



**HAL**  
open science

# Etude par diffusion de lumière de suspensions colloïdales concentrées sous contrainte

Cyril Danglade

► **To cite this version:**

Cyril Danglade. Etude par diffusion de lumière de suspensions colloïdales concentrées sous contrainte. Matériaux. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0113 . tel-01286767

**HAL Id: tel-01286767**

**<https://theses.hal.science/tel-01286767v1>**

Submitted on 11 Mar 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.

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et

Aéronautique (SI-MMEA)

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS)

## Thèse

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Cyril DANGLADE**

le 10-07-2015 au Centre Européen de la Céramique

## Étude par diffusion de lumière de suspensions colloïdales concentrées sous contrainte

Thèse dirigée par **Cécile PAGNOUX**

Co-encadrée par **Marguerite BIENIA**

### JURY :

Président

**J. CHEVALIER**

Professeur des Universités, MATEIS, Villeurbanne

Rapporteurs

**S. DURAND-VIDAL**

Maître de conférences, Laboratoire PHENIX, Paris

**F. MCCLUSKEY**

Professeur des Universités, UJF, Grenoble

Examineurs

**J. CHEVALIER**

Professeur des Universités, MATEIS, Villeurbanne

**M. BIENIA**

Maître de conférences, SPCTS, Limoges

**C. PAGNOUX**

Professeure des Universités, SPCTS, Limoges

**A. LECOMTE**

Ingénieur de recherche, SPCTS, Limoges

Invités

**J. BREVIER**

Maître de conférences, Université de Limoges, Limoges



*A mes grands-parents et mon oncle Christian*



# *Remerciements*

Ce travail de doctorat a été effectué dans le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) et à l'école Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) à Limoges. Je remercie Monsieur Thierry Chartier pour son accueil au sein du laboratoire et sa générosité.

Je voudrais remercier ma directrice de thèse, Madame Cécile PAGNOUX, de m'avoir pris sous sa direction lors de ces travaux de doctorat, pour m'avoir éclairé de ses conseils et de son expérience.

Je voudrais remercier le « duo improbable », Marguerite BIENIA et André dit « Dédé » LECOMPTE, avec lequel nous avons formé le « trio improbable ». Je suis ravi d'avoir travaillé en leur compagnie car outre leurs appuis scientifiques, ils ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.

Je tiens également à remercier messieurs Serge DURAND-VIDAL et Francis MCLUSKEY qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, et d'avoir pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Et pour tout cela je les remercie.

Je remercie Monsieur Julien BREVIER pour m'avoir aidé à aligner correctement le laser et les dispositifs optiques, ainsi que Madame Anne AIMABLE pour son aide pour la synthèse de particule de latex et Jean-René DUCLERE pour le prêt de ses miroirs.

Je voudrais remercier mes petits PFE qui sont devenus grands maintenant, Simon FAVRE, Katia SERRET et Camille ENOS, étudiants ingénieurs que j'ai co-encadrés.

Je souhaite remercier le personnel technique du CEC, en particulier Yann LAUNAY, Patrice DUPORT et Ariane MEGUEKAM-SADO pour les longues recherches de « Où est la laponite », Gilles DESVERGNE et Nicolas LORY pour leur magnifique travaux d'usinage. Merci également à Madame Sandra BLANCHET et Monsieur Mickael LACROIX pour leur aide à l'utilisation des machines de caractérisation. Un grand merci pour Jean-Michel REIGUE, Stéphane GARCIA, Patrick BOYER et Michel CELERIER

Je remercie aussi mes collègues de bureau avec lesquels j'ai passé de bons moments, Fawzy, Charles, Andrey, Alexis, Fabien et Antoine et mes amis, un gros bisou pour Mickaël, Damien, Solène, Laura, Yohann, Younès, Quitterie et Caroline.

Je terminerais par remercier ma merveilleuse Meng et ma famille pour leur soutien.



"Allez salut ...

Et merci encore pour tout le poisson".

(H2G2)





# Sommaire

<b>Introduction et contexte général.....</b>	<b>1</b>
--	----------

<b>Chapitre I. Approche Théorique.....</b>	<b>5</b>
--	----------

I.1. Introduction.....	6
I.2. La géométrie de Couette .....	6
I.2.1. Écoulement laminaire.....	7
I.2.2. Instabilités de Taylor Couette .....	16
I.2.3. Conclusion.....	18
I.3. Diffusion dynamique de la lumière.....	19
I.3.1. Théorie de la diffusion .....	19
I.3.2. Cas du fluide au repos .....	22
I.3.3. Cas du fluide en écoulement .....	25
I.3.4. Diffusion multiple .....	27
I.4. Bilan .....	28

<b>Chapitre II. Méthodes expérimentales et matériaux d'étude .....</b>	<b>31</b>
--	-----------

II.1. Techniques expérimentales.....	32
II.1.1. Montage couplé cellule de Couette – DLS.....	32
II.1.1.1. Source lumineuse et détection du signal.....	33
II.1.1.2. Caractéristiques de la cellule de Couette .....	35
II.1.1.3. Protocole de mesure et analyse des corrélogrammes.....	41
II.1.1.4. Installation de la caméra .....	45
II.1.2. Simulations numériques .....	47
II.1.3. Mesures rhéologiques.....	49
II.1.4. Conclusion.....	52
II.2. Matériaux d'étude .....	52
II.2.1. Silice colloïdale .....	53
II.2.1.1. Physico-chimie.....	53
II.2.1.2. Préparation des suspensions.....	54
II.2.2. Laponite.....	55

