutôt comme  $t_{plateau} = a r_{plateau}^b$  ou comme  $t_{plateau} = a (r_0 - r_{plateau})^b$  on superpose:

- les mesures de  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_{plateau}$  obtenus en variant le rayon de l'agrégat et la pression du vide initial
- les mesures de  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_0 - r_{plateau}$  obtenus en variant le rayon de l'agrégat et la pression du vide initial

Ainsi  $r_{plateau}$  et  $r_0 - r_{plateau}$  sont variés indépendamment comme démontré à la page 51.

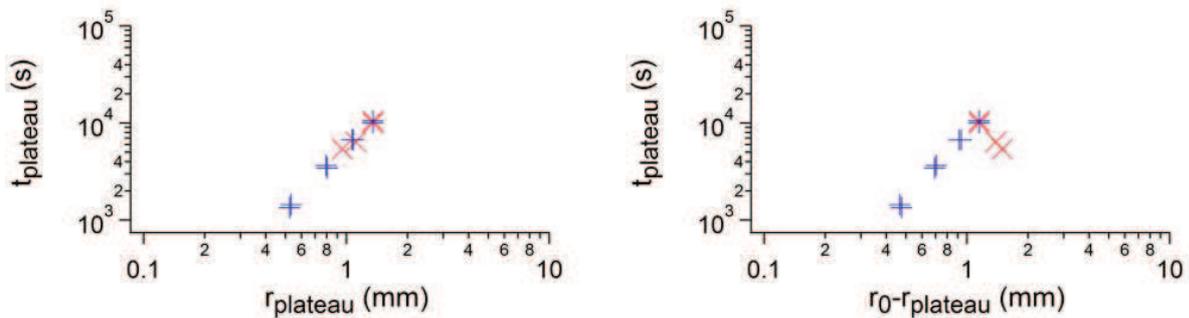


Figure 2.47: à gauche  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_{plateau}$ , à droite  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_0 - r_{plateau}$ . + : expériences en variant  $r_0$  ( $1 \text{ mm}$  ;  $1.5 \text{ mm}$  ;  $2 \text{ mm}$  ;  $2.5 \text{ mm}$ ). × : expériences en variant  $p_v$  ( $1 \text{ bar}$  ;  $750 \text{ mbars}$  ;  $400 \text{ mbars}$ ). L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

On observe une bonne superposition des points expérimentaux de  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_{plateau}$  par variation de  $r_0$  et  $p_v$ . Alors qu'on observe un désaccord entre les points expérimentaux de  $t_{plateau}$  en fonction de  $r_0 - r_{plateau}$  par variation de  $r_0$  et  $p_v$ .

En conclusion la loi empirique s'écrit

$$t_{plateau} = a r_{plateau}^b \quad (2.80)$$

Pour obtenir des valeurs de  $a$  et  $b$  précises on effectue des expériences supplémentaires afin de varier  $r_{\text{plateau}}$  sur 2 décades:

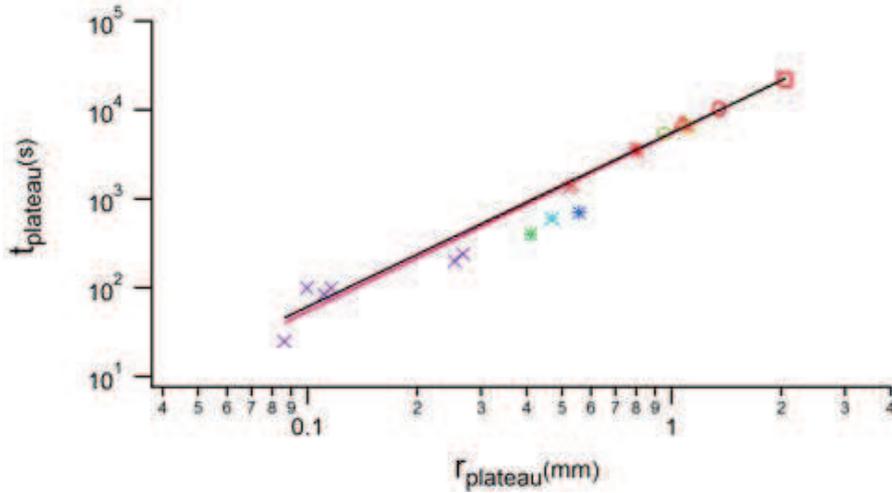


Figure 2.48:  $t_{\text{plateau}}$  en fonction de  $r_{\text{plateau}}$ . La forme du marqueur code  $r_0$ :  $\square$   $r_0 = 3.5$  mm,  $\circ$   $r_0 = 2.5$  mm,  $\triangle$   $r_0 = 2$  mm,  $*$   $r_0 = 1.5$  mm,  $\times$   $r_0 = 1$  mm. La couleur du marqueur code  $p_v$ : en rouge  $p_v = 1$  bar, en orange  $p_v = 750$  mbars, en jaune  $p_v = 400$  mbars, en bleu foncé  $p_v = 300$  mbars, en bleu clair  $p_v = 200$  mbars, en vert  $p_v = 150$  mbars, en magenta  $p_v$  entre 20 mbars et 100 mbars. Le trait noir correspond à un ajustement en loi de puissance  $t_{\text{plateau}} = a r_{\text{plateau}}^b$ . Le trait magenta correspond à un ajustement en loi de puissance  $t_{\text{plateau}} = a r_{\text{plateau}}^2$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le didp.

On obtient les valeurs de  $a$  et  $b$  par ajustement des points expérimentaux de la figure 2.48:

$$t_{\text{plateau}} = 5507 r_{\text{plateau}}^{1.96} \quad (2.81)$$

avec  $t_{\text{plateau}}$  en secondes et  $r_{\text{plateau}}$  en mm.

Si on impose  $b = 2$  alors on obtient l'équation par ajustement des points expérimentaux de la figure 2.48:

$$t_{\text{plateau}} = 5375 r_{\text{plateau}}^2 \quad (2.82)$$

avec  $t_{\text{plateau}}$  en secondes et  $r_{\text{plateau}}$  en mm.

## Conclusion

La durée du plateau est proportionnelle à la surface de la bulle macroscopique d'air piégé dans l'agrégat.

### 2.4.3.3.3 Analyse de la troisième phase

#### Détermination de $p_{dégazage}$

Les meilleurs ajustements ente la théorie du dégazage à pression constante et l'expérience sont résumés sur la figure suivante:

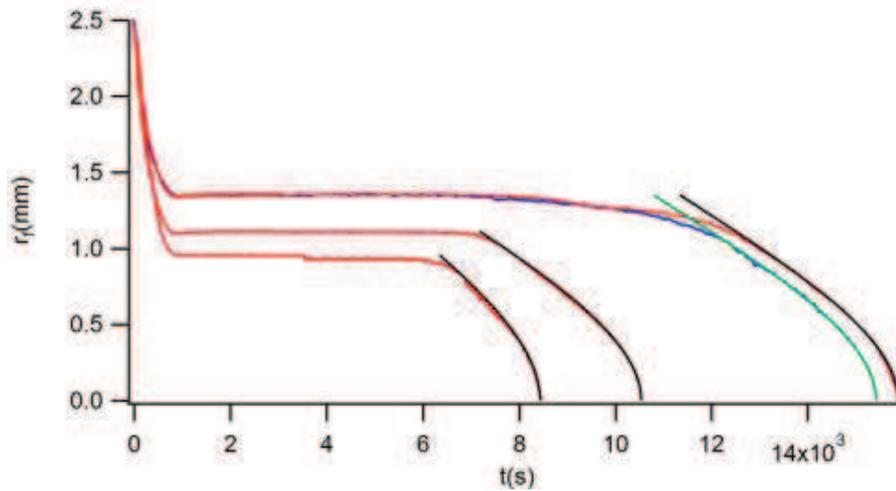


Figure 2.49: en rouge et en bleu les tracés expérimentaux en variant la pression de l'air initiale ( $p_v = 1 \text{ bar}$  ;  $750 \text{ mbars}$  ;  $400 \text{ mbars}$ ). En noir et en vert les tracés théoriques en supposant que l'air est dégazé de la zone sèche à pression constante. L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Les valeurs du paramètre d'ajustement  $p_c + p_0 - p_{dégazage}$  sont donnés sur la figure suivante:

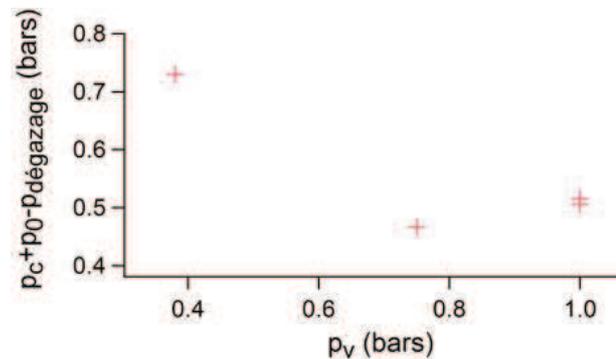


Figure 2.50: valeurs du paramètre  $p_{dégazage}$  en fonction de  $p_v$ . L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

On trouve que le paramètre d'ajustement  $p_{dégazage}$  reste globalement constant quand  $p_v$  varie.

## Normalisation des équations

En utilisant les grandeurs normées  $R$  et  $T_{\text{dégazage}}$  alors on remarque que la pression du vide  $p_v$  n'apparaît pas dans l'équation 2.68 page 45. Il apparaît  $T_{\text{dégazage ini}}$  qui dépend de  $p_v$ , et  $R_{\text{ini}}$  qui est égal à  $R_{\text{plateau}}$  qui dépend de  $p_v$ .

Donc les courbes de  $R(T_{\text{dégazage}})$  pour chaque  $r_0$  se superposent en les translatant par  $-T_{\text{dégazage ini}} + \frac{R_{\text{ini}}^3}{3} - \frac{R_{\text{ini}}^2}{2}$  sur la figure suivante:

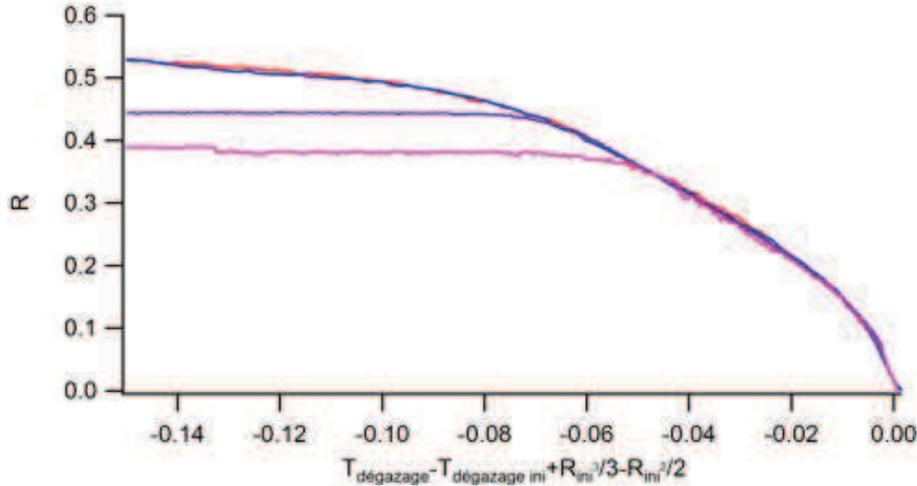


Figure 2.51: courbes expérimentales de la grandeur normée  $R$  en fonction de la grandeur normée  $T_{\text{dégazage}} - T_{\text{dégazage ini}} + \frac{R_{\text{ini}}^3}{3} - \frac{R_{\text{ini}}^2}{2}$ . En rouge et en bleu  $p_v = p_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$ ; en violet  $p_v = 750 \text{ mbars}$ ; en magenta  $p_v = 400 \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique de rayon  $2.5 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

## Conclusion

1. l'analyse de la première phase montre que  $p_c$  et  $\kappa$  restent inchangés lorsqu'on varie  $p_v$ ;
2. le mécanisme de déstabilisation au plateau obéit à l'équation empirique  $t_{\text{plateau}} = a r_{\text{plateau}}^2$ , la durée du plateau est proportionnelle à la surface de la bulle macroscopique d'air piégé dans l'agrégat.
3. l'analyse de la troisième phase montre que  $p_{\text{dégazage}}$  reste inchangé lorsqu'on varie  $p_v$ .

### 2.4.4 Conclusion

On a pu établir une loi empirique pour le plateau: la durée du plateau est proportionnelle à la surface de la bulle macroscopique d'air piégé dans l'agrégat.

On a désormais des équations pour décrire chacune des trois phases de la cinétique d'imbibition par le liquide didp d'un agrégat sphérique de taille millimétrique constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . La première phase obéit au modèle de l'air piégé qui a pour équation 2.79 page 58. La deuxième phase qui est le plateau obéit à la loi empirique 2.82 page 61. La troisième phase obéit au modèle du dégazage à pression constante qui a pour équation 2.69 page 45. On a donc réussi à évaluer la force de l'air durant l'imbibition.

On décide de varier le liquide d'imbibition pour tester les limites de notre description théorique. Un liquide polymérique sera notamment testé, les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.



## 2.5 Étude de l'influence de la nature du liquide imbibant

L'expérience d'imbibition d'un agrégat sphérique millimétrique constitué de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$  est réalisée en variant le liquide d'imbibition. Le but est de comparer la cinétique d'imbibition par le didp qui est un solvant pur de viscosité  $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$  avec la cinétique d'imbibition par:

1. un autre solvant pur moins visqueux: le toluène qui a pour viscosité  $0.59\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;
2. un autre solvant pur plus visqueux: le glycérol qui a pour viscosité  $1.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;
3. un liquide polymérique: le polyurethane dans didp qui a une viscosité entre  $2.9\text{ Pa}\cdot\text{s}$  et  $22.9\text{ Pa}\cdot\text{s}$  selon la concentration du polyurethane dans le didp.

Les trois nouveaux liquides d'imbibition ont un indice optique assez proche de celui de la silice pour permettre d'imager l'imbibition:

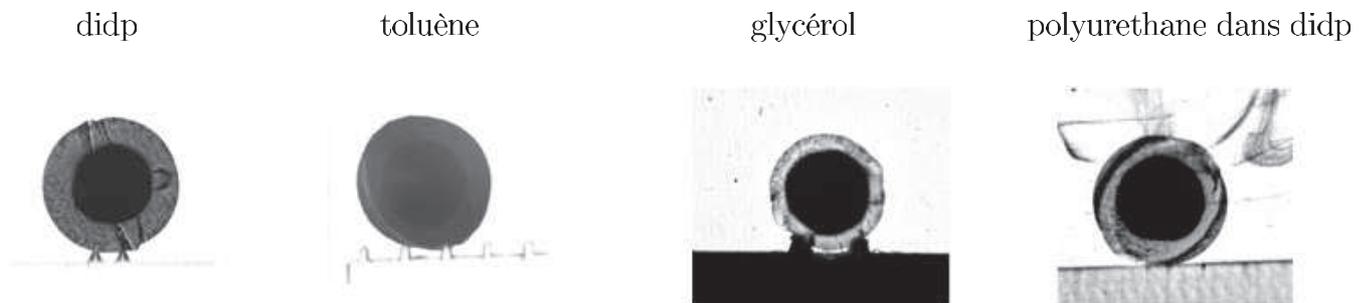


Figure 2.52: imbibition d'agrégats de taille millimétrique constitués de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$  par différents liquides mouillants.

Après une analyse des résultats pour chacun des liquides, on regroupera les résultats dans un tableau comparatif.

## 2.5.1 Toluène

### 2.5.1.1 Résultats

On a fait des expériences d'imbibition en variant le rayon de l'agrégat  $r_0$ . Sur la figure 2.53 on observe une cinétique d'imbibition en trois phases qualitativement identiques aux trois phases avec le solvant didp: une phase rapide puis un plateau puis une phase lente et totale.

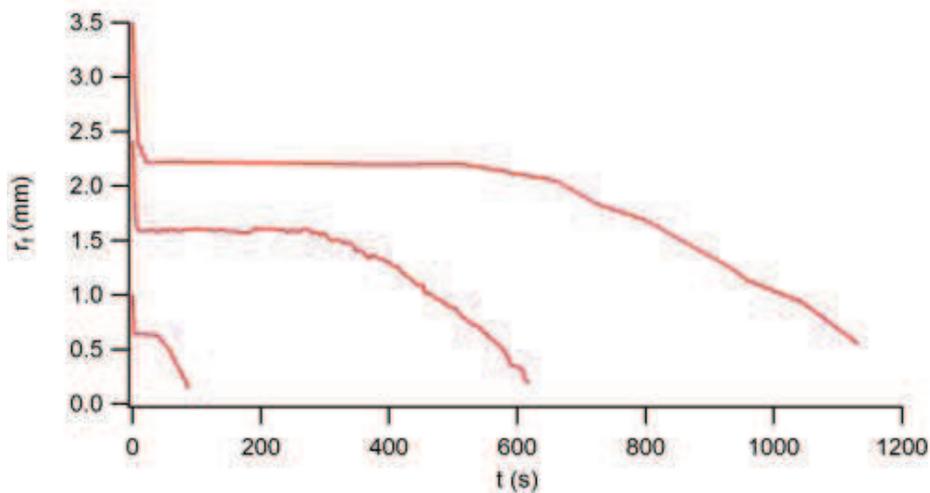


Figure 2.53: courbes expérimentales avec en ordonnées le rayon du front  $r_f$  et en abscisses le temps  $t$  pour  $r_0 = 3.5 \text{ mm}$ ,  $2.5 \text{ mm}$ ,  $1 \text{ mm}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le toluène.

La figure 2.54 montre que les tracés se superposent avec en abscisses  $\frac{t}{r_0^2}$  et en ordonnées  $R = \frac{r_f}{r_0}$ :

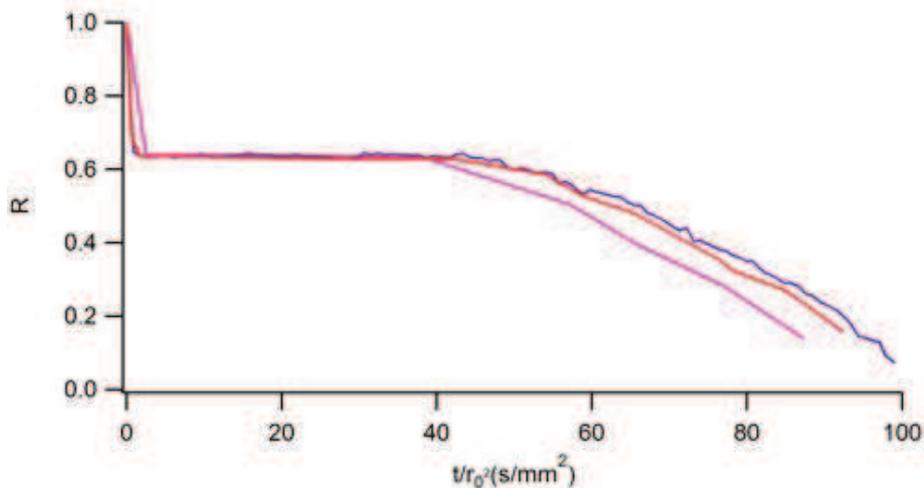


Figure 2.54: courbes expérimentales avec en ordonnées  $R = \frac{r_f}{r_0}$  et en abscisses  $\frac{t}{r_0^2}$ . En rouge  $r_0 = 3.5 \text{ mm}$ , en bleu  $r_0 = 2.5 \text{ mm}$ , en magenta  $r_0 = 1 \text{ mm}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le toluène.

### 2.5.1.2 Discussion

#### Analyse de la première phase

On utilise le modèle théorique de l'air piégé. Il y a deux paramètres d'ajustement  $p_c$  et  $\kappa$  qui sont déterminés comme précédemment en procédant dans l'ordre suivant:

1. on utilise la mesure du rayon du plateau pour calculer  $p_c$ . On trouve  $p_c = 2.9 \text{ bars}$ ;
2.  $\kappa$  est ajusté à la courbure de la première phase avec le modèle de l'air piégé, la valeur de  $p_c$  étant utilisée dans le modèle. Mais contrairement aux expériences d'imbibition précédentes la cinétique du début est très rapide et on n'obtient pas beaucoup de points expérimentaux avant le plateau. Donc on ne peut pas évaluer  $\kappa$  précisément en ajustant à la courbe de la première phase.

Cependant la valeur de  $\kappa$  est indépendant de la nature du solvant, ne dépend que de la géométrie de la porosité. Comme les agrégats utilisés ont toujours le même procédé de fabrication alors on utilise la valeur moyenne trouvée avec les expériences de la section 2.4 qui est  $\kappa = 88 \text{ nm}^2$ . La correspondance entre  $r_f(t)$  expérimental et  $r_f(t)$  théorique pour la première phase est correcte en ordre de grandeur d'après la figure 2.55:

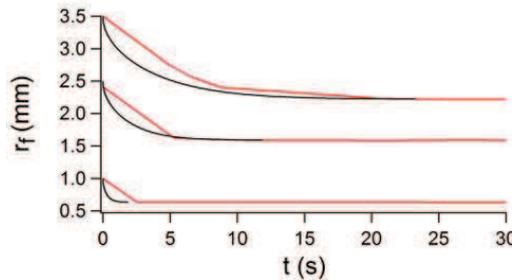


Figure 2.55: en rouge les tracés expérimentaux et en noir les tracés théoriques avec le modèle de l'air piégé ( $\kappa = 88 \text{ nm}^2$  et  $p_c = 2.9 \text{ bars}$ ). L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le toluène.

#### Analyse de la deuxième phase

Par analogie avec le didp on utilise la loi empirique  $t_{\text{plateau}} = a r_{\text{plateau}}^b$ .  $t_{\text{plateau}}$  et  $r_{\text{plateau}}$  sont mesurés pour les trois expériences pour déterminer  $a$  et  $b$  sur la figure 2.56:

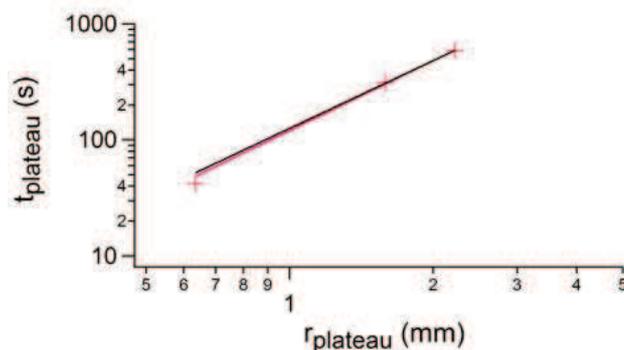


Figure 2.56: les marqueurs correspondent aux données expérimentales, le trait noir correspond à un ajustement avec la loi de puissance  $t_{\text{plateau}} = a r_{\text{plateau}}^b$ , le trait magenta correspond à un ajustement avec la loi de puissance  $t_{\text{plateau}} = a r_{\text{plateau}}^2$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le toluène.

On obtient:

$$t_{\text{plateau}} = 112 r_{\text{plateau}}^{2,13} \quad (2.83)$$

avec  $t_{\text{plateau}}$  en  $s$  et  $r_{\text{plateau}}$  en  $mm$ .

Si on impose une puissance de 2 on obtient l'équation:

$$t_{\text{plateau}} = 120 r_{\text{plateau}}^2 \quad (2.84)$$

avec  $t_{\text{plateau}}$  en  $s$  et  $r_{\text{plateau}}$  en  $mm$ .

### Analyse de la troisième phase

Les meilleurs ajustements entre les expériences et la théorie du dégazage à pression constante sont résumés sur la figure suivante:

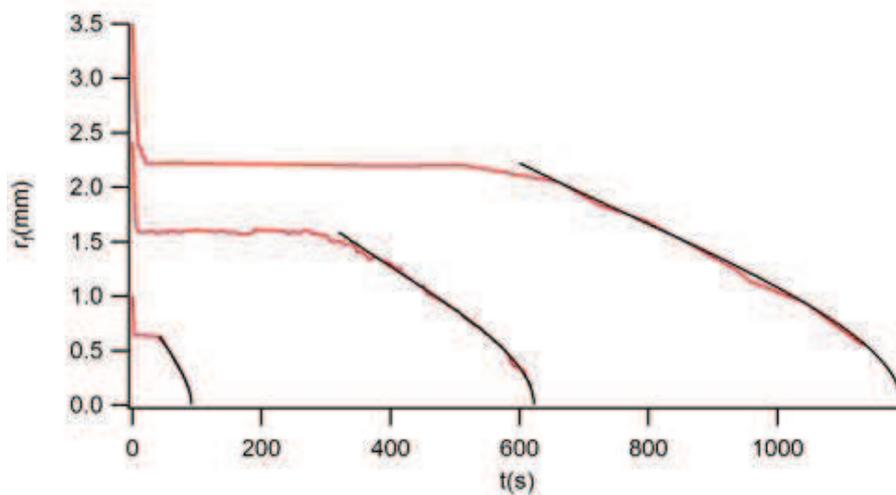


Figure 2.57: en rouge les tracés expérimentaux et en noir les tracés théoriques avec le modèle de dégazage à pression constante. ( $p_c = 2.9 \text{ bars}$ ,  $\kappa = 88 \text{ nm}^2$ ,  $p_{\text{dégazage}} = 3.842 \text{ bars}$ ). L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le toluène.

On trouve une pression de dégazage indépendante du rayon de l'agrégat avec  $p_c + p_0 - p_{\text{dégazage}} = 58 \text{ mbars}$  donc  $p_{\text{dégazage}} = 3.842 \text{ bars}$ .

## 2.5.2 Glycérol

### 2.5.2.1 Résultats

On observe une cinétique d'imbibition en trois phases sur la figure 2.58. La première et la troisième phase sont qualitativement identiques aux phases observées avec le solvant didp. La deuxième phase est légèrement différente on observe une imbibition très lente plutôt qu'un plateau.

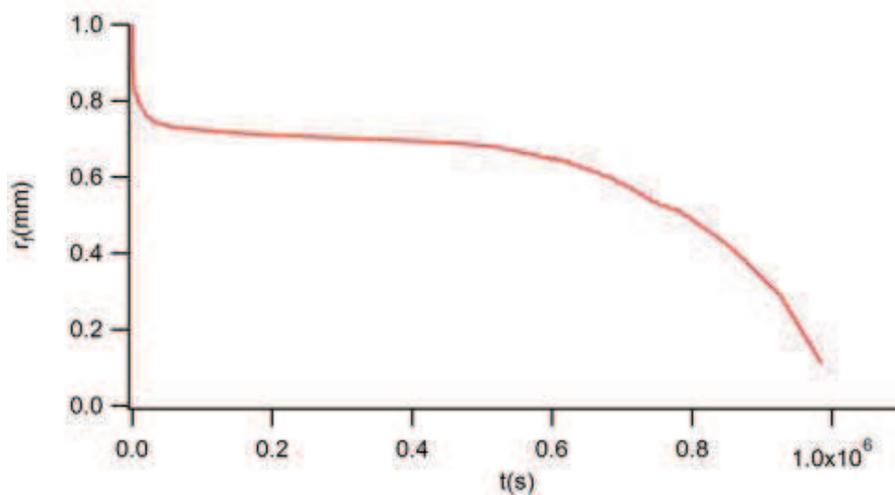


Figure 2.58: courbe expérimentale avec en ordonnées le rayon du front et en abscisses le temps. L'agrégat sphérique de rayon 1 mm est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le glycérol.

### 2.5.2.2 Discussion

#### Analyse de la première phase

La cinétique rapide du début est évaluée avec le modèle de l'air piégé. La mesure du rayon du quasi plateau permet de calculer la pression capillaire en utilisant la loi de Boyle Mariotte:  $p_c = 1,57 \text{ bars}$ . En utilisant la valeur de  $\kappa = 88 \text{ nm}^2$  qui est la valeur moyenne trouvée avec les expériences de la section 2.4 la cinétique est mal ajustée:

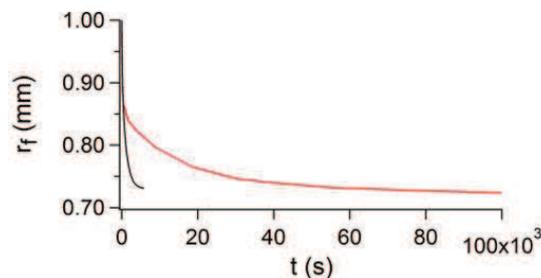


Figure 2.59: rayon du front en fonction du temps. En rouge le tracé expérimentale et en noir le tracé théorique avec le modèle de l'air piégé. ( $p_c = 1.57 \text{ bars}$  et  $\kappa = 88 \text{ nm}^2$ ). L'agrégat sphérique de rayon 1 mm est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le glycérol.

En conclusion le modèle de l'air piégé permet de prédire le quasi plateau observé expérimentalement. Mais la courbure du tracé pour la première phase est mal ajustée, la première phase est plus longue que prévue.

### Analyse de la deuxième phase

Par analogie avec le didp et le toluène on utilise la loi empirique  $t_{plateau} = a_{glycérol} r_{plateau}^2$ . Pour déterminer  $a$  on mesure la durée du plateau  $t_{plateau} = 600\,000\text{ s}$  et le rayon du plateau  $r_{plateau} = 0.73\text{ mm}$ . On trouve alors une valeur pour  $a_{glycérol} = 1.1 * 10^6\text{ s/mm}^2$ .

### Analyse de la troisième phase

On utilise le modèle de dégazage à pression constante pour ajuster les points expérimentaux de la cinétique lente après reprise de l'imbibition:

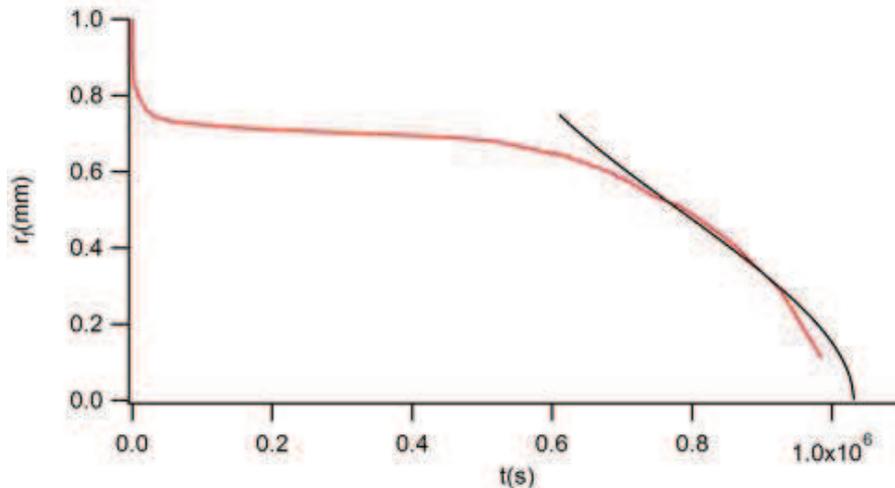


Figure 2.60: rayon du front en fonction du temps. En rouge le tracé expérimental et en noir le tracé théorique avec le modèle de dégazage à pression constante ( $p_c = 1.57\text{ bars}$  et  $\kappa = 88\text{ nm}^2$  et  $p_{dégazage} = 2.55\text{ bars}$ ). L'agrégat sphérique de rayon  $1\text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le glycérol.

On utilise la valeur de  $\kappa = 88\text{ nm}^2$ . Le meilleur ajustement est obtenu pour  $p_c + p_0 - p_{dégazage} = 20\text{ mbars}$  donc  $p_{dégazage} = 2.55\text{ bars}$ .

On parvient à ajuster la cinétique de la troisième phase en ordre de grandeur mais la courbure du tracé n'est pas correcte.

## 2.5.3 Polyurethane dans didp

### 2.5.3.1 Résultats

L'expérience est répétée en variant le rayon de l'agrégat et la viscosité. La viscosité est variée en changeant le facteur de dilution du polyurethane dans le didp. La cinétique du rayon du front tracée sur la figure 2.61 montre qu'il n'y a pas de plateau d'arrêt de l'imbibition, ce qui met en évidence la complexité de l'imbibition par un liquide polymérique.

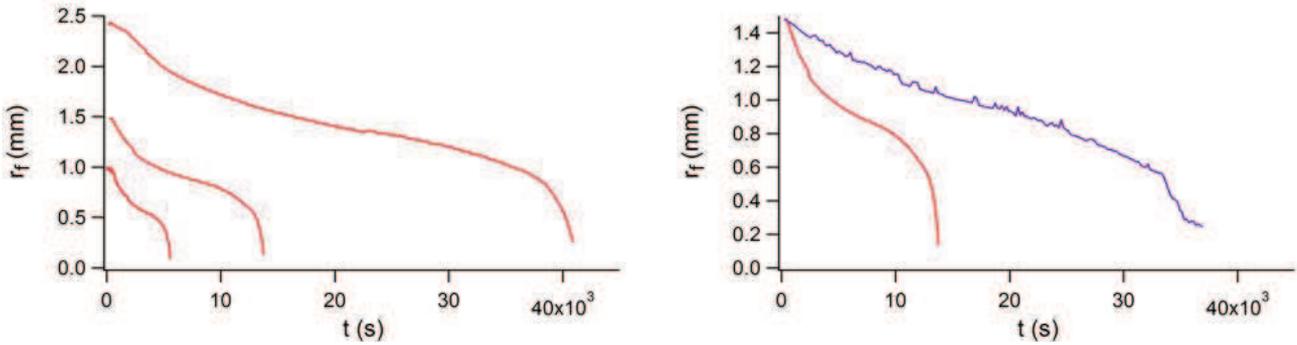


Figure 2.61: courbes expérimentales avec en ordonnées le rayon du front et en abscisses le temps. À gauche:  $\eta = 2,9 \text{ Pa.s}$  et  $r_0 = 2.5 \text{ mm}$  ;  $1.5 \text{ mm}$  ;  $1 \text{ mm}$ . À droite:  $r_0 = 1.5 \text{ mm}$  et  $\eta = 2.9 \text{ Pa.s}$  en rouge ;  $22.9 \text{ Pa.s}$  en violet. L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le polyurethane dans didp.

On regarde si les tracés se superposent avec en ordonnées  $R = \frac{r_f}{r_0}$  et en abscisses  $\frac{t}{r_0^2}$  ou  $\frac{t}{\eta}$  pour normer la dépendance avec le paramètre varié sur la figure 2.62. Les tracés des expériences en variant le rayon des agrégats se superposent, mais le tracé des expériences en variant la viscosité ne se superposent pas.

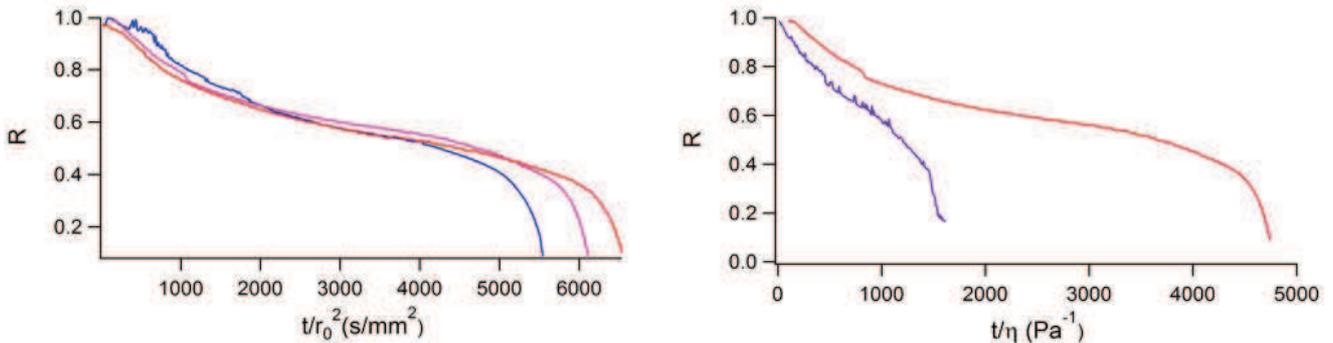


Figure 2.62: à gauche: tracés de  $R = \frac{r_f}{r_0}$  en fonction de  $\frac{t}{r_0^2}$ . ( $\eta = 2,9 \text{ Pa.s}$  et  $r_0 = 2.5 \text{ mm}$  en rouge ;  $1.5 \text{ mm}$  en magenta ;  $1 \text{ mm}$  en bleu). À droite: tracés de  $\frac{r_f}{r_0}$  en fonction de  $\frac{t}{\eta}$ . ( $r_0 = 1.5 \text{ mm}$  et  $\eta = 2.9 \text{ Pa.s}$  en rouge ;  $22.9 \text{ Pa.s}$  en violet). L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le polyurethane dans didp.

### 2.5.3.2 Discussion

#### Analyse avec le modèle de dégazage à pression constante

Comme on n'observe pas de plateau on suppose que l'air n'est pas piégé dans l'agrégat mais qu'il est dégazé de la bulle sèche dès le début de l'imbibition. Alors on utilise le modèle de dégazage à pression constante pour analyser la cinétique. Il y a un seul paramètre d'ajustement théorique qui est  $p_c + p_0 - p_{dégazage}$  dans l'équation 2.69 page 45. Les meilleurs ajustements entre la théorie et l'expérience sont tracés sur la figure suivante:

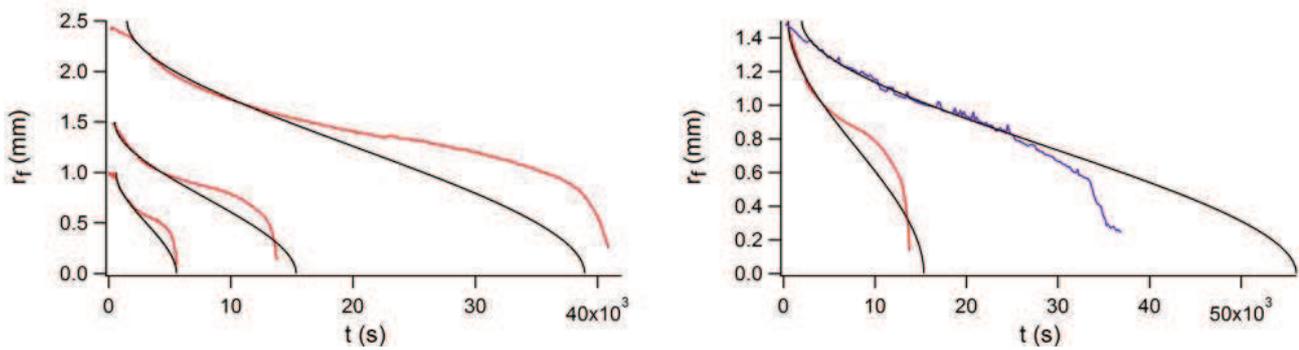


Figure 2.63: courbes théoriques du dégazage de l'air à pression constante en noir et courbes expérimentales avec en ordonnées le rayon du front et en abscisses le temps. À gauche:  $\eta = 2,9 Pa.s$  et  $r_0 = 2.5 mm$ ;  $1.5 mm$ ;  $1 mm$ . À droite:  $r_0 = 1.5 mm$  et  $\eta = 2.9 Pa.s$  en rouge ;  $22.9 Pa.s$  en violet. L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 nm$ . Le liquide imbibant est le polyurethane dans didp.

Le modèle de dégazage à pression constante ne décrit pas correctement la cinétique expérimentale. Les valeurs du paramètre d'ajustement utilisées  $p_c + p_0 - p_{dégazage}$  pour  $\kappa = 88 nm^2$  sont données sur la figure suivante en fonction du rayon de l'agrégat et de la viscosité du liquide:

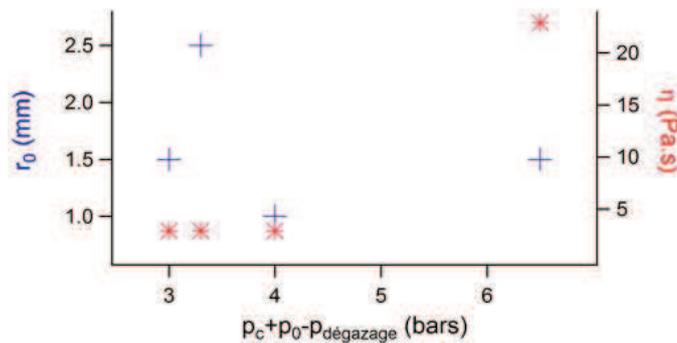


Figure 2.64: valeurs du paramètre  $p_c + p_0 - p_{dégazage}$  du modèle de dégazage à pression constante ajusté aux expériences. + :  $p_c + p_0 - p_{dégazage}$  en fonction de  $r_0$ . \* :  $p_c + p_0 - p_{dégazage}$  en fonction de  $\eta$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 nm$ . Le liquide imbibant est le polyurethane dans didp.

#### Analyse avec le modèle de l'air piégé

Comme le modèle avec l'hypothèse que l'air est dégazé de la bulle sèche dès le début de l'imbibition ne décrit pas bien l'expérience alors on va tester le modèle avec l'hypothèse que l'air est piégé. En effet même si on n'observe pas de plateau peut être que l'air est piégé dans la zone sèche et se

comprime au début de l'imbibition. Les meilleurs ajustements entre la théorie de l'air piégé et l'expérience sont sur la figure suivante:

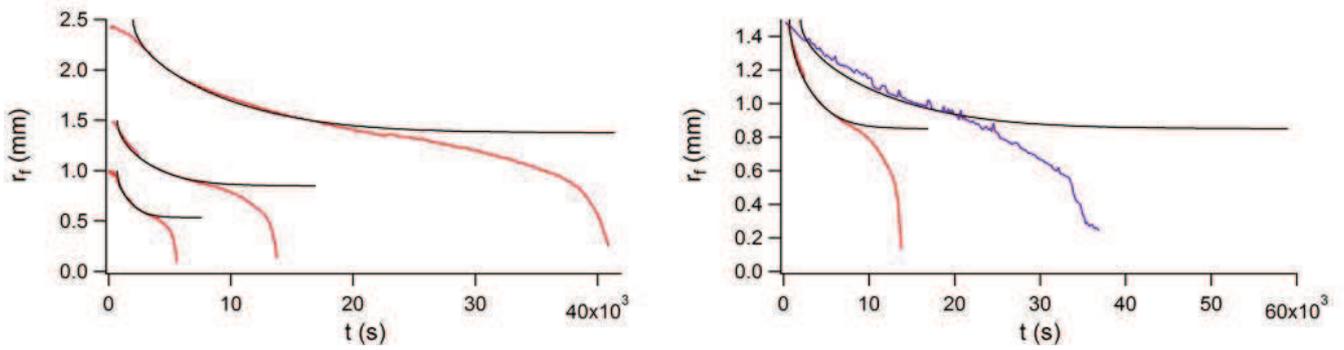


Figure 2.65: courbes théoriques avec le modèle de l'air piégé en noir et courbes expérimentales avec en ordonnées le rayon du front et en abscisses le temps. À gauche:  $\eta = 2.9 Pa.s$  et  $r_0 = 2.5 mm$ ;  $1.5 mm$ ;  $1 mm$ . À droite:  $r_0 = 1.5 mm$  et  $\eta = 2.9 Pa.s$  en rouge ;  $22.9 Pa.s$  en violet. L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 nm$ . Le liquide imbibant est le polyurethane dans didp.

Pour le solvant de viscosité  $2.9 Pa.s$  le modèle de l'air piégé ajuste bien la courbure des expériences aux temps faibles. Pour le solvant de viscosité  $22.9 Pa.s$  le modèle de l'air piégé n'ajuste pas bien la courbure des expériences.

La perméabilité étant fixée à  $88 nm^2$ , les valeurs du seul paramètre ajusté qui est la pression capillaire sont résumées sur la figure 2.66.

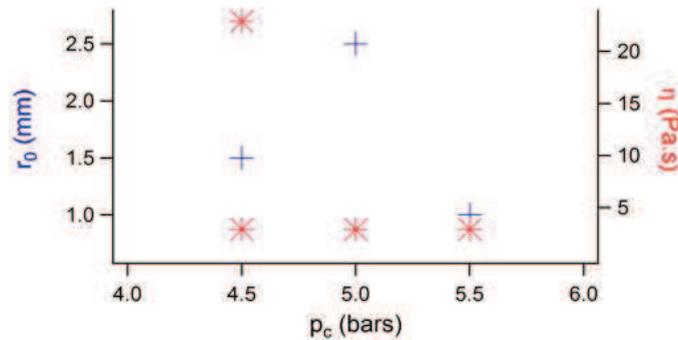


Figure 2.66: valeurs du paramètre  $p_c$  du modèle de dégazage à pression constante ajusté aux expériences. + :  $r_0$  en fonction de  $p_c$ . \* :  $\eta$  en fonction de  $p_c$ . (Le paramètre perméabilité du modèle de l'air piégé est fixé à  $88 nm^2$ ). L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 nm$ . Le liquide imbibant est le polyurethane dans didp.

La valeur de la pression capillaire moyennée sur les valeurs trouvées pour les expériences en variant le rayon de l'agrégat et la viscosité du liquide est de  $4.9 bars$ . La valeur de la pression capillaire de  $4.9 bars$  trouvée par les liquides de polyurethane dans didp est proche de la valeur de la pression capillaire de  $5.5 bars$  trouvée pour le didp dans le chapitre 2.4 page 49.

## 2.5.4 Conclusion

Des agrégats sphériques millimétriques de billes de silice de diamètre 300 *nm* sont imbibés par quatre liquides mouillant différents. Pour les trois liquides de molécules de petite taille testés qui sont le didp, le toluène et le glycérol, la cinétique d'imbibition est délimitée en trois phases qui sont une phase rapide, puis un plateau d'arrêt (ou quasi plateau d'arrêt pour le glycérol), puis une phase lente et totale. Pour le liquide polymérique testé polyurethane dans didp, la cinétique d'imbibition ne présente plus de plateau (figure 2.67 page 75), mettant en évidence la complexité de l'imbibition par un polymère déjà évoquée dans les travaux de Véronique Collin et Edith Peuvrel Disdier [7]. Les paramètres des modèles théoriques ajustés aux expériences avec les différents liquides sont résumés dans le tableau récapitulatif qui suit:

liquide d'imbibition	modèle de l'air piégé pour le début	modèle $t_{plateau} = ar_{plateau}^b$	modèle de dégazage à pression constante pour la fin
didp	$p_c = 5.54 \text{ bars}$ $\kappa = 88 \text{ nm}^2$	$a = 5507 \text{ s/mm}^{1.96}$ et $b = 2.132$ .  Si $b = 2$ alors $a = 5375 \text{ s/mm}^2$	$p_c + p_0 - p_{dégazage} = 0.59 \text{ bars}$ alors  $p_{dégazage} = 5.95 \text{ bars}$
toluène	Observation d'un plateau qui donne $p_c = 2.9 \text{ bars}$ .  Pour $\kappa = 88 \pm 10 \text{ nm}^2$ ajustement correct	$a = 112 \text{ s/mm}^{2.13}$ et $b = 2.125$ .  Si $b = 2$ alors $a = 120 \text{ s/mm}^2$	$p_c + p_0 - p_{dégazage} = 0.058 \text{ bars}$ alors  $p_{dégazage} = 3.842 \text{ bars}$
glycérol	Observation d'un plateau qui donne $p_c = 1.57 \text{ bars}$ .  Pour $\kappa = 88 \text{ nm}^2$ ajustement incorrect.	Une seule mesure.  Pour $b = 2$ alors $a = 1.07 * 10^6 \text{ s/mm}^2$	$p_c + p_0 - p_{dégazage} = 0.020 \text{ bars}$ alors  $p_{dégazage} = 2.55 \text{ bars}$ .  L'ajustement est correct en ordre de grandeur mais incorrect pour la courbure du tracé.
polyurethane dans didp	Pas de plateau. Mais le modèle ajuste bien les points expérimentaux dans le cas du solvant de viscosité 2.9 <i>Pa.s</i> aux temps faibles avec $p_c = 4.9 \text{ bars}$  et $\kappa = 88 \text{ nm}^2$ .	Pas de plateau.	$p_c + p_0 - p_{dégazage} = 4.2 \text{ bars}$ alors  $p_{dégazage} = 1.7 \text{ bars}$ .  L'ajustement est correct en ordre de grandeur mais incorrect pour la courbure du tracé.