II.2.2.1. Structure cristallographique .....	55
II.2.2.2. Gélification et microstructure des suspensions de la laponite .....	57
II.2.2.3. Préparation des suspensions.....	59
II.2.3. Synthèse de particules semi-transparentes .....	60
II.3. Conclusion.....	62
<b>Chapitre III.Résultats expérimentaux .....</b>	<b>63</b>
III.1.Présentation .....	64
III.2.Validation du montage .....	64
III.2.1. Mesure de taille de particules en mode homodyne .....	65
III.2.2. Mesures de taux de cisaillement en mode homodyne .....	66
III.2.3. Mesures de vitesse en mode hétérodyne .....	68
III.2.4. Conclusion.....	70
III.3.Écoulement de suspensions de silice .....	70
III.3.1. Introduction .....	70
III.3.2. Comportement rhéologique.....	71
III.3.3. Observation de l'écoulement.....	73
III.3.4. Étude des vitesses critiques .....	79
III.3.5. Analyse des instabilités .....	81
III.3.6. Conclusion.....	92
III.4.Écoulement de suspensions de laponite.....	92
III.4.1. Comportement rhéologique.....	93
III.4.2. Observation des instabilités.....	96
III.4.3. Gélification sous cisaillement .....	103
III.4.3.1. Croissance du gel.....	103
III.4.3.2. Caractérisation du gel.....	108
III.5.Conclusion.....	112
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>115</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>118</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>124</b>

# Nomenclature

## Abréviations :

DLS	Dynamic Light Scattering (Diffusion dynamique de la lumière)
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
PMMA	Poly(Méthyl Methacrylate)
TPM	Tube Photo-Multiplicateur

## Notations caractérisant la diffusion de lumière :

$\lambda$	Longueur d'onde du faisceau du LASER
$E_i$	Champ électrique incident
$E_f$	Champ électrique diffusé
$\omega$	Pulsation de l'onde du champ électrique incident
$k_i$	Vecteur de propagation du champ électrique incident
$k_f$	Vecteur de propagation du champ électrique diffusé
$q$	Vecteur de propagation
$I$	Intensité lumineuse de l'onde
$l^*$	Libre parcours moyen du transport des photons
$Q_s$	Section efficace relative de diffusion
$t$	Temps
$V$	Volume de diffusion
$L$	Largeur de diffusion
$n_{\text{solvant}}$	Indice de réfraction du solvant
$n_{\text{eau}}$	Indice de réfraction de l'eau
$n_{\text{SiO}_2}$	Indice de réfraction de la silice
$n_{\text{laponite}}$	Indice de réfraction de la laponite

## Notations caractérisant le montage expérimental :

$R_R$	Rayon du rotor
$R_S$	Rayon du stator
$e$	Largeur de l'entrefer, espace entre les deux cylindres
$h$	Hauteur de l'entrefer
$x$	Position dans la largeur de l'entrefer
$z$	Position dans la hauteur de l'entrefer
$M_1$	Miroir 1
$M_2$	Miroir 2
$M_3$	Miroir 3
$M_4$	Miroir 4
$L_1$	Lentille 1
$L_2$	Lentille 2
$S_1$	Séparatrice 1

$S_2$	Séparatrice 2
$f$	Fente
$r_1$	Dimension du rotor 1
$r_2$	Dimension du rotor 2
$r_3$	Dimension du rotor 3

Notations caractérisant l'écoulement :

$Ta$	Nombre de Taylor
$Ta_c$	Nombre de Taylor critique
$\Omega$	Vitesse de rotation (tr/min)
$\Omega_c$	Vitesse de rotation critique (tr/min)
$\Phi_V$	Concentration volumique
$\Phi_{V_{max}}$	Concentration volumique maximale
$\Phi_m$	Concentration massique
$\rho$	Masse volumique
$\eta$	Viscosité dynamique
$\nu$	Viscosité cinématique
$\sigma$	Contrainte de cisaillement
$\sigma_c$	Contrainte de cisaillement seuil
$\Gamma$	Couple du moteur
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
$K$	Indice de consistance
$n$	Indice d'écoulement
$v$	Vitesse locale
$\theta$	Angle de diffusion
$\alpha$	Angle du cône du rhéomètre

Paramètres de résolution d'équations:

$f_{Ho}$	Fonction d'ajustement de la fonction d'autocorrélation en mode homodyne
$f_{He}$	Fonction d'ajustement de la fonction d'autocorrélation en mode hétérodyne
$exp$	Fonction exponentielle
$sin$	Fonction sinus
$cos$	Fonction cosinus
$\lambda_c$	Constante de décroissance exponentielle
$t_c$	Temps caractéristique de décroissance exponentielle
$D_o$	Coefficient de diffusion des particules en suspension
$D_{Gel}$	Coefficient de diffusion des particules dans le gel
$D_H$	Diamètre hydrodynamique de particule
$T$	Température

Constantes :

$k_B$	Constante de Boltzmann
$A, B, C, A', B', a_i, b_i$	Constantes



# Introduction et contexte général

---

Les suspensions céramiques, composées de particules de taille micrométrique à nanométrique en suspension dans un solvant souvent aqueux, sont un élément important dans les processus de mise en forme de matériaux par voie liquide. Selon le procédé final visé, différents additifs permettent d'ajuster les propriétés de ces suspensions en agissant sur les interactions interparticulaires. Par exemple, une suspension parfaitement dispersée de particules nanométriques à la viscosité et tension de surface contrôlées est nécessaire pour le procédé jet d'encre. Un autre exemple concerne le coulage sous pression, où *a contrario* une dispersion non optimale de la suspension permet de favoriser l'évacuation du solvant au cours du procédé, la présence d'agrégats induisant une structure poreuse dans la galette coulée. Dans ces deux exemples de procédés, les propriétés rhéologiques des suspensions céramiques, autrement dit leur comportement en écoulement, est un paramètre crucial.

La caractérisation de ce comportement est habituellement effectuée à l'aide des méthodes classiques de la rhéologie. Dans ces expériences, une contrainte mécanique macroscopique est appliquée et la déformation globale du matériau est mesurée. Pour les fluides complexes, cette simple approche macroscopique ne suffit plus car des phénomènes d'écoulements inhomogènes peuvent survenir. La rhéométrie classique est de plus fondée sur un certain nombre d'hypothèses, comme l'homogénéité du liquide étudié, la continuité de la vitesse aux parois, qui, si elles font défaut, rendent l'interprétation des expériences inextricable. La complexité du comportement rhéologique des suspensions concentrées est extrêmement liée à la présence de forces non-hydrodynamiques comme les interactions de van der Waals entre les particules et à la microstructure qui peut éventuellement apparaître au sein du fluide. Ces interactions mènent à des comportements non-newtoniens stationnaires comme la rhéofluidification, ou encore dépendant du temps comme la thixotropie. Du fait de la grande diversité des systèmes rencontrés dans le domaine des suspensions céramiques colloïdales, leur comportement rhéologique n'est pas encore totalement compris.

Une caractérisation locale du comportement apparaît indispensable afin de mieux comprendre la physique complexe des suspensions céramiques. Des simulations numériques sont possibles, mais leur mise en œuvre est ardue du fait de la diversité des interactions entre les éléments composant la suspension : forces de van der Waals et/ou électrostatiques entre les particules, interactions hydrodynamiques, etc. qui interviennent à des échelles de temps

différentes. Cette approche par simulation numérique est actuellement menée au laboratoire. Basée sur une méthode originale permettant de traiter ces différentes échelles de temps, elle a récemment permis d'obtenir la valeur de la viscosité à partir de la simulation d'une suspension dont les interactions interparticulaires ont été décrites par le plus simple des modèles, dit des sphères dures [1]. Toutefois, l'implémentation de potentiels d'interaction plus réalistes reste encore difficile pour ces simulations, et une approche expérimentale pour étudier les suspensions en écoulement se justifie pleinement. Celle initiée en rhéophysique, couplant une mesure de la structure du fluide à la mesure rhéologique, a permis de mieux comprendre les mécanismes du couplage structure-écoulement. Les mesures de grandeurs physiques locales sous cisaillement constituent donc une piste majeure pour la compréhension des écoulements dans les systèmes colloïdaux complexes comme les suspensions céramiques. Selon l'échelle spatiale considérée, différentes techniques de caractérisation existent, comme la diffusion de rayons X ou de neutrons. Ces méthodes donnent des informations microstructurales à l'échelle nanométrique, mais font souvent appel aux grands instruments. Pour sonder la matière à une échelle supérieure, intermédiaire entre le nanomètre et le micron, la diffusion de lumière est un bon candidat. La technique de diffusion dynamique de la lumière (« dynamic light scattering » ou DLS) permet d'obtenir des informations sur la dynamique locale de suspensions à l'échelle de la longueur d'onde utilisée. Couplée à un système de mise en écoulement de la suspension, elle ouvre la voie à des mesures *in-situ*, non destructives et non invasives, d'un intérêt majeur pour le domaine des matériaux céramiques mis en forme par voie liquide.

Ce travail de thèse s'inscrit dans une approche fondamentale expérimentale de l'étude de suspensions céramiques, au travers de la mise en place d'un banc de mesure de diffusion dynamique de la lumière sur une suspension en écoulement. Un contexte fort de cette étude est tout d'abord la nécessité de compléter les mesures macroscopiques de l'approche rhéologique par des mesures locales des caractéristiques de l'écoulement. Il répond de plus à un besoin de conforter et d'affiner les théories de la physico-chimie des suspensions, et s'inscrit dans une démarche fondamentale située en amont de la chaîne du procédé céramique. Néanmoins, la dimension applicative n'est pas perdue de vue. La mise en évidence d'une structuration locale de l'écoulement, donc une structuration des particules au sein de la suspension, peut ouvrir la voie à de nouveaux procédés tirant parti de ces effets. Pour cela, le choix d'une géométrie d'écoulement pertinente à la fois pour l'observation locale par diffusion de lumière, mais aussi susceptible d'induire des écoulements variés est nécessaire, et

s'est porté sur la cellule de Couette. Les suspensions étudiées ont également été choisies d'une part pour leur caractère modèle, et d'autre part pour la richesse de leur comportement rhéologique. Il s'agit de suspensions de silice et de laponite.

Ce manuscrit s'organise de la façon suivante. Le premier chapitre est consacré à une présentation théorique succincte de l'écoulement dans une cellule de Couette et de la théorie de la diffusion dynamique de la lumière. Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales mises en œuvre, ainsi que le montage original réalisé au cours de la thèse. La physico-chimie en suspension aqueuse des matériaux céramiques modèles sélectionnés pour l'étude, la silice et la laponite, sera également décrite. Enfin, le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus sur les mesures de l'écoulement de ces suspensions dans la cellule de Couette, après validation du montage sur des suspensions de particules étalon.





# Chapitre I. Approche Théorique

---

## I.1. Introduction

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'écoulement local de suspensions céramiques. La géométrie d'écoulement choisie est la cellule de Couette, et la technique d'observation la diffusion dynamique de la lumière. Une brève introduction théorique sur ces deux aspects sera effectuée dans ce chapitre, afin de présenter les notions nécessaires à la compréhension des mesures réalisées.

## I.2. La géométrie de Couette

La géométrie de Couette cylindrique est une géométrie d'écoulement modèle, qui a largement été étudiée d'un point de vue fondamental en mécanique des fluides [2]–[6], et est de ce fait très souvent employée en rhéométrie. Conçue par Maurice Couette, elle est composée de deux cylindres coaxiaux, qui peuvent être mis en rotation de manière indépendante (Figure I.2–1) [4]. Le fluide est placé dans l'espace entre ces deux cylindres, appelé entrefer. Une grande diversité d'écoulements est possible [7] en fonction du mouvement relatif des cylindres. La suite de l'étude est limitée au cas où le cylindre extérieur est au repos et seul le cylindre intérieur est mis en rotation, cette configuration étant la plus simple à réaliser expérimentalement. Le cylindre intérieur, en rotation autour de son axe, sera appelé « rotor » de rayon  $R_R$ . Le cylindre extérieur sera appelé « stator » de rayon  $R_S$ .