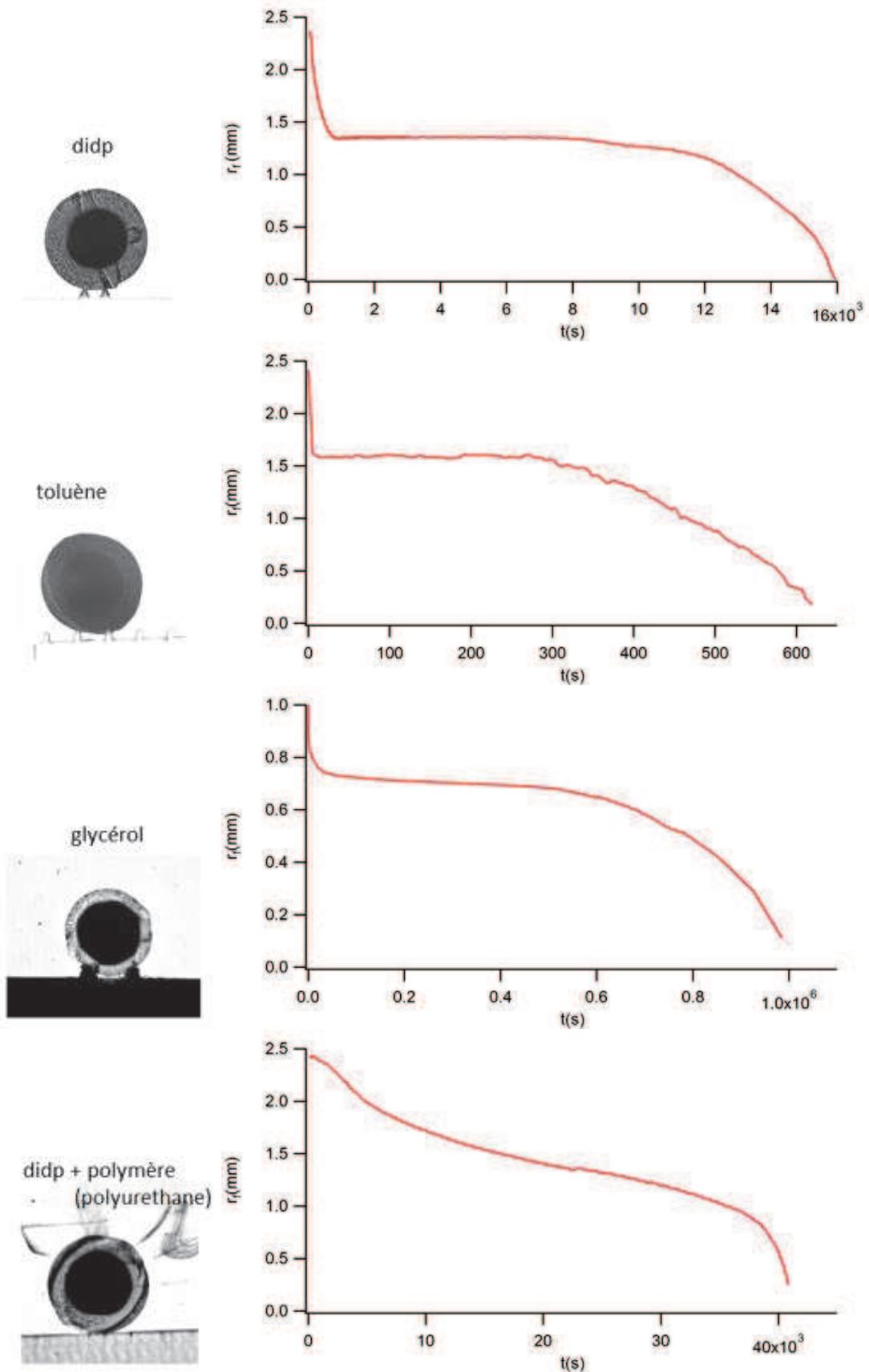


Figure 2.67: comparaison de l'évolution du rayon du front en fonction du temps pour les quatres liquides d'imbibition testés. L'agrégat sphérique millimétrique est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm.



## 2.6 Étude de la dispersion du front

### 2.6.1 Introduction

La dispersion du front est évaluée sur les images expérimentales avec la forme et la netteté du front. Dans le cas des expériences présentées jusque là:

- le front conserve une forme approximativement circulaire (figure 2.68);
- le front reste diffus (figure 2.69).

En conclusion la dispersion du front est plutôt stable durant l'imbibition.

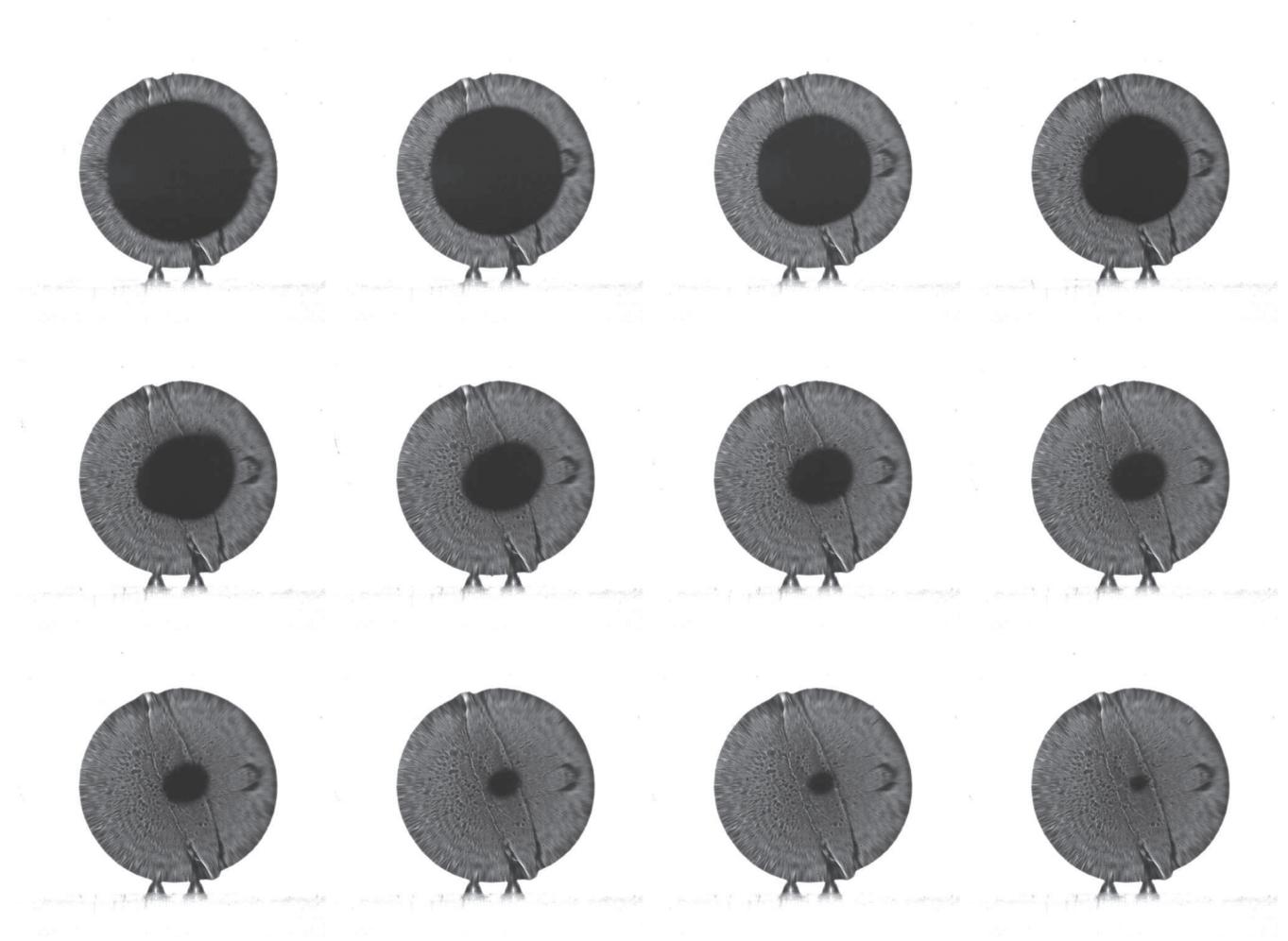


Figure 2.68: images de l'imbibition d'un agrégat de rayon  $2.5 \text{ mm}$  constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$  par le solvant didp. L'air extérieur est à la pression atmosphérique pendant toute l'expérience. (vidéo de l'expérience sur youtube: imbibition of spherical aggregate)

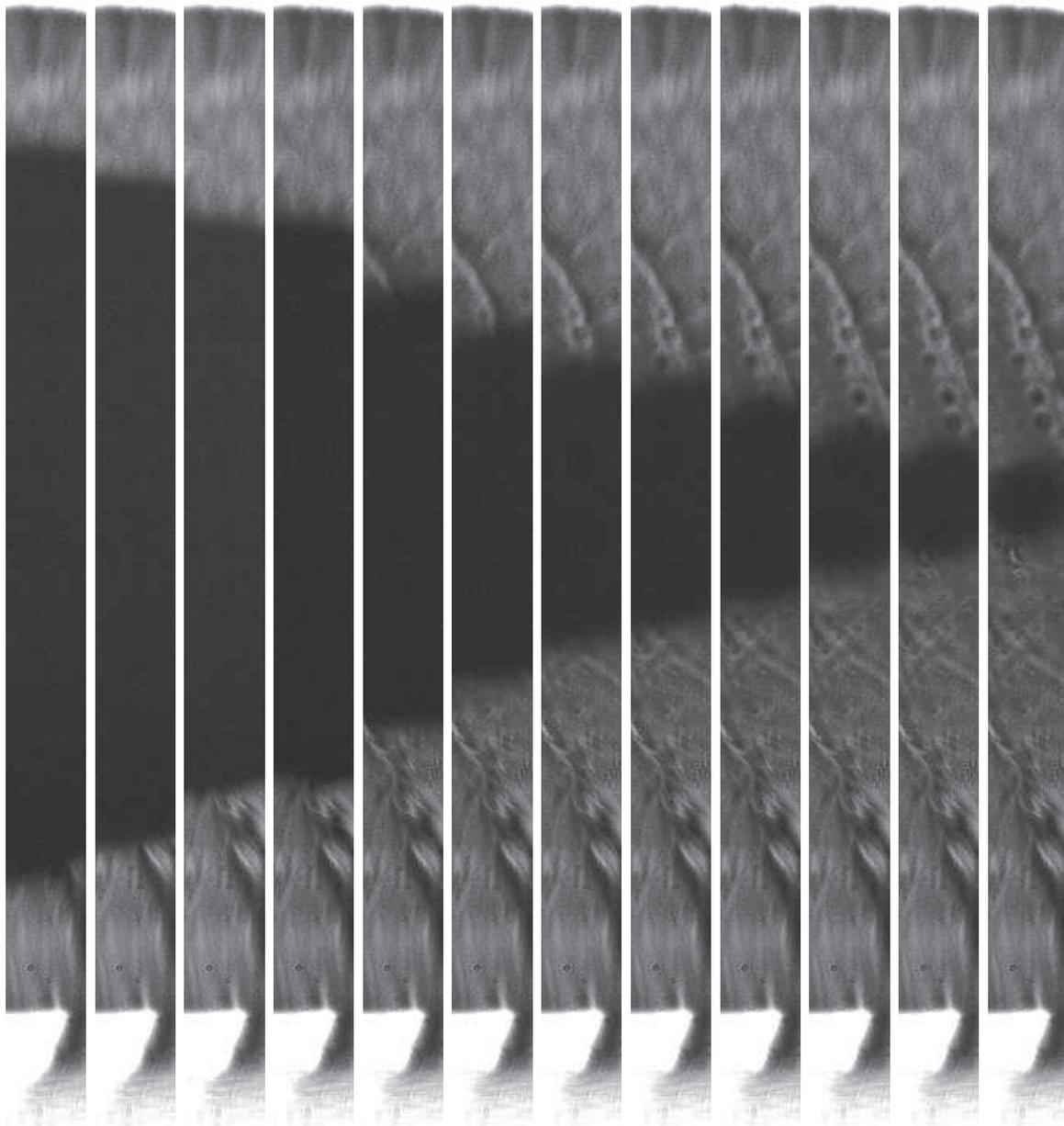
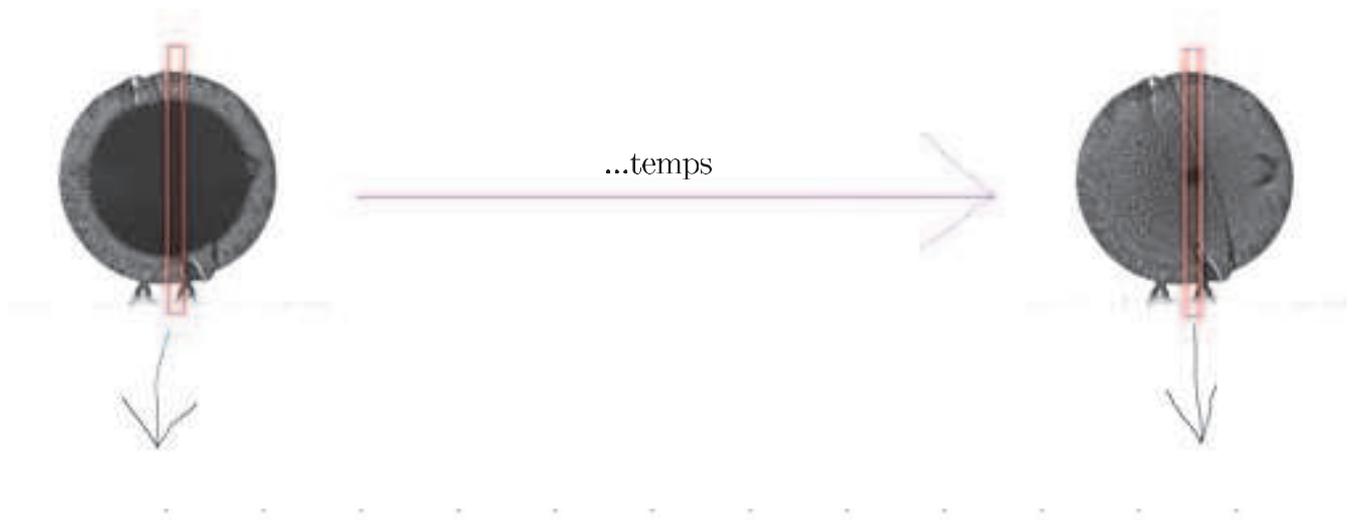


Figure 2.69: les images de l'imbibition d'un agrégat de rayon  $2.5 \text{ mm}$  de la figure 2.68 sont coupées selon un cadre de largeur  $0.4 \text{ mm}$  et de hauteur  $6 \text{ mm}$  centré sur la zone sombre afin de mieux visualiser la netteté du front.

Cependant la dispersion du front peut évoluer significativement durant l'imbibition si la quantité d'air à l'intérieur de l'agrégat est diminuée suffisamment au début de l'expérience. Pour cela le protocole de la page 57 est utilisé avec  $p_v$  de l'ordre de grandeur de 50 *mbars*. Dans ces conditions la dispersion du front évolue durant l'imbibition:

- le front conserve une forme approximativement circulaire puis perd sa symétrie de révolution (figures 2.70 et 2.71). La croissance de la rugosité est plus grande lors de l'expérience de la figure 2.72 page 81;
- le front est diffus puis net (figure 2.71).

On décide d'étudier les instabilités du front d'imbibition dans ces conditions, c'est à dire en effectuant une grande diminution de la quantité d'air initiale dans l'agrégat. On commence par étudier la bibliographie sur la dispersion du front dans un milieu poreux.

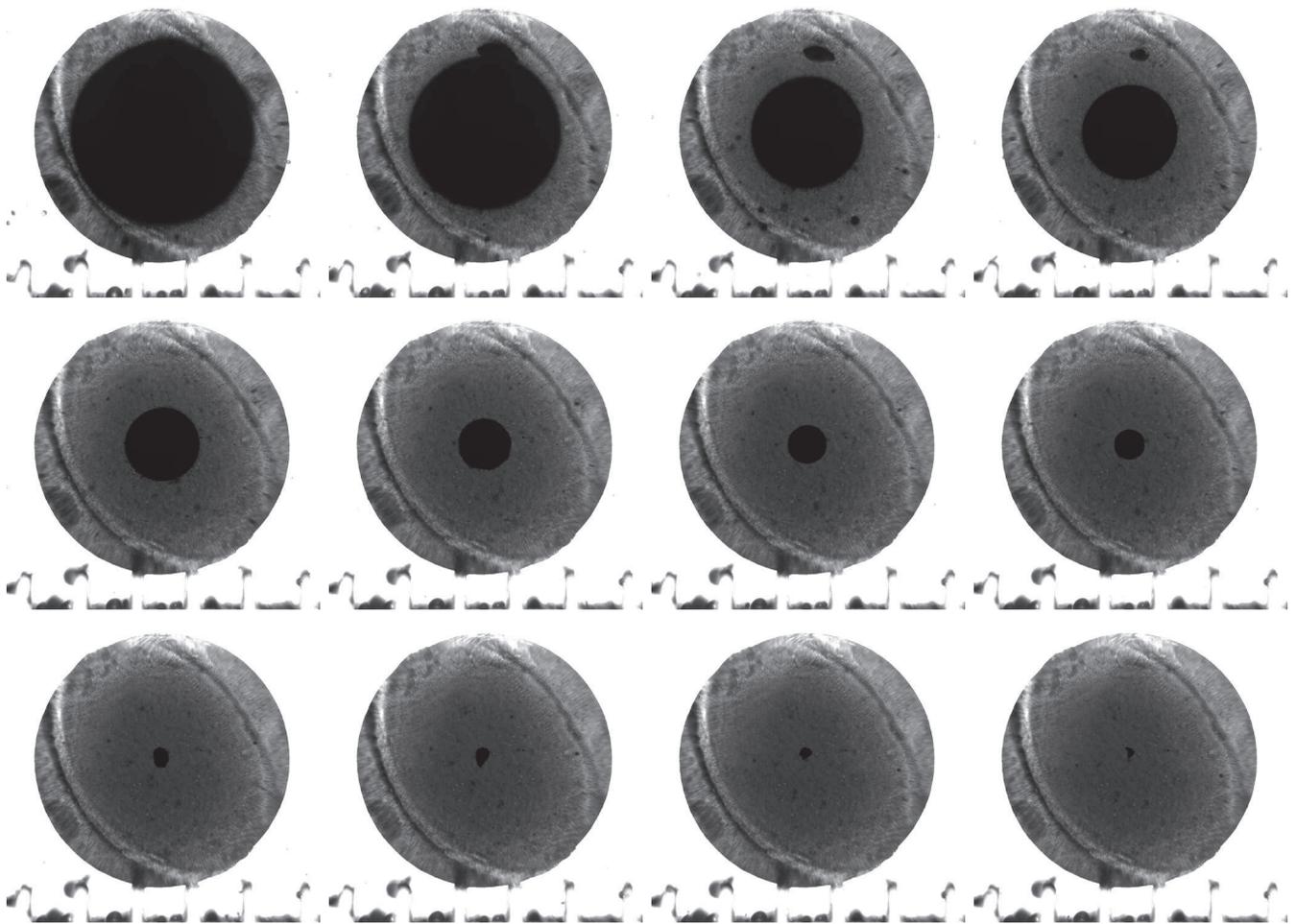


Figure 2.70: images de l'imbibition d'un agrégat de rayon 3.5 *mm* constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm* par le solvant didp. L'air extérieur est à la pression  $p_v = 15$  *mbars* avant de verser le solvant puis rétabli à la pression atmosphérique après que l'agrégat est immergé. Le front a perdu sa symétrie de révolution sur les quatre dernières images (voir figure 2.71). (vidéo de l'expérience sur youtube: imbibition of spherical aggregate)

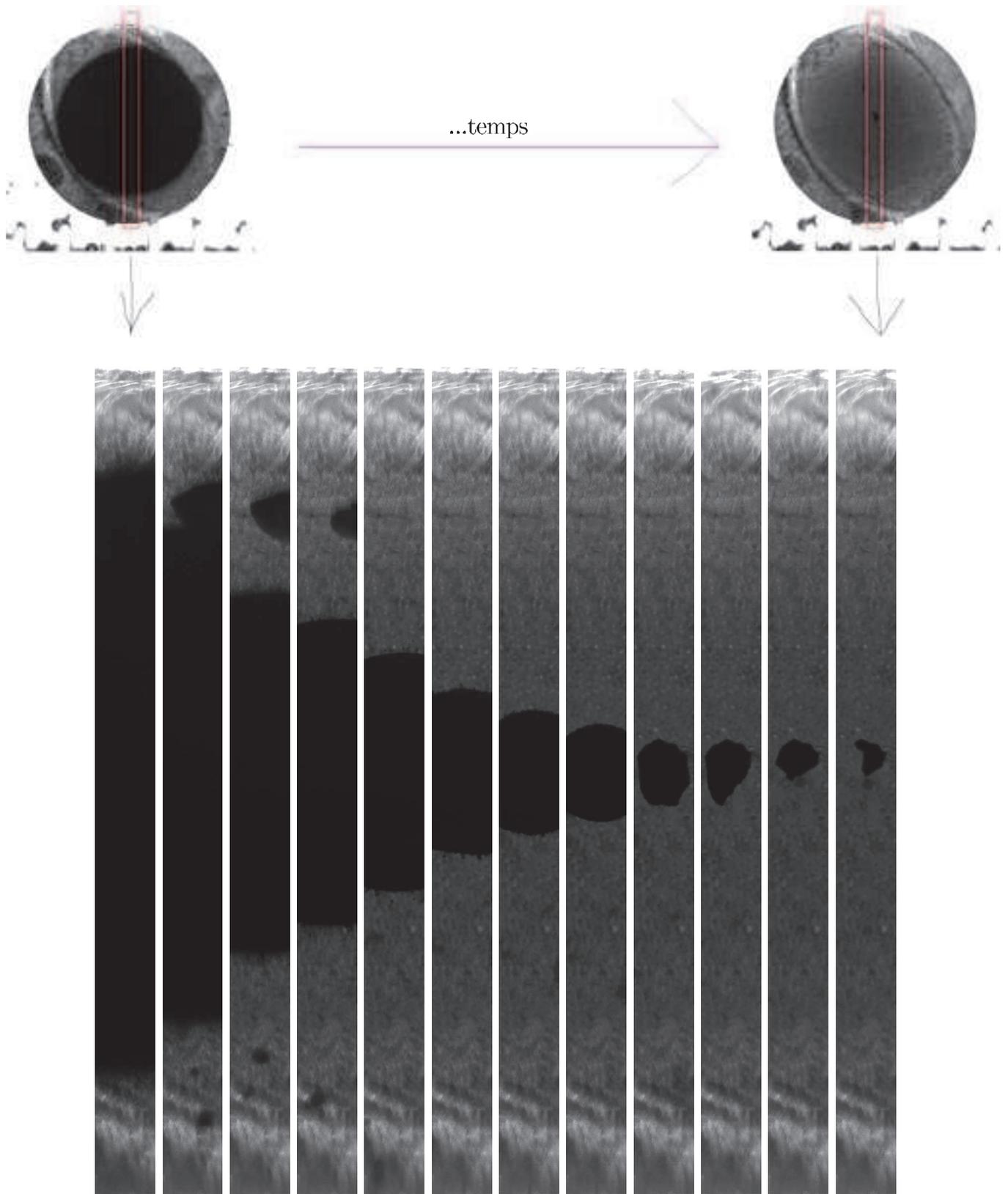


Figure 2.71: les images de l'imbibition d'un agrégat de rayon  $3.5 \text{ mm}$  de la figure 2.70 sont coupées selon un cadre de largeur  $0.5 \text{ mm}$  et de hauteur  $7.5 \text{ mm}$  centré sur la zone sombre afin de mieux visualiser la netteté du front ainsi que la perte de la symétrie circulaire du front sur les quatre dernières images.

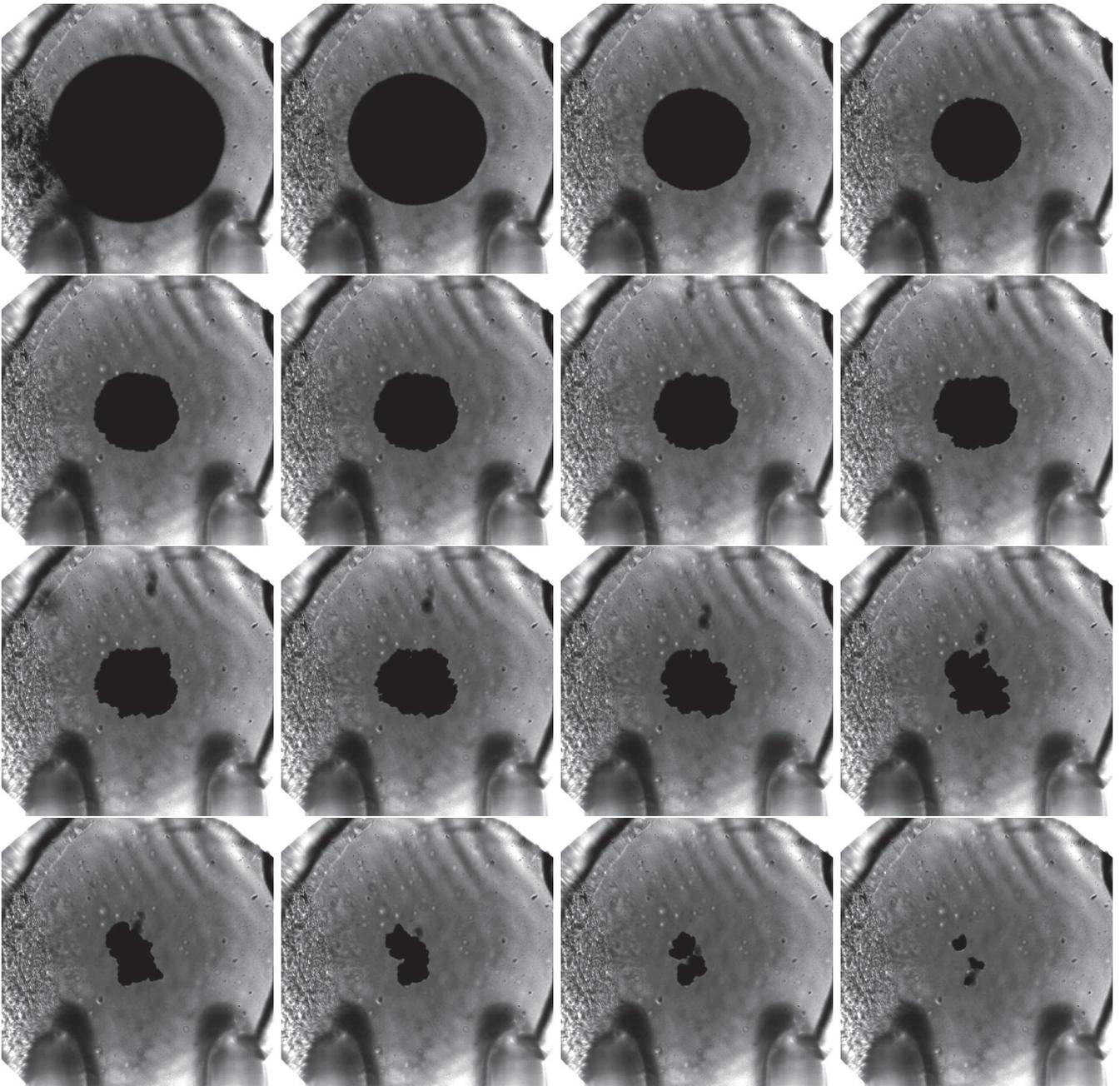


Figure 2.72: images de l'imbibition d'un agrégat de rayon  $1\text{ mm}$  constitué de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$  par le solvant didp. L'air extérieur est à la pression  $p_v \approx 50\text{ mbars}$  avant de verser le solvant puis rétabli à la pression atmosphérique après que l'agrégat est immergé. Le front perd sa symétrie de révolution. (vidéo de l'expérience sur youtube: imbibition of spherical aggregate)

## 2.6.2 Bibliographie sur les instabilités de l'interface liquide / air dans un milieu poreux

### 2.6.2.1 Bibliographie sur les instabilités du front d'imbibition

Des expériences sur les instabilités du front d'imbibition ont été réalisées par Lenormand [40]. Le milieu poreux est fabriqué en versant une résine transparente sur un moule gravé. La section des canaux est rectangulaire avec une hauteur constante égale à  $1\text{ mm}$  et une largeur distribuée.

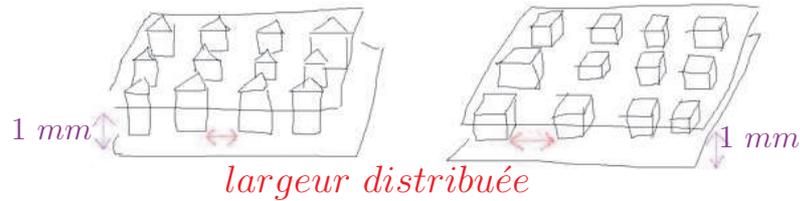


Figure 2.73: configuration du milieu poreux fabriqué par Lenormand [40]. À gauche le réseau de canaux avec des plots triangulaires. À droite le réseau de canaux avec des plots carrés.

L'étalement d'un liquide mouillant dans le réseau poreux est imagé:

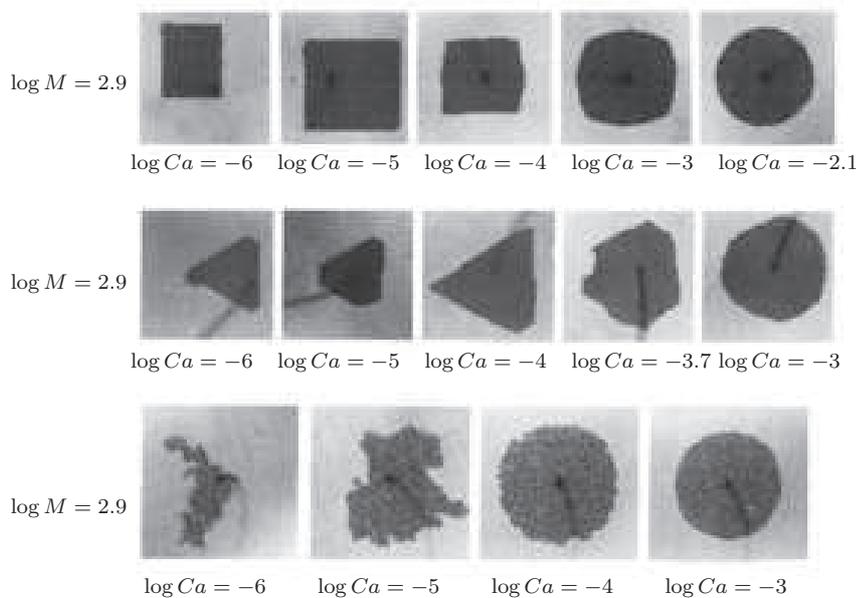


Figure 2.74: étalement de l'huile injectée au centre du milieu poreux, l'huile déplace l'air par imbibition. Le débit de l'huile est contrôlé avec un piston pour varier le nombre capillaire  $Ca$  explicité dans la suite. Le nombre  $M$  est explicité dans la suite. En haut un réseau carré avec une distribution faible de la largeur des canaux; au milieu un réseau triangulaire avec une distribution faible de la largeur des canaux; en bas un réseau carré avec une distribution grande de la largeur des canaux. [40]

Pour analyser les images trois forces sont prises en compte:

- la force capillaire
- la force visqueuse de l'huile s'étalant
- la force visqueuse de l'air déplacé

En remarque bien qu'un piston est utilisé pour varier le débit du liquide la force de poussée exercée par le piston n'est pas prise en compte dans l'analyse.

Les images sont triées selon deux nombres adimensionnés pour normer l'importance relative des trois forces prises en compte:

- le nombre capillaire  $Ca = \frac{\text{force visqueuse du fluide mouillant}}{\text{force capillaire}} = \frac{\eta_{\text{mouillant}} v}{\gamma}$
- le rapport des viscosités  $M = \frac{\text{force visqueuse du fluide mouillant}}{\text{force visqueuse du fluide non mouillant (ou moins mouillant)}} = \frac{\eta_{\text{mouillant}}}{\eta_{\text{déplacé}}}$

Lenormand établit un diagramme de phase des formes de l'étalement par imbibition du liquide injecté au centre du milieu poreux en fonction de l'abscisse  $M$  et l'ordonnée  $Ca$  qui comporte trois domaines:

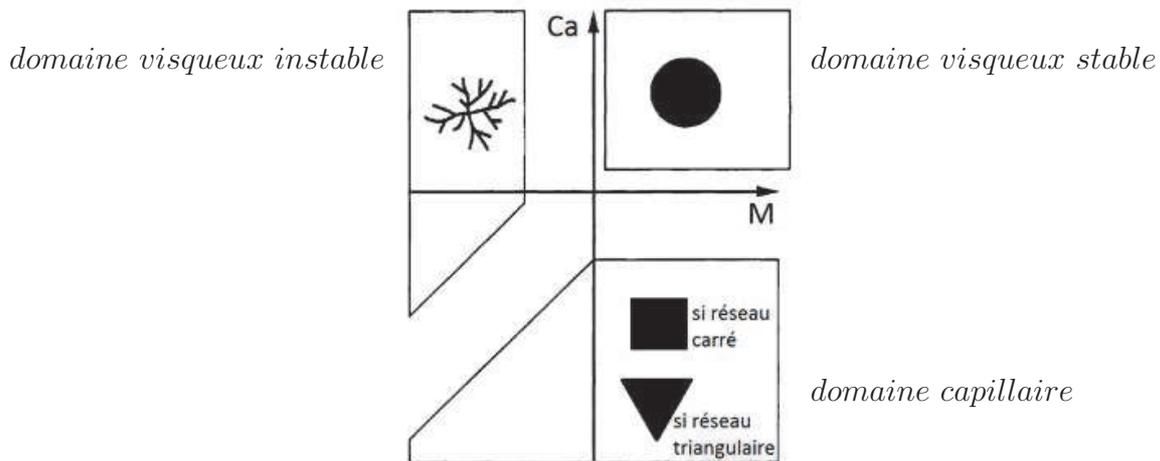


Figure 2.75: diagramme de phase des formes de l'étalement par imbibition du liquide injecté au centre du milieu poreux en fonction de l'abscisse  $M$  et l'ordonnée  $Ca$  établi par Lenormand. [40]

Explication de la forme de la goutte étalée dans chaque domaine:

- le domaine visqueux stable correspond à  $M$  supérieur à 1 et  $Ca$  grand. Alors la force visqueuse du fluide s'étalant prédomine et les deux autres forces sont négligeables. Donc le fluide s'étale comme un disque
- le domaine visqueux instable correspond à  $M$  inférieur à 1 et  $Ca$  grand. Alors la force visqueuse du fluide déplacé prédomine et les deux autres forces sont négligeables. Donc le fluide s'étale en développant des digitations
- le domaine capillaire  $Ca$  petit. Alors la force capillaire prédomine et les deux autres forces sont négligeables. Donc le fluide s'étale en minimisant l'énergie de surface et prend une forme qui dépend de la géométrie du réseau

On a vu dans ce paragraphe les instabilités du front lorsque le fluide mouillant déplace le fluide moins mouillant. Dans le cas de nos expériences d'imbibition cela correspond au cas du didp qui déplace l'air.

Si l'air déplace le didp alors l'écoulement biphasique dans le milieu poreux ne s'appelle plus de l'imbibition mais du drainage. Dans le paragraphe suivant on présente les instabilités du drainage.

### 2.6.2.2 Bibliographie sur les instabilités du front de drainage

Le drainage est l'opposé de l'imbibition et désigne le phénomène dynamique de déplacement d'un fluide dans un milieu poreux par un second fluide moins mouillant. C'est un phénomène forcé. [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] [56]

Le drainage a été beaucoup plus étudié que l'imbibition car il s'applique à la récupération du pétrole par de l'eau. L'étude de la stabilité du front vise alors à déterminer combien il reste de pétrole dans la porosité.

Des expériences sur les instabilités du front du drainage ont été réalisées par Lenormand [40] [57] en utilisant le milieu poreux de canaux à section rectangulaire avec des plots carrés (figure 2.73). Le fluide moins mouillant est injecté par le haut et déplace le fluide plus mouillant.

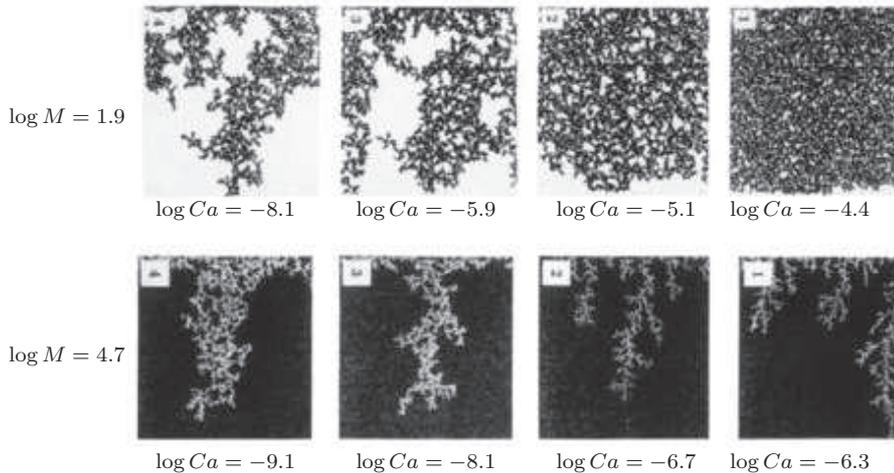


Figure 2.76: Propagation du front par drainage. En haut le cas du drainage stable avec l'injection de mercure (en noir) déplaçant l'air pour différents nombres capillaires. En bas le cas du drainage instable avec l'injection d'air déplaçant de l'huile (en noir) pour différents nombres capillaires. [40]

Lenormand établit un diagramme de phase des formes de l'étalement par drainage d'un liquide injecté au centre d'un milieu poreux en fonction de l'abscisse  $M$  et l'ordonnée  $Ca$  qui comporte trois domaines. Les trois domaines correspondent aux mêmes forces prédominantes que pour l'imbibition. Cependant la forme de la goutte dans le domaine capillaire est différente car le fluide s'étaillant est non mouillant.

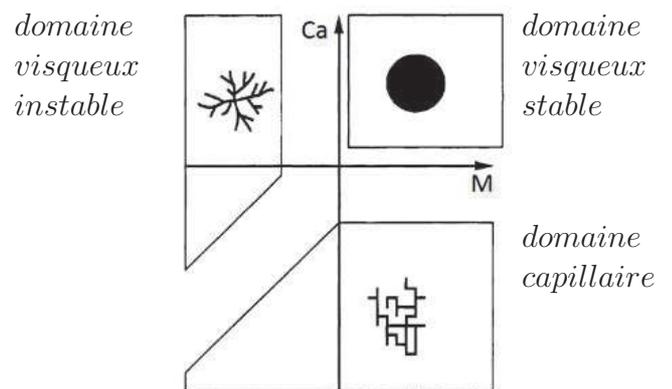


Figure 2.77: diagramme de phase du drainage des formes de l'infiltration par drainage du liquide injecté au centre du milieu poreux en fonction de l'abscisse  $M$  et l'ordonnée  $Ca$  établi par Lenormand. [40]



## 2.6.3 Expériences avec une grande diminution de la quantité d'air dans l'agrégat

### 2.6.3.1 Méthode

Les étapes du travail expérimental ont été les suivantes:

1. première série d'expériences: pour commencer des agrégats de rayons  $3.5\text{ mm}$  et  $2.5\text{ mm}$  sont imbibés sous vide initial (protocole de la page 57) car ils présentent l'avantage d'avoir une forme sphérique plus régulière que les agrégats de rayons  $1.5\text{ mm}$  et  $1\text{ mm}$  qui ont des défauts de forme plus marqués:



Figure 2.78: agrégats secs de rayon  $1\text{ mm}$  et  $3.5\text{ mm}$  constitués de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$ . Les défauts de forme des agrégats induits par les défauts de forme des moules sont plus marqués pour les agrégats petits que les agrégats grands.

L'agrandissement du montage optique est ajusté pour imager l'agrégat en entier sur la caméra.

2. analyse des expériences: l'analyse de ces expériences montrera que la dispersion du front devient intéressante lorsque  $r_f \leq 0.5 r_0$ : alors la dispersion du front évolue. Le front présente des fréquences spatiales basses qui seront analysées avec la transformée de Fourier, et des fréquences spatiales hautes qui seront analysées par le calcul de la netteté.
3. deuxième série d'expériences: afin de mesurer précisément la dispersion du front l'agrandissement du montage optique est maximisé. Pour cela des expériences supplémentaires sont faites avec des agrégats de rayons  $2\text{ mm}$ ,  $1,5\text{ mm}$  et  $1\text{ mm}$  et l'agrandissement du montage optique est ajusté pour imager la zone  $r_f \leq 0.5 r_0$  à l'intérieur de l'agrégat.

Les résultats sont résumés dans la suite en trois parties:

- évolution du rayon du front avec le temps
- fréquences spatiales hautes du front (calcul de la netteté)
- fréquences spatiales basses du front (transformation de Fourier)

## 2.6.3.2 Résultats

### 2.6.3.2.1 Évolution du rayon du front avec le temps

Afin de prendre un point de vue général sur l'évolution du rayon du front d'imbibition avec le temps une expérience pour chacun des rayons d'agrégats entre 1 mm et 3.5 mm est sélectionnée (figure 2.79):

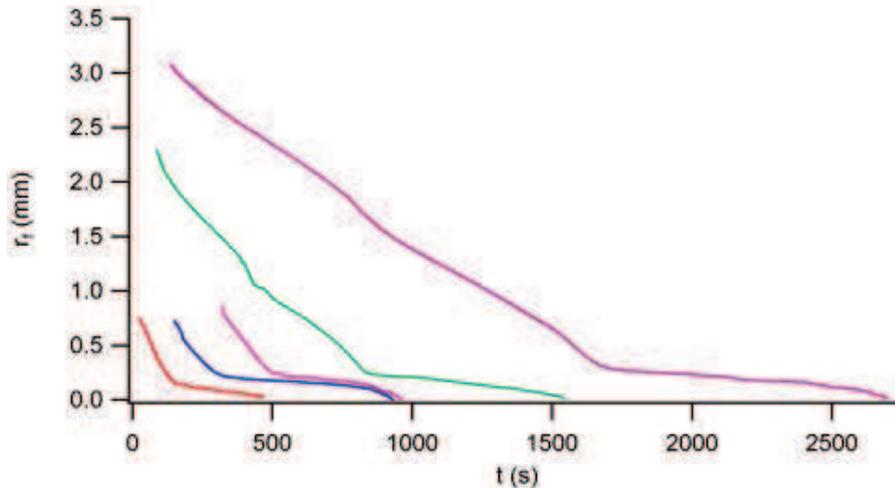


Figure 2.79: rayon du front en fonction du temps. En violet  $r_0 = 3.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en vert  $r_0 = 2.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en magenta  $r_0 = 2 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en bleu  $r_0 = 1.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en rouge  $r_0 = 1 \text{ mm}$  et  $p_v = 50 \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le didp.

On relève 2 différences par rapport aux expériences avec une pression de l'air initiale égale à la pression atmosphérique:

- l'imbibition ne procède plus en trois phases de cinétique rapide, puis arrêtée, puis lente:
  - △ pour les courbes en bleu et magenta on définit trois phases rapide, puis très lente, puis lente. Sur la figure 2.80 chaque segment gris délimite une phase;
  - △ pour les courbes en rouge, en vert et en noir on définit deux phases rapide puis lente. Sur la figure figure 2.80 chaque segment gris délimite une phase.

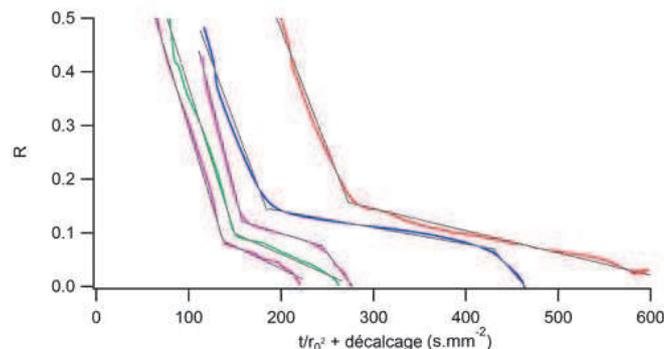


Figure 2.80:  $R$  en fonction de  $\frac{t}{r_0^2} + \text{décalage}$ , le décalage est arbitraire et permet de séparer les courbes pour une meilleure visualisation. Chaque segment gris délimité une phase. En violet  $r_0 = 3.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en vert  $r_0 = 2.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en magenta  $r_0 = 2 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en bleu  $r_0 = 1.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en rouge  $r_0 = 1 \text{ mm}$  et  $p_v = 50 \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 nm. Le liquide imbibant est le didp.

- lors de la phase rapide d'imbibition on observe que la courbure de  $r_f(t)$  change de signe plusieurs fois alors que la courbure est toujours positive sur les tracés des expériences de la section 2.4.3. La figure 2.81 normée montre qu'il se produit au voisinage de  $R \approx 0.5$  une accélération puis décélération soudaines de l'imbibition:

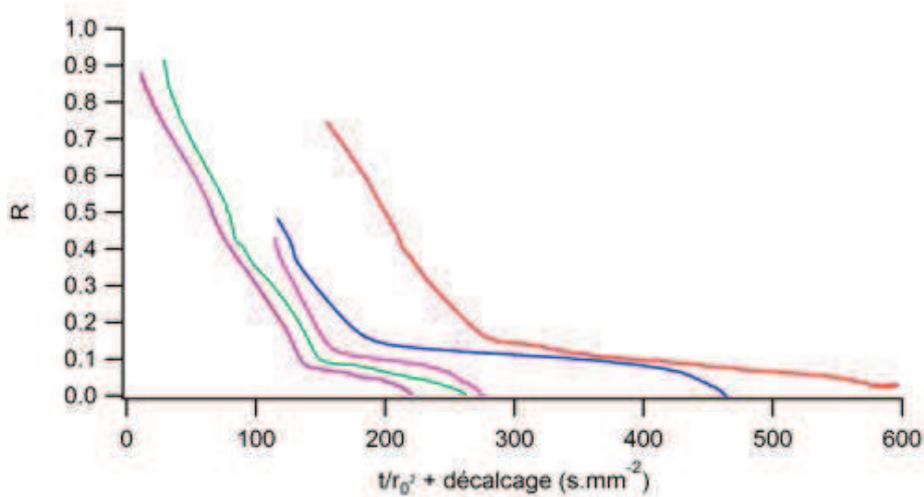


Figure 2.81:  $R$  en fonction de  $\frac{t}{r_0^2} + \text{décalage}$ , le décalage est arbitraire et permet de séparer les courbes pour une meilleure visualisation. En violet  $r_0 = 3.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en vert  $r_0 = 2.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en magenta  $r_0 = 2 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en bleu  $r_0 = 1.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en rouge  $r_0 = 1 \text{ mm}$  et  $p_v = 50 \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

En conclusion d'un point de vue général il apparaît deux différences lorsque la quantité d'air initiale dans l'agrégat est suffisamment diminuée qui sont l'absence de plateau, et l'accélération puis décélération soudaines pour  $R \approx 0.5$ .

Maintenant étudions la répétabilité de ces deux différences, c'est à dire regardons les résultats de nombreuses expériences avec un rayon d'agrégat fixe. Les résultats vont montrer que pour certaines expériences avec un vide initial poussé aucune différence n'est observée par rapport aux expériences avec une pression de l'air initiale égale à la pression atmosphérique.