Considérant la configuration géométrique de la cellule, le nombre adimensionnel associé a été défini par Taylor en 1923. Celui-ci correspond au rapport des forces centrifuges sur les forces visqueuses [4], et s'exprime comme :

$$Ta = \frac{2\rho^2\Omega^2 e^3 R_R^2}{\eta^2(R_R + R_S)} \quad \text{Eq. I.2–1}$$

où  $e = R_S - R_R$  est la taille de l'entrefer,  $\Omega$  la vitesse angulaire de rotation du cylindre intérieur,  $\rho$  la masse volumique du fluide et  $\eta$  sa viscosité dynamique. Les autres paramètres pertinents pour décrire le système sont le rapport des rayons  $R_R/R_S$  et le rapport d'aspect  $e/h$  où  $h$  est la hauteur de fluide.

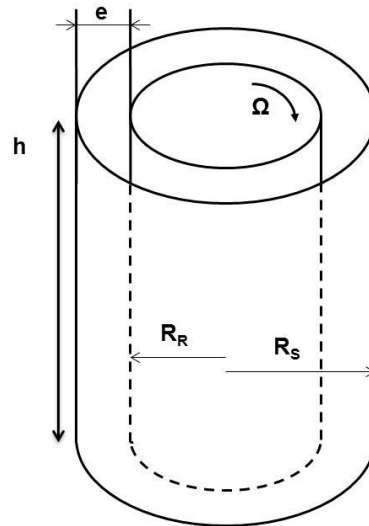


Figure I.2-1 : Géométrie de Couette cylindrique.

La géométrie de Couette, malgré son apparente simplicité, offre une grande variété d'écoulements, qui seront présentés plus en détail dans la suite du chapitre, en commençant par le régime laminaire où les trajectoires des éléments de fluide sont circulaires autour de l'axe de rotation. Dans un second temps, les instabilités se produisant lorsque  $Ta$  augmente seront décrites.

### I.2.1. Écoulement laminaire

L'écoulement laminaire se produit à faible vitesse (donc faible  $Ta$ ). Pour dériver une expression analytique de la vitesse du fluide dans l'entrefer, considérons l'écoulement stationnaire entre deux cylindres infinis, afin de s'affranchir des effets de bord au fond de la cuve et à l'interface liquide / air.

Du fait de la symétrie de révolution de la géométrie de Couette, le système de coordonnées cylindriques est le plus adapté (Figure I.2-2) ; l'axe  $z$  étant confondu avec celui des cylindres. Les composantes de la vitesse pour un point  $(r, z)$  dans l'entrefer sont

donc  $\overrightarrow{v}(r, z) = \begin{pmatrix} v_r(r, z) \\ v_\theta(r, z) \\ v_z(r, z) \end{pmatrix}$ . En l'absence de gradient de pression axial,  $v_z = 0$  et

l'écoulement est indépendant de la hauteur  $z$ . De plus, par symétrie, l'écoulement est également indépendant de l'angle  $\theta$ . La conservation de la masse  $div \overrightarrow{v}(r) = 0$  impose  $v_r = 0$ . La vitesse est donc purement orthoradiale et ne dépend que de la position  $r$  dans

l'entrefer  $\overrightarrow{v}(r) = \begin{pmatrix} 0 \\ v_\theta(r) \\ 0 \end{pmatrix}$ .

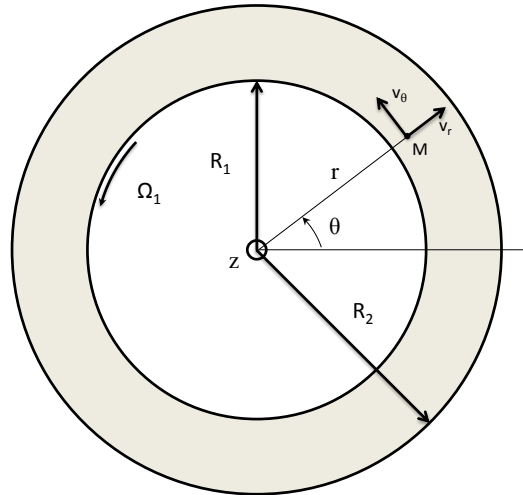


Figure I.2–2 : Schéma d'un écoulement de Couette cylindrique, vu dans l'axe des cylindres [6].

Le cylindre en rotation impose un couple  $\Gamma$  au fluide. Pour chaque cylindre de liquide de rayon  $r$  et de hauteur  $h$  dans l'entrefer, ce couple résulte en une contrainte de cisaillement  $\sigma(r)$ . La relation entre le couple et la contrainte au point  $r$  est :

$$\Gamma = \sigma(r)r \cdot 2\pi r h \quad \text{Eq. I.2-2}$$

En exprimant le couple  $\Gamma$  sur les éléments de fluide de rayon  $r$  et  $r + dr$ , et en faisant tendre  $dr$  vers 0, il vient [6] :

$$r^2\sigma(r) = r^2\sigma(r) + 2r\sigma(r)dr + r^2\frac{d\sigma(r)}{dr}dr \quad \text{Eq. I.2-3}$$

soit 
$$\frac{d}{dr}(r^2\sigma(r)) = 0 \quad \text{Eq. I.2-4}$$

Afin de résoudre cette équation, il est nécessaire d'explicitier l'expression de la contrainte  $\sigma$ . Cela revient à postuler un type de comportement pour le fluide, puis de déterminer l'écoulement résultant. Plusieurs cas de figure peuvent se produire, selon que le fluide est newtonien ou non.