Les résultats pour un rayon de  $r_0 = 1 \text{ mm}$  fixe et en variant le vide initial entre 30 *mbars* et 90 *mbars* sont résumés sur la figure 2.82:

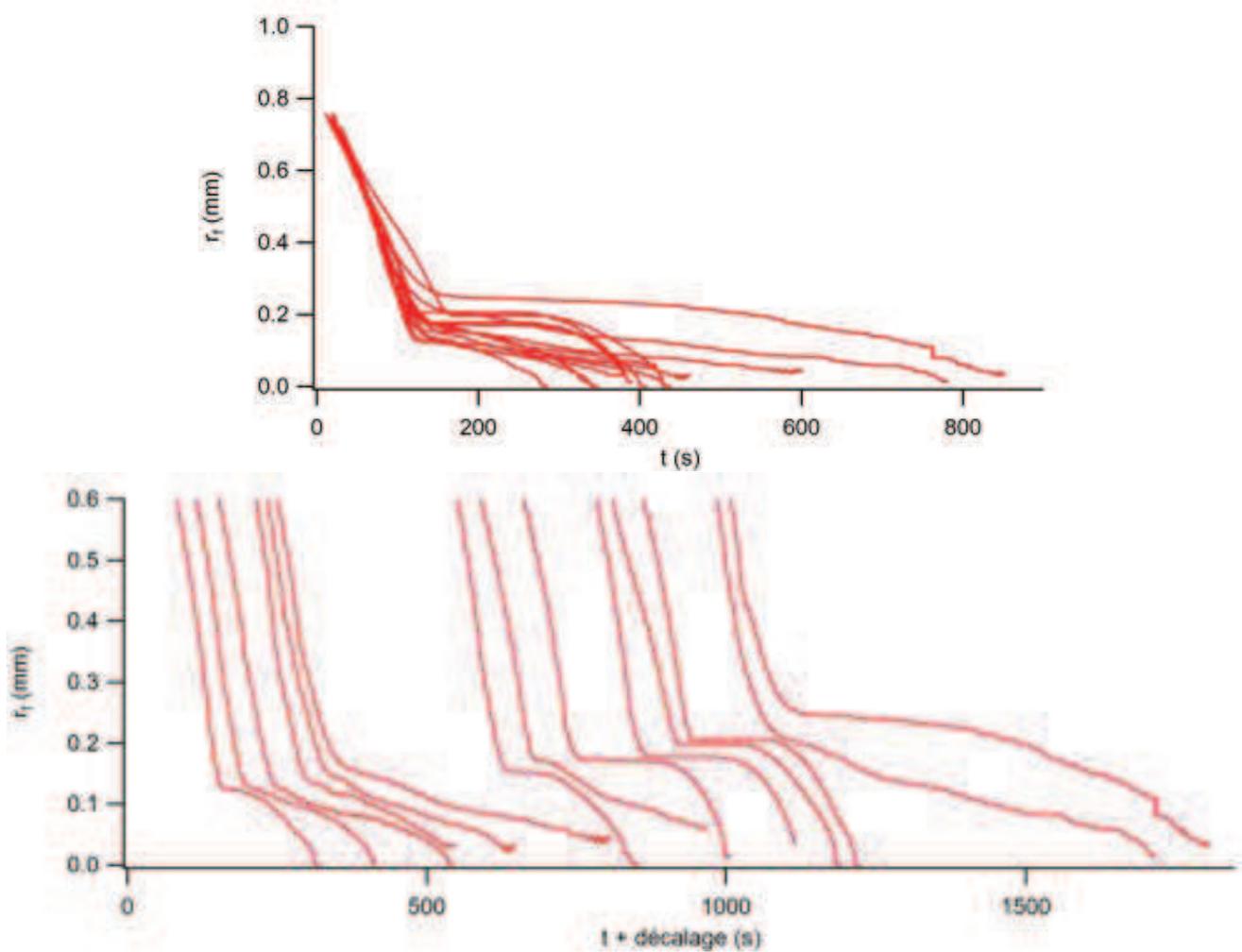


Figure 2.82: le rayon de l'agrégat est de 1mm, le vide appliqué au début est entre 30 *mbars* et 90 *mbars*. En haut l'évolution de  $r_f$  en fonction de  $t$ . En bas l'évolution de  $R$  en fonction de  $\frac{t}{r_0} + \text{décalage}$ , le décalage est arbitraire et permet de séparer les courbes pour une meilleure visualisation. Sur le tracé du bas les courbes sont ordonnées de gauche à droite selon  $p_v$  croissant. Les valeurs de  $p_v$  de gauche à droite sont: [30, 30, 30, 35, 35, 35, 35, 40, 40, 40, 45, 45, 50, 90] *mbars*. L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm*. Le liquide imbibant est le didp.

Deux remarques sur ces graphiques:

- la moitié des courbes correspondent à une cinétique en 3 phases dont un plateau, l'autre moitié des courbes correspond à une cinétique sans plateau. La valeur moyenne du vide appliqué est de 45 *mbars* pour les courbes correspondant à une cinétique en 3 phases dont un plateau. La valeur moyenne du vide appliqué est aussi de 45 *mbars* pour les courbes correspondant à une cinétique sans plateau.
- Les courbes qui présente une accélération puis décélération soudaines pour  $R \approx 0.5$  sont en général sans plateau d'arrêt de l'imbibition. Il y a une corrélation entre l'apparition d'une accélération puis décélération soudaines en  $R \approx 0.5$  et l'absence du plateau d'arrêt de l'imbibition.

Les résultats pour un rayon de  $1.5 \text{ mm}$  fixe et en variant le vide entre  $30 \text{ mbars}$  et  $300 \text{ mbars}$  sont résumés sur la figure 2.83:

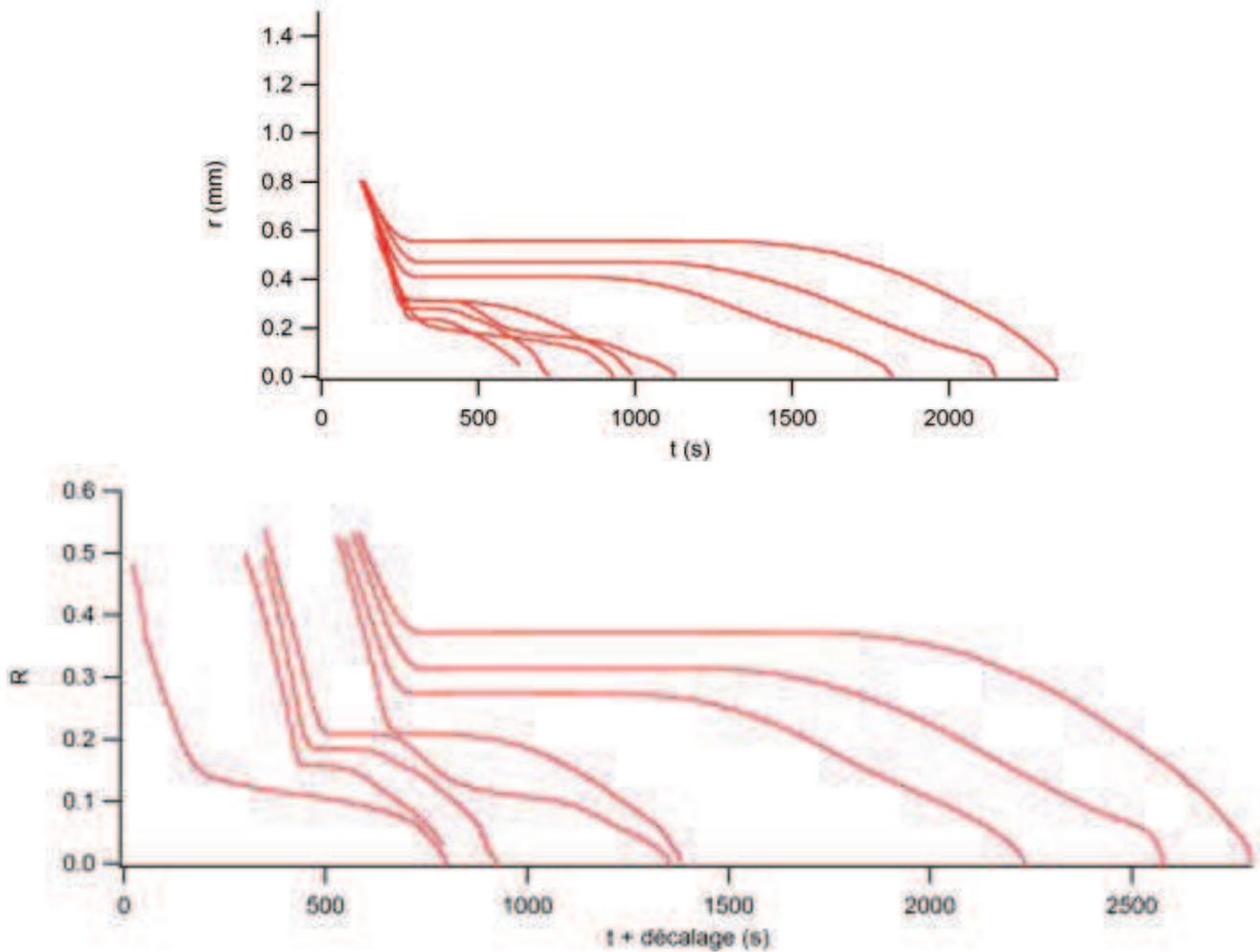


Figure 2.83: le rayon de l'agrégat est de  $1.5 \text{ mm}$ , le vide appliqué au début est compris entre  $30 \text{ mbars}$  et  $300 \text{ mbars}$ . En haut l'évolution de  $r_f$  en fonction de  $t$ . En bas l'évolution de  $R$  en fonction de  $\frac{t}{r_0^2} + \text{décalage}$ , le décalage est arbitraire et permet de séparer les courbes pour une meilleure visualisation. Sur le tracé du bas les courbes sont ordonnées de gauche à droite selon  $p_v$  croissant. Les valeurs de  $p_v$  de gauche à droite sont:  $[30, 35, 45, 50, 50, 150, 200, 300] \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Deux remarques sur ces graphiques:

- seulement 1 courbe ne présente pas de plateau (cinétique en 3 phases rapide puis très lente puis lente pour une pression de vide initiale de  $30 \text{ mbars}$ ), le reste des courbes correspond à une cinétique en 3 phases rapide puis arrêtée puis lente (une de ces courbes présente une dernière phase irrégulière pour une pression de vide initiale de  $50 \text{ mbars}$ )
- la seule courbe qui présente une accélération puis décélération soudaines pour  $R \approx 0.5$  est également la seule courbe qui ne présente pas de plateau. Il y a une corrélation entre l'apparition d'une accélération puis décélération soudaines en  $R \approx 0.5$  et l'absence du plateau d'arrêt de l'imbibition.

En conclusion des tests de répétabilité:

- pour  $p_v$  inférieur à 100 *mbars* la cinétique ne présente pas de plateau environ une fois sur deux, il y a un caractère fluctuant à la disparition du plateau. La disparition du plateau se produit plus fréquemment pour  $r_0 = 1 \text{ mm}$  que pour  $r_0 = 1.5 \text{ mm}$
- l'apparition d'une accélération puis décélération soudaines de l'imbibition pour  $R \approx 0.5$  est corrélée avec l'absence de plateau

Dans la discussion on va se poser les questions suivantes:

- est ce que le modèle de l'air piégé décrit bien la cinétique d'imbibition rapide du début pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* ? En particulier l'accélération puis la décélération soudaines pour  $R \approx 0.5$  sont elles prédites ?
- est-ce que le modèle de dégazage à pression constante décrit bien la cinétique d'imbibition lente à la fin pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* ?

### 2.6.3.2.2 Fréquences spatiales hautes (calcul de la netteté)

#### Introduction

Comme expliqué en introduction page 79, le front passe de flou à net sur certaines expériences pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars*. On souhaite superposer l'évolution de la netteté en fonction du temps à l'évolution du rayon du front d'imbibition avec le temps afin de corrélérer la dynamique de la netteté du front à la cinétique d'imbibition. Comme expliqué en introduction page 77, le front reste flou pendant l'imbibition pour  $p_v$  très grand devant 50 *mbars*. On va déterminer si le flou augmente ou diminue lentement durant l'imbibition.

#### Méthode de calcul

Afin de définir comment va évoluer la netteté du front, on superpose l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de la distance radiale en pixels pour différents instants (figure 2.84).

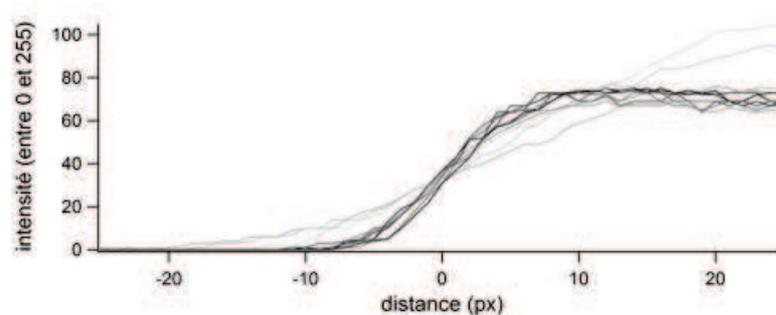


Figure 2.84: évolution de l'intensité lumineuse codée sur 8 *bits* en fonction de la distance radiale en *pixels* pour différents instants. La distance de référence correspond à une intensité de 50. L'intensité nulle correspond à la zone sèche, l'intensité maximale à la zone imbibée.

Il apparaît que l'évolution de l'intensité est assez linéaire en fonction de la distance dans la zone de transition entre les zones sèche et imbibée. On choisit de définir la netteté de la façon suivante:

1. l'intensité est normée entre 0 et 1 et la distance en *pixels* est convertie en  $\mu m$ .
2. l'évolution de l'intensité avec la distance est modélisée par trois segments comme indiqués sur la figure 2.85: deux segments horizontaux pour les zones sèche et imbibée, et un segment incliné de transition entre les segments horizontaux.

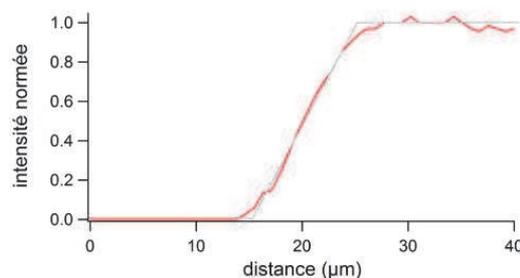


Figure 2.85: évolution de l'intensité lumineuse normée entre 0 et 1 en fonction de la distance en  $\mu m$  pour un instant. L'intensité nulle correspond à la zone sèche, l'intensité maximale à la zone imbibée. Les segments gris correspondent à la modélisation de l'intensité en fonction de la distance: deux segments horizontaux pour une intensité de 0 et de 1, et un segment incliné obtenu par ajustement linéaire des mesures autour de l'intensité de 0.5.

- On définit le flou comme la distance entre les deux intersections du segment incliné avec les segments horizontaux. Le flou correspond alors à l'épaisseur radiale de la zone de transition entre la zone sèche et la zone imbibée.

Une fois le flou défini, l'évolution du flou en fonction du temps est superposée à l'évolution du rayon du front d'imbibition avec le temps pour différentes expériences sur la figure 2.86 afin d'observer la dynamique du flou.

### Résultats

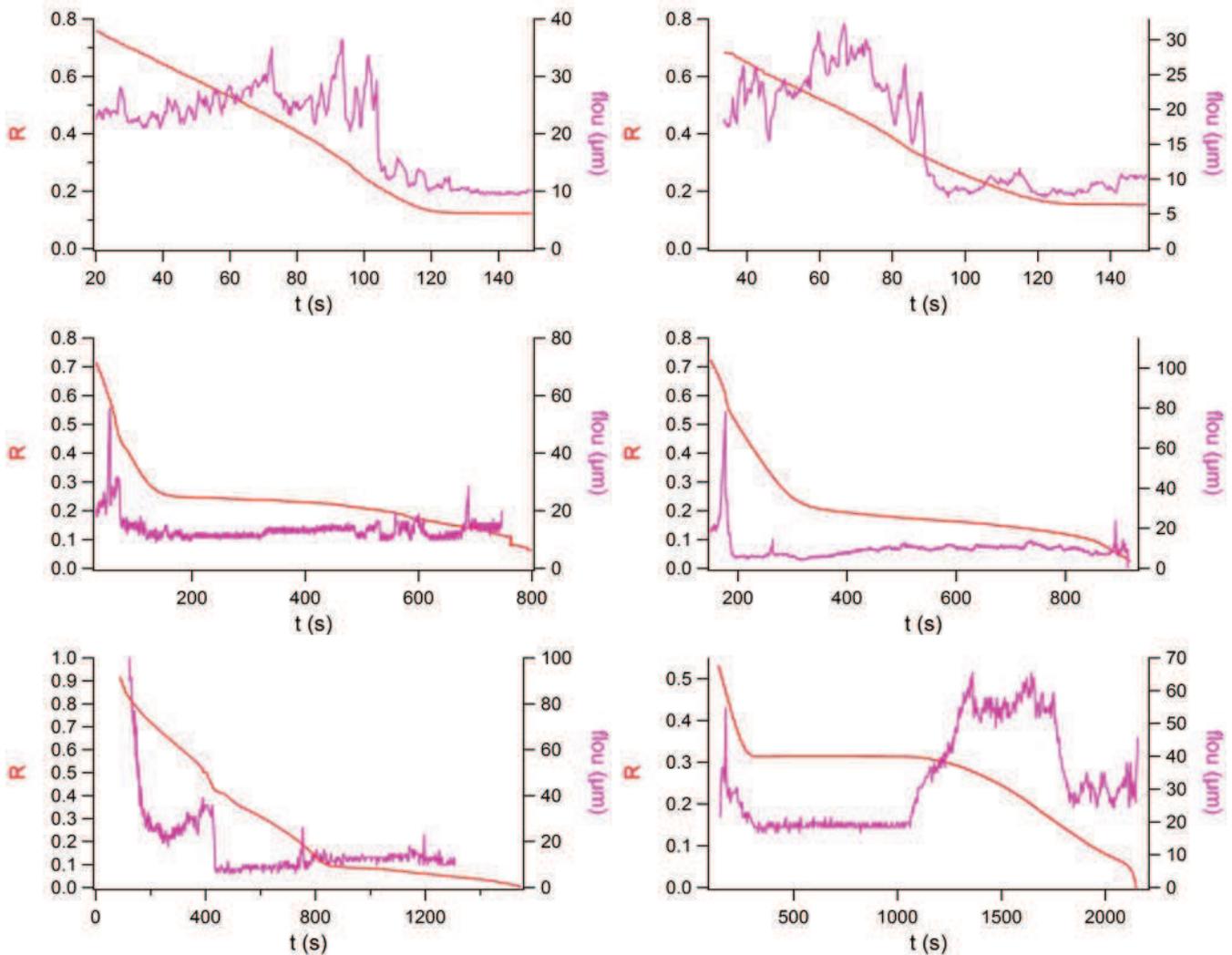


Figure 2.86: évolution du flou en fonction du temps superposée à l'évolution du rayon du front normé en fonction du temps. Les paramètres des expériences sont:  $r_0 = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 2.5 & 1.5 \end{bmatrix} mm$  et  $p_v = \begin{bmatrix} 35 & 40 \\ 90 & 45 \\ 30 & 200 \end{bmatrix} mbars$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 nm$ . Le liquide imbibant est le didp.

Sur la figure 2.86 les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de  $50 mbars$  (entre  $30 mbars$  et  $90 mbars$ ) présentent une diminution soudaine du flou qui coïncide avec la fin de l'accélération puis la décélération soudaines de la cinétique d'imbibition en  $R \approx 0.5$ . Puis le flou reste constant jusqu'à la fin de l'imbibition.

Sur la figure 2.86 l'expérience avec  $p_v$  grand devant  $50 mbars$  ( $200 mbars$ ) ne présente pas de diminution soudaine du flou coïncidant avec  $R \approx 0.5$ . On observe une augmentation du flou à partir de la fin du plateau, et une diminution du flou à la fin de l'imbibition.

## Conclusion

Dans la discussion des résultats on va se poser les questions suivantes:

- pourquoi le front présente une transition soudaine de flou vers net qui coïncide avec la fin de l'accélération puis décélération soudaines de l'imbibition en  $R \approx 0.5$  pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars*?
- pourquoi dans le cas où  $p_v$  est grand devant 50 *mbars* alors le front devient plus flou à partir de la fin du plateau ?

### 2.6.3.2.3 Fréquences spatiales basses (transformation de Fourier)

#### Introduction

L'évolution du front d'imbibition est imagée en colorant la zone qui s'imbibe pendant un intervalle de temps fixe (figure 2.87 pour  $r_0 = 1 \text{ mm}$  et figure 2.88 pour  $r_0 = 1.5 \text{ mm}$ ). Les différentes images correspondent à des valeurs de  $p_v$  différentes.

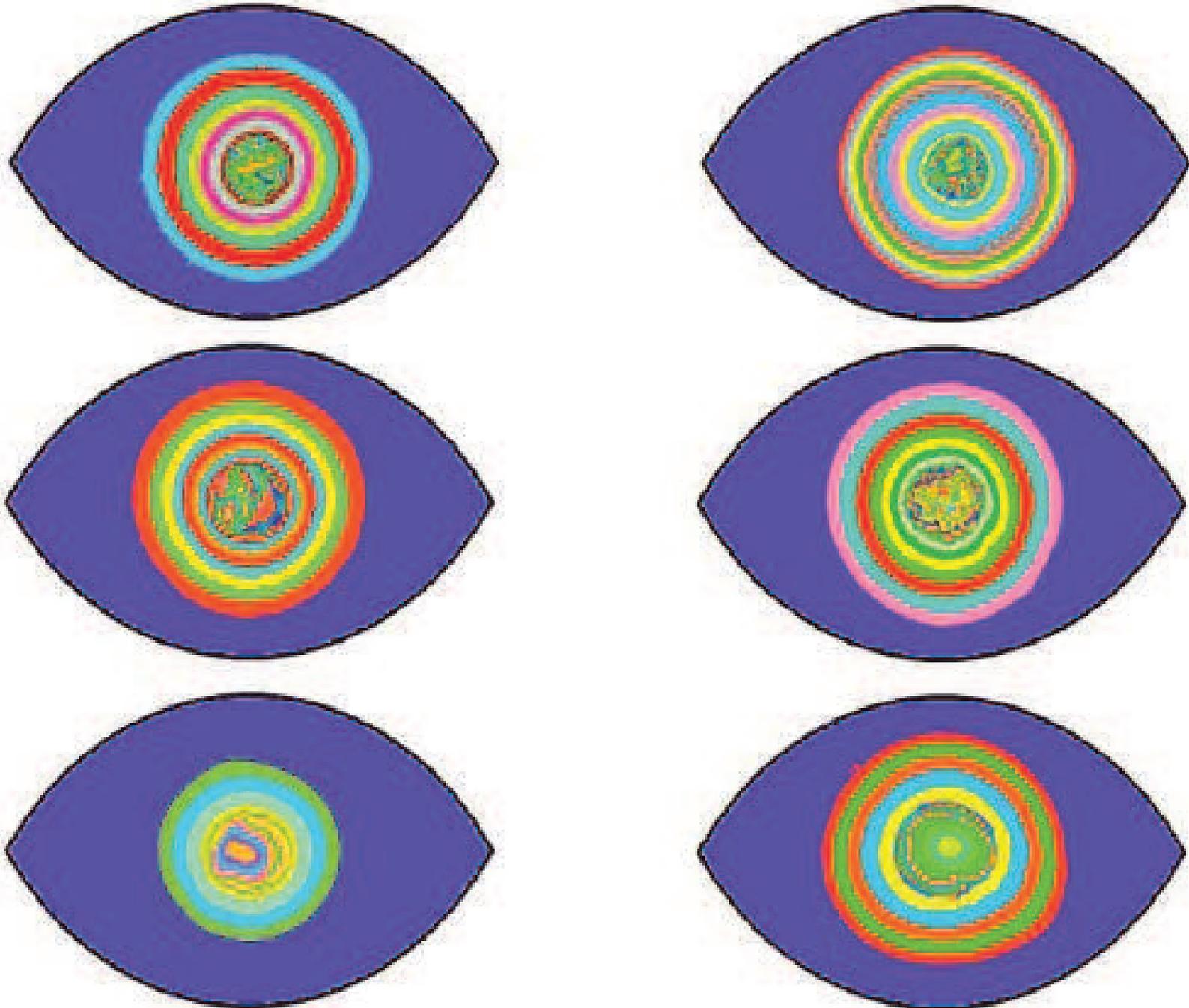


Figure 2.87: Chaque zone colorée correspond à la zone qui s'imbibe pendant un intervalle de temps fixe. Pression du vide appliquée:  $\begin{bmatrix} 30 & 30 \\ 35 & 40 \\ 45 & 50 \end{bmatrix} \text{ mbars}$ , présence d'un plateau:  $\begin{bmatrix} \text{non} & \text{non} \\ \text{non} & \text{oui} \\ \text{non} & \text{oui} \end{bmatrix}$ . L'agrégat sphérique de rayon  $1 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp. La longueur de l'oeil est de  $1 \text{ mm}$ .

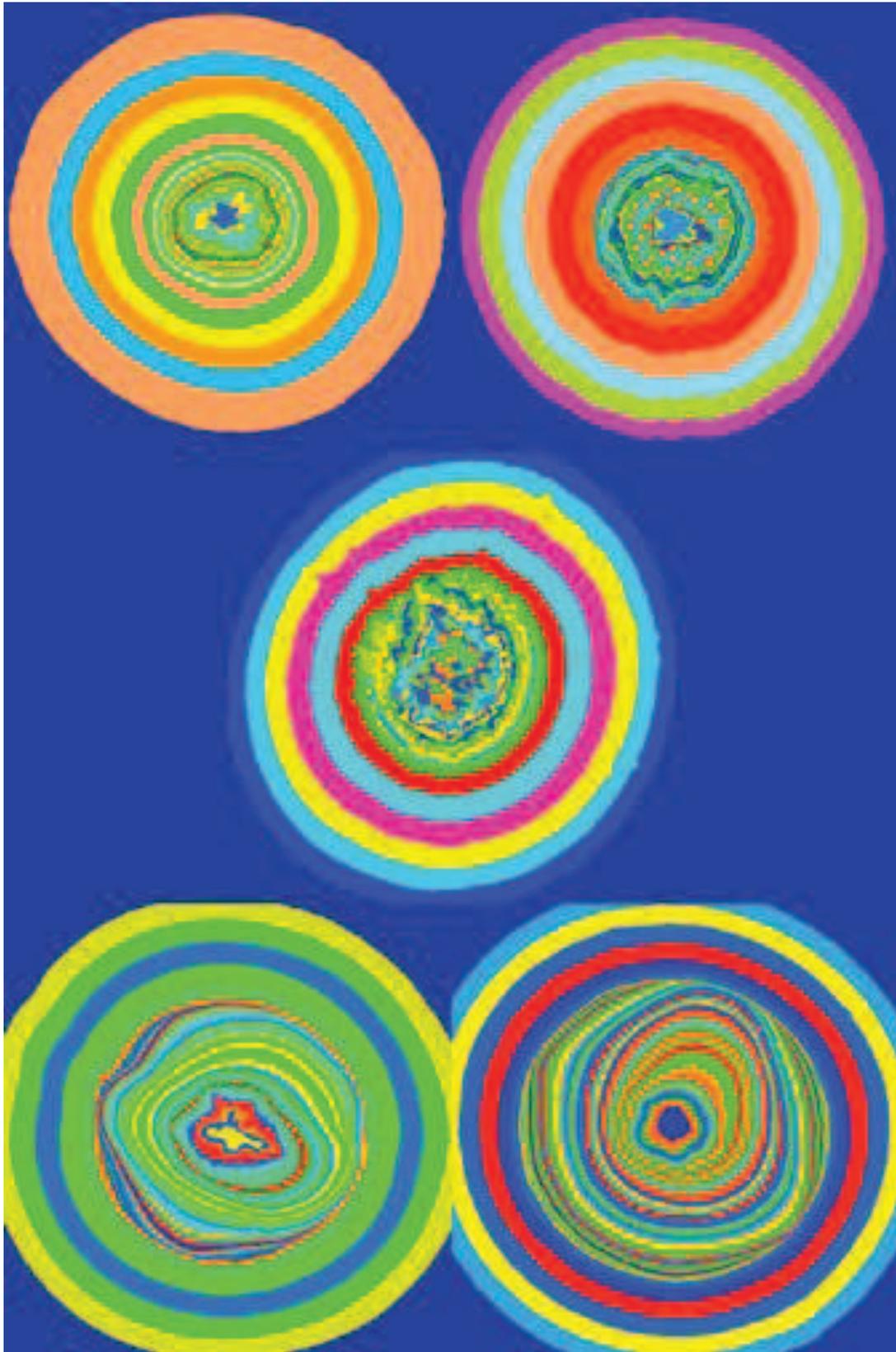


Figure 2.88: Chaque zone colorée correspond à la zone qui s'imbibe pendant un intervalle de temps fixe. Pression du vide appliquée:  $\begin{bmatrix} 30 & 40 \\ 200 & 300 \end{bmatrix}$  *mbars*, présence d'un plateau:  $\begin{bmatrix} non & oui & oui \\ oui & oui & oui \end{bmatrix}$ . L'agrégat sphérique de rayon 1.5 *mm* est constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm*. Le liquide imbibant est le didp. La largeur du rectangle est de 1388  $\mu m$ .

Un diagramme des phases de la forme du front d'imbibition d'un agrégat sphérique en fonction de  $p_v$  et  $r_0$  peut être établi:

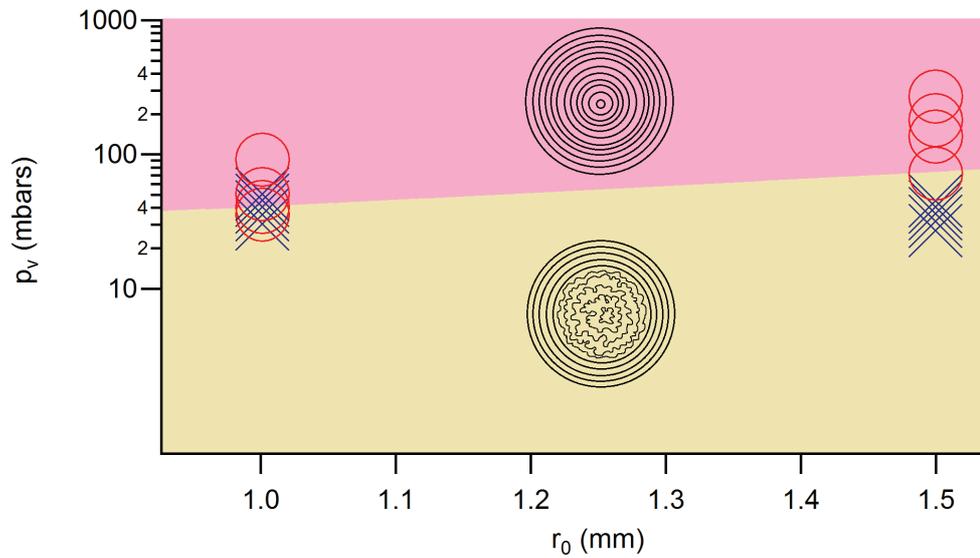


Figure 2.89: diagramme de phases de la forme du front d'imbibition d'un agrégat sphérique immergé, initialement sec, en fonction de  $p_v$  et  $r_0$ . Chaque marqueur correspond à une expérience.  $\circ$  : le front conserve sa forme circulaire (domaine rose).  $\times$  : le front perd sa symétrie circulaire à la fin de l'imbibition (domaine beige). La limite entre les deux domaines est tracée approximativement. Le diagramme a été établi à partir de mesures expérimentales avec des agrégats sphériques constitués de billes de silice de diamètre  $300\text{ nm}$  imbibés par le didp.

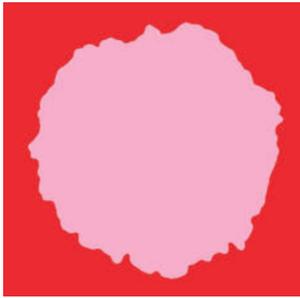
Dans le domaine rose le front d'imbibition conserve sa forme approximativement circulaire. Dans le domaine beige le front d'imbibition perd sa symétrie de révolution aux rayons faibles. La limite entre les deux domaines est approximative.

Pour aller plus loin les fréquences spatiales de la forme du front vont être quantifiées par un calcul avec une transformation de Fourier. L'évolution de l'amplitude des fréquences spatiales de la forme du front avec le temps sera superposée à l'évolution du rayon du front avec le temps.

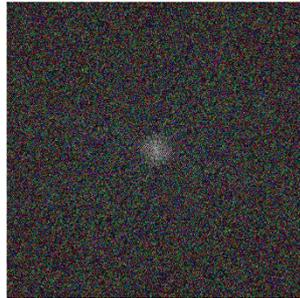
## Méthode de calcul.

1. Pour commencer, le calcul pour obtenir le contour filtré à partir du contour brut est effectué ainsi:

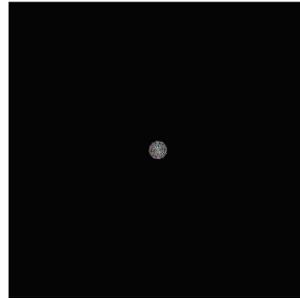
binariser l'image du contour brut:



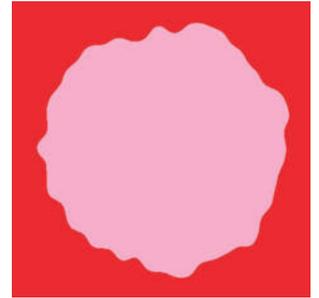
effectuer une transformation de Fourier en 2 dimensions de l'image:



filtrer les fréquences spatiales supérieures à une fréquence critique  $\frac{2\pi}{\lambda}$  ( $\lambda$  est la longueur d'onde de coupure):



effectuer une transformation de Fourier inverse en 2 dimensions et binariser l'image obtenue avec un seuil de 0.5 pour obtenir le contour filtré:



2. Ensuite l'écart entre les contours bruts et filtrés est calculé ainsi:

△ associer à chaque point du contour brut et du contour filtré la valeur de son angle  $\theta$  calculé dans le repère polaire indiqué sur la figure 2.90;

△ coupler chaque point du contour brut au point du contour filtré ayant l'angle  $\theta$  le plus proche afin de calculer l'écart quadratique entre les points couplés. On définit la rugosité pour une longueur d'onde de coupure  $\lambda$  comme:

$$rugosité(\lambda) = \frac{\sum (r_{f \text{ brut}}(\theta) - r_{f \text{ filtré}}(\theta, \lambda))^2}{N} \quad (2.85)$$

La somme est effectuée sur tous les points du contour brut  $N$ .

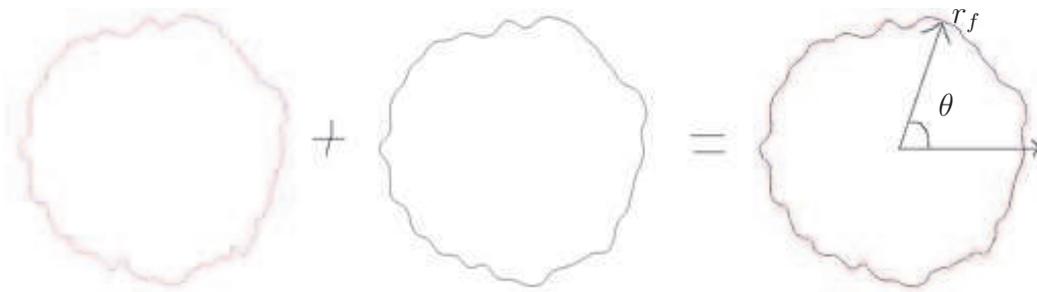


Figure 2.90: à gauche le contour brut, au milieu le contour filtré, et à droite la somme des contours brut et filtré avec la définition du repère en coordonnées polaires.

Les calculs sont itérés en balayant la longueur d'onde de coupure et en balayant le temps.

## Résultats

Comme expliqué en introduction, pour les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* une évolution importante de la rugosité est généralement observée: le front est peu rugueux au début puis le front est rugueux au plateau (ou quasi plateau). Pour une expérience typique avec un agrégat de rayon 1 *mm*, l'évolution de la rugosité en fonction du temps pour différentes longueurs d'onde de coupure est superposée à l'évolution du rayon du front d'imbibition avec le temps sur la figure 2.91 afin d'observer la dynamique de croissance de la rugosité:

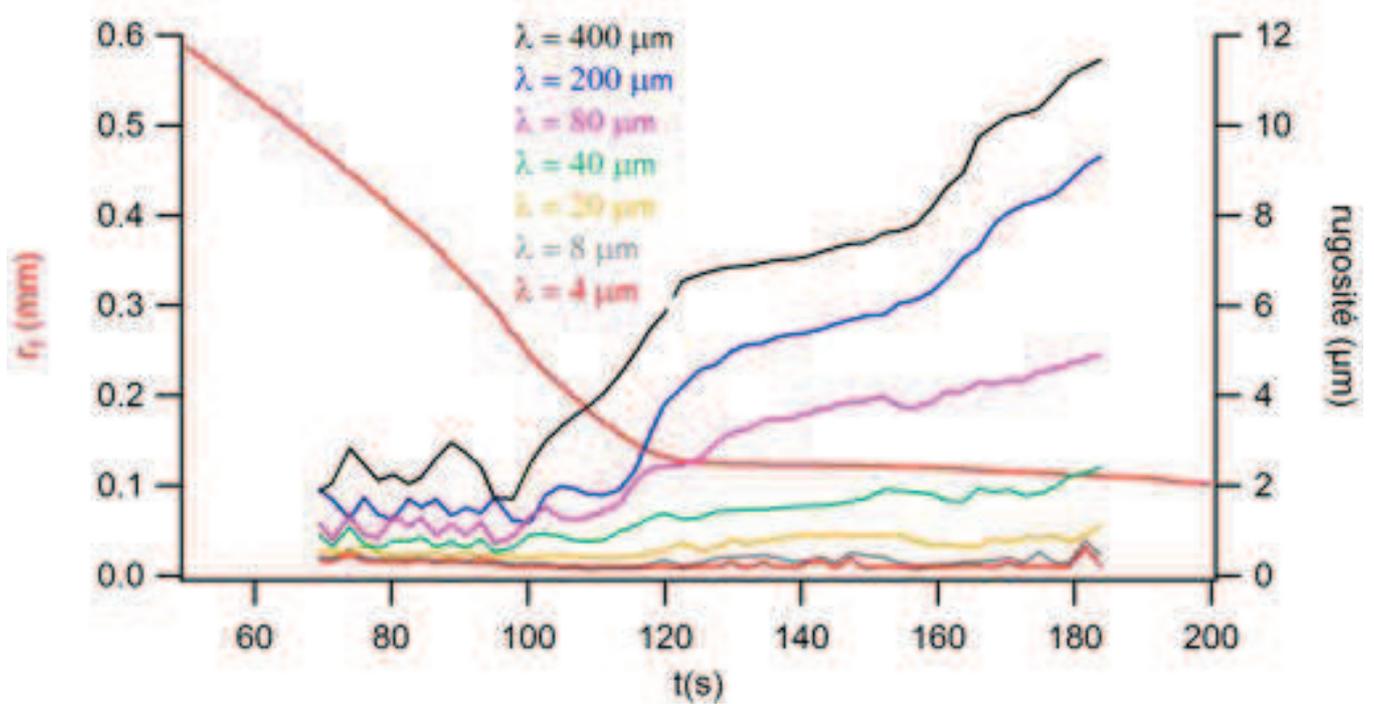


Figure 2.91: évolution de la rugosité en fonction du temps pour différentes longueurs d'onde de coupure superposée à l'évolution du rayon du front d'imbibition avec le temps pour une expérience typique présentant une rugosité au plateau à  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars*. L'agrégat sphérique de rayon 1 *mm* est constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm*. Le liquide imbibant est le didp.

Interprétation de la figure 2.91:

- la rugosité évolue peu entre le début et le plateau pour  $\lambda \leq 20 \mu m$ , et la rugosité évolue significativement entre le début et le plateau pour  $\lambda \geq 40 \mu m$
- on voudrait déterminer si l'instant de début de croissance de la rugosité coïncide avec l'accélération puis décélération de l'imbibition pour  $r_f \approx 0.35 mm$  ou bien coïncide avec le début de la forte décélération pour arriver au plateau en  $r_f \approx 0.15 mm$ . Cette information n'est pas claire à déterminer sur la figure 2.91. C'est pourquoi on choisit d'analyser plusieurs expériences. La rugosité est évaluée pour une seule longueur d'onde de coupure pour chaque expérience.  $\lambda$  est choisi pour obtenir le contraste maximum entre la rugosité au début et la rugosité au plateau. Pour cela le rapport de la rugosité au plateau sur la rugosité au début est tracée en fonction de  $\lambda$ , le maximum du rapport de la rugosité au plateau sur la rugosité au début correspond au meilleur contraste. Sur la figure 2.92 on trouve que le meilleur contraste est obtenu pour  $\lambda = 200 \mu m$ .

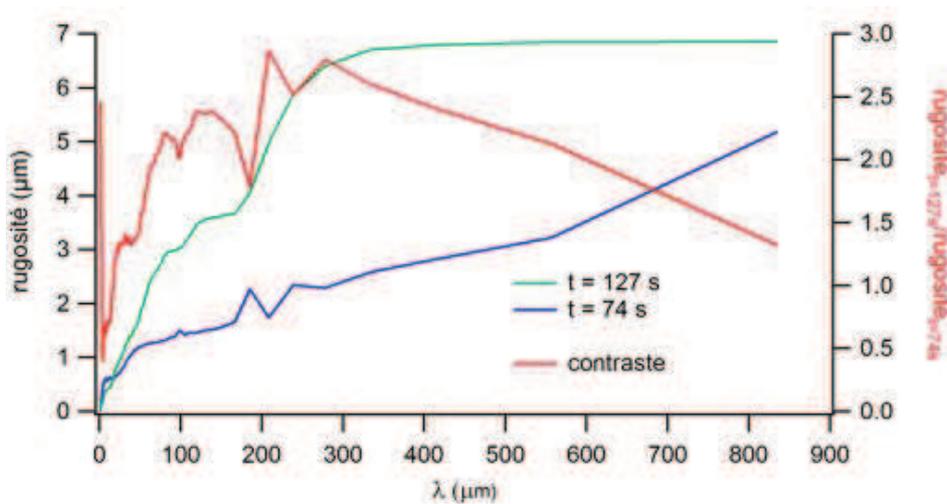


Figure 2.92: évolution de la rugosité en fonction de la longueur d'onde de coupure pour un instant au début et un instant au plateau, superposée à l'évolution du rapport de la rugosité au plateau sur la rugosité au début en fonction de la longueur d'onde de coupure. Ces données correspondent à l'expérience tracée sur la figure 2.91, expérience typique présentant une rugosité au plateau à  $p_v$  de l'ordre de  $50 mbars$ . L'agrégat sphérique de rayon  $1 mm$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 nm$ . Le liquide imbibant est le didp.

L'évolution de la rugosité pour  $\lambda = 200 \mu m$  superposée à l'évolution du rayon du front en fonction du temps est tracée pour différentes expériences sur la figure 2.93.

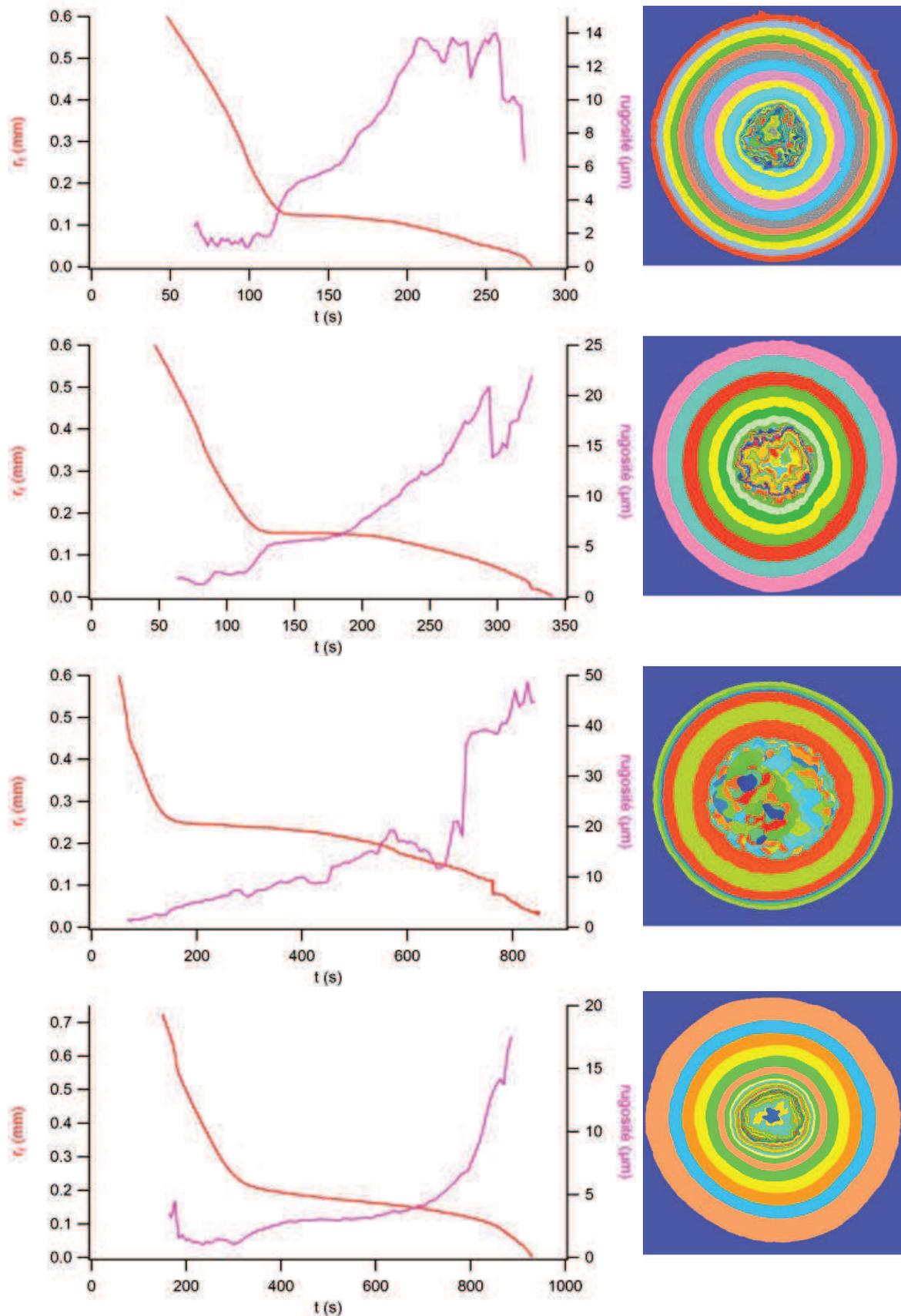


Figure 2.93: évolution de la rugosité en fonction du temps pour une longueur d'onde de coupure de  $200 \mu\text{m}$  superposée à l'évolution du rayon du front d'imbibition avec le temps pour plusieurs expériences présentant une rugosité au plateau avec  $p_v$  de l'ordre de  $50 \text{ mbars}$ . La forme du front est imagée à droite, le côté du carré de l'image représente  $530 \mu\text{m}$ . De haut en bas les valeurs de  $p_v$  et  $r_0$  sont:  $35 \text{ mbars}$  et  $1 \text{ mm}$  ;  $40 \text{ mbars}$  et  $1 \text{ mm}$  ;  $90 \text{ mbars}$  et  $1 \text{ mm}$  ;  $30 \text{ mbars}$  et  $1.5 \text{ mm}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

En conclusion des graphiques de la figure 2.93:

- le début de la croissance de la rugosité coïncide plutôt avec la forte décélération du front d'imbibition juste avant d'arriver au plateau (ou quasi plateau) plutôt que l'accélération puis décélération du front pour  $R \approx 0.5$
- on observe une augmentation très grande de la rugosité lors de la dernière phase d'imbibition

### Conclusion

Dans la discussion des résultats on va se poser les questions suivantes:

- à quoi la longueur d'onde minimale de la rugosité de  $40 \mu m$  correspond elle ?
- pourquoi les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de  $50 \text{ mbars}$  présentent elles généralement une croissance de la rugosité qui débute lorsque le front décélère fortement juste avant l'arrivée au plateau (ou quasi plateau) ?
- pourquoi les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de  $50 \text{ mbars}$  présentent elles généralement une croissance de la rugosité plus marquée lors de la dernière phase d'imbibition après le plateau (ou quasi plateau)?

### 2.6.3.3 Discussion

#### 2.6.3.3.1 Évolution du rayon du front avec le temps

##### Introduction

Les résultats sur l'évolution du rayon du front avec le temps nous ont amenés à nous poser les questions suivantes que l'on va discuter:

- est ce que le modèle de l'air piégé décrit bien la cinétique d'imbibition rapide du début pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* ? En particulier l'accélération puis la décélération soudaines pour  $R \approx 0.5$  sont elles prédites ?
- est ce que le modèle de dégazage à pression constante décrit bien la cinétique d'imbibition lente à la fin pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* ?

Est ce que le modèle de l'air piégé décrit bien la cinétique d'imbibition du début pour  $p_v$  de l'ordre de 50 mbars ?  
En particulier l'accélération puis la décélération soudaines pour  $R \approx 0.5$  sont elles prédites ?