Considérons tout d'abord le cas newtonien. En 1687 Isaac Newton postule que la contrainte de cisaillement est proportionnelle au gradient de vitesse, et le coefficient de proportionnalité s'appelle viscosité. Cette relation s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Eq. I.2-5}$$

où  $\sigma$  est la contrainte de cisaillement exprimée en  $\text{Newton/m}^2$  ( $\frac{N}{m^2}$ ) ou Pascal ( $Pa$ ),  $\dot{\gamma}$  le gradient de vitesse (ou taux de cisaillement) dans l'épaisseur du fluide ( $s^{-1}$ ), et  $\eta$  la viscosité dynamique ( $Pa \cdot s$ ). En toute rigueur, le taux de cisaillement est la partie symétrique du tenseur de gradient de vitesse, la partie antisymétrique définissant la vorticité de l'écoulement. Taux de cisaillement et gradient de vitesse sont deux quantités égales dans le cas d'un écoulement où une seule composante de la vitesse est non nulle.

La viscosité pour un fluide newtonien est indépendante du taux de cisaillement. Elle est responsable de la dissipation d'énergie dans l'écoulement. En raison de ces forces de friction, un fluide visqueux au contact d'une paroi solide a la même vitesse que celle-ci, contrairement à un fluide dit idéal (de viscosité nulle). Le gradient de vitesse qui en découle peut être interprété en termes de diffusion de quantité de mouvement entre les couches de fluide, caractérisé par la viscosité dite cinématique  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$  ( $m^2/s$ ) où  $\rho$  est la masse volumique du fluide.

Dans le cas d'une vitesse purement orthoradiale, le taux de cisaillement au point  $r$  s'écrit en coordonnées cylindriques sous la forme :

$$\dot{\gamma}(r) = r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v_\theta(r)}{r} \right) \quad \text{Eq. I.2-6}$$

En remplaçant  $\sigma(r)$  dans l'Eq. I.2-4 par la relation de l'Eq. I.2-5 et en explicitant le taux de cisaillement grâce à la relation de l'Eq. I.2-6, l'équation à résoudre devient :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^3 \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v_\theta(r)}{r} \right) \right) = 0 \quad \text{Eq. I.2-7}$$

Les solutions sont de la forme :

$$v_\theta(r) = B \cdot r + \frac{C}{r} \quad \text{Eq. I.2-8}$$

Les constantes  $B$  et  $C$  sont déterminées par les conditions aux limites  $v_\theta(R_R) = \Omega R_R$  et  $v_\theta(R_S) = 0$ . La vitesse tangentielle s'écrit alors :

$$v_{\theta}(r) = \Omega r \frac{(R_S/r)^2 - 1}{(R_S/R_R)^2 - 1} = -\frac{\Omega R_R^2}{R_S^2 - R_R^2} r + \frac{\Omega R_R^2 R_S^2}{R_S^2 - R_R^2} \frac{1}{r} \quad \text{Eq. I.2-9}$$

La vitesse du fluide varie quasiment linéairement avec la position dans l'entrefer, avec un terme correctif en  $1/r$ . Le taux de cisaillement associé vaut :

$$\dot{\gamma}(r) = -\frac{1}{r^2} \frac{2\Omega R_S^2}{(R_S^2/R_R^2) - 1} \quad \text{Eq. I.2-10}$$

Le taux de cisaillement n'est donc pas uniforme dans l'entrefer. Cela ne pose pas de problème pour un fluide newtonien. Toutefois, certains fluides, dits non-newtoniens, ont une viscosité qui dépend du taux de cisaillement. Il s'agit généralement de fluides complexes, qui peuvent être à plusieurs composants, comme les suspensions colloïdales céramiques. Une grande variété de comportements rhéologiques peut alors être observée. La viscosité n'est plus une valeur unique mais une fonction dépendant de  $\dot{\gamma}$ . La fonction de viscosité est obtenue par le rapport entre contrainte et taux de cisaillement :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq. I.2-11}$$

Une variation de viscosité au cours du temps sous l'effet du cisaillement peut également se produire, appelée thixotropie. Les fluides dits thixotropes voient leur viscosité diminuer avec le temps lorsqu'une contrainte constante ou un cisaillement constant est appliqué. Après l'arrêt de l'application de la contrainte, la viscosité tend à augmenter pour retrouver sa valeur initiale avant cisaillement. La thixotropie reflète la destruction progressive de la microstructure interne du fluide en fonction du cisaillement et du temps [8]. La modification de cette structuration provient de la compétition entre les contraintes qui dérivent d'une part de l'écoulement en détruisant la microstructure, et d'autre part du mouvement brownien et les collisions qui forcent les éléments du fluide à se rencontrer et reformer une nouvelle microstructure [9]. La thixotropie peut se conjuguer à un comportement de type rhéofluidifiant ou rhéoépaississant, et parfois seulement sur une gamme limitée de taux de cisaillement.

Il est possible de déterminer le profil d'écoulement en cellule de Couette pour un fluide non newtonien en utilisant une relation empirique entre contrainte et taux de cisaillement, décrivant le comportement rhéologique spécifique du fluide. Ostwald [10] propose une loi en puissance sous la forme :

$$\sigma(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. I.2-12}$$

où  $K$  est l'indice de consistance ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ ) et  $n$  l'indice d'écoulement (adimensionnel). Lorsque  $n$  est inférieur à 1, le fluide possède un comportement rhéofluidifiant et lorsque  $n$  est supérieur à 1 le fluide est rhéoépaississant. Le comportement newtonien est obtenu pour  $n = 1$ .