## Comparaison entre la quantité d'air dans la zone sèche de l'agrégat au début de la première phase et à la fin de la première phase

### Introduction

Avant d'établir si le modèle de l'air piégé décrit bien la cinétique d'imbibition au début on va établir si l'air reste bien piégé dans l'agrégat au début de l'imbibition en comparant la quantité d'air dans la zone sèche de l'agrégat au début de la première phase et à la fin de la première phase.

Sur toutes les expériences on a distingué une première phase rapide, puis une transition vers une deuxième phase marquée par une forte décélération, puis une deuxième phase qui est soit un plateau d'arrêt de l'imbibition soit une imbibition lente. On a montré précédemment que la transition entre la phase rapide et le plateau correspond au fait que la pression de l'air comprimé dans la zone sèche devient égale à la pression capillaire. On suppose que dans le cas où la deuxième phase d'imbibition n'est pas un plateau mais une cinétique lente, la transition entre les deux phases correspond aussi au fait que la pression de l'air comprimé dans la zone sèche devient égale à la pression capillaire. On est capable de prédire le rayon du front à la fin de la première phase en fonction du vide appliqué au départ avec la loi de Boyle Mariotte:

$$r_{fin\ première\ phase\ prédit} = \left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} \right)^{\frac{1}{3}} r_0 \quad (2.86)$$

Cette valeur sera comparée au rayon du front à la fin de la première phase mesurée à partir des images pour conclure sur la quantité d'air resté piégé dans la zone sèche à la fin de la première phase:

- si  $r_{fin\ première\ phase\ prédit} = r_{fin\ première\ phase\ mesuré}$  alors l'air est resté piégé pendant la première phase
- si  $r_{fin\ première\ phase\ prédit} > r_{fin\ première\ phase\ mesuré}$  alors l'air est resté partiellement piégé pendant la première phase

## Résultats et discussion

Les valeurs de  $r_{fin\ première\ phase\ prédit}$  en fonction de  $r_{fin\ première\ phase\ mesuré}$  sont tracées sur la figure suivante:

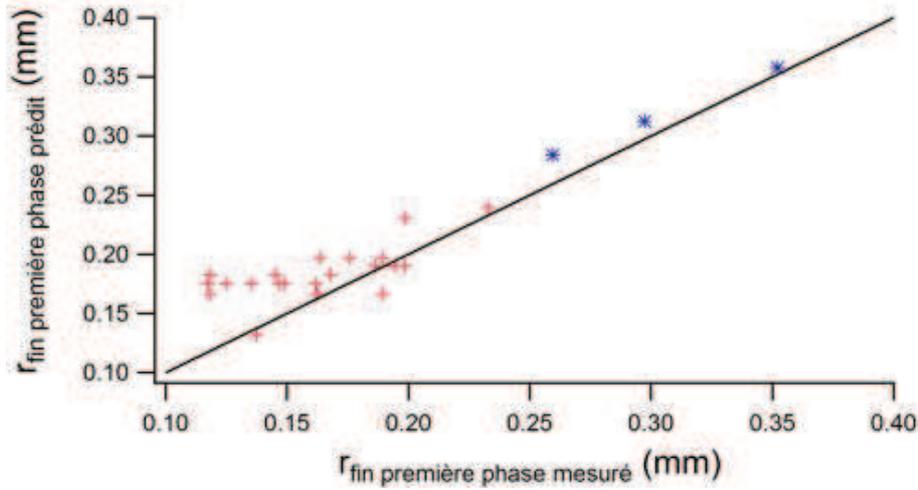


Figure 2.94:  $r_{fin\ première\ phase\ prédit}$  en fonction de  $r_{fin\ première\ phase\ mesuré}$ . + :expériences réalisées avec  $p_v$  entre 30 *mbars* et 100 *mbars*,  $r_0$  entre 1 *mm* et 3.5 *mm*. \* :expériences réalisées avec  $p_v$  entre 100 *mbars* et 300 *mbars*,  $r_0 = 1.5\ mm$ . La droite en noir passe par l'origine et a pour pente 1. L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm*. Le liquide imbibant est le didp.

On constate que  $r_{fin\ première\ phase\ prédit}$  est en moyenne significativement supérieur à  $r_{fin\ première\ phase\ mesuré}$  pour les expériences réalisées avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* (entre 30 *mbars* et 100 *mbars*), on conclut que l'air reste partiellement piégé pendant la première phase pour les expériences réalisées avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars*. En moyenne  $\langle r_{fin\ première\ phase\ prédit} \rangle = 0.20\ mm$  et  $\langle r_{fin\ première\ phase\ mesuré} \rangle = 0.18\ mm$ . La quantité d'air dégazé pendant la première phase est évaluée:

$$\frac{\text{quantité air}_{r_{fin\ première\ phase}}}{\text{quantité air}_{r_{début\ première\ phase}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{fin\ première\ phase\ mesuré}^3 (p_0 + p_c)}{\frac{4}{3}\pi r_{fin\ première\ phase\ prédit}^3 (p_0 + p_c)} = \left( \frac{r_{fin\ première\ phase\ mesuré}}{r_{fin\ première\ phase\ prédit}} \right)^3 = 73\% \quad (2.87)$$

## Conclusion

L'air reste partiellement piégé pendant la première phase en moyenne pour les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars*, la quantité d'air qui est resté piégée à la fin de la première phase est évaluée à 73% en moyenne de la quantité d'air piégé au début de la première phase.

## Cinétique d'imbibition avec le modèle de l'air piégé

### Résultats

Les meilleurs ajustements entre la cinétique théorique de l'air piégé et la cinétique expérimentale pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* sont résumés sur la figure suivante:

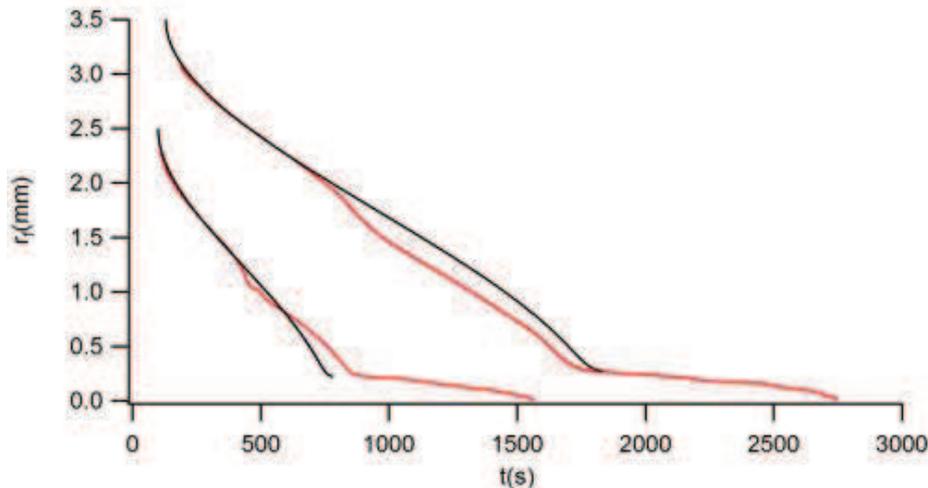


Figure 2.95: en noir les tracés théorique et en rouge les tracés expérimentaux pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* ( $r_0 = 2.5$  *mm* et  $r_0 = 3.5$  *mm*). Les expériences avec  $r_0 = 1$  *mm*,  $r_0 = 1.5$  *mm* et  $r_0 = 2$  *mm* ne sont pas tracées car incomplètes: on n'a pas la cinétique du début de l'imbibition car le zoom est réglé à l'intérieur de l'agrégat. L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm*. Le liquide imbibant est le didp.

Pour déterminer les trois paramètres d'ajustement de l'équation 2.79 page 58 on a procédé ainsi:

1. on choisit  $p_c = 5.5$  *bars* qui est la valeur moyenne trouvée avec les expériences dans la section 2.4;
2. on mesure  $r_{plateau}$  pour déterminer  $p_v$  selon l'équation  $p_v = \left(\frac{r_{plateau}}{r_0}\right)^3 (p_0 + p_c)$ . On calcule  $p_v = 17$  *mbars* pour  $r_0 = 3.5$  *mm* (lors de l'expérience la pompe indiquait  $p_v = 15$  *mbars*) et  $p_v = 28$  *mbars* pour  $r_0 = 2.5$  *mm* (lors de l'expérience la pompe indiquait  $p_v = 30$  *mbars*)
3. on ajuste  $\kappa$ . La meilleure superposition entre le tracé expérimental et le tracé théorique est obtenue pour des valeurs des paramètres  $\kappa = 70$  *nm*<sup>2</sup> pour  $r_0 = 3.5$  *mm* et  $\kappa = 88$  *nm*<sup>2</sup> pour  $r_0 = 2.5$  *mm*, dans la section 2.4 on a trouvé  $\langle \kappa \rangle = 88$  *nm*<sup>2</sup>.

### Discussion

Le tracé théorique est proche du tracé expérimental pour  $R \in [1; 0.5]$  seulement. En  $R \approx 0.5$  on observe une accélération suivie d'une décélération soudaines du tracé expérimental qui crée un écart avec le tracé théorique.

*Pourquoi le modèle ne décrit plus correctement l'expérience pour  $r_f \leq 0.5 r_0$  pour  $p_v$  de l'ordre de 50 mbars ?*

Dans notre modèle le front est sphérique. Le modèle n'est donc plus valable si la forme du front

s'éloigne trop de la sphère. On émet l'hypothèse que le modèle de l'air piégé n'est plus valable en dessous de  $R \approx 0.5$  sur les courbes expérimentales de la figure 2.95 à cause de l'amplification de fluctuations du front (ces fluctuations sont des défauts de la forme du front par rapport à la sphère). Pour tester cette hypothèse on va faire un calcul de l'amplification des fluctuations du front.

*Principe du calcul de l'amplification des fluctuations du front:*

On va comparer la cinétique du rayon du front sphérique avec la cinétique du rayon du front fluctué:

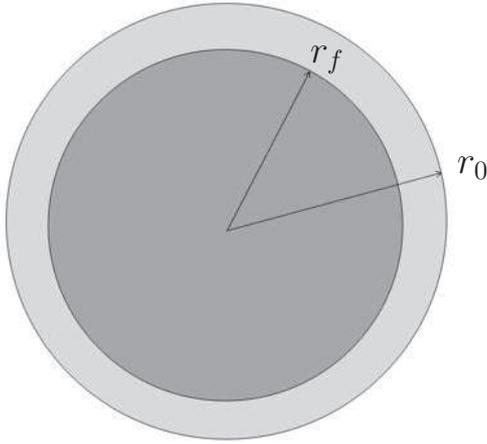


Figure 2.96: front sphérique, à l'instant  $t$  le rayon du front est égal à  $r_f$

L'évolution du rayon du front sphérique avec le temps est calculée avec le modèle de l'air piégé:

$$\left. \frac{dr_f}{dt} \right|_{\text{front sphérique}} = \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0^2} \frac{p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0}{\frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2}} \quad (2.88)$$

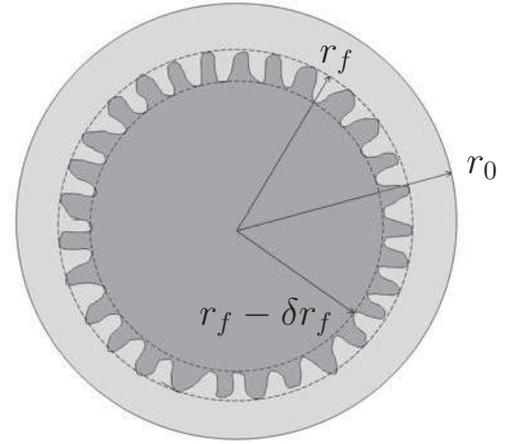


Figure 2.97: front fluctué, à l'instant  $t$  le rayon du front est dispersé entre  $r_f$  et  $r_f - \delta r_f$

L'évolution du rayon fluctué  $r_f - \delta r_f$  avec le temps est calculée avec un modèle fluctué:

$$\left. \frac{dr_f - \delta r_f}{dt} \right|_{\text{front fluctué}} \quad (2.89)$$

On calcule la différence

$$\delta v = \left. \frac{dr_f}{dt} \right|_{\text{front sphérique}} - \left. \frac{dr_f - \delta r_f}{dt} \right|_{\text{front fluctué}} \quad (2.90)$$

et l'étude du signe permettra de conclure sur l'amplification ou l'atténuation des fluctuations du front:

- si  $\delta v$  est positif alors l'écart entre le rayon du front fluctué  $r_f - \delta r_f$  et le rayon du front sphérique  $r_f$  s'amplifie avec le temps ( $\left. \frac{dr_f}{dt} \right|_{\text{front sphérique}}$  et  $\left. \frac{dr_f - \delta r_f}{dt} \right|_{\text{front fluctué}}$  sont négatifs), les fluctuations sont amplifiées
- si  $\delta v$  est négatif alors l'écart entre le rayon du front fluctué  $r_f - \delta r_f$  et le rayon du front sphérique  $r_f$  s'atténue avec le temps, les fluctuations sont atténuées

### *Comparaison du calcul de l'amplification des fluctuations avec l'expérience*

L'apparition de fluctuations va mettre en défaut le modèle de l'air piégé s'il y a amplification des fluctuations. L'expérience montre que le modèle de l'air piégé ne décrit plus correctement l'expérience à partir de  $R \approx 0.5$  pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars*. Le calcul de l'amplification des fluctuations sera en accord avec l'expérience si:

□ pour  $p_v > 50$  *mbars* environ,  $\delta v < 0$  pour  $R \in [1; \left(\frac{p_v}{p_0+p_c}\right)^{\frac{1}{3}} = R_{\text{plateau}}]$   
&

□ pour  $p_v < 50$  *mbars* environ,  $\delta v < 0$  pour  $R \in [1; 0.5]$  puis  $\delta v > 0$  pour  $R \approx 0.5$

### *Récapitulatif*

Le modèle de l'air piégé décrit bien la cinétique expérimentale pour  $R \in [1; 0.5]$  seulement avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars*:

- à la fin de la première phase l'air resté piégé est évalué à 73% de la quantité piégée au début de la première phase
- l'accélération puis décélération soudaines en  $R \approx 0.5$  ne sont pas prévues

On a émis l'hypothèse que le modèle de l'air piégé n'est plus valable à partir de  $R \approx 0.5$  à cause de l'amplification de fluctuations de la forme du front par rapport à la sphère. Cette hypothèse va être testée en calculant deux modèles de fluctuations. Les résultats des calculs seront en accord avec l'expérience si on prévoit une amplification des fluctuations pour  $p_v$  en dessous d'une valeur seuil de l'ordre de 50 *mbars* à partir du rayon normé  $R \approx 0.5$ .

## Premier modèle de fluctuations: description du calcul

Pour ce premier modèle on suppose que le volume des fluctuations est grand. Donc la variation du volume d'air égale au volume des fluctuations est non négligeable, la pression de l'air est fluctuée. Le bilan de pression établi le long d'un rayon avec une fluctuation (figure 2.98) depuis l'extérieur de l'agrégat à la pression atmosphérique vers le centre de l'agrégat où la pression est égale à la pression de l'air s'écrit:

$$p_0 + \frac{\eta \epsilon r_0^2}{\kappa} \frac{d \frac{r_f - \delta r_f}{r_0}}{dt} \left( \frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2} \right) + p_c = p_v \frac{r_0^3}{(r_f - \delta r_f)^3} \quad (2.91)$$

On a pris le cas extrême où le volume des fluctuations est égale à la totalité du volume poreux compris entre la sphère de rayon  $r_f$  et la sphère de rayon  $r_f - \delta r_f$ . L'équation 2.91 peut se réécrire

$$\frac{dr_f - \delta r_f}{dt} = \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0} \frac{p_v \frac{r_0^3}{(r_f - \delta r_f)^3} - p_c - p_0}{\frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2}} \quad (2.92)$$

Donc  $\delta v$  s'écrit

$$\delta v = \frac{dr_f}{dt} \Big|_{\text{front sphérique}} - \frac{dr_f - \delta r_f}{dt} \Big|_{\text{front fluctué}} = \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0} \frac{p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0}{\frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2}} - \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0} \frac{p_v \frac{r_0^3}{(r_f - \delta r_f)^3} - p_c - p_0}{\frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2}} \quad (2.93)$$

La limite de  $\delta v$  pour  $\delta r_f \rightarrow 0$  s'écrit au premier ordre:

$$\begin{aligned} \lim_{\delta r_f \rightarrow 0} \delta v &= \delta r_f \frac{d \left( \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0^2} \frac{p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0}{\frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2}} \right)}{dr_f} = \delta r_f \frac{d \left( \frac{dr_f}{dt} \Big|_{\text{front sphérique}} \right)}{dr_f} \\ &= \delta r_f \frac{d^2 r_f}{dt dr_f} \Big|_{\text{front sphérique}} \\ &= \delta r_f \frac{d^2 r_f}{dt^2} \Big|_{\text{front sphérique}} \frac{1}{\frac{dr_f}{dt} \Big|_{\text{front sphérique}}} \end{aligned} \quad (2.94)$$

dont on veut étudier le signe.

Or on sait que la vitesse du rayon du front sphérique est toujours négative avant de s'annuler au plateau. Donc le signe de  $\delta v$  est égal à l'inverse du signe de la dérivée seconde du rayon du front sphérique par rapport au temps calculée avec le modèle de l'air piégé. On choisit de calculer le signe de la dérivée seconde du rayon du front sphérique par rapport au temps calculée avec le modèle de l'air piégé. La gamme de  $R$  et  $p_v$  pour lesquels il y a accélération du front correspond à la gamme de  $R$  et  $p_v$  pour lesquels l'apparition de fluctuations met en défaut le modèle de l'air piégé car il y a amplification des fluctuations.

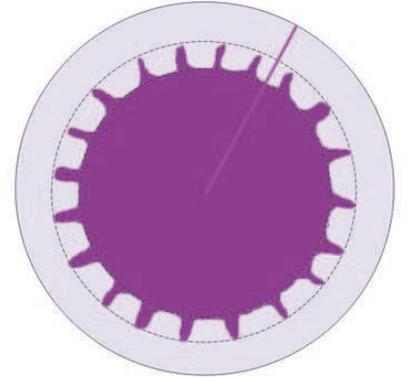


Figure 2.98: front avec des fluctuations de grand volume, à l'instant  $t$  le rayon du front est dispersé entre  $r_f$  et  $r_f - \delta r_f$ . Le segment violet passe par une fluctuation.

## Premier modèle de fluctuations: calcul de l'accélération du front sphérique avec le modèle de l'air piégé

On calcule la dérivée seconde du rayon du front par rapport au temps avec le modèle de l'air piégé pour étudier si son signe change de positif à négatif pour  $R \approx 0.5$  pour  $p_v$  inférieur à environ 50 *mbars* en accord avec l'expérience. La dérivée seconde de  $r_f(t)$  s'écrit:

$$\frac{d^2 r_f}{dt^2} = \frac{\kappa^2 (p_c + p_0)^2 \left(1 - \frac{p_v}{p_0 + p_c} \left(\frac{r_f}{r_0}\right)^{-3}\right) \left(-4 \frac{p_v}{p_0 + p_c} \left(\frac{r_f}{r_0}\right)^{-3} + 5 \frac{p_v}{p_0 + p_c} \left(\frac{r_f}{r_0}\right)^{-2} + 1 - 2 \frac{r_f}{r_0}\right)}{\left(\left(\frac{r_f}{r_0}\right)^2 - \frac{r_f}{r_0}\right)^3} \quad (2.95)$$

En notation normée avec  $R = \frac{r_f}{r_0}$  et  $T = \frac{\eta \epsilon r_0^2}{\kappa (p_0 + p_c)} t$ :

$$\frac{d^2 R}{dT^2} = \frac{\left(1 - \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-3}\right) \left(-4 \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-3} + 5 \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-2} + 1 - 2R\right)}{(R^2 - R)^3} \quad (2.96)$$

### Résolution numérique

On commence par résoudre numériquement l'étude du signe de  $\frac{d^2 R}{dT^2}$  en traçant un graphique à trois dimensions avec en abscisses le rayon du front normé  $R$ , en ordonnées la pression du vide initiale  $p_v$ , et en code couleur la valeur de la dérivée seconde normée  $\frac{d^2 R}{dT^2}$  pour  $p_c = 5.5$  *bars*.

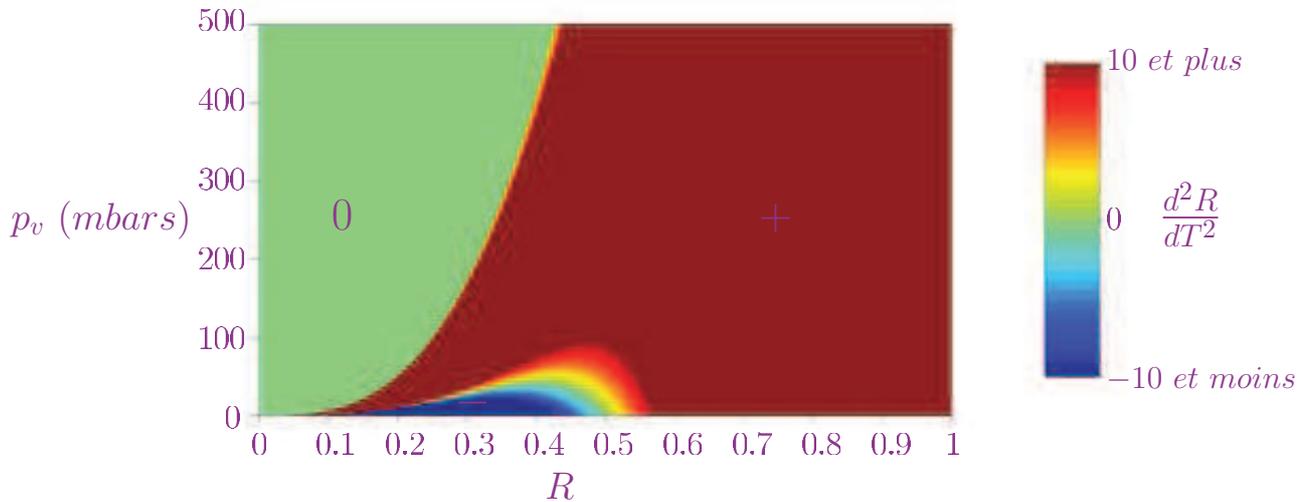


Figure 2.99: en abscisses le rayon du front sphérique normé  $R$ , en ordonnées la pression du vide initiale  $p_v$ , et en code couleur la valeur de la dérivée seconde normée  $\frac{d^2 R}{dT^2}$  pour  $p_c = 5.5$  *bars*. La zone d'accélération nulle en vert à gauche correspond à  $R$  inférieur à  $R_{plateau}$ . Les teintes entre le vert et le rouge correspondent à une dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé positive (courbure de la cinétique du rayon du front vers le haut donc décélération de l'imbibition). Les teintes entre le vert et le bleu correspondent à une dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé négative (courbure de la cinétique du rayon du front vers le bas donc accélération de l'imbibition).

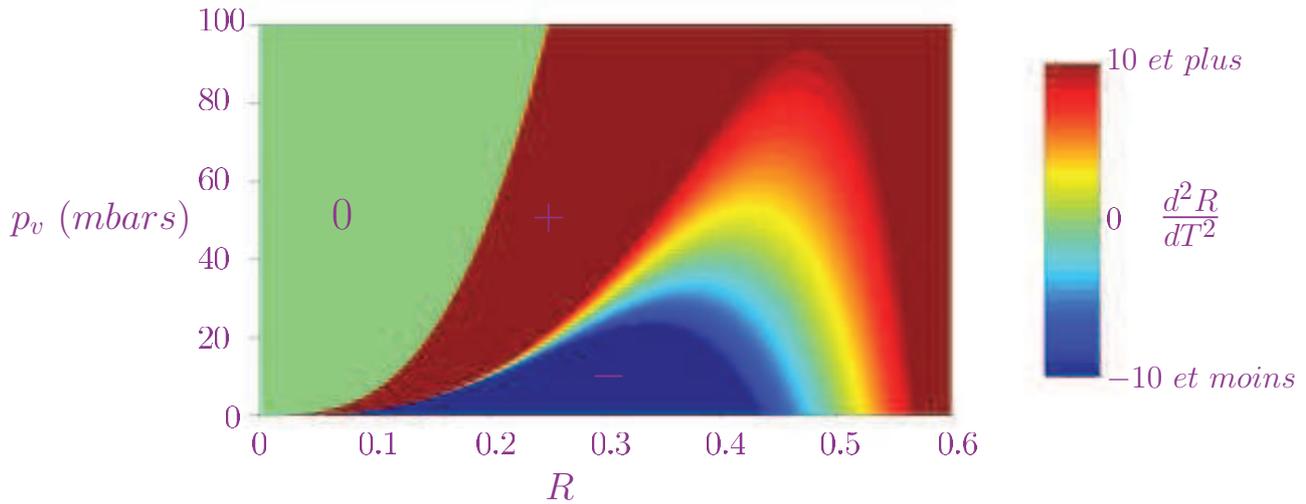


Figure 2.100: copie de la figure 2.99 avec un zoom sur la zone  $R < 0.6$  et  $p_v < 100$  mbars. La zone d'accélération nulle en vert à gauche correspond à  $R$  inférieur à  $R_{plateau}$ . Les teintes entre le vert et le rouge correspondent à une dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé positive (courbure de la cinétique du rayon du front vers le haut donc décélération de l'imbibition). Les teintes entre le vert et le bleu correspondent à une dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé négative (courbure de la cinétique du rayon du front vers le bas donc accélération de l'imbibition).

Voici comment on lit ce graphique pour le comparer à une expérience:

1. la valeur de la pression du vide  $p_v$  appliqué au début de l'expérience permet de sélectionner une ligne horizontale sur le graphique;
2. l'imbibition procède sur cette ligne horizontale à partir de  $R = 1$  jusque  $R = R_{plateau}$  (zone verte à gauche). Sur cette ligne la valeur de l'accélération  $\frac{d^2R}{dT^2}$  est indiquée par un code couleur.

On constate que pour  $p_v > 35.2$  mbars l'imbibition décélère pendant toute la première phase jusqu'à s'annuler au plateau car la dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé est positive donc la courbure de la cinétique du rayon du front est vers le haut. Alors que pour  $p_v < 35.2$  mbars l'imbibition décélère pour  $r_f \in [r_0; \approx 0.5 r_0]$  puis accélère pour  $r_f \in [\approx 0.5 r_0; \approx 0.3 r_0]$ , et enfin décélère pour  $r_f \in [\approx 0.3 r_0; r_{plateau}]$  et s'arrête au plateau.

## Résolution analytique

On peut résoudre analytiquement le changement de signe de  $\frac{d^2R}{dT^2}$  pour obtenir la valeur théorique de la pression de vide critique en dessous de laquelle il y a une zone d'accélération de l'imbibition:

$$\frac{d^2R}{dT^2} = \underbrace{\frac{dR}{dT}}_{\text{négatif puis nul au plateau}} \underbrace{\frac{1}{(R^2 - R)^2}}_{\text{toujours positif}} \underbrace{\left( -4\frac{p_v}{p_0 + p_c}R^{-3} + 5\frac{p_v}{p_0 + p_c}R^{-2} + 1 - 2R \right)}_{\text{signe à étudier}} \quad (2.97)$$

Pour que  $\frac{d^2R}{dT^2}$  soit positif alors il faut:

$$\left( -4\frac{p_v}{p_0 + p_c}R^{-3} + 5\frac{p_v}{p_0 + p_c}R^{-2} + 1 - 2R \right) \geq 0 \quad (2.98)$$

avec  $R$  compris entre 1 et  $R_{plateau}$ .

L'étude de la fonction de l'équation 2.98 montre que  $\frac{d^2R}{dT^2}$  devient positif pour un intervalle de rayons si  $p_v$  est en dessous du seuil:

$$p_v \text{ seuil} = \frac{4}{625}(p_0 + p_c) \quad (2.99)$$

On trouve que la théorie prévoit une phase d'accélération de l'imbibition si le vide appliqué au début est en dessous de la valeur seuil de  $\frac{4}{625}(p_0 + p_c)$ .

## Conclusion

Le calcul du signe de la dérivée seconde du front sphérique par rapport au temps avec le modèle de l'air piégé prévoit une accélération de l'imbibition pour  $R \approx 0.5$  pour  $p_v$  inférieur à environ 50 *mbars*. Or il y a équivalence entre accélération du front et amplification des fluctuations de volume grand comme montré à la page 109. Donc le calcul prévoit une amplification des fluctuations du front pour  $R \approx 0.5$  pour  $p_v$  inférieur à environ 50 *mbars* en accord avec l'expérience.

Pour aller plus loin on montre dans la suite que l'origine de l'accélération de l'imbibition est la courbure macroscopique du front. Pour cela on calcule le signe de la dérivée seconde de la position du front par rapport au temps avec le modèle de l'air piégé pour une géométrie cylindrique et une géométrie plane.

**Premier modèle de fluctuations: calcul de l'accélération du front cylindrique avec le modèle de l'air piégé .**

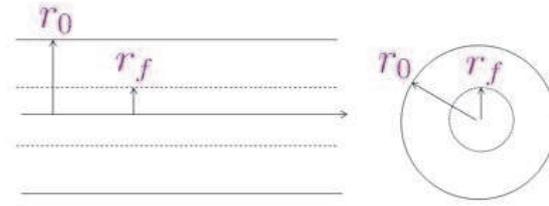


Figure 2.101: Définition des coordonnées utilisées pour le calcul de l'imbibition d'un cylindre infini.

Le bilan de l'évolution de la pression avec le rayon s'écrit:

$$p_0 + \frac{\eta\epsilon}{\kappa} \frac{dr_f}{dt} r_f \log\left(\frac{r_f}{r_0}\right) + p_c = p_v \frac{r_0^2}{r_f^2} \quad (2.100)$$

On normalise l'équation avec les grandeurs:

$$R = \frac{r_f}{r_0} \quad T = \frac{\kappa(p_0 + p_c)}{\eta\epsilon r_0^2} t \quad (2.101)$$

La dérivée seconde de  $R(T)$  s'écrit:

$$\frac{d^2 R}{dT^2} = \frac{\left(\frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-2} - 1\right) \left(3 \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-2} \log(R) + \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-2} - 1 - \log(R)\right)}{(R \log(R))^3} \quad (2.102)$$

### Résolution numérique

On commence par résoudre numériquement l'étude du signe de  $\frac{d^2 R}{dT^2}$  en traçant le graphique à trois dimensions avec en abscisses  $R$ , en ordonnées  $p_v$ , et en code couleur  $\frac{d^2 R}{dT^2}$  avec  $p_c = 5.5 \text{ bars}$ .

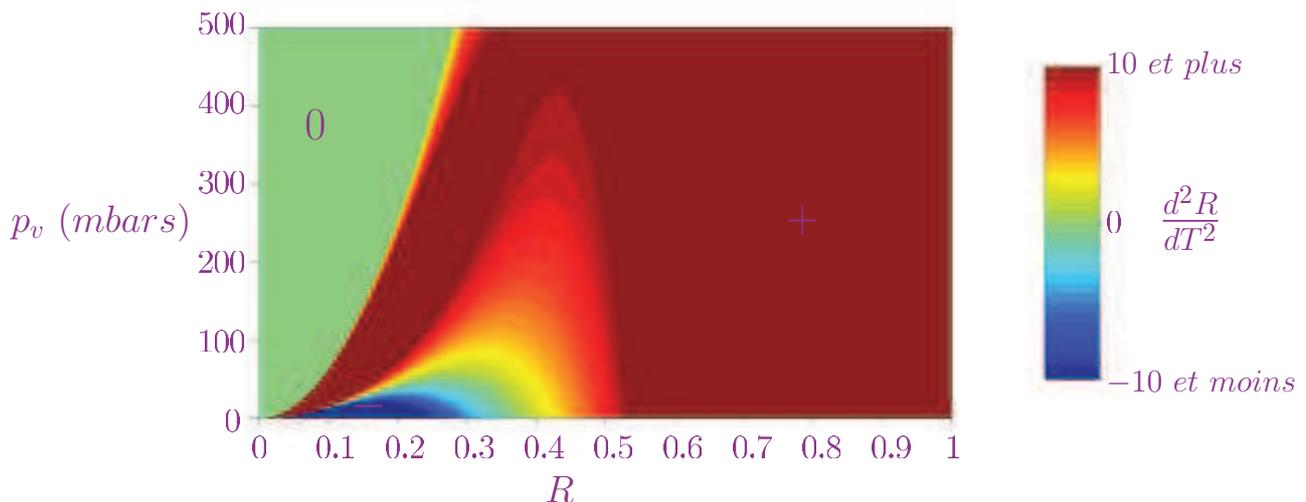


Figure 2.102: en abscisses le rayon du front cylindrique normé  $R$ , en ordonnées  $p_v$ , et en code couleur  $\frac{d^2 R}{dT^2}$  avec  $p_c = 5.5 \text{ bars}$ . La zone d'accélération nulle en vert à gauche correspond à  $R$  inférieur à  $R_{\text{plateau}}$ . Les teintes entre le vert et le rouge correspondent à une dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé positive (courbure de la cinétique du rayon du front vers le haut donc décélération de l'imbibition). Les teintes entre le vert et le bleu correspondent à une dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé négative (courbure de la cinétique du rayon du front vers le bas donc accélération de l'imbibition). ( $p_c = 5.5 \text{ bars}$ )

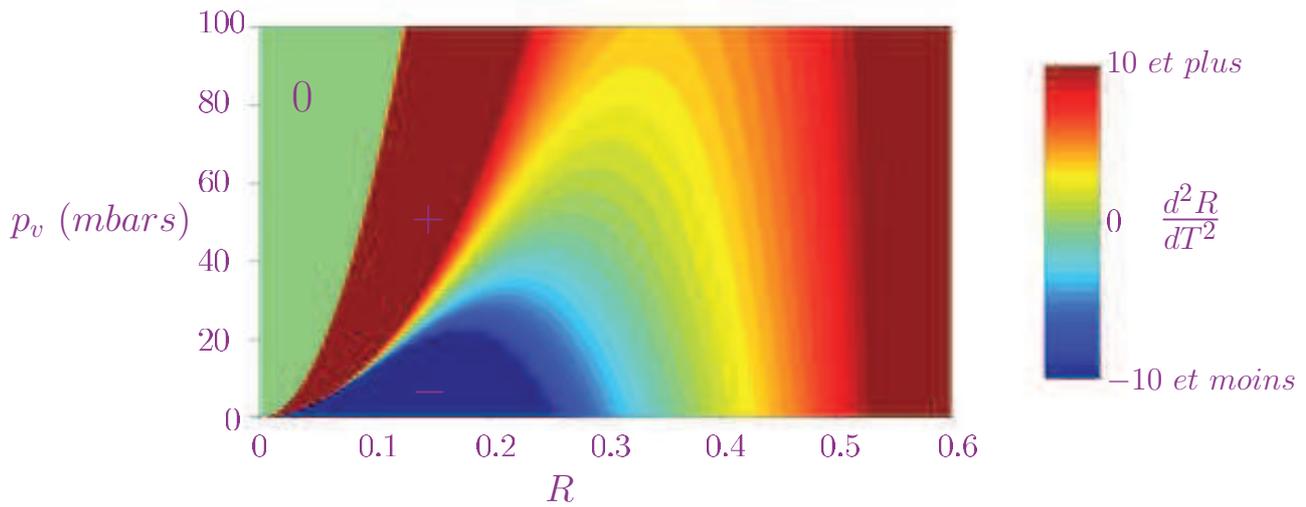


Figure 2.103: copie de la figure 2.102 avec un zoom sur la zone  $R < 0.6$  et  $p_v < 100 \text{ mbars}$ . La zone d'accélération nulle en vert à gauche correspond à  $R$  inférieur à  $R_{plateau}$ . Les teintes entre le vert et le rouge correspondent à une dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé positive (courbure de la cinétique du rayon du front vers le haut donc décélération de l'imbibition). Les teintes entre le vert et le bleu correspondent à une dérivée seconde du rayon du front normé par rapport au temps normé négative (courbure de la cinétique du rayon du front vers le bas donc accélération de l'imbibition). ( $p_c = 5.5 \text{ bars}$ )

On constate qu'il y a une zone d'accélération pour  $p_v < 42.5 \text{ mbars}$  et  $R \in [\approx 0.35; \approx 0.1]$ .

### Résolution analytique

On résout analytiquement la pression du vide en dessous de laquelle il y a accélération:

$$\frac{d^2 R}{dT^2} = \underbrace{\frac{dR}{dT}}_{\text{négatif puis nul au plateau}} \underbrace{\frac{1}{(R \log(R))^2}}_{\text{toujours positif}} \underbrace{\left( 3 \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-2} \log(R) + \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-2} - 1 - \log(R) \right)}_{\text{signe à étudier}} \quad (2.103)$$

Pour que  $\frac{d^2 R}{dT^2}$  soit positif alors il faut:

$$\left( 3 \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-2} \log(R) + \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-2} - 1 - \log(R) \right) \geq 0 \quad (2.104)$$

avec  $R$  compris entre 1 et  $R_{plateau}$ . L'étude de la fonction montre que  $\frac{d^2 R}{dT^2}$  devient positif pour un intervalle de rayons si  $p_v$  est en dessous du seuil:

$$p_v \text{ seuil} = \frac{\exp -\frac{8}{3}}{9} (p_0 + p_c) \quad (2.105)$$

### Conclusion

La dérivée seconde de  $r_f(t)$  pour le cylindre change de signe de façon similaire au cas de la sphère.

Premier modèle de fluctuations: calcul de l'accélération du front plan avec le modèle de l'air piégé .

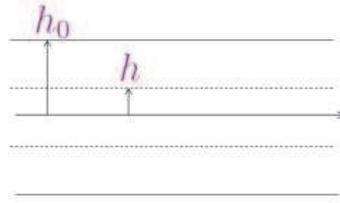


Figure 2.104: Définition des coordonnées utilisées pour le calcul de l'imbibition d'une plaque infinie.

Le bilan de l'évolution de la pression avec le rayon s'écrit:

$$p_0 + \frac{\eta\epsilon}{\kappa} \frac{dh}{dt} (h_0 - h) + p_c = p_v \frac{h_0}{h} \quad (2.106)$$

On normalise l'équation avec les grandeurs:

$$H = \frac{h}{h_0} \quad T = \frac{\kappa(p_0 + p_c)}{\eta\epsilon h_0^2} t \quad (2.107)$$

La dérivée seconde de  $H(T)$  s'écrit:

$$\frac{d^2 H}{dT^2} = \frac{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} H^{-1} - 1 \right) \left( -\frac{p_v}{p_0 + p_c} H^{-2} + 2 \frac{p_v}{p_0 + p_c} H^{-1} - 1 \right)}{(1 - H)^3} \quad (2.108)$$

### Résolution numérique

On commence par résoudre numériquement l'étude du signe de  $\frac{d^2 H}{dT^2}$  en traçant le graphique à trois dimensions avec en abscisses  $H$ , en ordonnées  $p_v$ , et en code couleur  $\frac{d^2 H}{dT^2}$  avec  $p_c = 5.5 \text{ bars}$ .

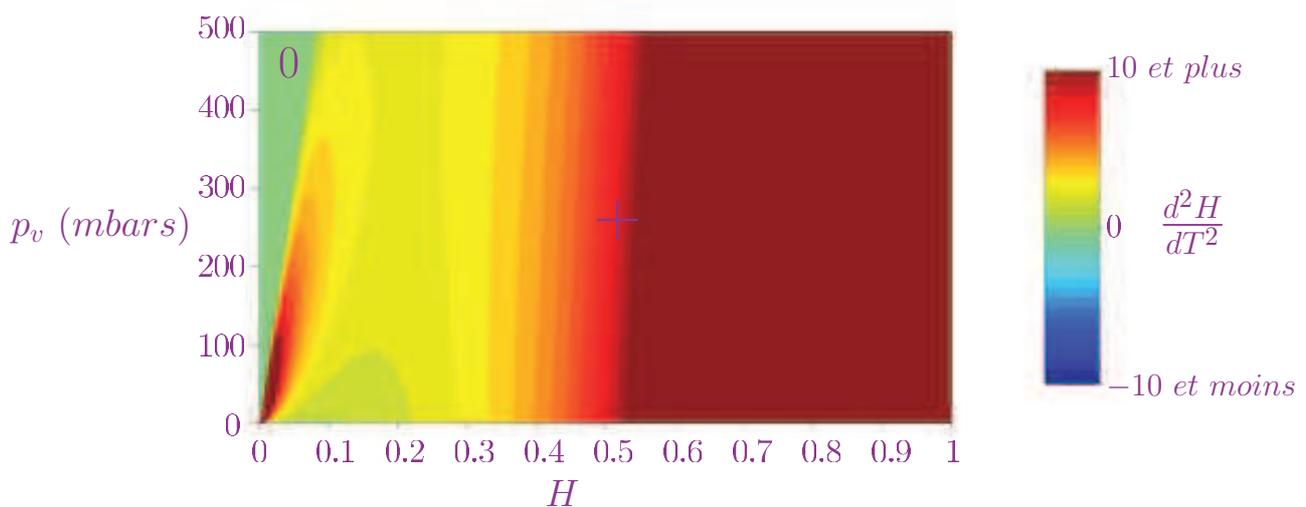


Figure 2.105: en abscisses  $H$ , en ordonnées  $p_v$ , et en code couleur  $\frac{d^2 H}{dT^2}$  avec  $p_c = 5.5 \text{ bars}$ . La zone d'accélération nulle en vert à gauche correspond à  $H$  inférieur à  $H_{\text{plateau}}$ . Les teintes entre le vert et le rouge correspondent à une dérivée seconde de la position du front normée par rapport au temps normé positive (courbure de la cinétique de la position du front vers le haut donc décélération de l'imbibition). Les teintes entre le vert et le bleu ne sont pas présentes sur le graphique, il n'y a pas d'accélération de l'imbibition. ( $p_c = 5.5 \text{ bars}$ ).

## Conclusion

On constate qu'il n'y a pas de zone d'accélération contrairement au cylindre et à la sphère.

### **Premier modèle de fluctuations: conclusion des calculs de l'accélération du front sphérique, cylindrique ou plan avec le modèle de l'air piégé.**

Le calcul de la dérivée seconde de la position du front avec le temps en utilisant le modèle de l'air piégé prévoit une phase d'accélération pour  $p_v$  inférieur à environ 50 *mbars* pour un intervalle de rayons seulement si le front d'imbibition a une courbure macroscopique non nulle.

L'origine de l'accélération est géométrique. Une explication qualitative de l'influence de la géométrie de l'écoulement sur l'accélération est donnée dans la suite.

## Premier modèle de fluctuations: explication qualitative de l'influence de la géométrie de l'écoulement sur l'accélération

Pour expliquer qualitativement l'influence de la géométrie de l'écoulement sur l'accélération on va comparer la vitesse du front à deux instants successifs  $t$  et  $t + dt$  dans le cas d'une sphère:

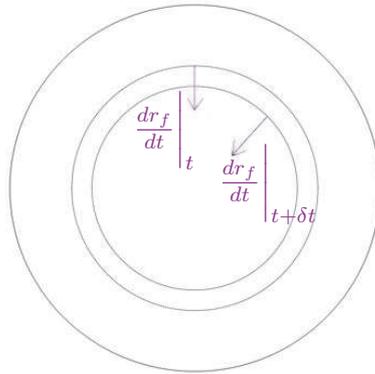


Figure 2.106: illustration de la position du front sphérique aux instants  $t$  et  $t + \delta t$ , la flèche illustre la vitesse du front.

Le modèle de l'air piégé prend en compte trois forces qui sont la pression de l'air, la pression capillaire et la perte de charge. Lorsque l'accélération se produit la pression de l'air est faible devant la pression capillaire: comme l'accélération se produit lorsque  $R \approx 0.5$  alors  $p_{air} = p_v R^{-3} \approx p_v 0.5^{-3} = 8 p_v$ . Pour  $p_v = 50 \text{ mbars}$  alors on trouve  $p_{air} = 400 \text{ mbars} \ll p_c = 5.5 \text{ bars}$ . Donc on néglige la pression de l'air pour expliquer le mécanisme d'instabilité. Alors les deux forces en présence sont la perte de charge visqueuse et la pression capillaire. Comme la pression capillaire est constante alors la perte de charge est constante. Dans la perte de charge il y a un effet qui contribue à augmenter la vitesse et un effet qui contribue à diminuer la vitesse entre  $t$  et  $t + \delta t$ :

- la longueur de la zone imbibée augmente et la perte de charge est constante, donc le gradient de pression est plus faible, donc l'amplitude de la vitesse du front diminue pour maintenir la perte de charge constante d'après la loi de Darcy
- la section de l'écoulement a diminué donc contribue à augmenter l'amplitude de la vitesse du front par conservation du débit

Si le rayon de courbure  $r_f$  est assez petit alors le deuxième effet est plus important que le premier effet et le front accélère (le deuxième effet dépend de l'inverse de la surface du front, le premier effet dépend de la longueur imbibée).

### Conclusion

L'origine géométrique de l'accélération résulte de la compétition entre l'augmentation de la longueur imbibée défavorable à l'accélération; et la diminution de la section de l'écoulement due à la courbure du front qui est favorable à l'accélération. Si le rayon de courbure du front est assez petit alors le deuxième effet est plus important que le premier effet et le front accélère.

## Premier modèle de fluctuations: conclusion

Ce premier modèle de fluctuations a été établi à partir du modèle de l'air piégé en fluctuant la perte visqueuse et la pression de l'air. Le calcul a montré que le domaine d'amplification des fluctuations en fonction de  $R$  et  $p_v$  est équivalent au domaine d'accélération de l'imbibition calculée avec le modèle de l'air piégé. Le calcul a montré que le modèle d'amplification des fluctuations est en accord avec l'expérience car il prévoit une amplification des fluctuations à partir du rayon normé de valeur environ 0.5 pour  $p_v$  inférieur à environ 50 *mbars*. L'origine de l'amplification des fluctuations, qui équivaut à l'origine de l'accélération du front pour ce modèle, est la courbure macroscopique du front: la diminution de la section de l'écoulement due à la courbure du front est favorable à l'accélération.

Dans la suite on va étudier le deuxième modèle de fluctuations qui suppose que le volume des fluctuations est petit.

## Deuxième modèle de fluctuations

Pour ce deuxième modèle on suppose que le volume des fluctuations est petit. Donc la variation du volume d'air piégé égale au volume des fluctuations est négligeable, la pression de l'air est non fluctuée. Le bilan de pression établi le long d'un rayon avec une fluctuation (figure 2.107) depuis l'extérieur de l'agrégat à la pression atmosphérique vers le centre de l'agrégat où la pression est égale à la pression de l'air s'écrit:

$$p_0 + \frac{\eta\epsilon r_0^2}{\kappa} \frac{d}{dt} \frac{r_f - \delta r_f}{r_0} \left( \frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2} \right) + p_c = p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} \quad (2.109)$$

On a pris le cas extrême où le volume des fluctuations est nul. L'équation 2.109 peut se réécrire

$$\frac{dr_f - \delta r_f}{dt} = \frac{\kappa}{\eta\epsilon r_0} \frac{p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0}{\frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2}} \quad (2.110)$$

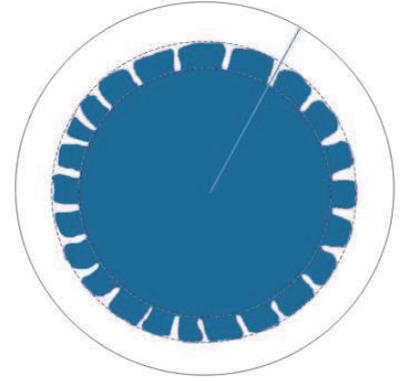


Figure 2.107: front avec des fluctuations de grand volume, à l'instant  $t$  le rayon du front est dispersé entre  $r_f$  et  $r_f - \delta r_f$ . Le ségment bleu passe par une fluctuation.