Les fluides rhéofluidifiants ont une viscosité qui diminue au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente (Figure I.2-3). Cet effet peut être lié à l'orientation de particules anisotropes dans le sens de l'écoulement, et plus généralement à la présence d'interactions au sein du fluide. Les liquides au comportement inverse sont appelés rhéoépaississants, et sont plus rarement rencontrés (par exemple, des suspensions d'argiles comme la montmorillonite). Les fluides à seuil sont des fluides qui ne s'écoulent pas tant que la contrainte  $\sigma$  appliquée ne dépasse pas une contrainte seuil  $\sigma_c$ , en dessous de laquelle ils se comportent comme un solide, et la viscosité tend vers l'infini. Ces fluides présentent une structure interne, comme des émulsions ou des gels. Ces différents comportements sont représentés sur la Figure I.2-4.

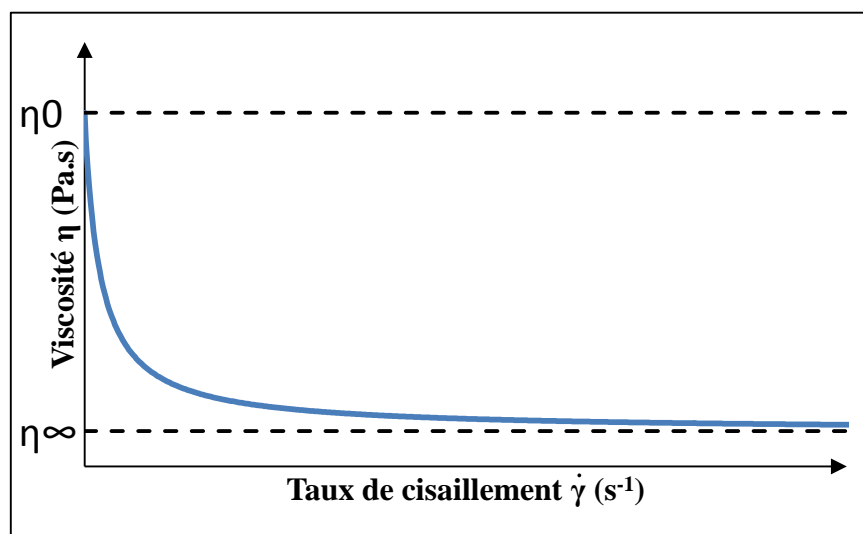


Figure I.2-3 : Représentation typique de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un fluide rhéofluidifiant.



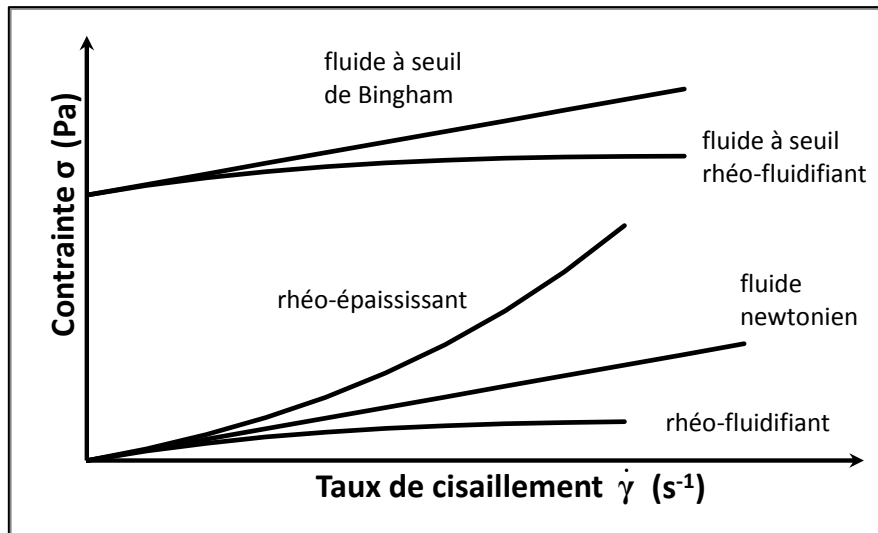


Figure I.2-4 : Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents types de fluide.

En remplaçant  $\sigma(r)$  de l'Eq. I.2-4 cette fois-ci par la relation Eq. I.2-12, puis en résolvant le système obtenu, la vitesse du fluide en tout point de l'entrefer vaut :

$$v_{\theta}(r) = \Omega r \frac{(R_S/r)^{2/n} - 1}{(R_S/R_R)^{2/n} - 1} \quad \text{Eq. I.2-13}$$

et le gradient de vitesse s'écrit :

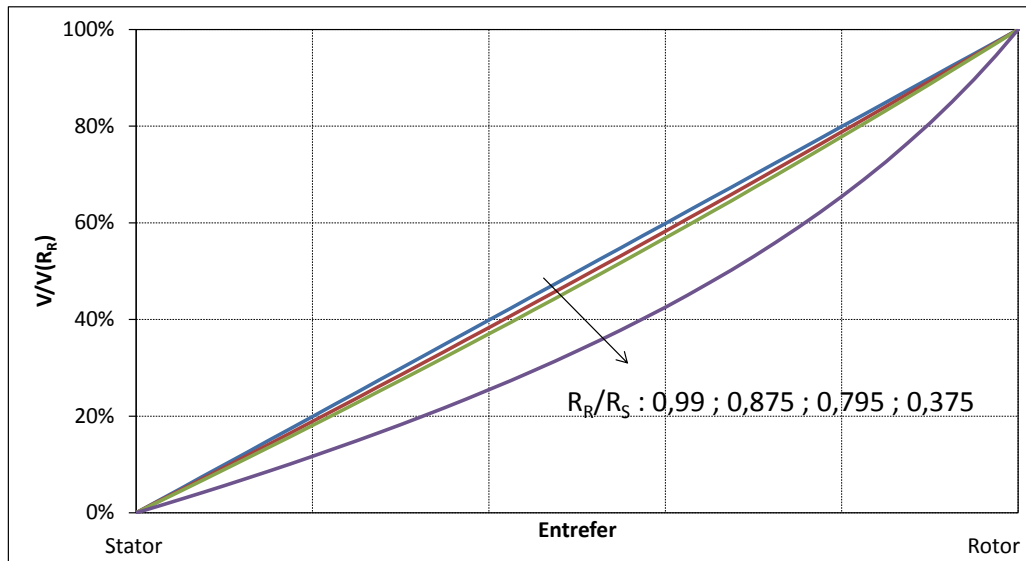
$$\dot{\gamma}(r) = -\frac{2}{n} \frac{(R_R \cdot R_S)^{2/n}}{R_S^{2/n} - R_R^{2/n}} \frac{\Omega}{r^{2/n}} \quad \text{Eq. I.2-14}$$