Donc  $\delta v$  s'écrit

$$\begin{aligned} \delta v &= \left. \frac{dr_f}{dt} \right|_{\text{front sphérique}} - \left. \frac{dr_f - \delta r_f}{dt} \right|_{\text{front fluctué}} \\ &= \frac{\kappa}{\eta\epsilon r_0} \left( p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0 \right) \left( \frac{1}{\frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2}} - \frac{1}{\frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2}} \right) \end{aligned} \quad (2.111)$$

La limite de  $\delta v$  pour  $\delta r_f \rightarrow 0$  s'écrit

$$\begin{aligned} \lim_{\delta r_f \rightarrow 0} \delta v &= \frac{\kappa}{\eta\epsilon r_0} \left( p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0 \right) \frac{d \left( \frac{1}{\frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2}} \right)}{dr_f} \delta r_f \\ &= \frac{\kappa}{\eta\epsilon r_0} \left( p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0 \right) \frac{\delta r_f}{r_0} \frac{2 \frac{r_f}{r_0} - 1}{\left( \frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2} \right)^2} \end{aligned} \quad (2.112)$$

qui devient positif en  $R \approx 0.5$  indépendamment de  $p_v$ . Comme on veut que le signe devienne positif en dessous d'une pression du vide seuil il faut introduire un terme de stabilisation de la fluctuation. On choisit de prendre en compte un terme stabilisant d'énergie de surface. En effet l'apparition de fluctuations augmente la surface développée entre le liquide et l'air, ce qui est défavorable énergétiquement. On choisit d'introduire un terme d'énergie de surface pour l'apparition des fluctuations de la façon suivante dans le bilan de pression:

$$p_0 + \frac{\eta\epsilon r_0^2}{\kappa} \frac{d}{dt} \frac{r_f - \delta r_f}{r_0} \left( \frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2} \right) + p_c (1 - \beta \delta r_f) = p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} \quad (2.113)$$

avec  $\beta$  homogène à l'inverse d'une distance.  $\beta$  peut être interprété comme la longueur d'onde de la rugosité. L'équation 2.113 peut se réécrire

$$\frac{dr_f - \delta r_f}{dt} = \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0} \frac{p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c(1 - \beta \delta r_f) - p_0}{\frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2}} \quad (2.114)$$

Donc  $\delta v$  s'écrit

$$\begin{aligned} \delta v &= \frac{dr_f}{dt} \Big|_{\text{front sphérique}} - \frac{dr_f - \delta r_f}{dt} \Big|_{\text{front fluctué}} \\ &= \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0} \left( \frac{p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0}{\frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2}} - \frac{p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c(1 - \beta \delta r_f) - p_0}{\frac{r_f - \delta r_f}{r_0} - \frac{(r_f - \delta r_f)^2}{r_0^2}} \right) \end{aligned} \quad (2.115)$$

La limite de  $\delta v$  pour  $\delta r_f \rightarrow 0$  s'écrit au premier ordre:

$$\lim_{\delta r_f \rightarrow 0} \delta v = \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0^2} \delta r_f \left( \frac{\left( p_v \frac{r_0^3}{r_f^3} - p_c - p_0 \right) \left( 2 \frac{r_f}{r_0} - 1 \right)}{\left( \frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2} \right)^2} - \frac{p_c \beta r_0}{\frac{r_f}{r_0} - \frac{r_f^2}{r_0^2}} \right) \quad (2.116)$$

qui s'écrit en utilisant la grandeur normée  $R$ :

$$\lim_{\delta r_f \rightarrow 0} \delta v = \frac{\kappa}{\eta \epsilon r_0^2} \delta r_f \left( \frac{\left( \frac{p_v}{p_0 + p_c} R^{-3} - 1 \right) (2R - 1)}{(R - R^2)^2} - \frac{\frac{p_c}{p_0 + p_c} \beta r_0}{R - R^2} \right) \quad (2.117)$$

La figure suivante illustre les zones d'amplification ou d'atténuation des fluctuations en fonction de  $R$  et  $p_v$  pour  $\beta r_0 = 1$  et  $p_c = 5.54$  bars:

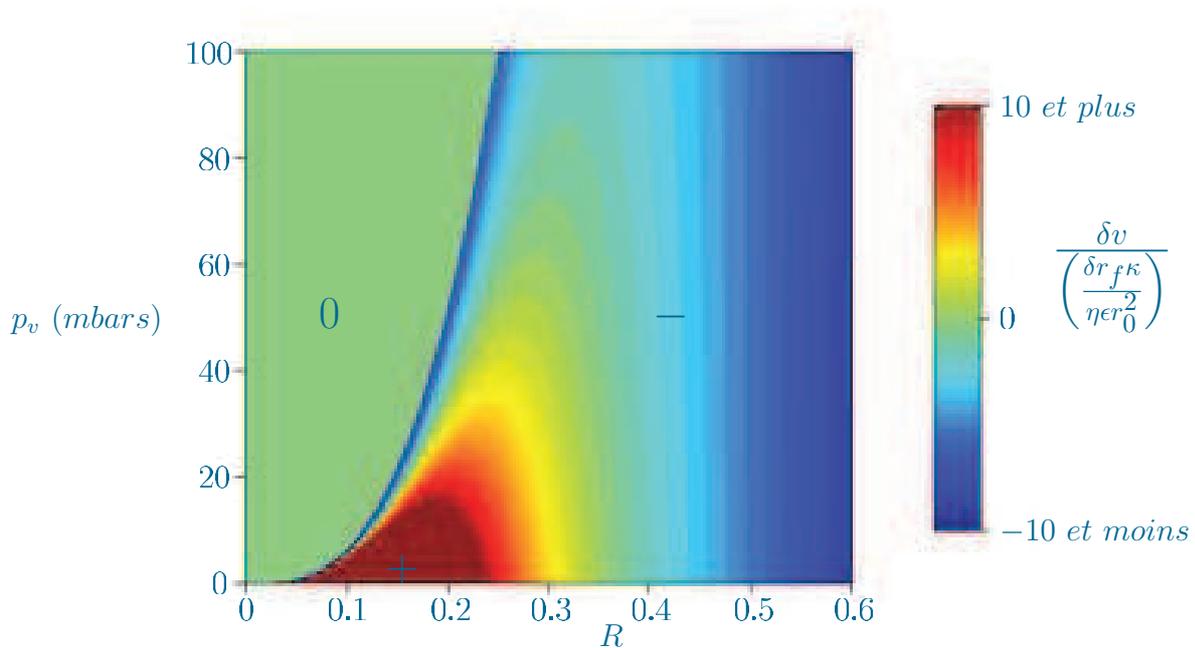


Figure 2.108: en code couleur  $\delta v$  normé en fonction de  $R$  et  $p_v$  pour  $\beta r_0 = 1$  et  $p_c = 5.54$  bars. La zone d'accélération nulle en vert à gauche correspond à  $R$  inférieur à  $R_{\text{plateau}}$ . Les teintes entre le vert et le rouge correspondent à l'amplification des fluctuations ( $\delta v > 0$ ). Les teintes entre le vert et le bleu correspondent à l'atténuation des fluctuations ( $\delta v < 0$ ). ( $\beta r_0 = 1$  et  $p_c = 5.54$  bars)

## Deuxième modèle de fluctuations: conclusion

Ce deuxième modèle de fluctuations a été établi à partir du modèle de l'air piégé en fluctuant la perte visqueuse et la pression capillaire. La pression de l'air n'est pas fluctuée car la variation du volume d'air égale au volume des fluctuations est supposée nulle. La fluctuation de la pression capillaire correspond à la prise en compte de l'augmentation de la surface développée entre le liquide et l'air à l'apparition des fluctuations qui est défavorable énergétiquement. Le calcul a montré que le modèle d'amplification des fluctuations est en accord avec l'expérience car il prévoit une amplification des fluctuations à partir du rayon normé de valeur environ 0.5 pour  $p_v$  inférieur à environ 50 *mbars*. Le calcul a montré que si la pression capillaire n'est pas fluctuée alors le modèle des fluctuations est en désaccord avec l'expérience car il prévoit une amplification des fluctuations à partir du rayon normé de valeur environ 0.5 indépendamment de  $p_v$ .

## Modèles de fluctuations: conclusions

Les deux modèles de fluctuations proposés sont en accord avec l'expérience: une amplification des fluctuations à partir du rayon normé de valeur environ 0.5 pour  $p_v$  inférieur à environ 50 *mbars* est prévue pour les deux modèles; l'amplification des fluctuations met en défaut le modèle de l'air piégé.

L'origine de l'amplification des fluctuations est liée à la courbure macroscopique du front: la diminution de la section de l'écoulement due à la courbure du front est favorable à l'amplification des fluctuations. Le modèle de l'air piégé modifié en fluctuant la pression visqueuse seulement (en ne fluctuant ni la pression de l'air ni la pression capillaire) rend compte de l'amplification des fluctuations à partir du rayon normé de valeur environ 0.5 indépendamment de  $p_v$ .

Pour rendre compte de l'observation expérimentale que l'amplification des fluctuations ne se produit que pour  $p_v$  inférieur à environ 50 *mbars* il faut fluctuer soit la pression capillaire soit la pression capillaire qui sont stabilisantes:

- fluctuation de la pression de l'air: si le volume des fluctuations est non négligeable alors la variation du volume d'air piégé égale au volume des fluctuations est non négligeable. La pression de l'air augmente donc exerce une force sur l'interface entre l'air et le liquide qui atténue l'amplitude calculée des fluctuations
- fluctuation de la pression capillaire: l'apparition de fluctuations augmente la surface développée entre le liquide et l'air, ce qui est défavorable énergétiquement. La prise en compte de l'augmentation de la surface développée entre le liquide et l'air atténue l'amplitude calculée des fluctuations

Est ce que le modèle de dégazage à pression constante décrit bien la cinétique d'imbibition lente à la fin pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* ?

## Cinétique d'imbibition avec le modèle de dégazage à pression constante

### Résultats

Une expérience pour chaque rayon d'agrégat avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* est sélectionnée pour ajuster la cinétique expérimentale de la dernière phase d'imbibition au modèle de dégazage à pression constante.

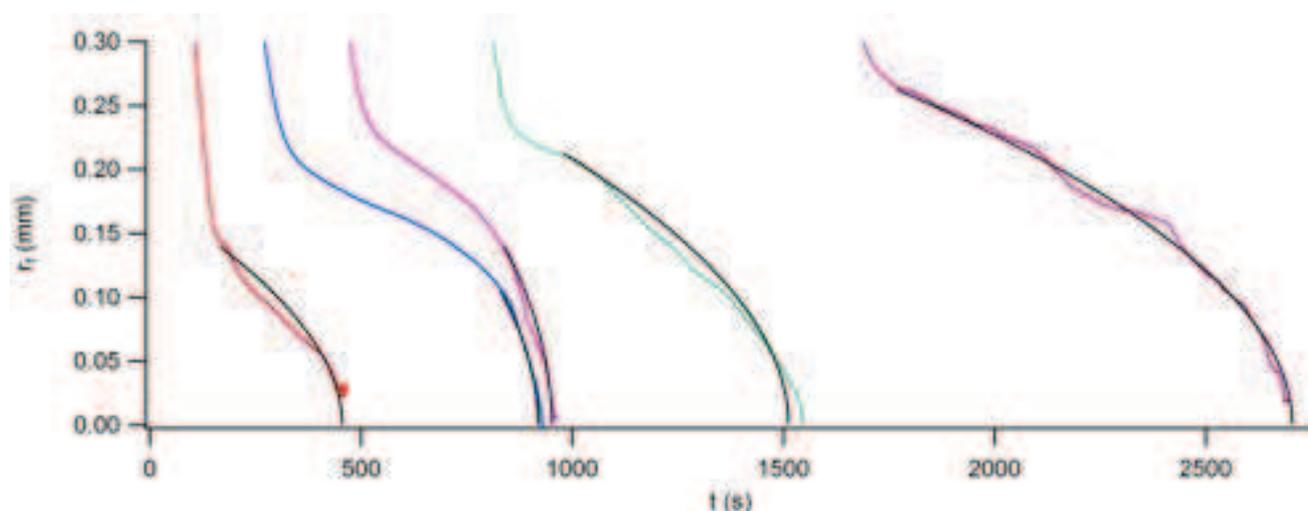


Figure 2.109: rayon du front en fonction du temps. En noir les tracés de la cinétique théorique avec le modèle de dégazage à pression constante. En violet  $r_0 = 3.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en vert  $r_0 = 2.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en magenta  $r_0 = 2 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en bleu  $r_0 = 1.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en rouge  $r_0 = 1 \text{ mm}$  et  $p_v = 50 \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm*. Le liquide imbibant est le didp.

Les valeurs du paramètre d'ajustement  $p_c + p_0 - p_{\text{dégazage}}$  sont résumées sur la figure suivante:

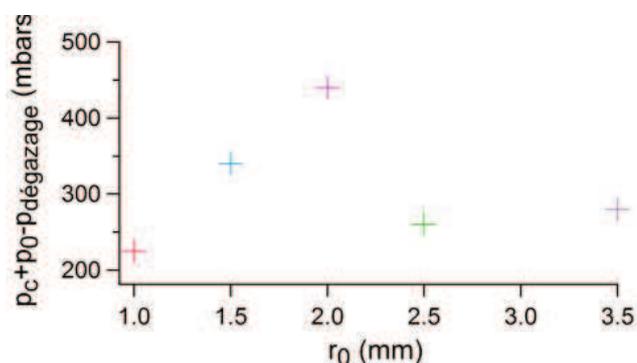


Figure 2.110: valeurs du paramètre  $p_c + p_0 - p_{\text{dégazage}}$  en fonction de  $r_0$ . En violet  $r_0 = 3.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en vert  $r_0 = 2.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en magenta  $r_0 = 2 \text{ mm}$  et  $p_v = 15 \text{ mbars}$ , en bleu  $r_0 = 1.5 \text{ mm}$  et  $p_v = 30 \text{ mbars}$ , en rouge  $r_0 = 1 \text{ mm}$  et  $p_v = 50 \text{ mbars}$ . L'agrégat sphérique est constitué de billes de silice de diamètre 300 *nm*. Le liquide imbibant est le didp.

## Discussion

Les meilleurs ajustements entre la cinétique théorique et la cinétique expérimentale montrent que les expériences peuvent être classées en deux catégories:

- Si il y a trois phases (courbes en bleu et en magenta sur la figure 2.109) alors la pression du dégazage est proche de celle mesurée dans la section 2.4:  $p_c + p_0 - p_{dégazage} \approx 500 \text{ mbars}$ .
- Si il y a seulement deux phases (courbes en violet, en vert et en rouge sur la figure 2.109) alors la pression du dégazage est plus élevée que celle mesurée dans la section 2.4:  $p_c + p_0 - p_{dégazage} \approx 250 \text{ mbars}$ .

## Conclusion

Le modèle de dégazage à pression constante utilisé pour décrire la cinétique d'imbibition lente à la fin avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* permet de mettre en évidence une autre différence caractéristique entre les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* et les expériences avec  $p_v$  grand devant 50 *mbars*: le paramètre d'ajustement  $p_c + p_0 - p_{dégazage}$  est environ deux fois plus petit pour les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* ( $< p_c + p_0 - p_{dégazage} > \approx 250 \text{ mbars}$ ) que pour les expériences avec  $p_v$  grand devant 50 *mbars* ( $< p_c + p_0 - p_{dégazage} > \approx 500 \text{ mbars}$ ).

### 2.6.3.3.2 Fréquences spatiales hautes

Le traitement des images nous a amené à nous poser les questions suivantes que l'on va discuter:

- pourquoi le front présente une transition soudaine de flou vers net qui coïncide avec la fin de l'accélération puis décélération soudaines de l'imbibition en  $R \approx 0.5$  pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* ?

On émet l'hypothèse que la transition de flou à net correspond à une transition entre un régime d'amplification des fluctuations à un régime d'atténuation des fluctuations, les fluctuations étant des défauts de forme par rapport à la sphère.

Deux modèles de fluctuations ont déjà été calculés pour définir les régimes d'amplification ou d'atténuation des fluctuations en fonction du rayon du front normé  $R$  et de la pression de vide initiale  $p_v$ . Les calculs sont en accord avec l'expérience pour les deux modèles: il y a transition entre un régime d'amplification des fluctuations à un régime d'atténuation des fluctuations pour  $R \approx 0.4$  et  $p_v$  en dessous de 50 *mbars* environ.

- pourquoi dans le cas où  $p_v$  est très grand devant 50 *mbars* alors le front devient plus flou à partir de la fin du plateau ?

Comme expliqué à la page 117 le front accélère lorsque le rayon du front est suffisamment petit, les fluctuations du front sont alors amplifiées. Dans la dernière phase d'imbibition le rayon du front est petit ce qui a tendance à augmenter les fluctuations, ce qui pourrait expliquer que le front devient plus flou à partir de la fin du plateau dans le cas où  $p_v$  est très grand devant 50 *mbars*.

Seulement pour les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* on observe que le front est net pour un même rayon du front. Mais la pression de l'air dégazé n'est pas la même dans les deux cas: pour les expériences avec  $p_v$  très grand devant 50 *mbars* la pression de l'air dégazé est plus faible que la pression de l'air dégazé pour les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* (page 122), donc la force de l'air qui s'oppose à l'amplification des fluctuations est plus grande pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* que pour  $p_v$  très grand devant 50 *mbars*.

En conclusion l'amplification des fluctuations est plus importante lors de la dernière phase d'imbibition pour  $p_v$  très grand devant 50 *mbars* que pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars* car la pression de l'air dégazé qui a un effet atténuant sur les fluctuations est plus petite donc moins atténuante pour  $p_v$  très grand devant 50 *mbars* que pour  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbars*.

### 2.6.3.3.3 Fréquences spatiales basses

Le traitement des images nous a amené à nous poser les questions suivantes que l'on va discuter:

- à quoi la longueur d'onde minimale de la rugosité de  $40 \mu m$  correspond elle ?

La distance de  $40 \mu m$  est intermédiaire entre les distances géométriques caractéristiques de l'agrégat: le rayon de l'agrégat est de  $1 mm$  et le diamètre des billes de silice le constituant est de  $150 nm$ . Pour déterminer l'origine physique de cette distance on peut lui associer une pression capillaire relative à une interface sphérique de rayon  $40 \mu m$  selon l'équation de Laplace:

$$p_{capillaire\ 40\ \mu m} = \frac{2\gamma}{r} = 10\ mbars \quad (2.118)$$

avec  $\gamma = 20\ mN/m$  (valeur de la tension de surface entre le didp et l'air) et  $r = 40\ \mu m$ . Cette pression capillaire est évidemment plus faible que la pression capillaire microscopique  $p_c = 5.5\ bars$ , mais aussi plus faible que la dépression lors de la dernière phase d'imbibition  $p_0 + p_c - p_{dégazage} \approx 500\ mbars$  pour  $p_v$  grand devant  $50\ mbars$ , ou  $p_0 + p_c - p_{dégazage} \approx 250\ mbars$  pour  $p_v$  de l'ordre de  $50\ mbars$ . L'origine de la longueur d'onde minimale de la rugosité de  $40\ \mu m$  est difficile à interpréter.

- pourquoi les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de  $50\ mbars$  présentent elles généralement une croissance de la rugosité qui débute lorsque le front décélère fortement juste avant l'arrivée au plateau (ou quasi plateau) ?

Pourquoi les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de  $50\ mbars$  présentent elles généralement une croissance de la rugosité plus marquée lors de la dernière phase d'imbibition après le plateau (ou quasi plateau) ?

Juste avant l'arrivée au plateau il y a une forte décélération de l'imbibition donc le nombre capillaire  $Ca$  diminue. De même lors de la dernière phase d'imbibition la cinétique est lente donc le nombre capillaire est faible par rapport à la première phase. Sur le diagramme de phase de Lenormand lorsque  $Ca$  diminue le domaine capillaire se rapproche et le domaine visqueux s'éloigne (figure 2.75 page 83). La forme rugueuse du front que l'on observe ressemble en effet à la forme de l'étalement par imbibition du liquide injecté au centre du milieu poreux dans les expériences de Lenormand pour un nombre capillaire faible avec une grande distribution de la largeur des canaux du milieu poreux (figure 2.74 page 82, image à gauche sur la ligne du bas).

Le deuxième modèle de fluctuations évoqué page 119 peut être utilisé pour analyser les fréquences spatiales basses du front en étudiant l'influence du paramètre  $\beta$  introduit qui correspond à la longueur d'onde des fluctuations, cependant la comparaison de ce modèle avec l'expérience est difficile à établir.

#### 2.6.3.4 Conclusion des expériences avec une grande diminution de la quantité d'air dans l'agrégat

Les caractéristiques de la dispersion du front pour les expériences avec  $p_v$  de l'ordre de 50 *mbar.s* sont:

- une transition de flou vers net pour  $R \approx 0.5$
- la croissance de la rugosité du front lors de la cinétique d'imbibition lente du dégazage, la rugosité désignant la perte de la symétrie circulaire du front

La dispersion du front est évaluée théoriquement avec un calcul de l'amplification ou atténuation de fluctuations de forme du front, les deux modèles de fluctuations présentés mettent en évidence l'importance de la courbure macroscopique du front.

Pour étudier davantage l'importance de la courbure macroscopique du front sur l'état de dispersion du front, des expériences supplémentaires sont présentées dans la section suivante avec l'imbibition d'un agrégat en forme de cylindre aux extrémités sphériques. Pour un agrégat de cette forme, la courbure du front macroscopique est deux fois plus élevée dans les zones hémisphériques que dans la zone cylindrique, on vérifiera si la dispersion évolue différemment dans les zones de symétries hémisphériques du front par rapport à la zone de symétrie cylindrique du front.



## 2.6.4 Expériences avec un agrégat en forme de cylindre à bouts sphériques

### 2.6.4.1 Matériels et méthode

Des agrégats en forme de cylindre à bouts sphériques sont fabriqués selon le même procédé que pour les sphères décrit à la page 29 à la différence des moules utilisés (figure 4.3 page 169). Les dimensions de l'agrégat sont une longueur bout à bout de  $7\text{ mm}$  et un diamètre de  $3\text{ mm}$ . L'agrégat obtenu présente deux défauts principaux, un défaut à la jonction entre les deux demi moules et un défaut à l'entrée du canal vers le réservoir:



Figure 2.111: photos de l'agrégat en forme de cylindre à bouts sphériques fabriqué. Les dimensions de l'agrégat sont une longueur bout à bout de  $7\text{ mm}$  et un diamètre de  $3\text{ mm}$ .

La quantité d'air dans l'agrégat est variée (protocole de la page 57) pour  $p_v = 10\text{ mbars}$ ,  $p_v = 50\text{ mbars}$ ,  $p_v = 100\text{ mbars}$  et  $p_v = p_{atm}$  (sans diminution de la quantité d'air). Pour visionner les expériences sur youtube taper imbibition of cylindrical aggregate. Les résultats sont résumés dans la suite en trois parties:

- évolution de la position du front d'imbibition avec le temps caractérisé de 3 façons:
  - $\Delta$  aire de la zone sèche
  - $\Delta$  longueur de la zone sèche
  - $\Delta$  hauteur de la zone sèche
- fréquences spatiales hautes du front (calcul de la netteté)
- fréquences spatiales basses du front (tracés des contours du front)

## 2.6.4.2 Résultats

### 2.6.4.2.1 Évolution de la position du front d'imbibition avec le temps

L'évolution de l'aire de la zone sèche normée en fonction du temps est donnée sur la figure 2.112:

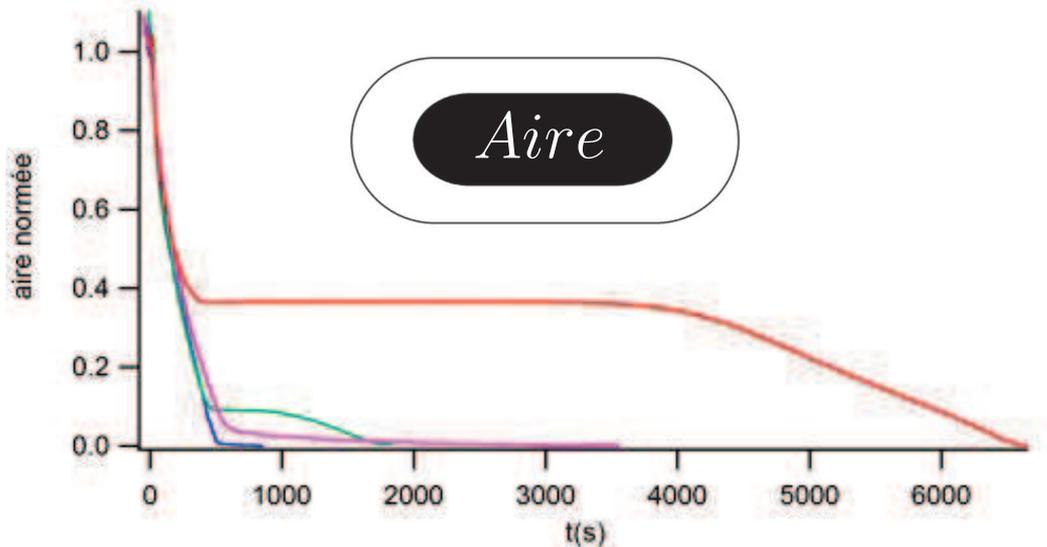


Figure 2.112: évolution de l'aire normée en fonction du temps. En rouge  $p_v = p_{atm}$ , en vert  $p_v = 100 \text{ mbars}$ , en magenta  $p_v = 50 \text{ mbars}$  et en bleu  $p_v = 10 \text{ mbars}$ . L'agrégat cylindrique aux extrémités sphériques de longueur bout à bout de  $7 \text{ mm}$  et de diamètre  $3 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Deux catégories de cinétique sont observées selon la valeur de  $p_v$ :

- si la pression de l'air avant de verser le solvant  $p_v \geq 100 \text{ mbars}$  alors la cinétique de l'aire de la zone sèche projetée est délimitée en trois phases rapide, arrêtée puis lente.
- si la pression de l'air avant de verser le solvant  $p_v \leq 50 \text{ mbars}$  alors la cinétique de l'aire de la zone sèche projetée est délimitée en deux phases rapide puis lente. En effet on observe avec le zoom de la figure 2.113 qu'il n'y a pas de plateau intermédiaire dans le cas où  $p_v = 50 \text{ mbars}$  et  $p_v = 10 \text{ mbars}$ :

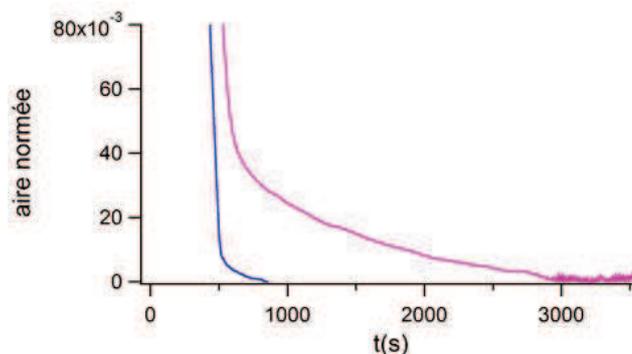


Figure 2.113: copie de la figure 2.112 avec un zoom sur la dernière phase d'imbibition pour  $p_v = 50 \text{ mbars}$  et  $p_v = 10 \text{ mbars}$ : évolution de l'aire normée en fonction du temps, en magenta  $p_v = 50 \text{ mbars}$  et en bleu  $p_v = 10 \text{ mbars}$ . L'agrégat cylindrique aux extrémités sphériques de longueur bout à bout de  $7 \text{ mm}$  et de diamètre  $3 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

L'évolution du front dans la direction verticale  $h(t)$  et dans la direction horizontale  $l(t)$  en fonction du temps est résumée sur la figure 2.114:

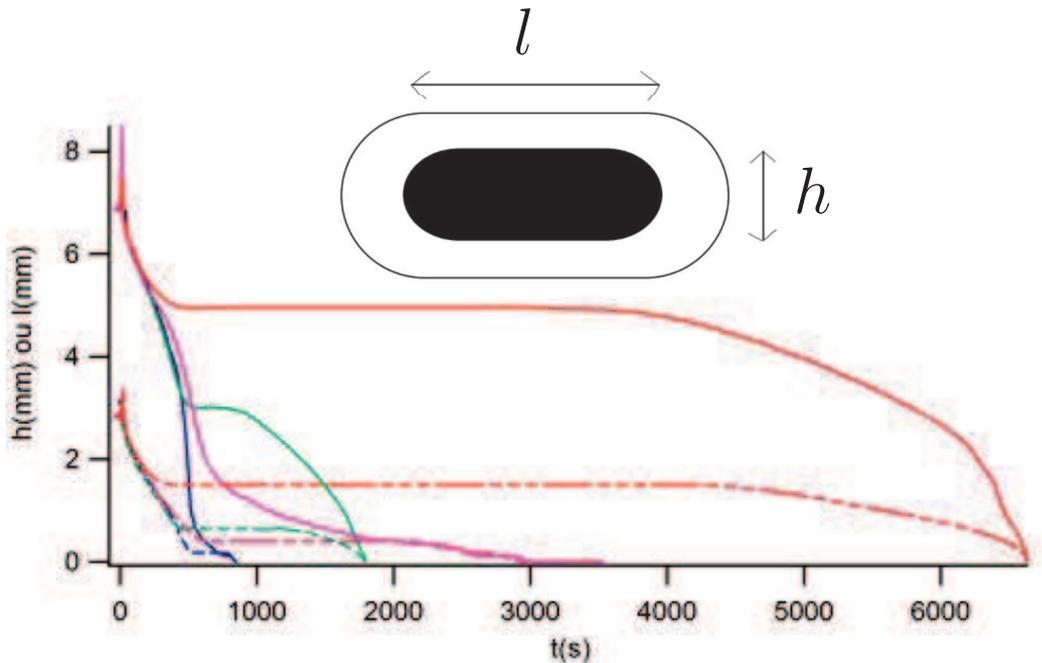


Figure 2.114: en trait pointillé l'évolution du front dans la direction verticale en fonction du temps  $h(t)$ , en trait plein l'évolution du front dans la direction horizontale en fonction du temps  $l(t)$ . En rouge  $p_v = p_{atm}$ , en vert  $p_v = 100 \text{ mbars}$ , en magenta  $p_v = 50 \text{ mbars}$  et en bleu  $p_v = 10 \text{ mbars}$ . L'agrégat cylindrique aux extrémités sphériques de longueur bout à bout de  $7 \text{ mm}$  et de diamètre  $3 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Dans la direction verticale la zone sèche projetée est délimitée en deux phases rapide puis lente quelle que soit la pression initiale de l'air  $p_v$ .

Dans la direction horizontale on distingue deux catégories de selon que la pression de l'air avant de verser le solvant est au dessus de  $100 \text{ mbars}$  ou en dessous de  $50 \text{ mbars}$ :

- si la pression de l'air avant de verser le solvant  $p_v \geq 100 \text{ mbars}$  alors la cinétique de la longueur de la zone sèche projetée est délimitée en trois phases rapide puis arrêtée puis lente. En comparant les durées de plateau on observe que la durée du plateau est plus courte dans la direction horizontale que dans la direction verticale. Donc la reprise de l'imbibition s'effectue d'abord par les extrémités de la zone sèche.
- si la pression de l'air avant de verser le solvant  $p_v \leq 50 \text{ mbars}$  alors la cinétique de la longueur de la zone sèche projetée est délimitée en deux phases rapide puis lente

### 2.6.4.2.2 Fréquences spatiales hautes du front (calcul de la netteté)

L'évolution du flou en fonction du temps est analysée dans la direction horizontale et dans la direction verticale. Sur les graphiques qui suivent, la valeur du flou aux temps courts ne reflète peut être pas la réalité de la dispersion du front d'imbibition mais plutôt un effet d'optique dû à la courbure de l'agrégat.

Évolution du flou en fonction du temps pour  $p_v = 10 \text{ mbars}$  (images de l'imbibition page 171):

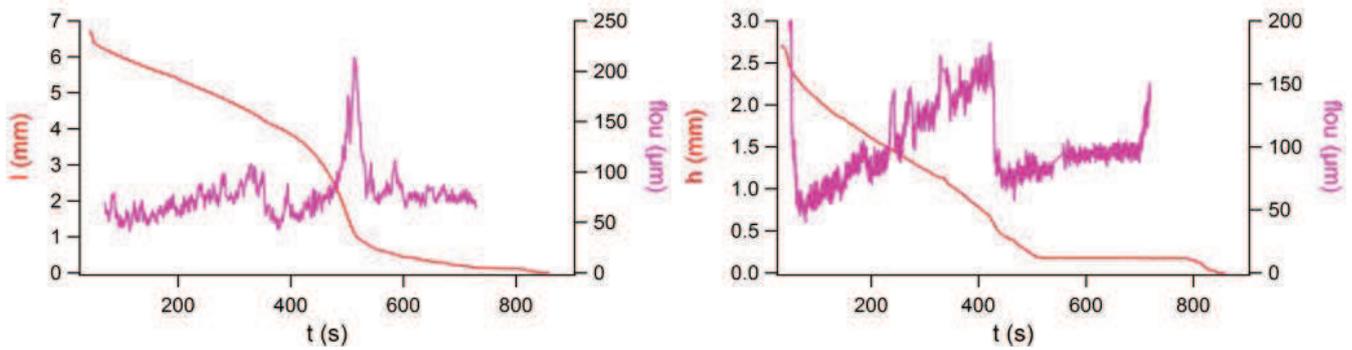


Figure 2.115: évolution du flou en fonction du temps dans la direction horizontale à gauche et dans la direction verticale à droite pour  $p_v = 10 \text{ mbars}$ . L'agrégat cylindrique aux extrémités sphériques de longueur bout à bout de  $7 \text{ mm}$  et de diamètre  $3 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Une transition de flou vers net soudaine est observée dans la direction horizontale et dans la direction verticale entre  $t \approx 350 \text{ s}$  et  $t \approx 450 \text{ s}$ , le front devient net aux extrémités hémisphériques puis dans le centre cylindrique:

- dans la direction verticale la transition flou vers net soudaine à  $t \approx 450 \text{ s}$  coïncide avec la fin de l'accélération puis décélération soudaine de l'imbibition dans la première phase, de façon similaire au cas de l'agrégat sphérique imbibé pour  $p_v$  de l'ordre de  $50 \text{ mbars}$
- dans la direction horizontale la transition flou vers net soudaine à  $t \approx 350 \text{ s}$  ne coïncide avec aucune accélération ni décélération de l'imbibition.

Un pic du flou est observé dans la direction horizontale entre  $t \approx 500 \text{ s}$  et  $t \approx 550 \text{ s}$ .

Évolution du flou en fonction du temps pour  $p_v = 50 \text{ mbars}$  (images de l'imbibition page 173):

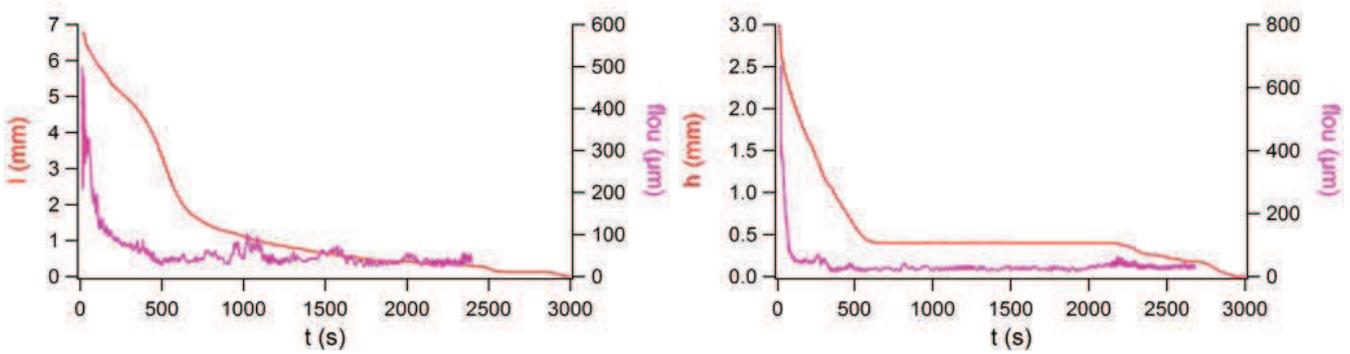


Figure 2.116: évolution du flou en fonction du temps dans la direction horizontale à gauche et dans la direction verticale à droite pour  $p_v = 50 \text{ mbars}$ . L'agrégat cylindrique aux extrémités sphériques de longueur bout à bout de  $7 \text{ mm}$  et de diamètre  $3 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Le flou reste stable durant toute l'imbibition hormis au départ.

Évolution du flou en fonction du temps pour  $p_v = 100 \text{ mbars}$  (images de l'imbibition page 175):

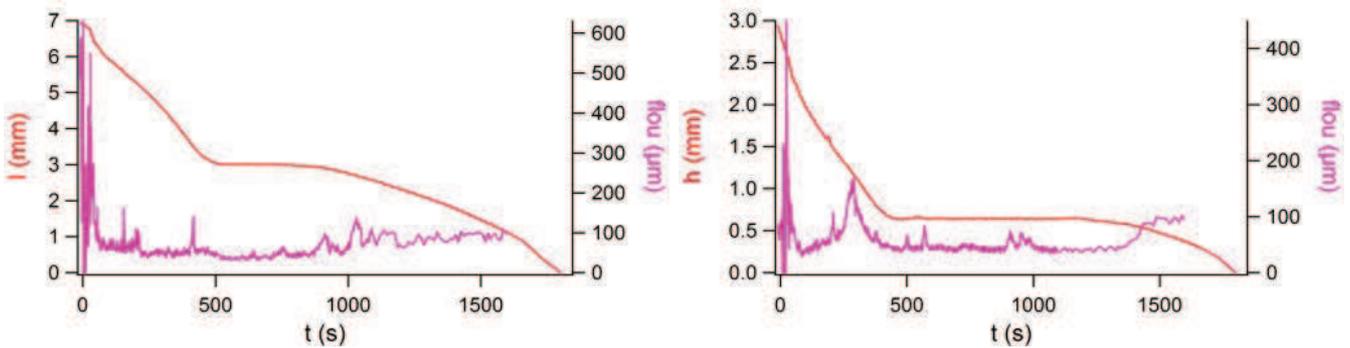


Figure 2.117: évolution du flou en fonction du temps dans la direction horizontale à gauche et dans la direction verticale à droite pour  $p_v = 100 \text{ mbars}$ . L'agrégat cylindrique aux extrémités sphériques est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

Dans la direction horizontale, le flou reste stable durant la première phase et le plateau hormis le début, et augmente légèrement lors de la troisième phase d'imbibition.

Dans la direction verticale un pic de flou est observé entre  $t \approx 300 \text{ s}$  et  $t \approx 400 \text{ s}$ . Une augmentation significative du flou est observée lors de la dernière phase d'imbibition.

Évolution du flou en fonction du temps pour  $p_v = 1 \text{ bar}$  (images de l'imbibition page 177):

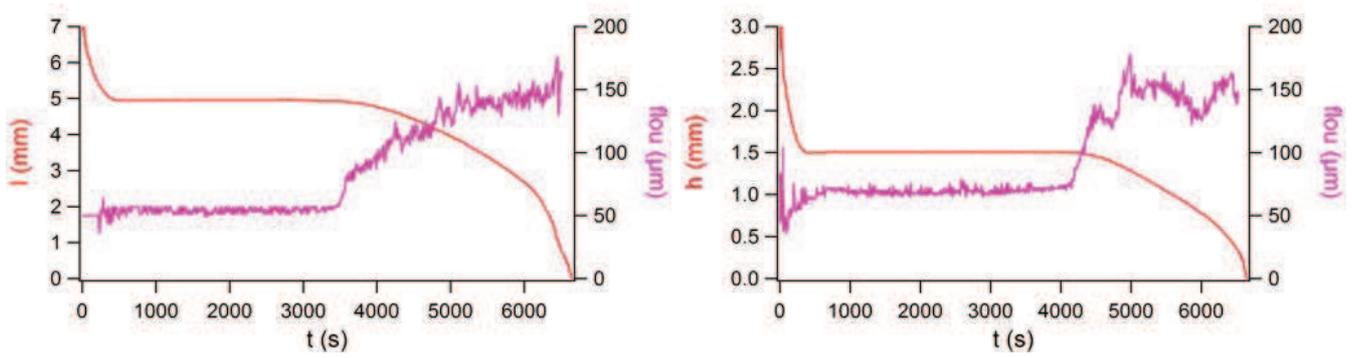


Figure 2.118: évolution du flou en fonction du temps dans la direction horizontale à gauche et dans la direction verticale à droite pour  $p_v = 1 \text{ bar}$ . L'agrégat cylindrique aux extrémités sphériques de longueur bout à bout de  $7 \text{ mm}$  et de diamètre  $3 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

L'évolution du flou dans la direction horizontale et dans la direction verticale est la même: une augmentation significative de flou est observée lors de la dernière phase d'imbibition.

### 2.6.4.2.3 Fréquences spatiales basses du front (tracés du contour du front)

L'évolution du front d'imbibition est imagée en colorant la zone qui s'imbibe pendant un intervalle de temps fixe:

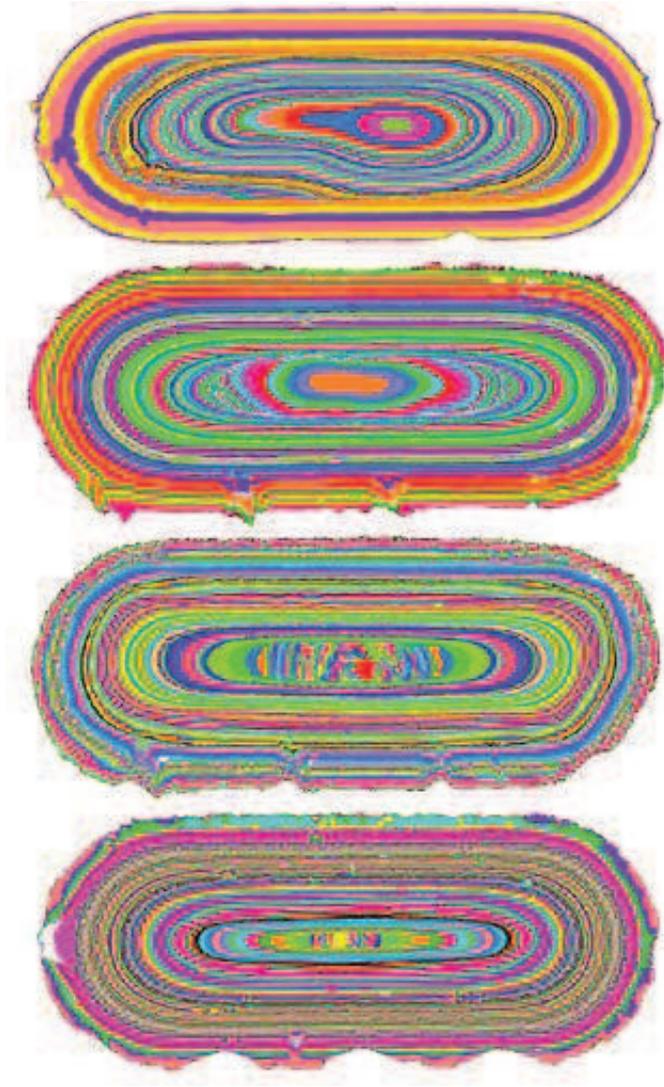


Figure 2.119: Chaque zone colorée correspond à la zone qui s'imbibe pendant un intervalle de temps fixe. La pression du vide appliquée pour les images de haut en bas est  $p_v = p_{atm}$ ,  $p_v = 100 \text{ mbars}$ ,  $p_v = 50 \text{ mbars}$  et  $p_v = 10 \text{ mbars}$ . L'agrégat cylindrique aux extrémités sphériques de longueur bout à bout de  $7 \text{ mm}$  et de diamètre  $3 \text{ mm}$  est constitué de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ . Le liquide imbibant est le didp.

On peut classer les expériences en 2 catégories à partir des contours du front de la dernière phase d'imbibition:

- pour une pression de vide initiale  $p_v \geq 100 \text{ mbars}$  alors les contours de la dernières phases ont une forme oblongue
- pour une pression de vide initiale  $p_v \leq 50 \text{ mbars}$  alors les contours de la dernières phases ont une forme rectangulaire

### 2.6.4.3 Discussion

La courbure macroscopique du front est deux fois plus élevée dans les extrémités hémisphériques que dans la zone cylindrique. La pression capillaire associée à la courbure macroscopique du front est donc deux fois plus élevée dans les extrémités hémisphériques que dans la zone cylindrique. Cette différence géométrique a un impact important sur l'imbibition, à la fois sur la cinétique du front et sur la dispersion du front qui sont discutés dans la suite.

#### 2.6.4.3.1 Évolution de la position du front avec le temps

Pour un intervalle de positions du front donné l'imbibition est active aux extrémités hémisphériques et inactive dans la partie cylindrique quel que soit la pression de vide initial  $p_v$ :

- dans le cas où  $p_v \geq 100 \text{ mbars}$  ce régime apparaît dans l'intervalle de temps entre la fin du plateau dans la direction horizontale et la fin du plateau dans la direction verticale
- dans le cas où  $p_v \leq 50 \text{ mbars}$  ce régime apparaît au début du plateau dans la direction verticale et se poursuit pratiquement jusqu'à la fin de l'imbibition alors que l'imbibition ne présente pas de plateau dans la direction horizontale.

La conclusion est qu'un front plus courbé favorise l'imbibition. Cette observation expérimentale est difficile à interpréter théoriquement car la symétrie complexe de l'agrégat ne permet pas de résoudre analytiquement la cinétique d'imbibition.

#### 2.6.4.3.2 Fréquences spatiales hautes du front

Deux observations principales sont à discuter:

- une transition de flou à net soudaine est observée pendant la première phase d'imbibition pour  $p_v = 10 \text{ mbars}$ , cette transition s'effectue d'abord aux extrémités hémisphériques puis se propage jusqu'au centre de la zone cylindrique:

On émet l'hypothèse que la transition de flou à net correspond à une transition entre un régime d'amplification des fluctuations à un régime d'atténuation des fluctuations, les fluctuations étant des défauts de forme par rapport à l'interface sphérique ou bien cylindrique. Les calculs d'amplification des fluctuations pour une sphère et pour un cylindre effectués précédemment ne peuvent pas être utilisés pour interpréter le flou du front d'imbibition d'un agrégat en forme de cylindre aux extrémités sphériques car la pression de l'air n'est pas évaluée de façon adaptée au cas d'une symétrie de la zone sèche cylindrique à bouts hémisphériques.

En conclusion un front plus courbé favorise la transition de flou à net pendant la phase première phase d'imbibition où l'air est piégé.

- une augmentation significative du flou est observée lors de la dernière phase d'imbibition pour  $p_v \geq 100 \text{ mbars}$ :

On émet l'hypothèse que l'augmentation du flou correspond à une augmentation de l'amplification des fluctuations lors de la dernière phase d'imbibition. Lors de la dernière phase d'imbibition l'air est dégazé à une pression inférieure à la pression capillaire. Or la pression de l'air exerce une force atténuante sur les fluctuations. Selon cette interprétation la diminution de la pression de l'air au début du dégazage amplifie les fluctuations.

### 2.6.4.3.3 Fréquences spatiales basses du front

Une croissance de la rugosité est observée si  $p_v$  est inférieur à 50 *mbar s* lors de la dernière phase d'imbibition tout comme les agrégats sphériques. Un front plus courbé macroscopiquement favorise la croissance de la rugosité: l'imbibition lors de la dernière phase est active aux extrémités de la zone sèche et inactive dans la zone cylindrique de la zone sèche.

### 2.6.4.4 Conclusion

La courbure macroscopique du front est deux fois plus élevée dans les extrémités hémisphériques que dans la zone cylindrique. Les observations expérimentales sont qu'un front plus courbé favorise:

- l'imbibition
- la transition de flou vers net lors de la première phase d'imbibition observée pour  $p_v = 10$  *mbar s*
- la croissance de la rugosité lors de la dernière phase d'imbibition observée pour  $p_v$  inférieur à 50 *mbar s*

### 2.6.5 Conclusion de l'étude de la dispersion du front

L'importance de la courbure macroscopique du front sur l'état de dispersion du front a été mise en évidence expérimentalement: lors de l'imbibition d'un agrégat en forme de cylindre aux extrémités sphériques (la courbure du front macroscopique est deux fois plus élevée dans les zones hémisphériques que dans la zone cylindrique), on observe que la dispersion n'évolue pas de la même façon dans les zones de symétries hémisphériques du front que dans la zone de symétrie cylindrique du front.

La dispersion du front est évaluée théoriquement avec un calcul de l'amplification ou atténuation de fluctuations de forme du front, les deux modèles de fluctuations présentés mettent en évidence l'importance de la courbure macroscopique du front.



## Chapitre 3

# La rupture des agrégats sous contrainte extérieure

## 3.1 Introduction

Pour identifier les phénomènes physiques lorsqu'un mélangeur met en mouvement de la poudre et du liquide, en premier on va étudier les phénomènes physiques lorsqu'un mélangeur met en mouvement du liquide seulement, et en deuxième on va étudier les phénomènes physiques supplémentaires lorsqu'un mélangeur met en mouvement de la poudre et du liquide.

### 3.1.1 Mélange du liquide seul

Pour identifier les phénomènes physiques lorsqu'on mélange un liquide on analyse l'expérience virtuelle qui suit.

Protocole:

1. un liquide transparent est versé dans le mélangeur qui est un montage de Taylor Couette. Un montage de Taylor Couette permet de cisailer un fluide inséré entre deux cylindres concentriques qui tournent à des vitesses angulaires différentes. On choisit un cylindre extérieur fixe et un cylindre intérieur qui tourne.
2. une goutte colorée est déposée dans le liquide transparent. La goutte colorée a les mêmes propriétés que le liquide transparent à part la couleur. L'état du système est donné sur la figure 3.1.

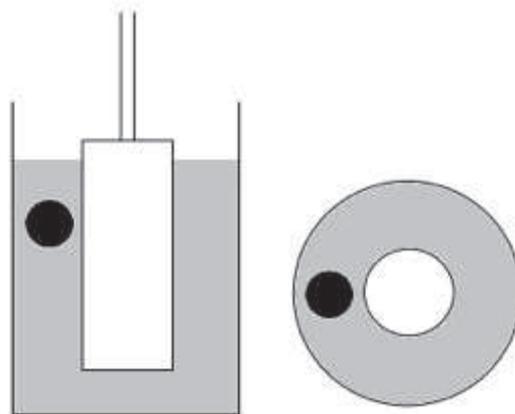


Figure 3.1: montage de Taylor Couette avec une goutte coloré en noir déposée dans le liquide transparent. À gauche une vue de côté du mélangeur. À droite une vue du dessous du mélangeur. Le cylindre extérieur est fixe et le cylindre intérieur tourne.

3. le cylindre intérieur est mis en rotation à l'aide du moteur pour opérer le mélange puis est arrêté, alors une image de l'état du système est prise. L'expérience est répétée plusieurs fois en variant la vitesse du moteur tout en gardant l'énergie apportée constante.

## Résultats:

Pour la même énergie de mélange apportée on obtient différentes images du liquide à la fin du mélange en fonction de la vitesse du moteur imposée en fonction du temps. Quatre cas sont comparés:

- cas 1: mélange sur une courte durée avec une vitesse élevée
- cas 2: mélange sur une durée moyenne avec une vitesse moyenne
- cas 3: mélange sur une durée longue avec une vitesse faible
- cas 4: mélange sur une durée longue avec une vitesse très faible suivi d'un mélange sur une durée courte avec une vitesse élevée.

Cas 1

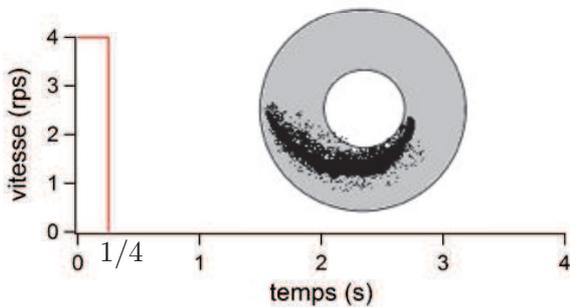


Figure 3.2: évolution de la vitesse du moteur (en nombre de tours par seconde) avec le temps ainsi que l'image du liquide à la fin du mélange par une vue du dessous du mélangeur de Taylor Couette.

Cas 2

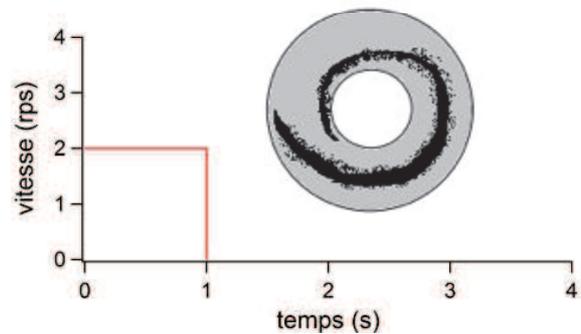


Figure 3.3: évolution de la vitesse du moteur (en nombre de tours par seconde) avec le temps ainsi que l'image du liquide à la fin du mélange par une vue du dessous du mélangeur de Taylor Couette.

Cas 3

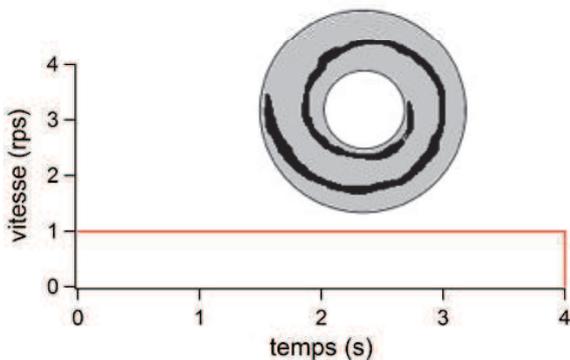


Figure 3.4: évolution de la vitesse du moteur (en nombre de tours par seconde) avec le temps ainsi que l'image du liquide à la fin du mélange par une vue du dessous du mélangeur de Taylor Couette.

Cas 4

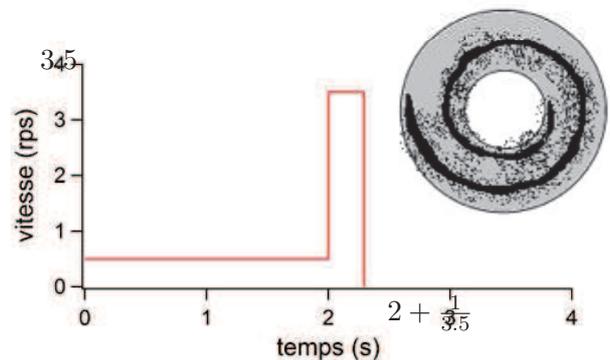


Figure 3.5: évolution de la vitesse du moteur (en nombre de tours par seconde) avec le temps ainsi que l'image du liquide à la fin du mélange par une vue du dessous du mélangeur de Taylor Couette.

## Discussion

### Travail du moteur

L'énergie de mélange apportée est identique pour les quatre expériences car l'énergie de mélange apportée par un moteur tournant à vitesse constante pendant une durée définie s'écrit :

$$W = \eta \left[ \frac{h_i r_i^2}{r_0^2 - r_i^2} \left( \frac{r_0^2}{2} - \frac{r_i^2}{2} + r_0^2 \ln \frac{r_0}{r_i} \right) \right] \omega_i^2 t \quad (3.1)$$

avec  $W$  l'énergie apportée par le mélangeur,  $\eta$  la viscosité du liquide,  $h_i$  la hauteur immergée du cylindre intérieur,  $r_i$  le rayon du cylindre intérieur,  $r_o$  le rayon du cylindre extérieur,  $\omega_i$  la vitesse de rotation du moteur constante pendant la durée  $t$  du mélange. Le détail du calcul est en annexe page 179.

### Energie interne

Pour justifier que l'état de diffusion de l'interface entre le liquide noir et le liquide transparent sur les images des figures (3.2, 3.3, 3.4, 3.5) étudions le bilan d'énergie. Toute l'énergie du moteur est convertie en énergie interne du liquide. En effet la force du moteur est contrebalancée par la force visqueuse dissipative. Il y a deux possibilités de conversion en énergie interne :

- le mouvement des molécules suit le mouvement du fluide, c'est l'étirement, le macromélange, la composante réversible de l'écoulement
- le mouvement des molécules ne suit pas le mouvement du fluide, c'est la diffusion, le micromélange, la composante irréversible de l'écoulement

Dans le cas d'une vitesse lente l'étirement est grand donc la diffusion est faible par conservation de l'énergie. Dans le cas d'une vitesse rapide l'étirement est faible donc la diffusion est grande par conservation de l'énergie. C'est pourquoi l'interface entre le liquide coloré et le liquide transparent est plus diffuse sur la figure 3.2 que sur la figure 3.3, et plus diffuse sur la figure 3.3 que la figure 3.4.

### Efficacité du mélange

Si on souhaite mélanger le liquide transparent avec le liquide noir le protocole de mélange le plus efficace énergétiquement est de mélanger en deux étapes :

1. lentement longtemps
2. puis rapidement pendant un temps court

En effet la diffusion qui s'opère dans la deuxième étape est plus efficace si la goutte est bien étirée, car le rapport du nombre de diffusions de molécules interliquide sur le nombre de diffusions de molécules intraliquide augmente. En effet,

$$\frac{N_{\text{diffusions interliquide}}}{N_{\text{diffusions intraliquide}}} = \frac{N_{\substack{\text{diffusions de molécules} \\ \text{(noires vers phase transparente)}}} + N_{\substack{\text{diffusions de molécules} \\ \text{(transparentes vers phase noire)}}}}{N_{\substack{\text{diffusions de molécules} \\ \text{(noires restant dans la phase noire)}}} + N_{\substack{\text{diffusions de molécules} \\ \text{(transparentes restant dans la phase transparente)}}}} \quad (3.2)$$

est proportionnel à la surface développée entre le liquide transparent et le liquide noir.

## Conclusion

On observe donc qu'il y a deux phénomènes qui participent au mélange [58] [59]:

- le macromélange par étirement
- le micromélange par diffusion

Pour mélanger deux liquides il est plus efficace énergétiquement de procéder en deux étapes:

1. mélanger lentement longtemps pour étirer
2. puis mélanger rapidement avec une puissance maximale pendant un temps court pour diffuser efficacement

## 3.1.2 Mélange du liquide et de la poudre

### 3.1.2.1 Introduction

Le liquide et la poudre sont mis en contact lorsqu'ils sont versés dans le mélangeur. Le mélangeur est actionné pour désagréger la poudre. Pendant le mélange les agrégats poudreux sont soumis à plusieurs phénomènes:

- l'imbibition (chapitre 2)
- la dispersion. Il y a deux principaux mécanismes de dispersion qui sont la rupture et l'érosion (figure 3.6): [60] [61] [62] [63] [64] [65] [66] [67] [68] [69] [70] [71] [72] [73]

△ si l'agrégat se brise en plusieurs morceaux de taille similaire la dispersion est qualifiée de rupture.

△ si des morceaux petits devant la taille de l'agrégat se désolidarisent de l'agrégat la dispersion est qualifiée d'érosion. L'érosion s'effectue soit par étirement dans le cas où les particules élémentaires se désolidarisent de l'agrégat pour suivre les lignes d'écoulement, soit par diffusion. L'étirement et la diffusion sous écoulement ont été abordés dans la section 3.1.1 page 139.

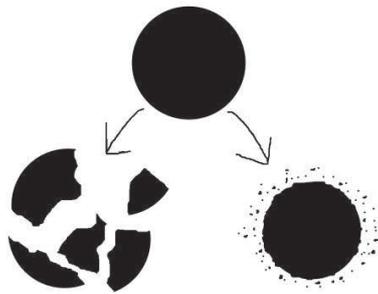


Figure 3.6: les deux catégories de dispersion d'un agrégat: à gauche la rupture, l'agrégat se sépare en morceaux de tailles similaires; à droite l'érosion, des petits fragments se désolidarisent de l'agrégat.

### 3.1.2.2 Bibliographie sur la dispersion d'un agrégat

#### 3.1.2.2.1 Expériences de Manas & Fekke & Bohin [5]

#### Matériels et méthode

- L'agrégat est une sphère de diamètre  $2.6 \text{ mm}$  qui est préparée en compressant une poudre aérienne Aerosil 300 en un large bloc compact qui est ensuite fragmenté et soumis à des vibrations afin d'arrondir les fragments. La densité de l'agrégat est de  $0.12 \text{ g/cm}^3$
- Le liquide est le pdms de viscosité  $10.2 \text{ Pa.s}$

L'agrégat est cisailé à l'aide d'un montage cône rotatif et plan fixe d'inclinaison  $4^\circ$ . La taille des fragments est mesurée après le mélange.

## Résultats

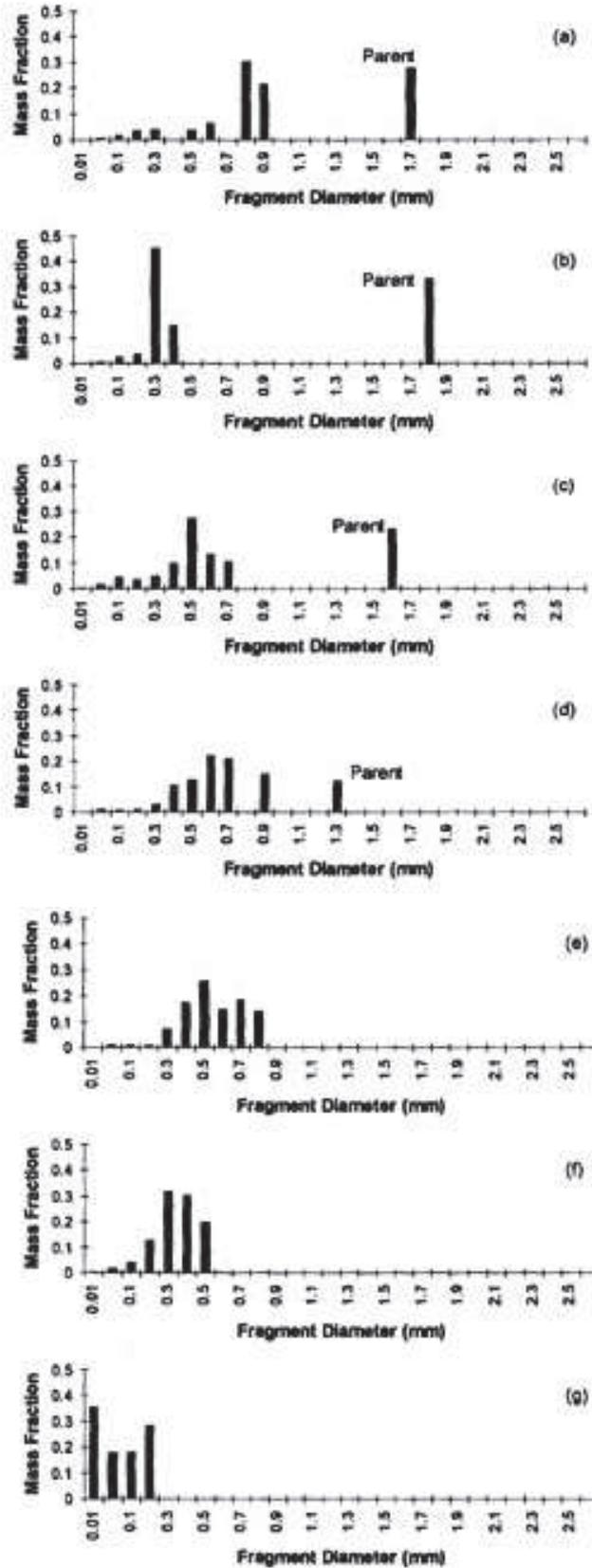


Figure 3.7: histogrammes montrant la répartition de taille des fragments après cisaillement. Les histogrammes correspondent à des expériences effectuées chacune avec un agrégat sphérique de diamètre 2.6 mm et le liquide pdms. Les taux de cisaillement et temps de mélange sont: (a)  $\dot{\gamma} = 4.5 s^{-1}$  et  $t_{mélange} = 260 s$ , (b)  $\dot{\gamma} = 27.9 s^{-1}$  et  $t_{mélange} = 6.9 s$ , (c)  $\dot{\gamma} = 51.7 s^{-1}$  et  $t_{mélange} = 0.215 s$ , (d)  $\dot{\gamma} = 82.6 s^{-1}$  et  $t_{mélange} = 0.275 s$ , (e)  $\dot{\gamma} = 104.6 s^{-1}$  et  $t_{mélange} = 0.215 s$ , (f)  $\dot{\gamma} = 126.8 s^{-1}$  et  $t_{mélange} = 0.2 s$ , (g)  $\dot{\gamma} = 126.8 s^{-1}$  et  $t_{mélange} = 1.8 s$ . [5]

## Discussion

Il existe une contrainte seuil en dessous de laquelle il y a érosion et au dessus de laquelle il y a rupture. Cette contrainte seuil est de l'ordre de  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Manas & Feke & Bohin montrent aussi que l'état d'imbibition de l'agrégat affecte grandement la dispersion de l'agrégat: les agrégats imbibés sont plus résistants à la rupture et les agrégats imbibés s'érodent environ 100 fois plus lentement que les agrégats secs.

### 3.1.2.2 Expériences de Kao & Mason [9]

#### Matériels et méthode

- L'agrégat est une sphère de diamètre  $3 \text{ mm}$  constituée de billes sphérique de pmma de diamètre  $100 \mu\text{m}$ . La porosité est évaluée à 40%
- le liquide est une huile silicone de viscosité  $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

Un agrégat est soumis à un écoulement de cisaillement simple tandis qu'un autre agrégat est soumis à un écoulement d'extension pure. L'écoulement est réalisé avec quatre rouleaux rotatifs (figure 3.8). L'érosion des agrégats est imagée.

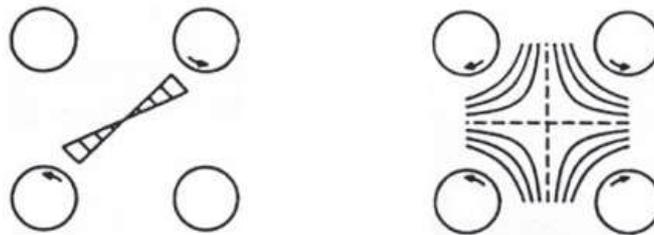


Figure 3.8: les deux types d'écoulements mis en oeuvre. À gauche le cisaillement simple, à droite le cisaillement pur en extension. Les flèches indiquent le sens de rotation du rouleau [74]

#### Résultats

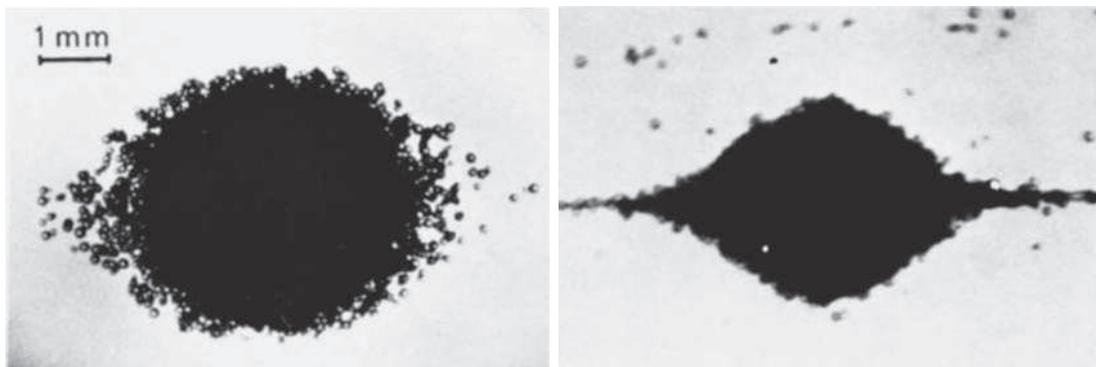


Figure 3.9: photos de l'agrégat sous écoulement. À gauche l'écoulement de cisaillement simple, à droite l'écoulement d'extension pure. [9]

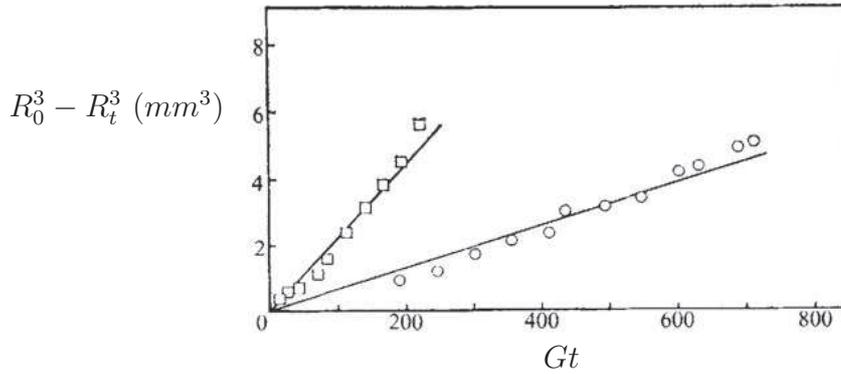


Figure 3.10: en ordonnées la différence entre le rayon de l'agrégat initial au cube  $R_0^3$  et le rayon de l'agrégat à l'instant  $t$  au cube  $R_t^3$  en  $mm^3$ . En abscisses le produit du taux de cisaillement  $G$  et du temps  $t$ . Les marqueurs correspondent aux mesures expérimentales et le trait correspond à un ajustement avec la loi  $R_0^3 - R_t^3 = kGt$ : ○ est le symbole pour l'écoulement de cisaillement simple, on trouve  $k = 7 * 10^{-6}cm^3$  ; □ est le symbole de l'écoulement d'extension pure, on trouve  $k = 22 * 10^{-6}cm^3$ . [9]

## Discussion

D'après la figure 3.10 l'écoulement d'extension pure disperse plus efficacement l'agrégat que l'écoulement de cisaillement simple:

- dans le cas de l'écoulement de cisaillement simple le taux de rotation est proportionnel au taux de cisaillement, alors l'agrégat tourne et s'érode peu
- dans le cas de l'écoulement d'extension pure, le taux de rotation est nul, alors l'agrégat ne tourne pas et s'érode efficacement

### 3.1.2.2.3 Conclusion

Le mélange d'une poudre avec un liquide fait intervenir les phénomènes d'imbibition et de dispersion de façon interdépendante donc complexe. D'après les expériences de Manas & Feki & Bohin les agrégats imbibés sont beaucoup plus difficile à disperser que les agrégats secs. Nous allons aussi étudier l'influence de l'état d'imbibition sur la dispersion des agrégats. Nos agrégats sont différents des agrégats de Manas & Feki & Bohin: nos agrégats sphériques millimétriques sont constitués de billes de silice monodisperse, les agrégats sphériques millimétriques de Manas & Feki & Bohin sont constitués d'une poudre de fumée de silice très dendritique.

## 3.2 Expériences de rupture d'agrégats

On souhaite étudier si le mécanisme de rupture d'un agrégat est favorable pour un agrégat sec ou un agrégat imbibé, afin de savoir s'il est plus efficace de mélanger une poudre sèche ou une poudre imbibée dans le but de développer un mélangeur industriel d'une poudre avec un liquide efficace. L'étude expérimentale de comparaison entre la rupture d'un agrégat sec et celle d'un agrégat imbibé est présentée dans la suite.

### 3.2.1 Rupture d'un agrégat par compression entre deux plaques.

#### 3.2.1.1 Matériels et méthode

Un agrégat est comprimé entre deux plaques jusqu'à rupture. La distance entre les deux plaques est imposée par le rhéomètre avec un pas minimal d'environ  $0.5 \mu m$  et la force de réaction de l'agrégat est mesurée. La rupture d'un agrégat sec est comparée à la rupture d'un agrégat imbibé par le didp. On teste des agrégats fabriqués avec des billes de silice de différentes tailles:

- des agrégats sphériques de rayon  $2.5 \text{ mm}$  constitués de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$  fabriqués par centrifugation comme expliqué à la page 29.
- des agrégats cylindriques de hauteur  $1 \text{ cm}$  et rayon  $3.5 \text{ mm}$  préparés en comprimant une poudre de billes de silice monodisperses de diamètre  $1 \mu m$  avec une presse manuelle.

#### 3.2.1.2 Résultats

##### 3.2.1.2.1 Agrégats sphériques de billes de silice de diamètre $300 \text{ nm}$

Les photos d'agrégats sec et imbibé à la rupture sur les figure 3.11 et 3.12 montrent que la fracture est verticale (sur la figure 3.12 la fracture est peu visible car parallèle au plan de la caméra).

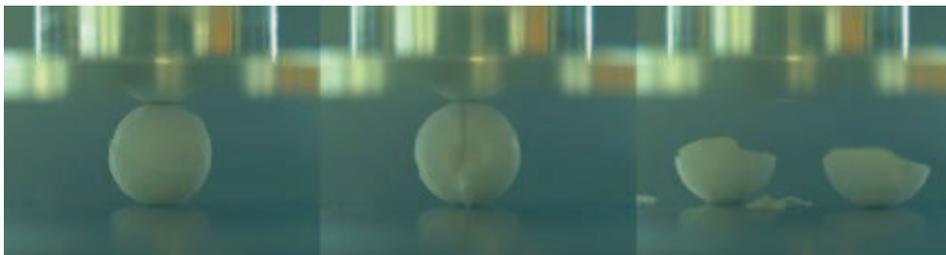


Figure 3.11: photos d'un agrégat sec de diamètre  $5 \text{ mm}$  comprimé entre deux plaques. De gauche à droite: avant, pendant et après la rupture.



Figure 3.12: photos d'un agrégat imbibé par le didp de diamètre  $5 \text{ mm}$  comprimé entre deux plaques. De gauche à droite: avant, pendant et après la rupture.

Les mesures de la force normale de réaction de l'agrégat en fonction de l'écart imposé entre les deux plaques sont résumés sur la figure 3.13.

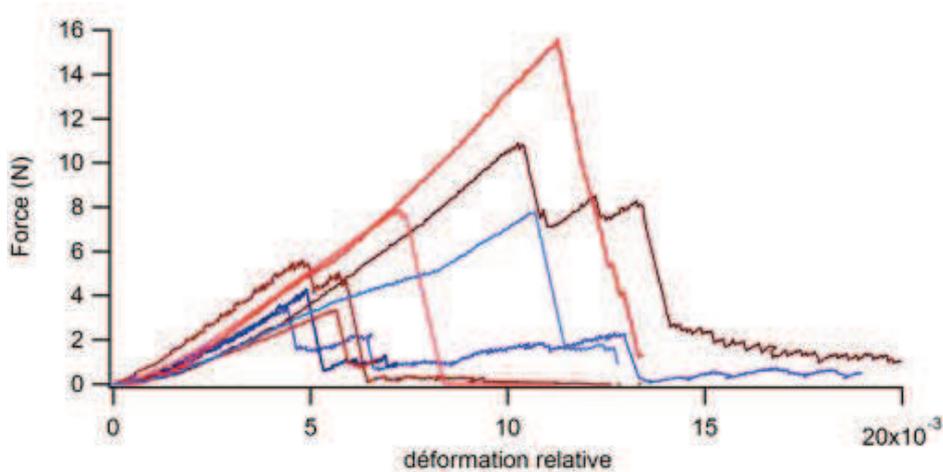


Figure 3.13: Force de réaction mesurée en fonction de la déformation relative de l'agrégat. En teintes bleues les agrégats secs, en teintes rouges les agrégats imbibés. Le diamètre de l'agrégat est de 5 mm.

L'analyse des courbes est résumée dans le tableau 3.14 avec la déformation à la rupture et la force de rupture lues sur les courbes, la contrainte de rupture calculée comme à la page 32, le module de Young calculé à partir de la contrainte de rupture et de la déformation à la rupture comme à la page 32.

<i>sec ou imbibé</i>	<i>déformation<sub>rupture</sub></i> (%)	<i>Force<sub>rupture</sub></i> (N)	<i><math>\sigma_{rupture}</math></i> (MPa)	<i><math>E_{Young}</math></i> (GPa)
<i>sec</i>	0.44	3.52	19.86	4.51
<i>sec</i>	0.49	4.3	22.67	4.64
<i>sec</i>	1.06	7.78	18.41	1.73
<i>imbibé</i>	0.48	5.62	29.29	6.11
<i>imbibé</i>	0.57	3.36	15.53	2.75
<i>imbibé</i>	1.03	10.9	27.50	2.68
<i>imbibé</i>	0.72	7.9	27.96	3.86
<i>imbibé</i>	1.12	15.6	35.34	3.14

Figure 3.14: tableau récapitulatif des grandeurs caractéristiques de la rupture des agrégats.

En conclusion, aucune différence significative n'est observée entre la rupture des agrégats secs et la rupture des agrégats imbibés. La valeur moyenne de la contrainte à la rupture est évaluée à 25 MPa, soit 250 bars, ce qui est très grand devant la pression capillaire de l'ordre de 5 bars.

### 3.2.1.2.2 Agrégats cylindriques de billes de silice de diamètre $1\ \mu\text{m}$

Les photos sur la figure 3.15 montrent l'état des agrégats sec et imbibé après fracture.

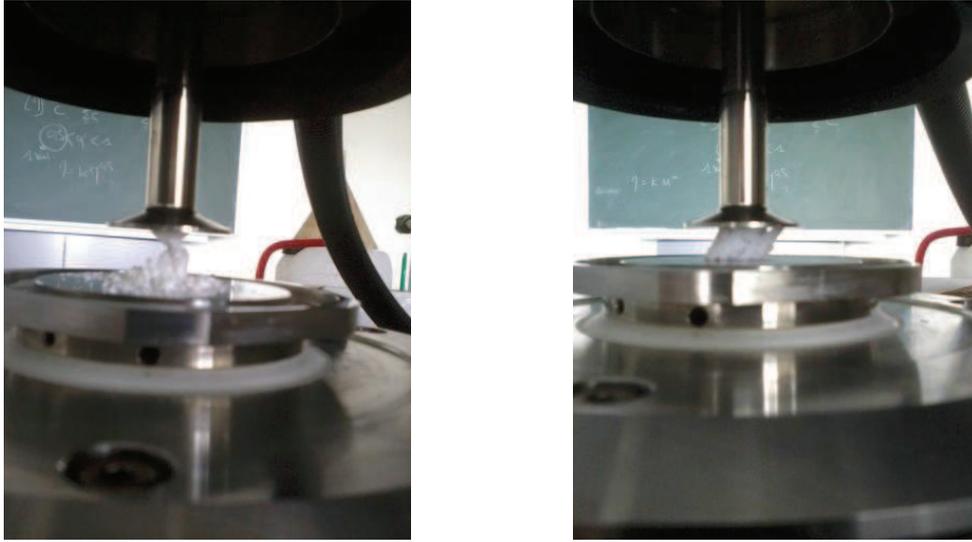


Figure 3.15: images après rupture d'agrégats de billes de silice de diamètre  $1\ \mu\text{m}$  sec à gauche et imbibé au didp à droite. L'agrégat est initialement cylindrique.

La forme des morceaux après la rupture est différente. L'agrégat sec se désagrège finement. L'agrégat imbibé se fracture en gros fragments car les forces de lubrification empêchent la propagation des fractures (figure 3.15).

Les mesures de la force de réaction de l'agrégat en fonction de l'écart imposé entre les deux plaques sont résumées sur la figure 3.16.

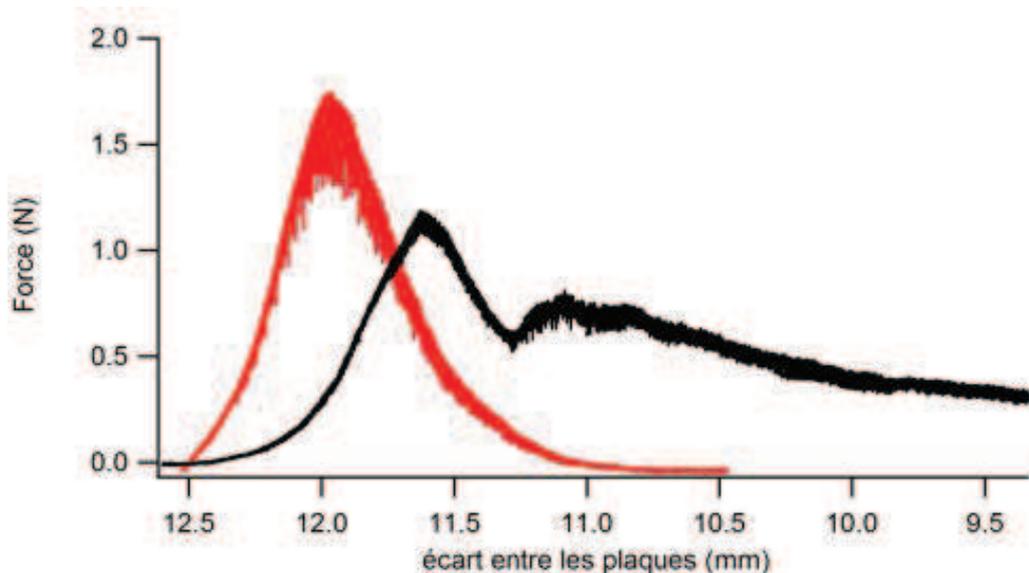


Figure 3.16: en ordonnée la force mesurée. En abscisse la distance entre les deux plaques. En rouge la courbe de l'agrégat sec et en noir la courbe de l'agrégat imbibé.

On considère que la rupture de l'agrégat correspond au maximum de la force. Les forces de rupture sont  $Force_{rupture\ sec} = 1.7\ N$  et  $Force_{rupture\ imbibé} = 1.2\ N$ . Pour déterminer la déformation relative à la rupture il faut définir l'écart ente les plaques initial et l'écart entre les plaques à la rupture.

L'écart entre les plaques à la rupture est bien défini sur les courbes, mais l'écart entre les plaques initial n'est pas bien défini sur les courbes. C'est pourquoi on choisit de définir l'écart entre les plaques initial au contact à partir d'un ajustement linéaire de la courbe avant la rupture (figure 3.17). Alors on définit l'écart entre les plaques initial comme l'intersection de l'ajustement linéaire avec la droite horizontale de force normale nulle.

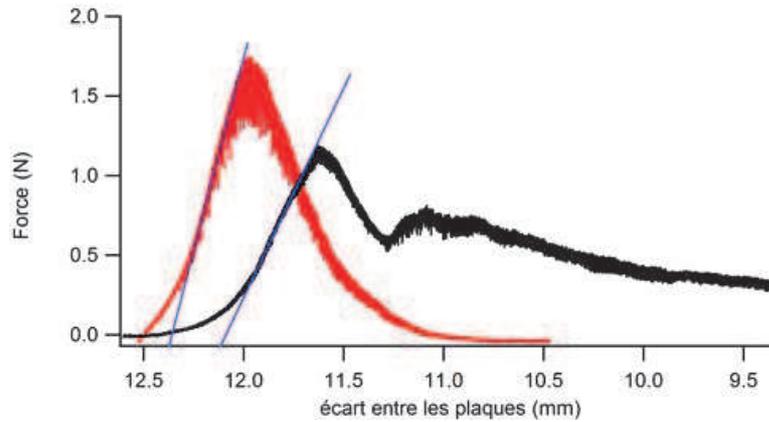


Figure 3.17: en ordonnée la force mesurée. En abscisse la distance entre les deux plaques. En rouge la courbe de l'agrégat sec et en noir la courbe de l'agrégat imbibé. Les segments bleus correspondent aux ajustements linéaires des courbes utilisés pour définir l'écart entre les plaques initial au contact qui sera utilisé dans le calcul de la déformation relative à la rupture.

On trouve  $déformation\ relative_{rupture\ sec} = 3.3\%$  et  $déformation\ relative_{rupture\ imbibé} = 4.0\%$ . Les contraintes à la rupture ont pour valeurs  $\sigma_{rupture\ sec} = 0.45\ bars$  et  $\sigma_{rupture\ imbibé} = 0.31\ bars$ . Les modules de Young calculés à partir de l'équation  $E = \frac{\sigma_{rupture}}{déformation_{rupture}}$  ont pour valeurs  $E_{rupture\ sec} = 1.38\ MPa$  et  $E_{rupture\ didp} = 0.76\ MPa$ .

### 3.2.1.2.3 Conclusion des résultats

La forme des fragments après rupture d'un agrégat de billes de silice de diamètre  $300\ nm$  ne dépend pas de l'état d'imbibition, les fragments obtenus sont deux demi-sphères. La forme des fragments après rupture d'un agrégat de billes de silice de diamètre  $1\ \mu m$  dépend de l'état d'imbibition, les fragments de l'agrégat sec sont poudreux, les fragments de l'agrégat imbibé sont en blocs.

La contrainte à la rupture d'un agrégat de billes de silice de diamètre  $300\ nm$  est évaluée à  $250\ bars$ . La contrainte à la rupture d'un agrégat de billes de silice de diamètre  $1\ \mu m$  est évaluée à  $0.38\ bars$ . La cohésion de l'agrégat diminue en utilisant des billes de silice de diamètre plus grand car les forces attractives de Van der Waals sont réduites.

### 3.2.1.3 Discussion

L'analyse des résultats a permis d'établir la contrainte de cohésion des agrégats. Or notre objectif est d'étudier la rupture d'un agrégat sous écoulement. Pour pouvoir disperser un agrégat sous écoulement il faut que la contrainte hydrodynamique soit de l'ordre de grandeur de la contrainte de cohésion de l'agrégat. Calculons alors la contrainte de cisaillement pour un écoulement cône plan pour déterminer la vitesse de rotation requise pour disperser l'agrégat en fonction de la viscosité du liquide et des dimensions du cône.

## Calcul de la contrainte de cisaillement d'un écoulement cône plan

La contrainte visqueuse s'écrit:

$$\sigma_{visqueuse} = \eta \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

avec  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement. Pour une géométrie cône plan le taux de cisaillement est constant dans le liquide.  $\dot{\gamma}$  peut s'écrire en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  et de l'angle du cône  $\alpha$ , on obtient alors l'expression de la contrainte visqueuse suivante:

$$\sigma_{visqueuse} = \eta \frac{2\pi\omega}{\tan \alpha} \quad (3.4)$$

L'application numérique pour  $\eta = 140 \text{ Pa.s}$ ,  $\omega = 500 \text{ rpm}$ , et  $\alpha = 10^\circ$  qui sont les limites supérieures de notre matériel donne  $\sigma_{visqueuse} = 0.4 \text{ bars}$ . La contrainte visqueuse est alors du même ordre de grandeur que la contrainte de rupture d'un agrégat de billes de silice de diamètre  $1 \mu\text{m}$ , et très petite devant la contrainte de rupture d'un agrégat de billes de silice de diamètre  $300 \text{ nm}$ .

### 3.2.1.4 Conclusion

La contrainte de cisaillement maximale accessible avec un rhéomètre en géométrie cône plan (avec  $\eta = 140 \text{ Pa.s}$ ,  $\omega = 500 \text{ rpm}$ , et  $\alpha = 10^\circ$ ) devrait permettre de casser des agrégats de billes de silice de  $1 \mu\text{m}$  sous écoulement.

## 3.2.2 Rupture d'un agrégat sous écoulement.

### 3.2.2.1 Introduction

Un agrégat est soumis à un écoulement cisailant entre une plaque fixe et un cône rotatif. Des premiers tests au rhéomètre avec un solvant de viscosité  $140 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , un cône d'angle  $10^\circ$  et une vitesse de rotation de  $500 \text{ rpm}$  montrent que les agrégats de billes de diamètre  $1 \mu\text{m}$  ne sont pas dispersés malgré notre prédiction à la page 151. Mais les tests montrent que des agrégats de billes de diamètre  $8 \mu\text{m}$  sont dispersés par rupture. On va donc utiliser des agrégats de billes de diamètre  $8 \mu\text{m}$  dans le but d'étudier l'influence de l'état d'imbibition sur la rupture de l'agrégat sous écoulement.

### 3.2.2.2 Matériels et méthode

#### 3.2.2.2.1 Fabrication de l'agrégat

Une goutte de suspension de volume  $5 \mu\text{L}$  de billes de silice de diamètre  $8 \mu\text{m}$  dans de l'eau est déposée sur une bande de ruban téflon collée sur une plaque en verre avec du scotch double face. Après séchage à  $80^\circ\text{C}$  pendant  $2 \text{ heures}$  un agrégat sec est obtenu. La forme de l'agrégat est arrondie avec un diamètre d'environ  $1 \text{ mm}$  comme le montre la photo de droite de la figure 3.18.

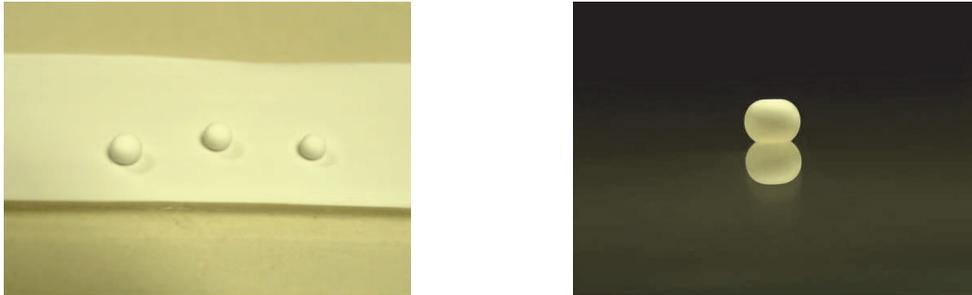


Figure 3.18: à gauche une photo de gouttes de suspension déposées sur la bande de téflon de largeur  $1 \text{ cm}$ . À droite la photo de l'agrégat sec obtenu constitué de billes de silice de diamètre  $8 \mu\text{m}$  et son reflet sur une plaque de verre

#### 3.2.2.2.2 Montage optique

La dispersion des agrégats est étudiée par imagerie. Pour cela le cône rotatif est de couleur noir opaque afin de contraster avec l'agrégat de silice blanc, et la cuve de mélange cylindrique possède un fond en verre. Alors une caméra équipée d'un objectif est positionnée sous la plaque en verre pour imager l'agrégat lors du cisaillement. Deux lampes fluorocompactes sont disposées de part et d'autre de la caméra pour illuminer l'écoulement.

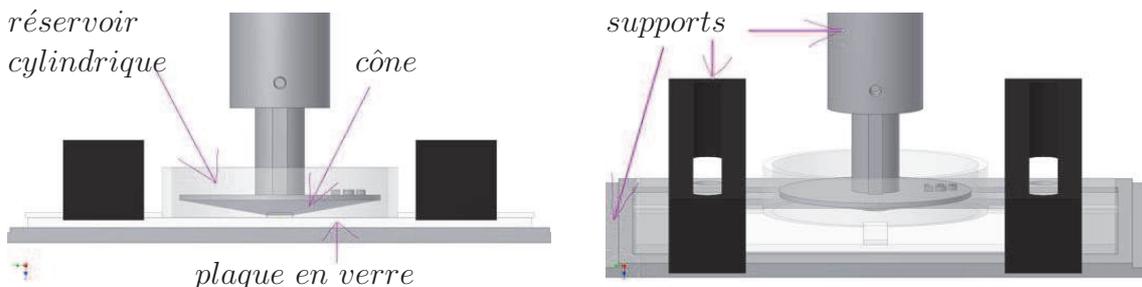


Figure 3.19: montage réalisé permettant d'imager la rupture d'un agrégat sous écoulement rotatif de géométrie cône/plan (rayon du cône  $2 \text{ cm}$ ). La plaque au fond de la cuve de mélange cylindrique est en verre, une caméra est positionnée sous la plaque en verre pour imager l'agrégat cisailé.

### 3.2.2.3 Contrôle de l'état d'imbibition

On souhaite étudier l'influence de l'état d'imbibition sur la dispersion d'un agrégat. Pour cela il faut que la cinétique d'imbibition soit plus lente que la durée des expériences de dispersion sinon on ne pourra étudier que la dispersion d'agrégats imbibés. La cinétique d'imbibition d'un agrégat de diamètre  $2\text{ mm}$  constitué de billes de silice de diamètre  $8\ \mu\text{m}$  par le liquide polyurethane dans didp de viscosité  $140\text{ Pa.s}$  est mesurée par imagerie (figure 3.20).



Figure 3.20: photos de l'imbibition d'un agrégat de diamètre  $2\text{ mm}$  constitué de billes de silice de diamètre  $8\ \mu\text{m}$  par le liquide polyurethane dans didp de viscosité  $140\text{ Pa.s}$ .

Les images sont binarisées pour évaluer la cinétique d'imbibition. Les photos de la figure 3.20 après binarisation sont données sur la figure qui suit:



Figure 3.21: binarisation des photos de la figure 3.20 de l'imbibition d'un agrégat de diamètre  $2\text{ mm}$  constitué de billes de silice de diamètre  $8\ \mu\text{m}$  par le liquide polyurethane dans didp de viscosité  $140\text{ Pa.s}$ .

L'analyse de la cinétique d'imbibition montre que l'agrégat est complètement imbibé après environ  $2\text{ heures}$ :

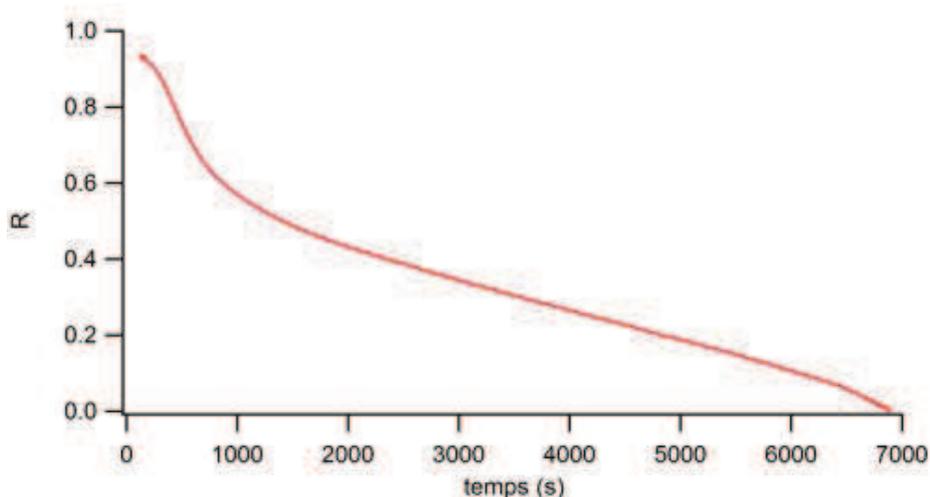


Figure 3.22: évolution du rayon du front normé  $R$  en fonction du temps relatif à l'imbibition d'un agrégat de diamètre  $2\text{ mm}$  constitué de billes de silice de diamètre  $8\ \mu\text{m}$  par le liquide polyurethane dans didp de viscosité  $140\text{ Pa.s}$

Lors des essais de dispersion d'agrégats secs la mise en contact entre l'agrégat et le solvant intervient moins de 5 *minutes* avant la rupture de l'agrégat, le rayon normé d'imbibition est alors de 0.85 d'après la courbe de la figure 3.22.

En conclusion le système d'agrégat et liquide choisi donne la possibilité d'étudier l'influence de l'état d'imbibition de l'agrégat sur sa dispersion testée dans le paragraphe suivant.

### 3.2.2.3 Protocole des essais de rupture

On teste la rupture d'agrégats secs ou complètement imbibés de diamètre environ 2 *mm* constitués de billes de silice de diamètre 8  $\mu m$ . L'agrégat se trouve dans le liquide sous le cône rotatif et assez éloigné du centre pour ne pas être écrasé entre le cône et le plan. Le rayon du cône est de 2 *cm* donc la distance verticale maximale entre le cône et le plan, située au bord du cône, est de 3.5 *mm*. La vitesse du moteur en fonction du temps est imposée comme indiqué sur la figure 3.23 en cinq paliers successifs. La vitesse des paliers a pour valeur  $50 * 10^{\frac{i}{4}}$  *rpm* avec *i* compris entre 0 et 4 (*rpm* désigne le nombre de tours par minute). La durée des quatre premiers paliers est de 5 *s*. Le dernier palier est maintenu tant que l'agrégat n'a pas été dispersé par rupture ou par érosion complète.

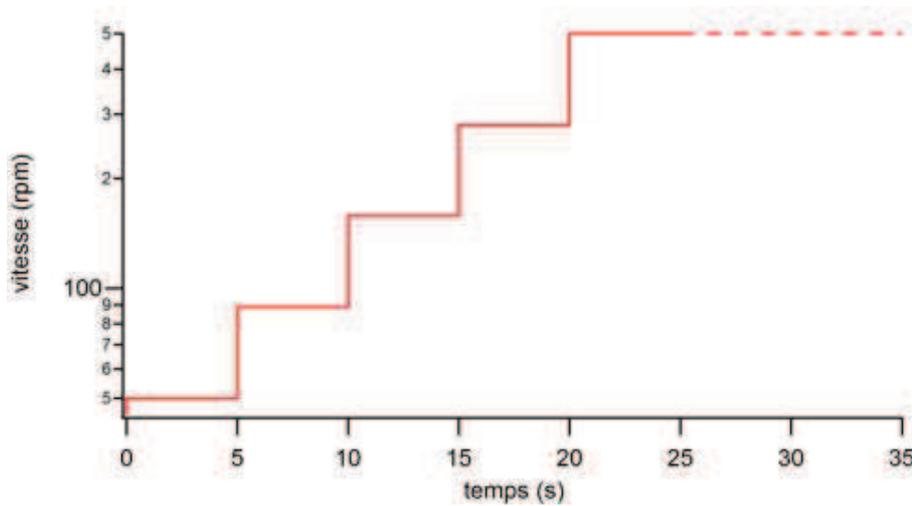


Figure 3.23: vitesse du moteur en échelle logarithmique en fonction du temps. La vitesse évolue en cinq paliers successifs, les quatre premiers paliers durent 5 *s*, le dernier palier est maintenu tant que l'agrégat n'a pas été dispersé par rupture ou par érosion complète. L'unité de la vitesse est le nombre de tours par minute.