Les relations précédemment obtenues pour un liquide newtonien sont bien retrouvées pour  $n = 1$ . Il faut garder à l'esprit que le profil de vitesse obtenu l'a été en postulant *a priori* un comportement rhéologique pour le fluide, qui n'est qu'approximativement valable. En effet, la relation d'Ostwald donne une viscosité qui diverge dans le cas  $n < 1$  pour  $\dot{\gamma}$  tendant vers 0, et qui tend vers 0 pour  $\dot{\gamma}$  tendant vers l'infini. Il convient donc de préciser des valeurs limites  $\eta_0$  et  $\eta_{\infty}$ , comme le montre la Figure I.2-3 pour éviter des divergences dans des zones où le taux de cisaillement tend vers 0, problème qui ne se pose pas dans le cas traité ici.

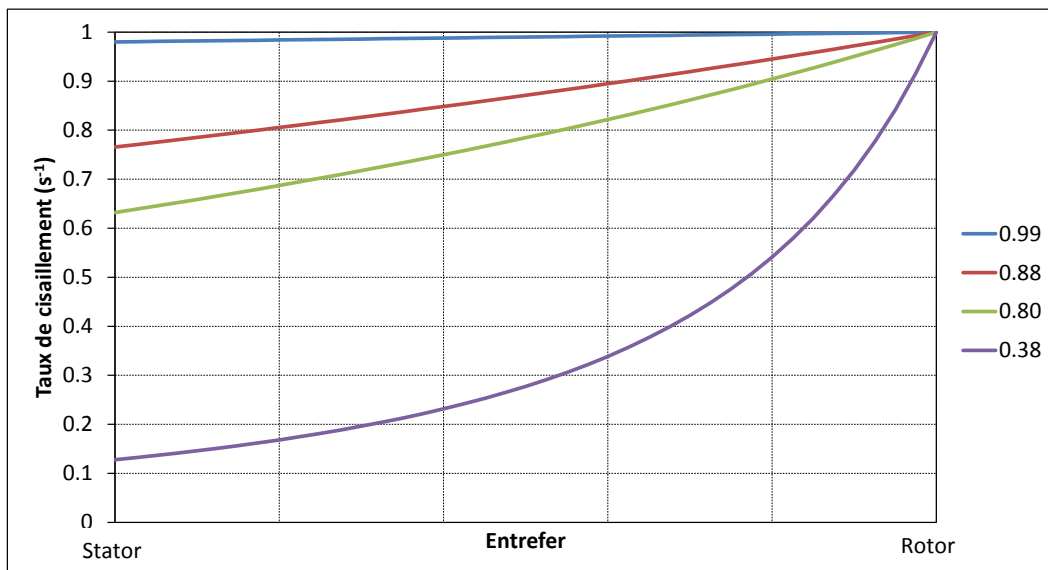
Lorsque que le rapport des rayons est proche de 1, le profil de vitesse est quasi-linéaire. Et plus ce rapport est faible devant 1 et plus le profil de vitesse s'éloigne du profil linéaire (Figure I.2-5). L'écart du taux de cisaillement entre le rotor et le stator augmente avec la diminution du rapport des rayons.

Plus le fluide est rhéofluidifiant, c'est-à-dire plus  $n$  diminue, et plus le profil de vitesse s'éloigne du profil newtonien, lui-même non linéaire (Figure I.2-6). En conséquence, le taux

de cisaillement varie également de plus en plus fortement avec la diminution de  $n$ . Pour le cas rhéoépaississant, l'effet est exactement le contraire, en rapprochant le profil de vitesse d'une droite, et le taux de cisaillement d'une constante.