### 3.2.2.4 Résultats et discussion

#### 3.2.2.4.1 Dispersion d'un agrégat sec

Pour toutes les expériences réalisées la rupture de l'agrégat sec est observée. La rupture se produit à des vitesses différentes suivant les agrégats bien que les agrégats aient été fabriqués de la même façon. Le nombre de ruptures d'agrégats pour chaque palier de vitesse de rotation est indiqué sur la figure 3.24.

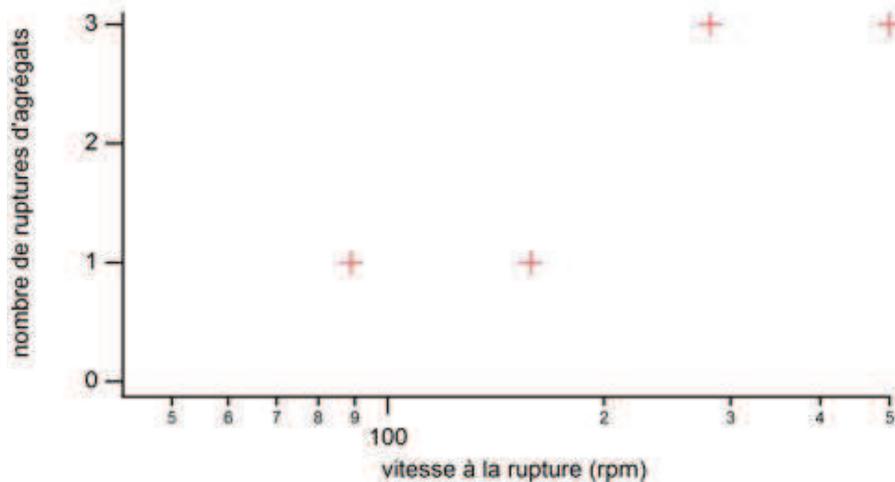


Figure 3.24: en ordonnées le nombre d'agrégats secs dont on a observé la rupture pour une vitesse de rotation donnée en abscisses entre 50 *rpm* et 500 *rpm*. L'agrégat de diamètre 2 *mm* est constitué de billes de silice de diamètre 8  $\mu m$ , le liquide est le polyurethane dans didp de viscosité 140 *Pa.s*

#### Images de la rupture

L'agrégat se déforme avant de se briser comme le montre la figure suivante:

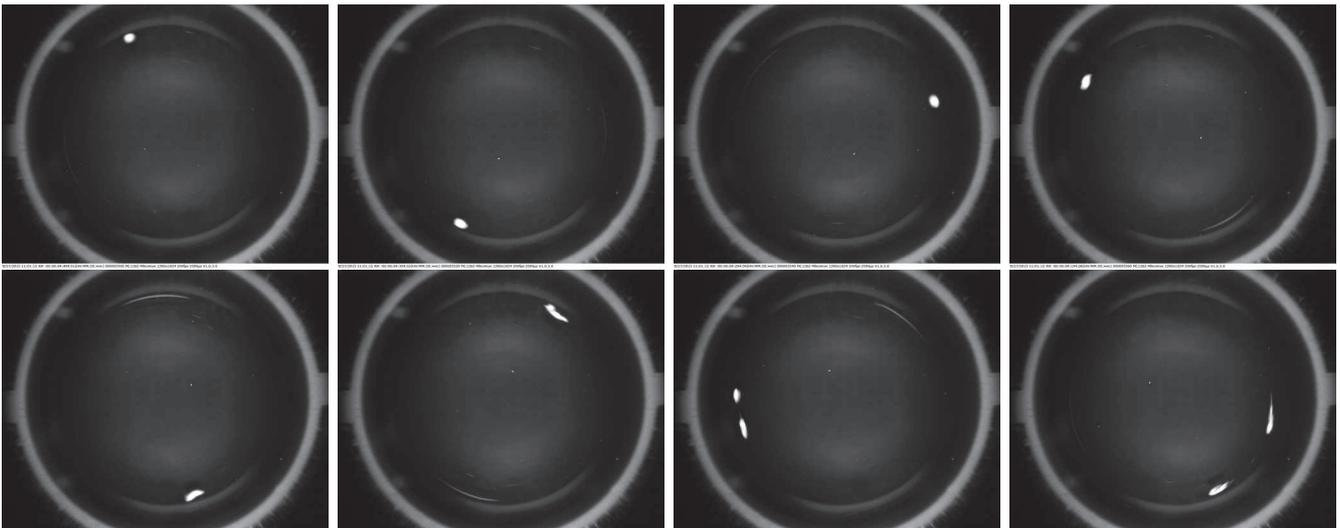


Figure 3.25: photos de la rupture d'un agrégat sec sous écoulement rotatif de géométrie cône/plan. Les photos sont rangées par ordre chronologique de gauche à droite puis de haut en bas. L'agrégat de diamètre 2 *mm* est constitué de billes de silice de diamètre 8  $\mu m$ , le liquide est le polyurethane dans didp de viscosité 140 *Pa.s*

Pour quantifier la déformation de l'agrégat à la rupture on calcule le rapport d'aspect défini comme le rapport entre la longueur et la largeur de l'ellipse la plus similaire à la particule brute obtenue en imposant la conservation de l'aire, l'inclinaison et le centre de masse (figure 3.26).

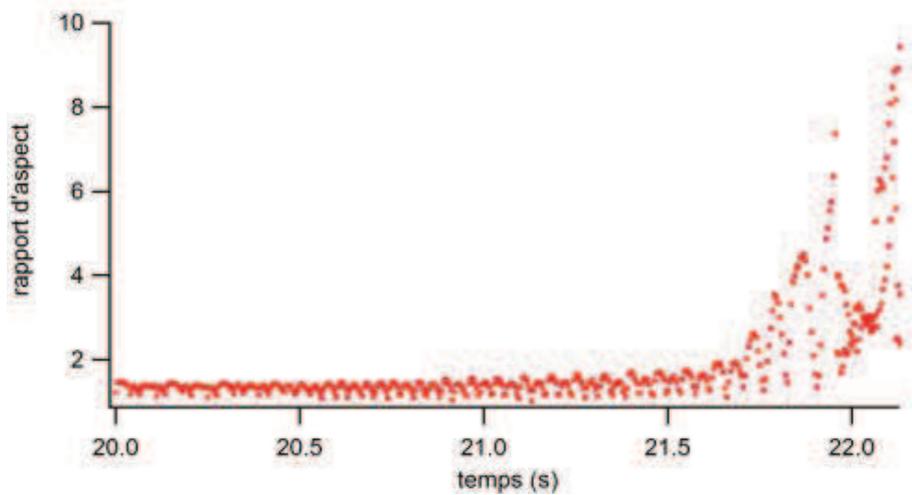


Figure 3.26: évolution du rapport d'aspect avec le temps jusqu'à la rupture, la vitesse de rotation est de 500 *rpm*. Le rapport d'aspect est défini comme le rapport entre la longueur et la largeur de l'ellipse la plus similaire à la particule brute.

Le rapport d'aspect oscille avec le temps car l'agrégat de forme oblonge tourne sur lui même. La durée d'un tour de rotation du cône est de 120 *ms*, la période des oscillations correspond à 50 *ms*, l'agrégat tourne sur lui même 2.4 fois par tour de rotation du cône. Le rapport d'aspect à la rupture est évalué à 5 sur la figure 3.26).

L'évolution du rapport d'aspect à la rupture en fonction de la vitesse de rupture est tracée sur la figure suivante:

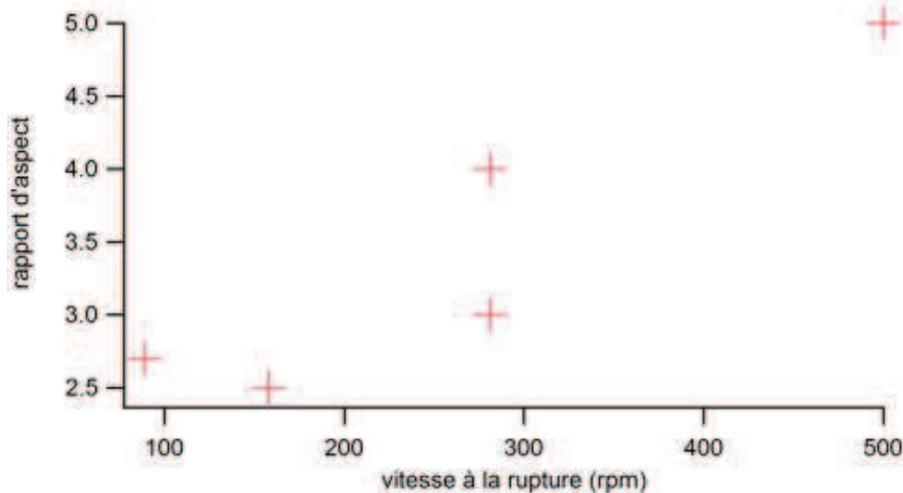


Figure 3.27: rapport d'aspect à la rupture en fonction de la vitesse à la rupture.

D'après la figure 3.27, le rapport d'aspect à la rupture est plus grand lorsque la vitesse à la rupture est plus grande.

### 3.2.2.4.2 Dispersion d'un agrégat imbibé

Les agrégats sont imbibés pendant une journée avant d'être dispersés. Pour toutes les expériences réalisées on n'observe pas la rupture de l'agrégat imbibé mais l'érosion.

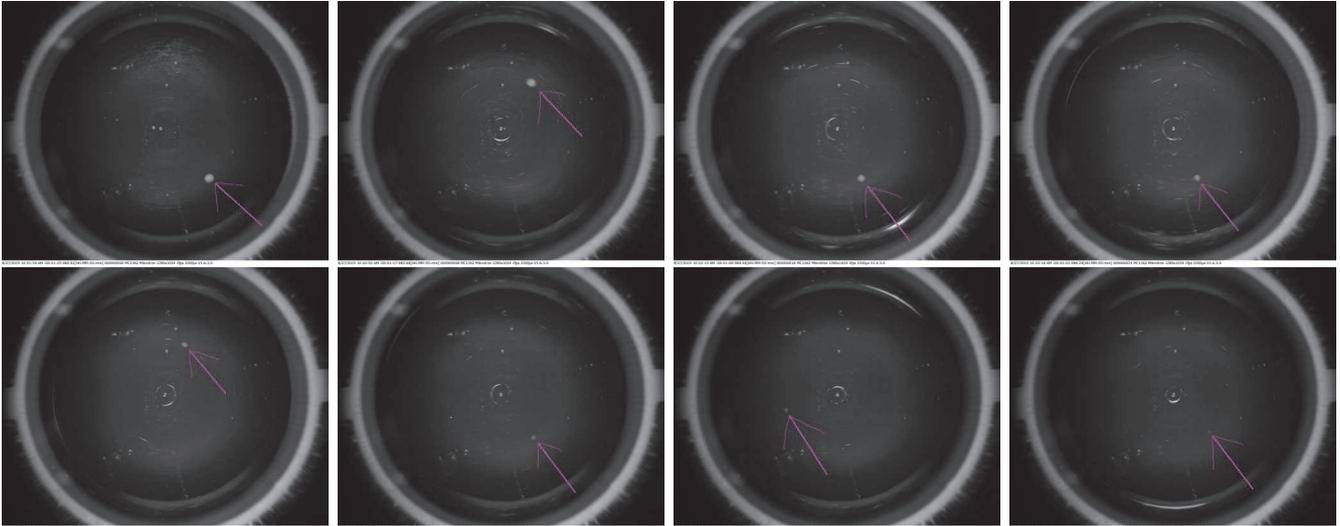


Figure 3.28: photos de l'érosion d'un agrégat imbibé sous écoulement rotatif de géométrie cône/plan. Les photos sont rangées dans l'ordre chronologique de gauche à droite puis de haut en bas. L'agrégat de diamètre 2 mm est constitué de billes de silice de diamètre 8  $\mu m$ , le liquide est le polyurethane dans didp de viscosité 140 Pa.s

#### Images de la rupture

#### Cinétique d'érosion expérimentale

La cinétique d'érosion est évaluée en binarisant les images et en calculant le rayon du disque équivalent de même aire que la particule binarisée.

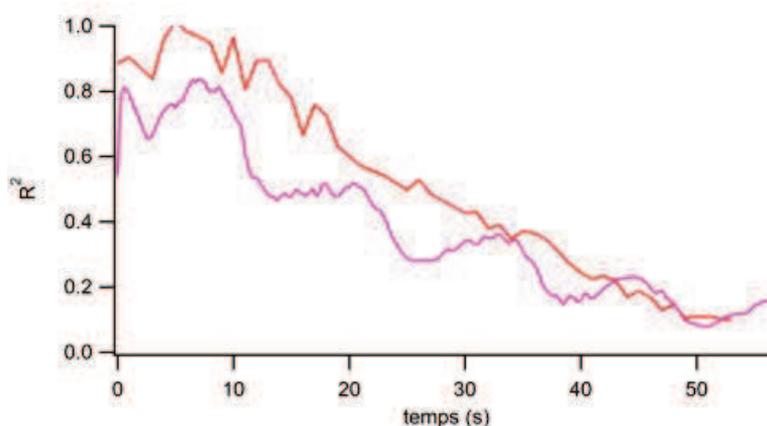


Figure 3.29: évolution du carré du rayon de l'agrégat érodé normé par son rayon initial en fonction du temps. Pour les deux expériences représentées l'instant initial correspond au début du palier de vitesse 500 rpm. L'agrégat de diamètre 2 mm est constitué de billes de silice de diamètre 8  $\mu m$ , le liquide est le polyurethane dans didp de viscosité 140 Pa.s

On observe des oscillations sur une des deux courbes à cause de l'éclairage instable.

### **3.2.2.5 Conclusion**

Dans nos expériences la contrainte visqueuse de rupture d'un agrégat sec est inférieure à la contrainte visqueuse de rupture d'un agrégat imbibé. On a observé que l'agrégat sec se déforme jusqu'à atteindre un rapport d'aspect de l'ordre de 5 à la rupture, l'agrégat imbibé s'érode en conservant sa symétrie sphérique.

### **3.2.3 Conclusion des expériences de rupture d'agrégats**

Nos expériences s'accordent avec l'étude bibliographique sur le fait que les agrégats imbibés sont beaucoup plus difficile à disperser que les agrégats secs.

Afin de réaliser un mélangeur industriel efficace on va développer un mélangeur qui disperse la poudre dès sa mise en contact avec le liquide afin de limiter l'imbibition.

### 3.3 Mélangeur industriel

#### 3.3.1 Comment choisir un mélangeur industriel ? [10]

Les domaines de fonctionnement des principaux types de mélangeurs sont regroupés sur l'abaque de la figure 3.30 avec la viscosité en abscisses et le volume du mélange en ordonnées. Des images des mélangeurs sont données sur la figure 3.31 pour les mélangeurs discontinus, et la figure 3.32 pour les mélangeurs continus.

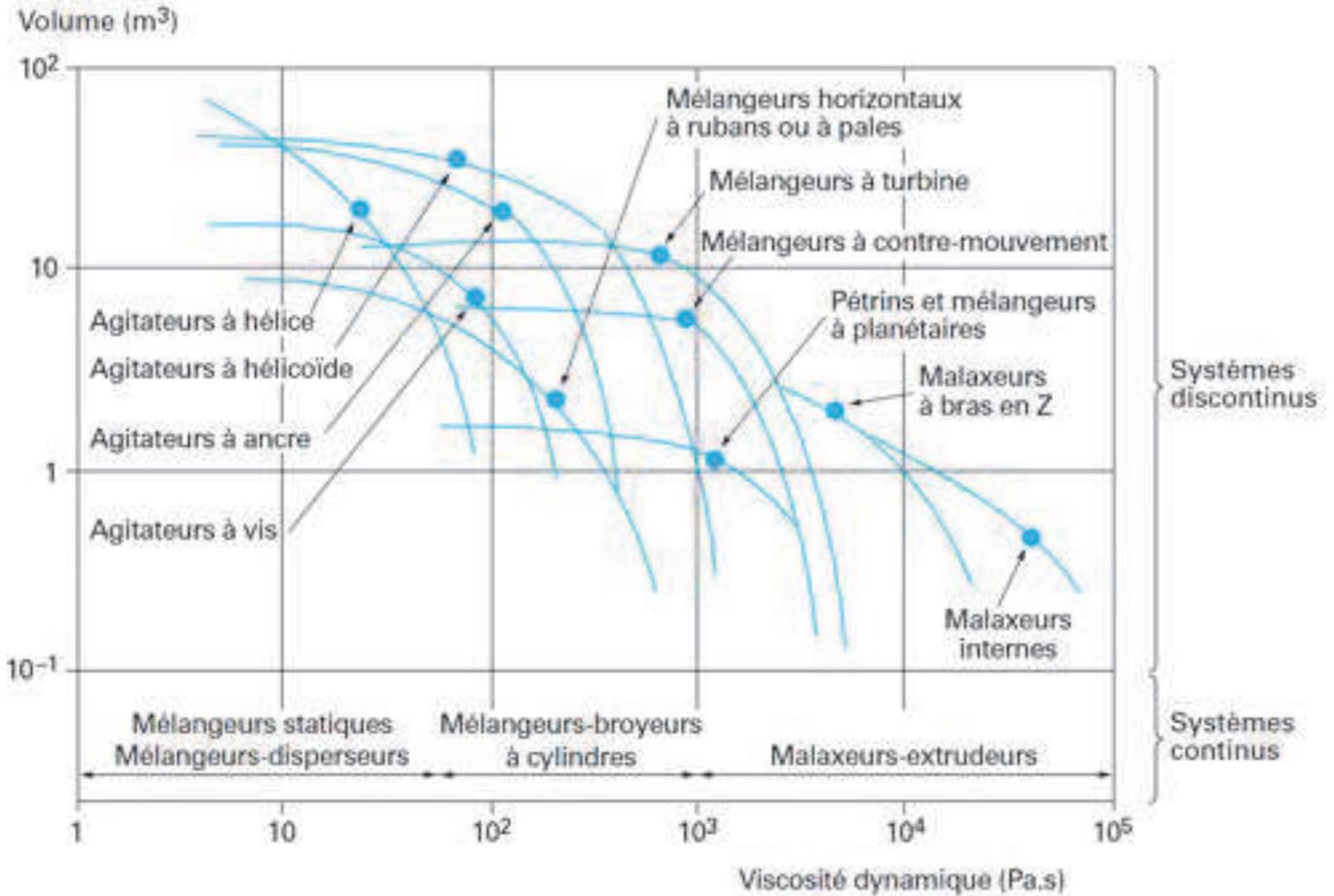


Figure 3.30: abaque du domaine de fonctionnement des mélangeurs en fonction de la viscosité en abscisses et du volume du mélange en ordonnées. Pour les mélangeurs continus le volume est libre. Chaque courbe indique les limites supérieures approximatives du domaine de fonctionnement de l'appareil. [75]



Figure 3.31: images de mélangeurs discontinus indiqués sur l'abaque de la figure 3.30.



Figure 3.32: images de mélangeurs continus indiqués sur l'abaque de la figure 3.30.

Une fois le type de mélangeur choisi sur l'abaque de la figure 3.30, il existe une autre abaque pour déterminer la géométrie la plus efficace en fonction du temps de mélange choisi ou de l'énergie de mélange choisie. Par exemple les domaines de fonctionnement des mélangeurs de type agitateur sont regroupés sur l'abaque de la figure 3.33 avec en ordonnées l'énergie à fournir au mélangeur pour réaliser le mélange pendant un temps donné en axe des abscisses.

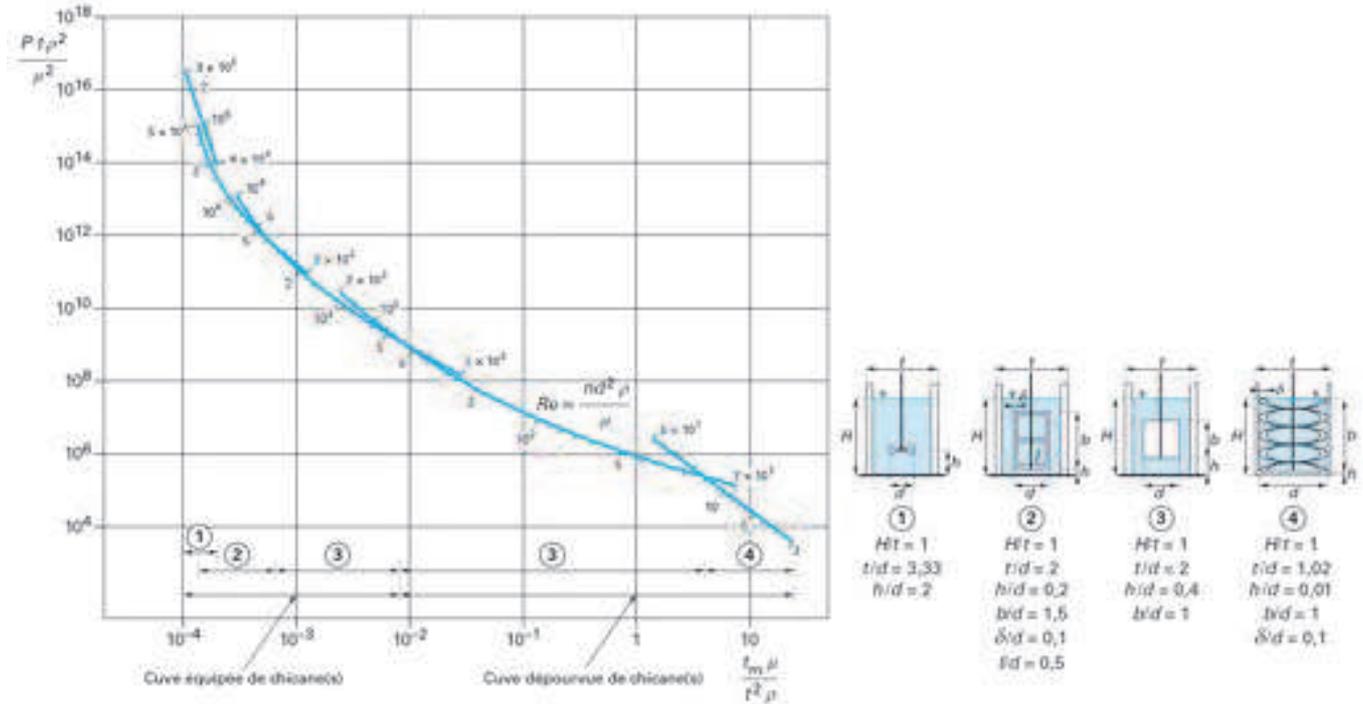


Figure 3.33: abaque du domaine de fonctionnement des agitateurs avec pour axe des ordonnées l'énergie à fournir au mélangeur pour réaliser le mélange pendant un temps donné en axe des abscisses. Cette abaque est utilisée par Zlokarnik [76] pour déterminer l'agitation qui minimise l'énergie dépensée pour réaliser une opération de mélange dans un temps donné.  $P$  est la puissance,  $t$  la dimension de la cuve,  $\rho$  la masse volumique,  $\mu$  la viscosité,  $t_m$  le temps de mélange. [77]

### 3.3.2 Développement d'un mélangeur continu en entreprise

On choisit de développer un mélangeur continu pour deux raisons principales:

- ce type de mélangeur permet de disperser la poudre dès sa mise en contact avec le liquide, ce qui permet de mélanger efficacement car la poudre n'a pas le temps de s'imbiber
- le second avantage important de ce type de mélangeur est que dans le cas où le mélange final est réactif, alors le mélangeur continu permet une production continue de mélange frais

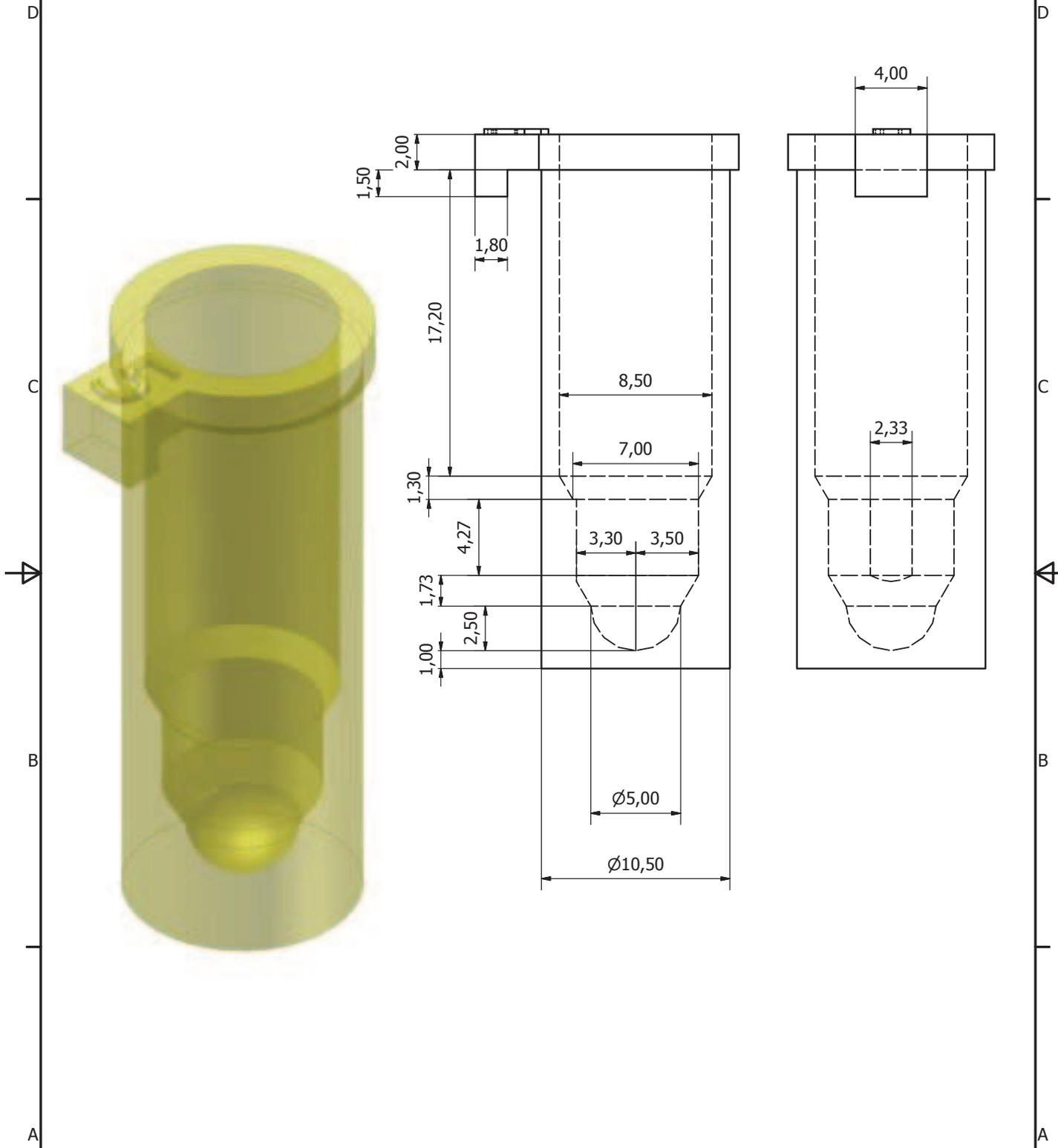
La mise en oeuvre d'un mélangeur continu nécessite une technologie plus avancée que le mélangeur discontinu car on doit contrôler l'apport de matière en continu. Le développement de cette technologie est un besoin pour certaines applications nouvelles telles que l'impression 3D de ciment en cours de réalisation dans l'entreprise Sika.



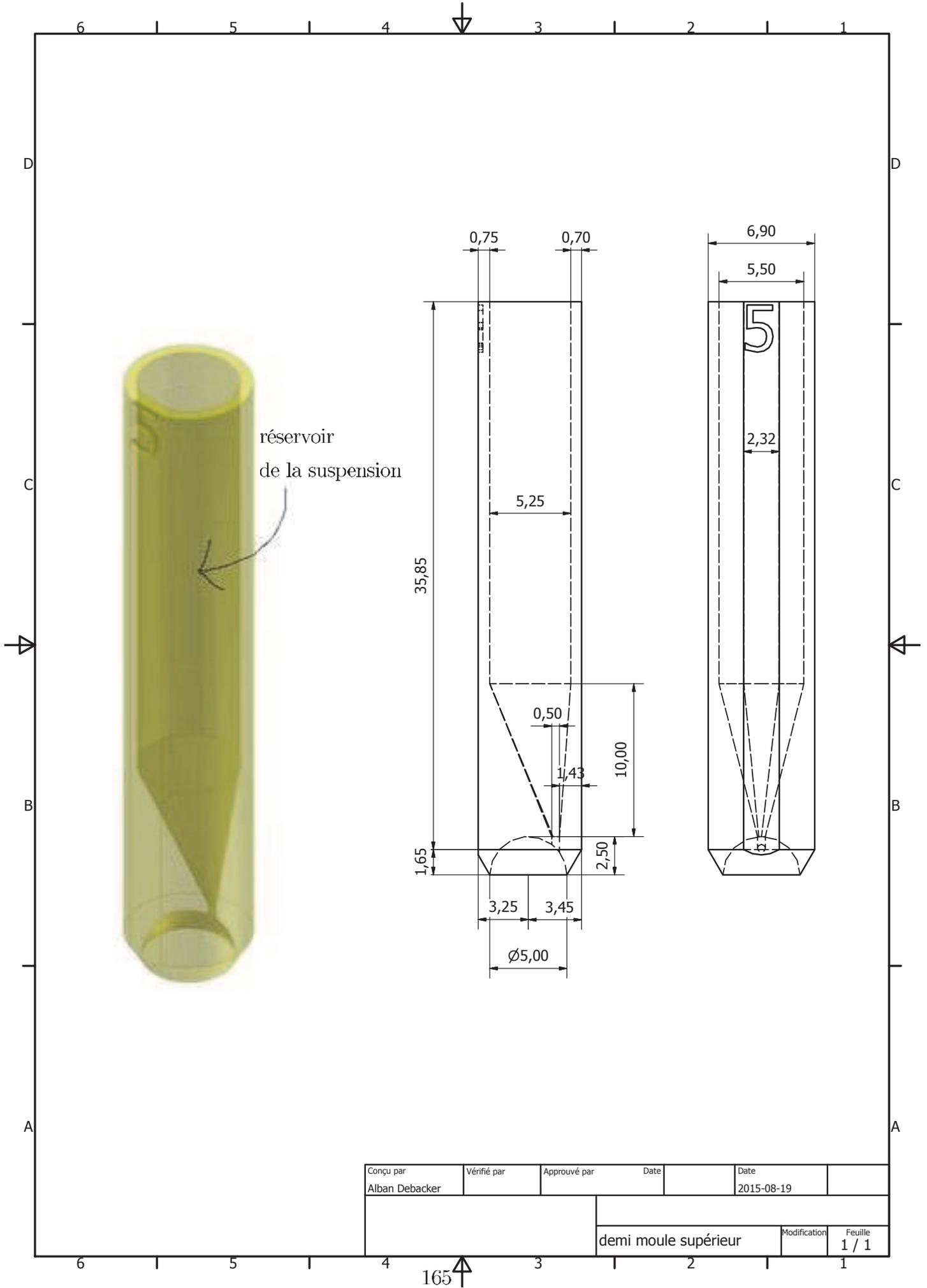
# Chapitre 4

## Annexe

# 4.1 Dessins 3D des moules de fabrication d'un agrégat sphérique par centrifugation



Conçu par	Vérifié par	Approuvé par	Date	Date	
Alban Debacker				2015-08-19	
			demi moule inférieur		
			Modification	Feuille	
				1 / 1	



## 4.2 Cinétique de la dissolution d'une bulle d'air dans le didp

### Calcul du flux

Le nombre de molécules d'air se dissolvant par unité de temps s'écrit:

$$\Psi_{air\ liquide}(r_{bulle}) = -4\pi r_{bulle}^2 \frac{dr_{bulle}}{dt} \frac{p}{R_{GP}T} \quad (4.1)$$

avec  $r_{bulle}$  le rayon de la bulle d'air,  $t$  le temps,  $p$  la pression de l'air supposée constante pendant la dissolution,  $R_{GP}$  la constante des gaz parfaits, et  $T$  la température.

Le nombre de molécules d'air traversant une sphère de rayon  $r$  situé dans le liquide s'écrit en utilisant la loi de Fick:

$$\Psi_{liquide}(r) = \int \int_S -D \frac{\partial[air(r)]}{\partial r} dS = \int \int_S -D \frac{\partial[air(r)]}{\partial r} r d\theta r \sin\theta d\phi = -4\pi r^2 D \frac{d[air(r)]}{dr} \quad (4.2)$$

avec  $r$  le rayon de la sphère situé dans le liquide,  $D$  le coefficient de diffusion de l'air dans le liquide, et  $[air(r)]$  la concentration en air en  $r$ .

L'égalité des équations 4.1 et 4.2 en  $r_{bulle}$  s'écrit:

$$\Psi_{air\ liquide}(r_{bulle}) = \Psi_{liquide}(r_{bulle}) \quad (4.3)$$

Ainsi on obtient l'égalité:

$$-4\pi r_{bulle}^2 \frac{dr_{bulle}}{dt} \frac{p}{RT} = -4\pi r^2 D \frac{d[air(r)]}{dr} \quad (4.4)$$

que l'on réécrit pour séparer les variables  $[air(r)]$  et  $r$ :

$$\left( \frac{pr_{bulle}^2}{R_{GP}TD} \frac{dr_{bulle}}{dt} \right) \frac{dr}{r^2} = d[air(r)] \quad (4.5)$$

Par intégration entre  $[air(\infty)] = [air]_0$  et  $[air(r_{bulle})]$  on obtient:

$$- \left( \frac{pr_{bulle}^2}{R_{GP}TD} \frac{dr_{bulle}}{dt} \right) \frac{1}{r_{bulle}} = [air(r_{bulle})] - [air]_0 \quad (4.6)$$

avec  $[air]_0$  la concentration en air dissous dans le liquide pour un rayon infini. [78]

### Egalité des potentiels chimiques à l'équilibre

Le potentiel chimique de l'air dans la phase gazeuse à l'équilibre s'écrit avec le modèle du gaz parfait:

$$\mu_{air\ gaz} = \mu_{air\ gaz}^0 + R_{GP}T \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (4.7)$$

avec  $\mu_{air\ gaz}^0$  le potentiel chimique de l'air dans la phase gazeuse à l'état standard, c'est à dire l'air gazeux à la pression atmosphérique  $p_0$  et température de 298.15 K.

Le potentiel chimique de l'air dans la phase liquide à l'équilibre s'écrit:

$$\mu_{air\ liquide}(r) = \mu_{air\ liquide}^0 + R_{GP}T \ln \left( \frac{[air(r)]}{[air]_0} \right) \quad (4.8)$$

avec  $\mu_{air\ liquide}^0$  le potentiel chimique de l'air dans la phase liquide à l'état standard, c'est à dire l'air concentré à la valeur  $[air]_0$ .

Si on imagine un réservoir d'air à la pression  $p_0$  en contact avec le didp contenant de l'air dissous à la valeur de  $[air]_0$  alors le système est à l'équilibre et l'égalité des potentiels chimiques implique que les potentiels standards sont égaux:  $\mu_{air\ gaz}^0 = \mu_{air\ liquide}^0$  que l'on notera désormais  $\mu_{air}^0$ . L'égalité des potentiels chimiques en  $r_{bulle}$  s'écrit:

$$[air(r_{bulle})] = [air]_0 \frac{p}{p_0} \quad (4.9)$$

## Équation finale

En utilisant les deux équations 4.6 et 4.9 on obtient l'équation:

$$-\left(\frac{pr_{bulle}^2}{R_{GPT}D} \frac{dr_{bulle}}{dt}\right) \frac{1}{r_{bulle}} = [air]_0 \left(\frac{p}{p_0} - 1\right) \quad (4.10)$$

que l'on réécrit pour séparer les variables  $r_{bulle}$  et  $t$ :

$$-r_{bulle} dr_{bulle} \frac{1}{D_{GPT}R_{GPT}[air]_0 \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p}\right)} = dt \quad (4.11)$$

Par intégration entre  $r_{bulle}(t_{fin\ du\ plateau}) = r_{plateau}$  et  $r_{bulle}(t) = r_f$  on obtient:

$$(r_{plateau}^2 - r_f^2) \frac{1}{2DR_{GPT}[air]_0 \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p}\right)} = t - t_{fin\ du\ plateau} \quad (4.12)$$

## Comparaison entre la cinétique de dissolution théorique et l'expérience

Le tracé théorique est comparé au tracé expérimental. Le seul paramètre d'ajustement est la quantité  $DR_{GPT}[air]_0 \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p}\right)$ , les deux paramètres  $r_{plateau}$  et  $t_{fin\ du\ plateau}$  étant connus. Le meilleur ajustement obtenu est tracé sur la figure suivante:

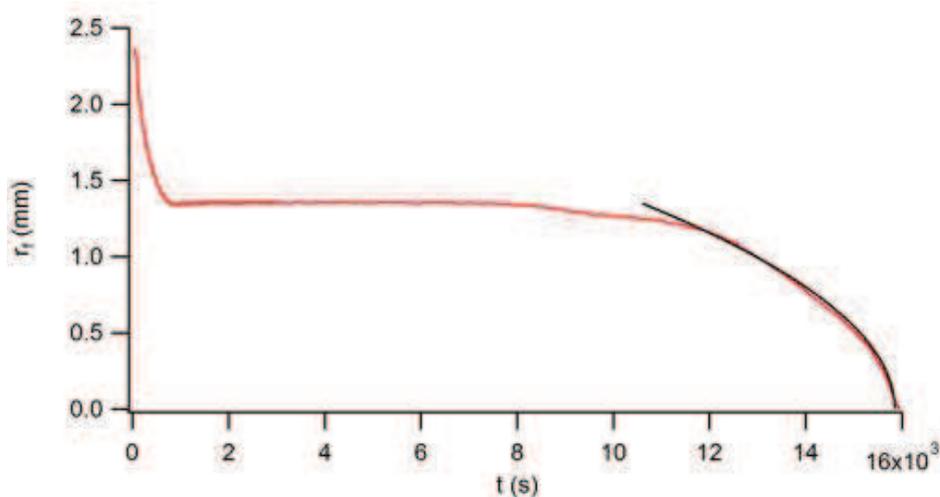


Figure 4.1: évolution du rayon du front en fonction du temps. En rouge le tracé expérimental et en noir le tracé théorique de la dissolution d'une bulle d'air dans un liquide. La valeur du paramètre d'ajustement  $DR_{GPT}[air]_0 \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p}\right)$  est de  $1.74 * 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$ .

On trouve un bon ajustement avec comme paramètre:  $DR_{GPT}[air]_0 \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{p} \right) = 1.74 * 10^{-4} \text{ mm}^2/s$ .  
La durée de la dissolution complète s'écrit:

$$t_{dissolution} = r_{plateau}^2 \frac{1}{2DR_{GPT}[air]_0 \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{p} \right)} \quad (4.13)$$

$t_{dissolution}$  ne dépend pas du rayon de l'agrégat. Or on a montré à la section 2.4.2.2.3 page 56 que la durée du dégazage est inversement proportionnelle au carré du rayon de l'agrégat.

### Application numérique

$t_{dissolution}$  est calculé à partir des valeurs suivantes:

$$r_{plateau} = 1.35 \text{ mm}$$

$$p = p_c + p_0 = 6.5 \text{ bars}$$

$$p_0 = 1 \text{ bar}$$

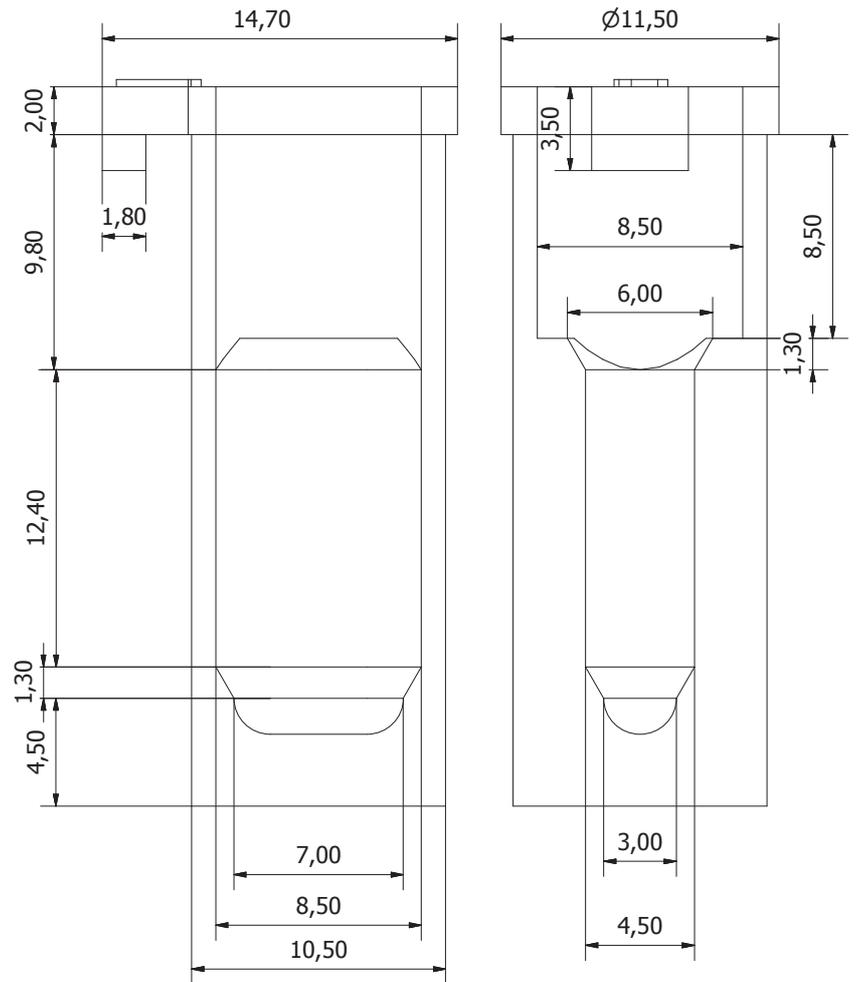
$$[air]_0 = 2.10^{-7} \text{ mol.m}^{-3}$$

$D = 2.10^{-12} \text{ m}^2.s$  calculé en utilisant la formule d'Einstein:

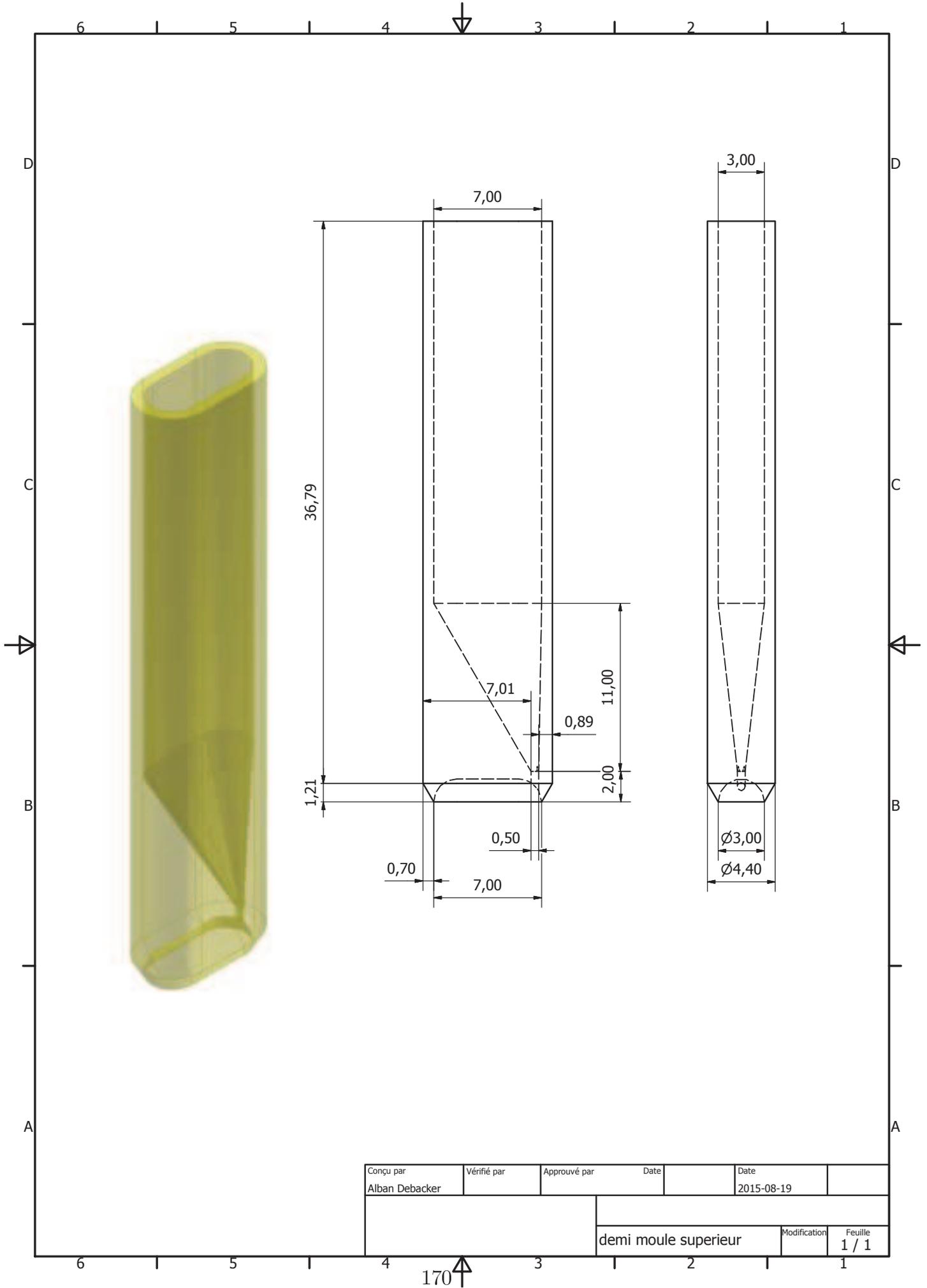
$$D = \frac{k_B T}{6\Pi\eta a} = \frac{1,4 \cdot 10^{-23} * 300}{6 * 3,14 * 0.1 * 10^{-10}} = 2,23 * 10^{-11} \text{ m}^2.s^{-1} \quad (4.14)$$

Le calcul donne  $DR_{GPT}[air]_0 \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{p} \right) \approx 10^{-13} \text{ mm}^2/s$  soit  $t_{dissolution} \approx 10^{13} \text{ s}$  très grand devant la durée du dégazage expérimentale mesurée donc cette théorie est en désaccord avec l'expérience.

### 4.3 Dessins 3D des moules de fabrication d'un agrégat oblong par centrifugation



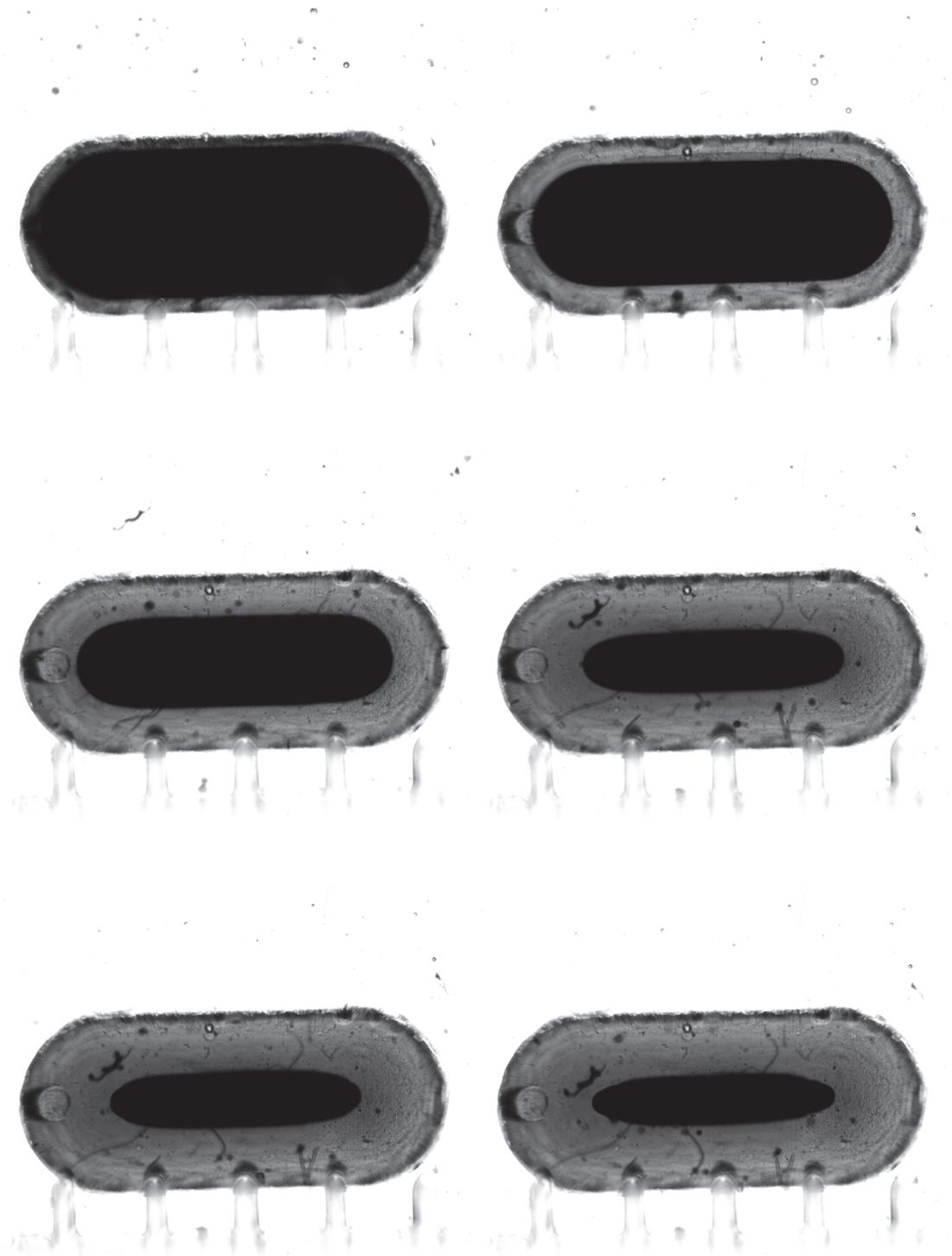
Conçu par Alban Debacker	Vérifié par	Approuvé par	Date	Date 2015-09-16
demi moule inférieur			Modification	Feuille 1 / 1

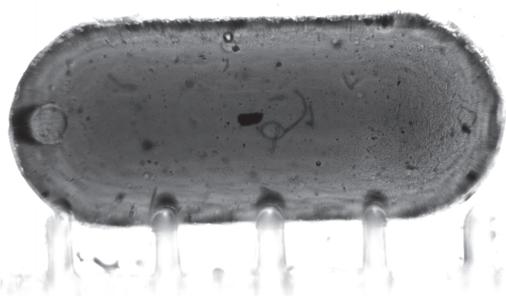
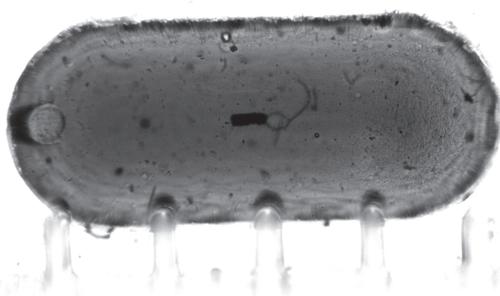
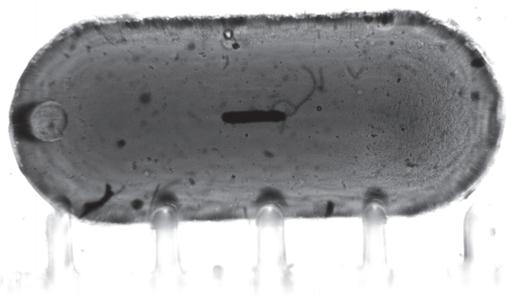
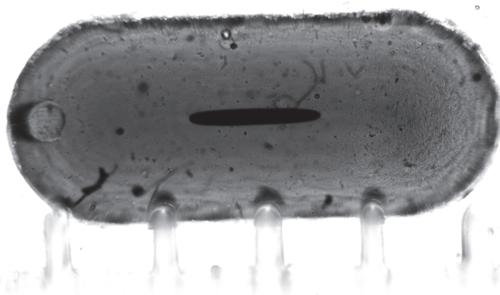
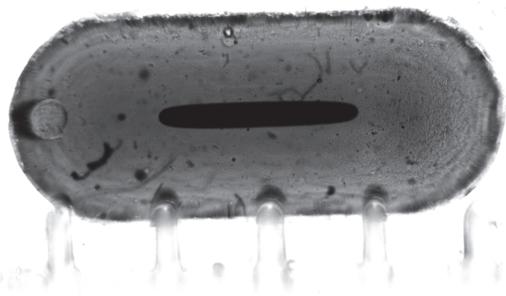
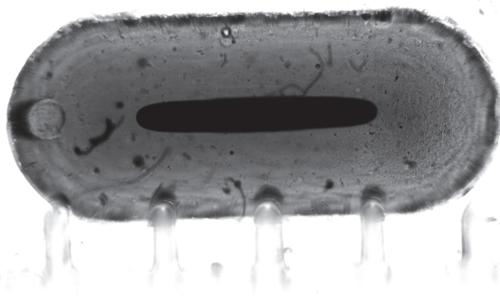
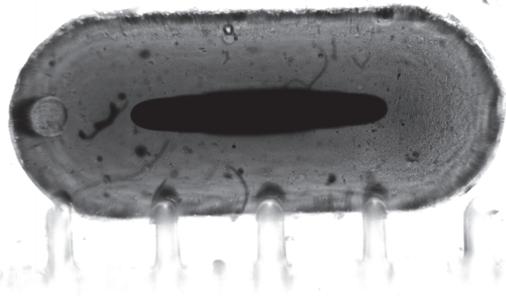
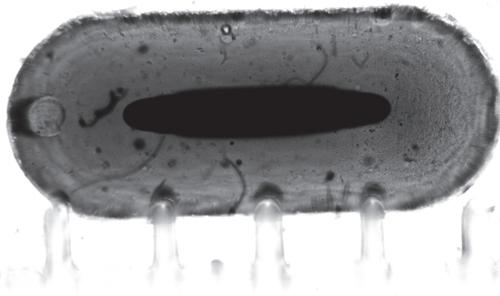


## 4.4 Images des expériences avec un agrégat en forme de cylindre à bouts sphériques

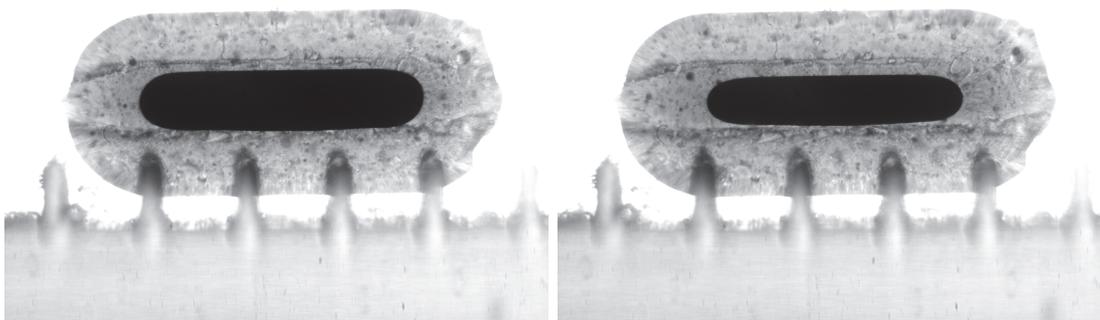
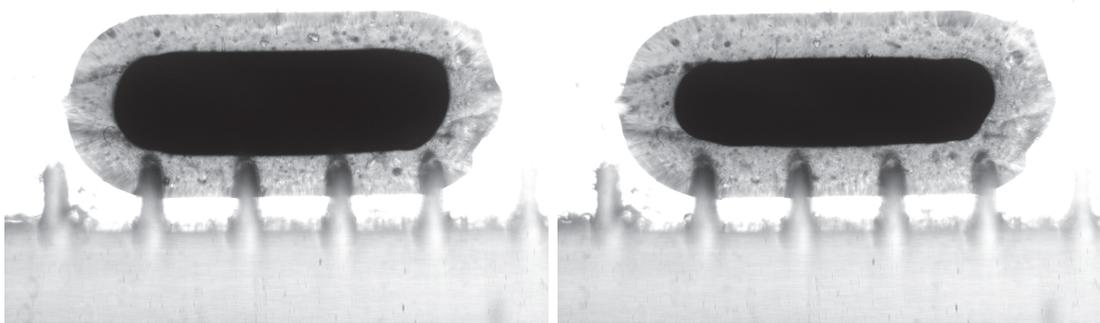
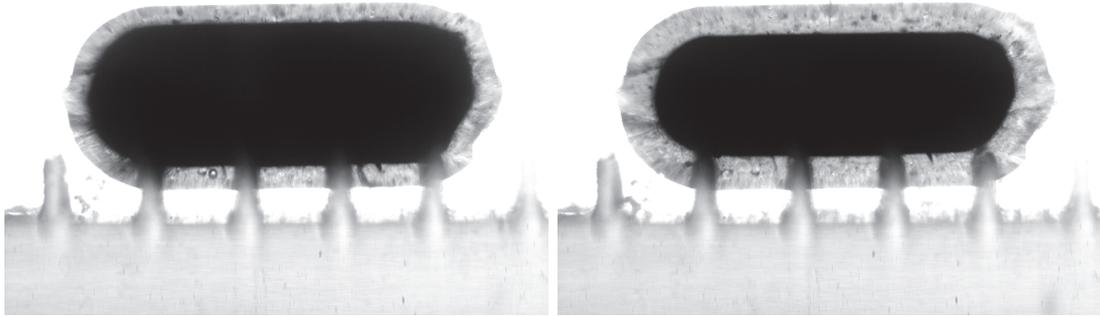
(vidéos des expériences sur youtube: imbibition of cylindrical aggregate)

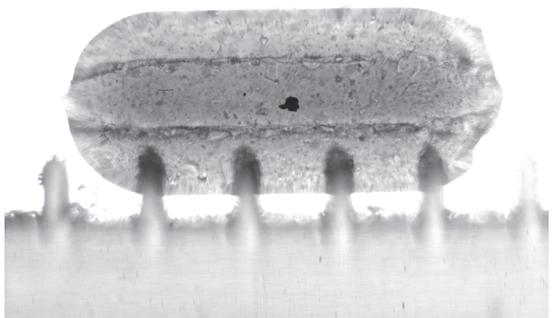
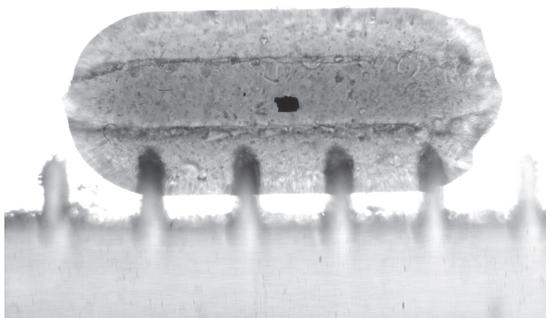
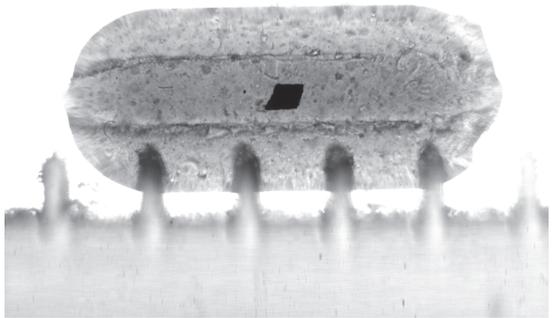
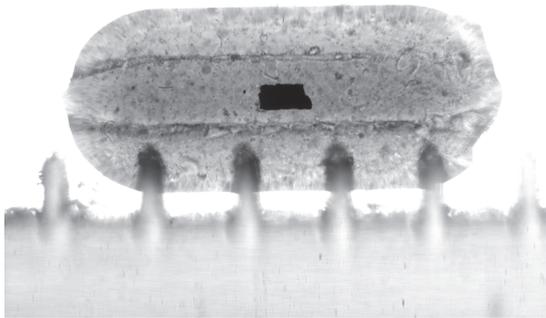
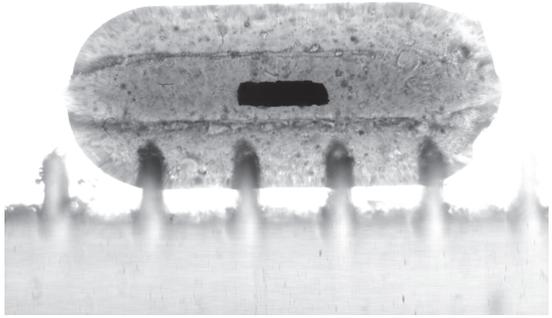
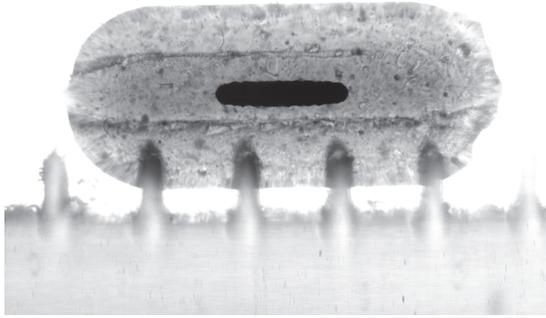
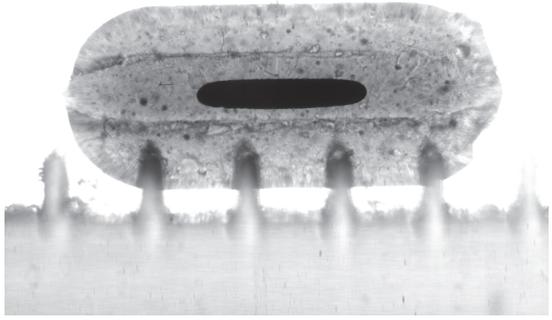
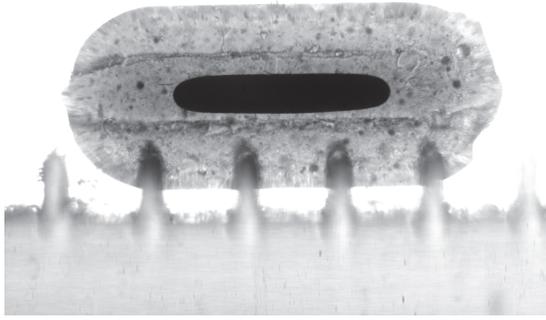
$p_v = 10 \text{ mbars}$



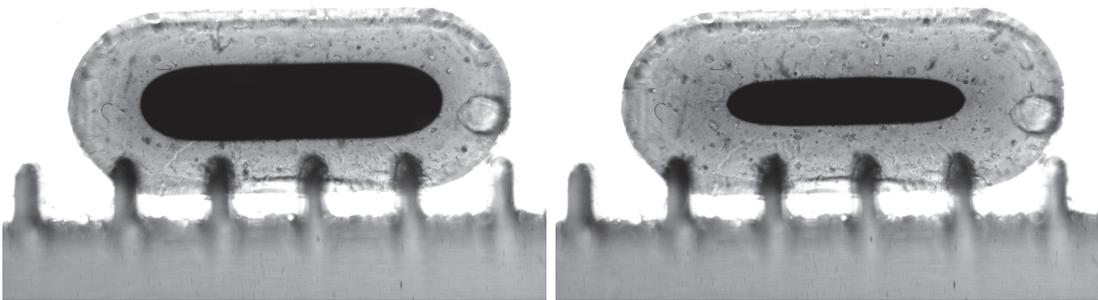
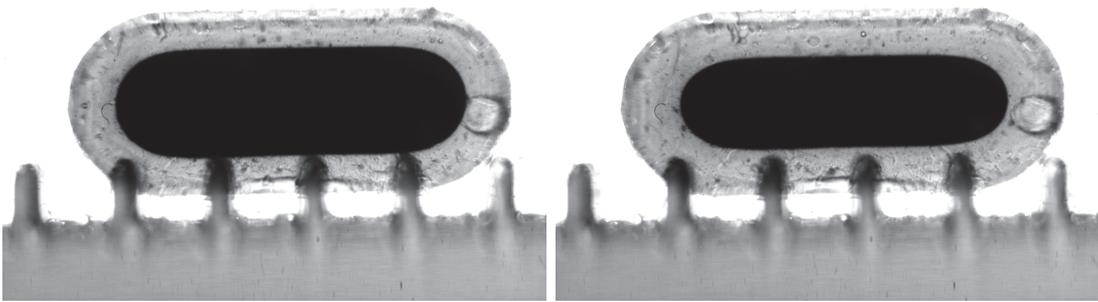
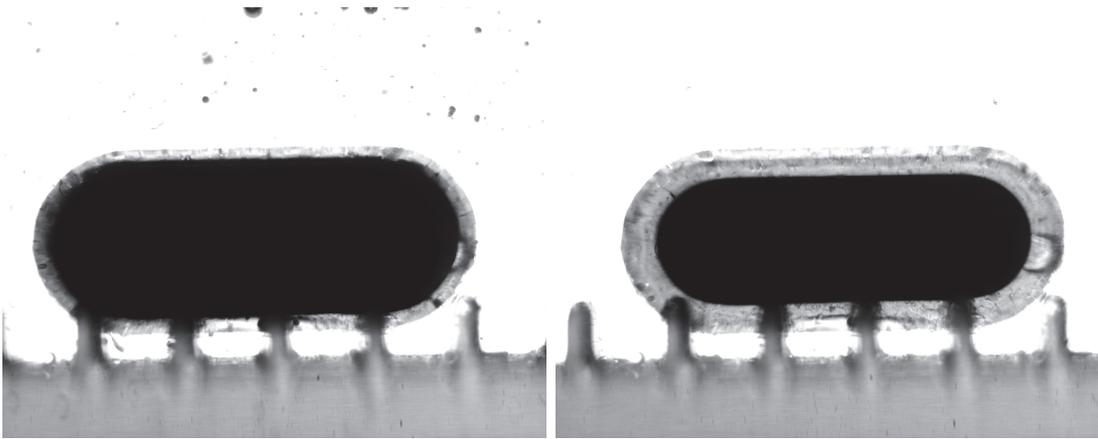


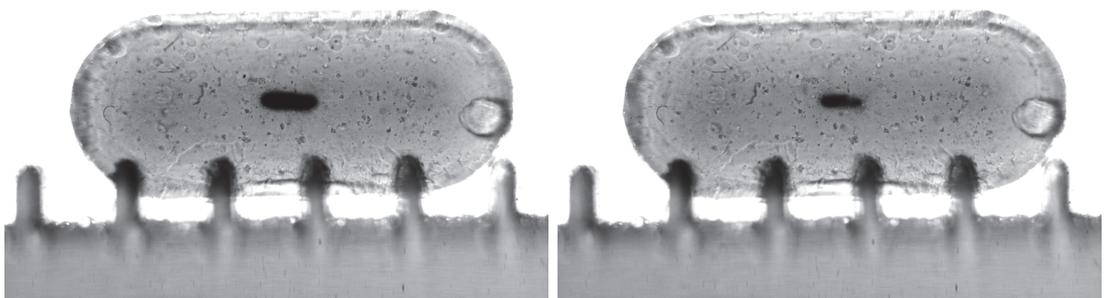
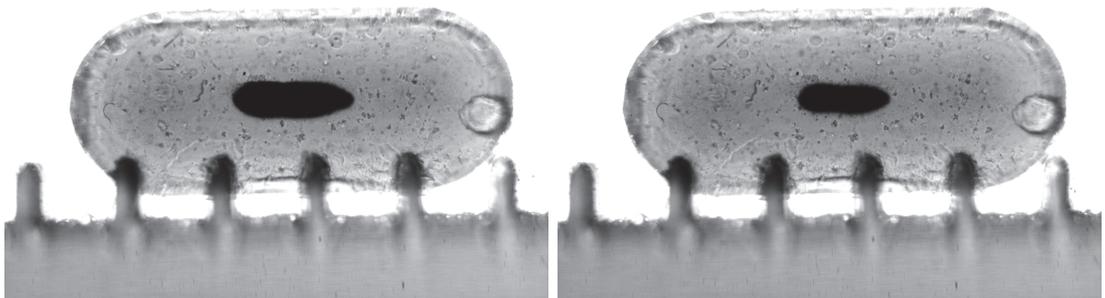
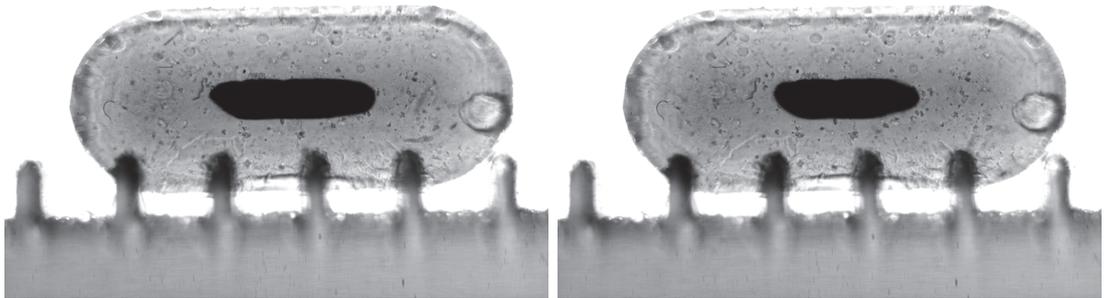
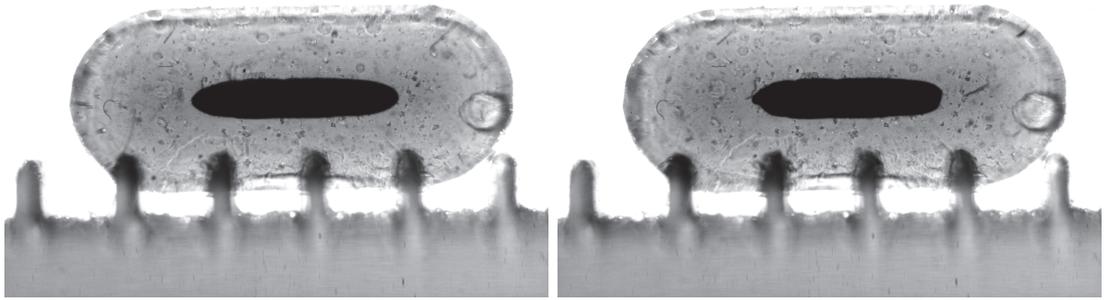
$p_v = 50 \text{ mbars}$



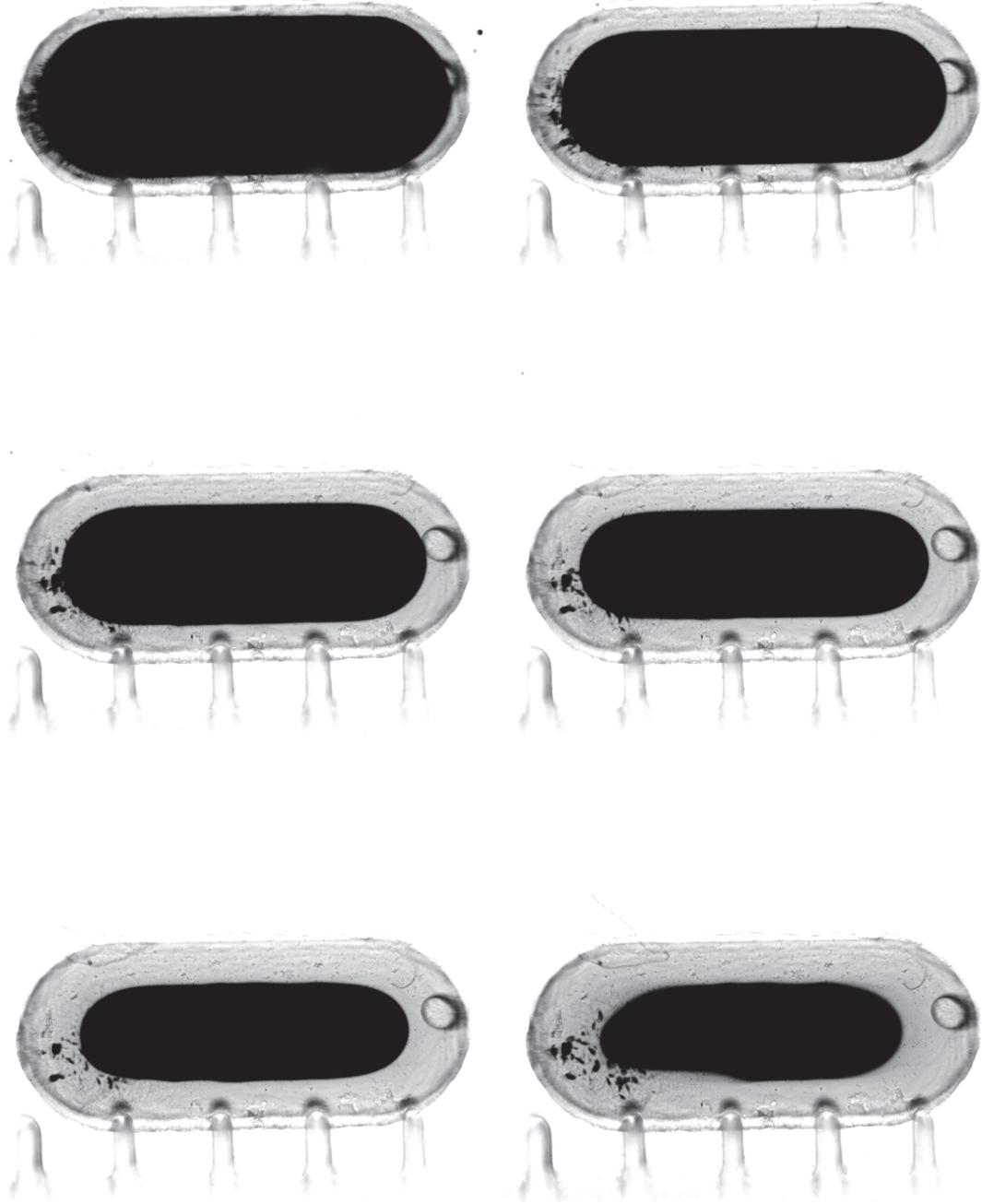


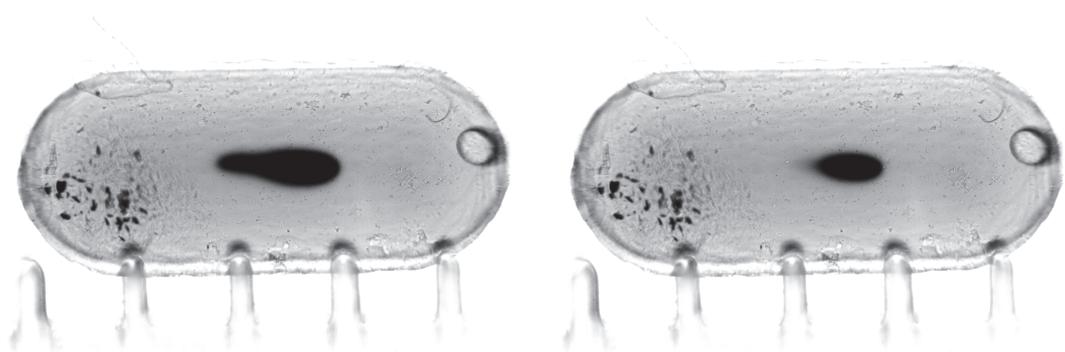
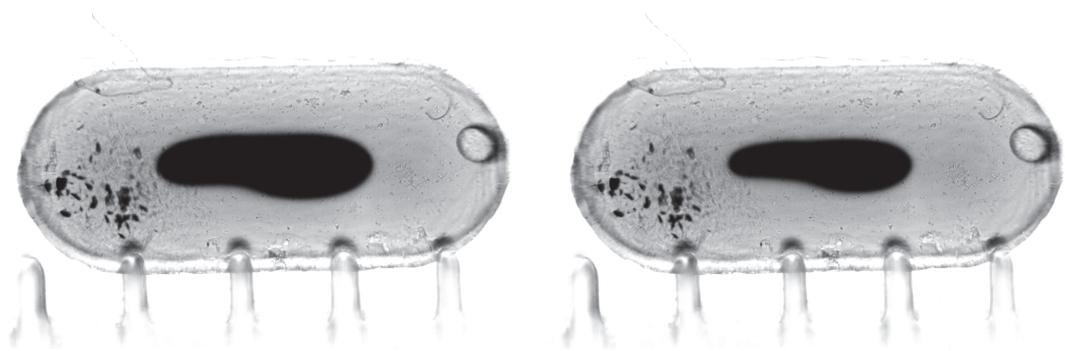
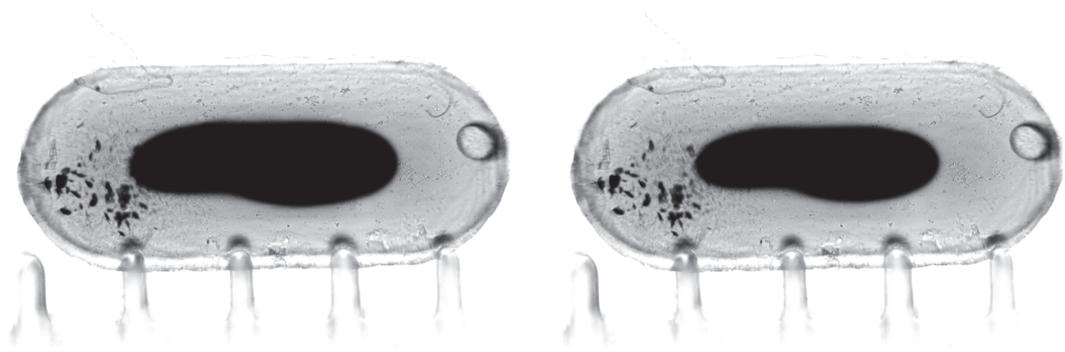
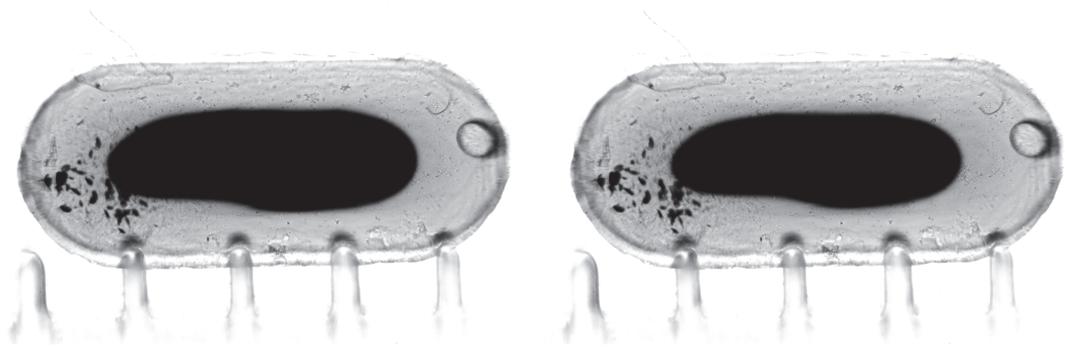
$p_v = 100 \text{ mbars}$





$$p_v = p_{atm} = 1 \text{ bar}$$





## 4.5 Calcul de l'énergie du mélange d'un écoulement de Taylor Couette

Un liquide Newtonien est inséré entre deux cylindres concentriques. Le cylindre extérieur est fixe et le cylindre intérieur tourne. L'énergie apportée par le moteur pendant la durée du mélange s'écrit:

$$W = \int Force \delta déplacement = \int_{r_i}^{r_0} \int_0^t (\sigma(r) h_i dr) (r w_i dt) \quad (4.15)$$

avec  $W$  l'énergie apportée par le mélangeur,  $\sigma(r)$  la contrainte visqueuse au rayon  $r$ ,  $h_i$  la hauteur immergée du cylindre intérieur,  $w_i$  la vitesse angulaire du cylindre intérieur que l'on choisit constante pendant la durée du mélange  $t$ .

La contrainte visqueuse est définie par:

$$\sigma(r) = \eta \dot{\gamma}(r) \quad (4.16)$$

avec  $\eta$  la viscosité du liquide et  $\dot{\gamma}(r)$  le taux de cisaillement.

Par dérivation de l'équation de Navier Stokes à bas Reynolds le taux de cisaillement du liquide s'écrit:

$$\dot{\gamma}(r) = -\frac{w_i r_i^2}{r_0^2 - r_i^2} \left( 1 + \frac{r_0^2}{r^2} \right) \quad (4.17)$$

En couplant les équations 4.15, 4.16 et 4.17 on obtient:

$$W = \eta \left[ \frac{h_i r_i^2}{r_0^2 - r_i^2} \left( \frac{r_0^2}{2} - \frac{r_i^2}{2} + r_0^2 \ln \frac{r_0}{r_i} \right) \right] w_i^2 t \quad (4.18)$$



# Bibliographie

- [1] A. Debacker, S. Makarchuk, D. Lootens, and P. Hebraud. Imbibition Kinetics of Spherical Colloidal Aggregates. Physical Review Letters, 113(2):028301, July 2014.
- [2] Josef Kozeny. Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden. Sitzungsber Akad. Wiss., 136(2):271–306, 1927.
- [3] P. C. Carman. Fluid Flow Through Granular Beds. Chemical Engineering Research Design - CHEM ENG RES DES, 75(1), 1937.
- [4] Philip Crosbie. Carman. Flow of gases through porous media. Academic Press, New York, 1956.
- [5] F. Bohin, D. L. Feke, and I. Manas-Zloczower. Determination of the infiltration kinetics of polymer into filler agglomerates using transient buoyancy measurements. Powder Technology, 83(2):159–162, May 1995.
- [6] Olivier Seyvet. Etude rheo-optique de l'impregnation et de la dispersion d'agglomerats de silice en suspension dans les polymeres. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre de mise en forme des matériaux, Sophia-Antipolis, 1999.
- [7] Veronique Collin. Etude rheo-optique des mecanismes de dispersion du noir de carbone dans des elastomeres. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre de mise en forme des matériaux, Sophia-Antipolis, 2004.
- [8] Marianne Astruc, Veronique Collin, Steven Rusch, Patrick Navard, and Edith Peuvrel-Disdier. Infiltration of uncured elastomers into silica agglomerates. Journal of Applied Polymer Science, 91(5):3292–3300, March 2004.
- [9] S. V. Kao and S. G. Mason. Dispersion of particles by shear. Nature, 253(5493):619–621, February 1975.
- [10] M. Zlokarnik. Wiley: Scale-up in Chemical Engineering, 2nd, Completely Revised and Enlarged Edition - Marko Zlokarnik. 2006.
- [11] A. Marabi L. Forny. Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. Powder Technology, 206:72–78, 2011.
- [12] Nelly Brielles, Florence Chantraine, Marylene Viana, Dominique Chulia, Paul Branlard, Gilles Rubinstenn, Francois Lequeux, and Olivier Mondain-Monval. Dissolution of a surfactant-containing active porous material. Journal of Colloid and Interface Science, 328(2):344–352, December 2008.
- [13] Hisashi Nogami, Hisashi Fukuzawa, and Yoshinobu Nakai. Studies on Tablet Disintegration. I. The Effect of Penetrating Rate on Tablet Disintegration. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 11(11):1389–1398, 1963.

- [14] Eleni Karakosta, Paul M. Jenneson, Richard P. Sear, and Peter J. McDonald. Observations of coarsening of air voids in a polymer\char21{}highly-soluble crystalline matrix during dissolution. Physical Review E, 74(1):011504, July 2006.
- [15] Michael J. Rathbone, Jonathan Hadgraft, Michael S. Roberts, and Majella E. Lane. Modified-Release Drug Delivery Technology, Second Edition. 2008.
- [16] Benzhong Zhao, Christopher W. MacMinn, Michael L. Szulczewski, Jerome A. Neufeld, Herbert E. Huppert, and Ruben Juanes. Interface pinning of immiscible gravity-exchange flows in porous media. Physical Review E, 87(2):023015, February 2013.
- [17] J Bico and D Quere. Precursors of impregnation. Europhysics Letters (EPL), 61(3):348–353, February 2003.
- [18] Zeinab Sadjadi and Heiko Rieger. Scaling Theory for Spontaneous Imbibition in Random Networks of Elongated Pores. Physical Review Letters, 110(14):144502, April 2013.
- [19] Yakov I. Rabinovich, Madhavan S. Esayanur, and Brij M. Moudgil. Capillary Forces between Two Spheres with a Fixed Volume Liquid Bridge:â Theory and Experiment. Langmuir, 21(24):10992–10997, November 2005.
- [20] Marek Cieplak and Mark O. Robbins. Influence of contact angle on quasistatic fluid invasion of porous media. Physical Review B, 41(16):11508–11521, June 1990.
- [21] Dominic Vella, Paul Metcalfe, and Robert Whittaker. Equilibrium Conditions for the Floating of Multiple Interfacial Objects. Journal of Fluid Mechanics, 549(-1):215, February 2006. arXiv: physics/0509009.
- [22] Qiuling Wang, Ellen R. Graber, and Rony Wallach. Synergistic effects of geometry, inertia, and dynamic contact angle on wetting and dewetting of capillaries of varying cross sections. Journal of Colloid and Interface Science, 396:270–277, April 2013.
- [23] Jungchul Kim and Ho-Young Kim. On the dynamics of capillary imbibition. Journal of Mechanical Science and Technology, 26(12):3795–3801, January 2013.
- [24] M. Gladkikh and S. Bryant. Prediction of imbibition in unconsolidated granular materials. Journal of Colloid and Interface Science, 288(2):526–539, August 2005.
- [25] R. Byron Bird, E. Warren Stewart, and N. Edwin Lightfoot. Transport Phenomena. 2007.
- [26] Mikko Alava, Martin Dube, and Martin Rost. Imbibition in disordered media. Advances in Physics, 53(2):83–175, March 2004.
- [27] A. M. Miranda, I. L. Menezes-Sobrinho, and M. S. Couto. Spontaneous imbibition experiment in newspaper sheets. Physical Review Letters, 104(8):086101, February 2010.
- [28] L Courbin, J C Bird, M Reyssat, and H A Stone. Dynamics of wetting: from inertial spreading to viscous imbibition. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(46):464127, November 2009.
- [29] M. Reyssat, L. Y. Sangne, E. A. van Nierop, and H. A. Stone. Imbibition in layered systems of packed beads. EPL (Europhysics Letters), 86(5):56002, 2009.
- [30] Lei Xu, Simon Davies, Andrew B. Schofield, and David A. Weitz. Dynamics of Drying in 3d Porous Media. Physical Review Letters, 101(9):094502, August 2008.

- [31] B. R. Mohal and S. Chander. A new technique to determine wettability of powders-imbibition time measurements. Colloids and Surfaces, 21:193–203, 1986.
- [32] D. Hellborg, B. Bergenstahl, and C. Tragardh. The influence of powder properties on the imbibition rate. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 93:108–115, May 2012.
- [33] Pierre-Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quere. Gouttes, bulles, perles et ondes - Pour la Science. Echelles. Belin, 2005.
- [34] P. S. Raux, H. Cockenpot, M. Ramaioli, D. Quere, and C. Clanet. Wicking in a Powder. Langmuir, 29(11):3636–3644, March 2013.
- [35] Edward W. Washburn. The Dynamics of Capillary Flow. Physical Review, 17(3):273–283, March 1921.
- [36] Norman Epstein. On Tortuosity and the Tortuosity Factor in Flow and Diffusion Through Porous Media. Chemical Engineering Science - CHEM ENG SCI, 44(3):777–779, 1989.
- [37] Sam Spinner. Temperature Dependence of Elastic Constants of Vitreous Silica. Journal of the American Ceramic Society, 45(8):394–397, August 1962.
- [38] H. Rumpf. The Strength of Granules and Agglomerates. Agglomeration, pages 379–413. Interscience edition, 1962.
- [39] Dominique M. E. Thies-Weesie and Albert P. Philipse. Liquid Permeation of Bidisperse Colloidal Hard-Sphere Packings and the Kozeny-Carman Scaling Relation. Journal of Colloid and Interface Science, 162(2):470–480, February 1994.
- [40] Roland Lenormand. Liquids in porous media. Journal of Physics: Condensed Matter, 2(S):SA79–SA88, December 1990.
- [41] Nicholas J. Korevaar. On the behavior of a capillary surface at a re-entrant corner. Pacific Journal of Mathematics, 88(2):379–385, 1980.
- [42] Talal T. Al-Housseiny, Peichun A. Tsai, and Howard A. Stone. Control of interfacial instabilities using flow geometry. Nature Physics, 8(10):747–750, October 2012.
- [43] P. G. Saffman and Geoffrey Taylor. The Penetration of a Fluid into a Porous Medium or Hele-Shaw Cell Containing a More Viscous Liquid. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 245(1242):312–329, June 1958.
- [44] Lene Oddershede, Peter Dimon, and Jakob Bohr. Self-organized criticality in fragmenting. Physical Review Letters, 71(19):3107–3110, November 1993.
- [45] J. P. Stokes, D. A. Weitz, J. P. Gollub, A. Dougherty, M. O. Robbins, P. M. Chaikin, and H. M. Lindsay. Interfacial Stability of Immiscible Displacement in a Porous Medium. Physical Review Letters, 57(14):1718–1721, October 1986.
- [46] Liv Furuberg, Knut J. Årge, and Jens Feder. Intermittent behavior in slow drainage. Physical Review E, 53(1):966–977, January 1996.
- [47] Haiying Huang, Fengshou Zhang, Patrick Callahan, and Joseph Ayoub. Granular Fingering in Fluid Injection into Dense Granular Media in a Hele-Shaw Cell. Physical Review Letters, 108(25):258001, June 2012.

- [48] Masa Prodanovic and Steven L. Bryant. A level set method for determining critical curvatures for drainage and imbibition. Journal of Colloid and Interface Science, 304(2):442–458, December 2006.
- [49] Martin Rost, Lasse Laurson, Martin Dube, and Mikko Alava. Fluctuations in Fluid Invasion into Disordered Media. Physical Review Letters, 98(5):054502, January 2007.
- [50] R Toussaint, G Lovoll, Y Meheust, K. J Maloy, and J Schmittbuhl. Influence of pore-scale disorder on viscous fingering during drainage. Europhysics Letters (EPL), 71(4):583–589, August 2005.
- [51] Knut JÄyrgen MÄelÄyy, Jens Feder, and Torstein JÄyssang. Viscous Fingering Fractals in Porous Media. Physical Review Letters, 55(24):2688–2691, December 1985.
- [52] Shanjin He, Galathara L. M. K. S. Kahanda, and Po-zen Wong. Roughness of wetting fluid invasion fronts in porous media. Physical Review Letters, 69(26):3731–3734, December 1992.
- [53] Ran Holtzman, Michael L. Szulczewski, and Ruben Juanes. Capillary Fracturing in Granular Media. Physical Review Letters, 108(26):264504, June 2012.
- [54] David Bensimon, Leo P. Kadanoff, Shoudan Liang, Boris I. Shraiman, and Chao Tang. Viscous flows in two dimensions. Reviews of Modern Physics, 58(4):977–999, October 1986.
- [55] Lincoln Paterson. Diffusion-Limited Aggregation and Two-Fluid Displacements in Porous Media. Physical Review Letters, 52(18):1621–1624, April 1984.
- [56] G. M. Homsy. Viscous Fingering In Porous Media. Annual Review of Fluid Mechanics, 19(1):271–311, 2003.
- [57] Roland Lenormand, Eric Touboul, and Cesar Zarcone. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. Journal of Fluid Mechanics, 189:165–187, April 1988.
- [58] J. M. Ottino. The Kinematics of Mixing: stretching, chaos, and transport. 1989.
- [59] J. M. Ottino. The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, and Transport. 71(3):160–160, January 1991.
- [60] D. L. Feke A. Scurati. Analysis of the kinetics of agglomerate erosion in simple shear flows. Chemical Engineering Science, 60(23):6564–6573, 2005.
- [61] P. Levresse, I. Manas-Zloczower, and D. L. Feke. Dispersion Studies of Agglomerates in Steady and Dynamic Flows of Polymeric Materials. Rubber Chemistry and Technology, 75(1):119–132, March 2002.
- [62] John Boyle, Ica Manas-Zloczower, and Donald Feke. Influence of Particle Morphology and Flow Conditions on the Dispersion Behavior of Fumed Silica in Silicone Polymers. Particle & Particle Systems Characterization, 21(3):205–212, October 2004.
- [63] Young-Jin Lee, Ica Manas-Zloczower, and Donald L. Feke. Analysis of titanium dioxide agglomerate dispersion in linear low density polyethylene and resulting properties of compounds. Polymer Engineering & Science, 35(12):1037–1045, June 1995.
- [64] P. M. Adler and P. M. Mills. Motion and Rupture of a Porous Sphere in a Linear Flow Field. Journal of Rheology (1978-present), 23(1):25–37, February 1979.

- [65] S. Shiga and M. Furuta. Rubber Chemistry and Technology, 57, 1984.
- [66] Ica Manas-Zloczower John F. Boyle. Hydrodynamic analysis of the mechanisms of agglomerate dispersion. Powder Technology - POWDER TECHNOL, 153(2):127–133, 2005.
- [67] Olivier Seyvet and Patrick Navard. In situ study of the dynamics of erosion of carbon black agglomerates. Journal of Applied Polymer Science, 80(10):1627–1629, June 2001.
- [68] P. Levresse, I. Manas-Zloczower, and D.L. Feke. Hydrodynamic analysis of porous spheres with infiltrated peripheral shells in linear flow fields. Chemical Engineering Science, 56(10):3211–3220, May 2001.
- [69] Sylvie Vervoort Marianne Astruc. Experimental and numerical study of the rotation and the erosion of fillers suspended in viscoelastic fluids under simple shear flow. Rheologica Acta, 42(5):421–431, 2003.
- [70] Donald L. Feke Young-Jin Lee. Dispersion of titanium dioxide agglomerates in viscous media. Chemical Engineering Science, 48(19):3363–3372, 1993.
- [71] R. L. Powell and S. G. Mason. Dispersion by laminar flow. AIChE Journal, 28(2):286–293, March 1982.
- [72] Harold Grace. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and applications of static mixers as dispersion devices in such systems. Chemical Engineering Communications, 14(3):225–277, 1982.
- [73] S. P. Rwei, I. Manas-Zloczower, and D. L. Feke. Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows. Polymer Engineering & Science, 30(12):701–706, June 1990.
- [74] Geoffrey Mason and David W. Mellor. Simulation of Drainage and Imbibition in a Random Packing of Equal Spheres. Journal of Colloid and Interface Science, 176(1):214–225, December 1995.
- [75] Herve Desplanches and Jean Louis Chevalier. Melange Des Milieux Pateux De Rheologie Complexe Theorie. Techniques Ingenieur, 2002.
- [76] M. Zlokarnik. Eignung von Ruhrern zum Homogenisieren von Flüssigkeitsgemischen. Chemie Ingenieur Technik, 39(9-10):539–548, May 1967.
- [77] Guillaume Delaplace and Romuald Guerin. Melange de produits pateux - Caracteristiques d'Un systeme agite. Techniques Ingenieur, 2002.
- [78] A. S. Kabalnov, A. V. Pertzov, and E. D. Shchukin. Ostwald ripening in emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 118(2):590–597, August 1987.
- [79] Ica Manas-Zloczower Fabrice Bohin. Kinetics of Dispersion for Sparse Agglomerates in Simple Shear Flows: Application to Silica Agglomerates in Silicone Polymers. Chemical Engineering Science - CHEM ENG SCI, 51(23):5193–5204, 1996.
- [80] Liv Furuberg Knut Jorgen Maloy. Dynamics of slow drainage in porous media. Physical Review Letters - PHYS REV LETT, 68(14):2161–2164, 1992.
- [81] Kai Fischer and Michael Wilken. Experimental determination of oxygen and nitrogen solubility in organic solvents up to 10 MPa at temperatures between 298 K and 398 K. The Journal of Chemical Thermodynamics, 33(10):1285–1308, October 2001.