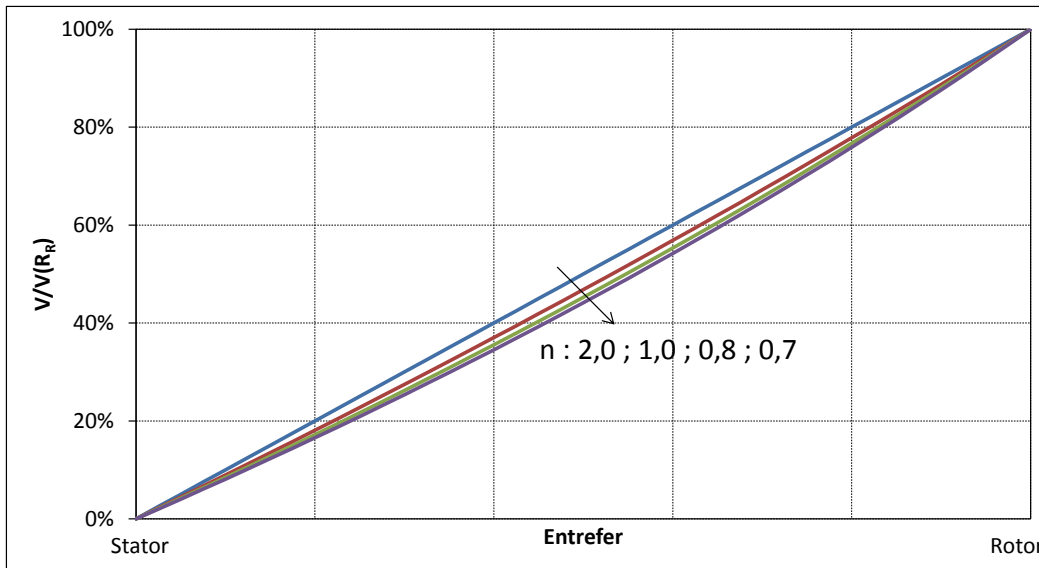


(a) Profil de vitesse

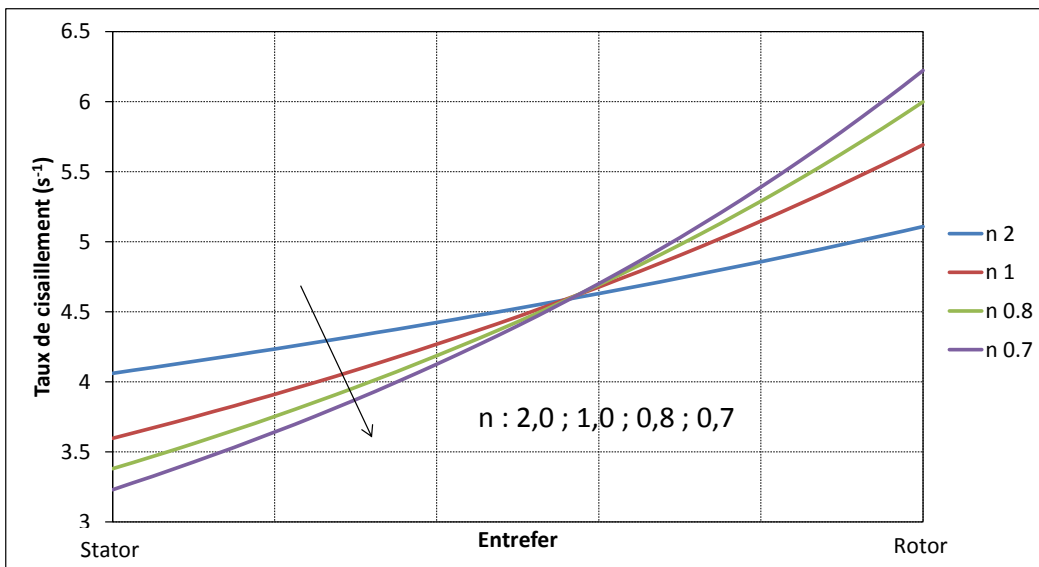


(b) Profil du taux de cisaillement

Figure I.2-5 : (a) Profils de vitesses théoriques normalisées  $v/v(R_R)$  et (b) profils du taux de cisaillement local normalisé  $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}(R_R)$  en fonction de la position  $(R_S - r)/(R_S - R_R)$  dans l'entrefer d'un rhéomètre à géométrie de Couette cylindrique, pour une vitesse de 10tr/min pour un fluide newtonien et pour différents rapports de rayon.



(a) Profil de vitesse



(b) Profil du taux de cisaillement

**Figure I.2–6 : (a) Profils de vitesses théoriques normalisées  $v/v(R_R)$  et (b) profils du taux de cisaillement local en fonction de la position  $(R_S - r)/(R_S - R_R)$  dans l'entrefer d'un rhéomètre à géométrie de Couette cylindrique, pour une vitesse de 10tr/min et pour différents  $n$  et un rapport  $R_R/R_S = 0,795$ .**

Les profils de vitesse présentés dans ce paragraphe ont été obtenus dans la partie verticale de l'entrefer, en négligeant les effets de bord liés à l'interface air / liquide en haut, et au fond immobile du stator en bas. En réalité, ces zones perturbent l'écoulement laminaire, par la présence d'une recirculation de très faible amplitude appelée couche d'Ekman [7]. Cette instabilité est liée à l'accélération de Coriolis présente dans des référentiels en rotation, et peut se retrouver dans de nombreux types d'écoulements impliquant des parois. Par ailleurs,

les postulats de la mécanique des fluides ne sont pas toujours vérifiés en ce qui concerne la continuité de la valeur de viscosité dans le fluide. Dans le cas de fluides complexes, d'autres écoulements peuvent se produire comme le glissement aux parois ou les bandes de cisaillement, qui seront maintenant brièvement discutés.

Un premier type d'écoulement anormal parmi les plus perturbateurs pour les mesures rhéologiques est le glissement aux parois, autrement dit la présence d'une discontinuité de vitesse entre le fluide et la paroi. L'origine de ce phénomène est variée, comme la lubrification, ou les interactions entre les particules et la surface. Dans le cas des suspensions, c'est-à-dire des particules dispersées dans un fluide, il est probable que le glissement est principalement corrélé à la diminution de la concentration en particules près de la paroi lisse en l'absence d'interactions entre celle-ci et les particules [11].

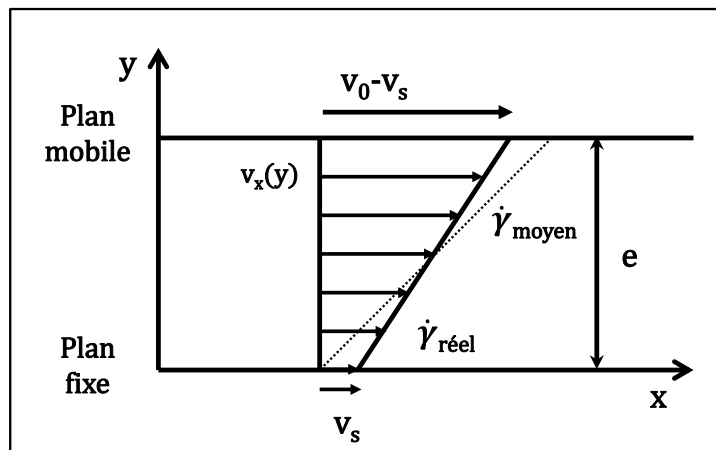


Figure I.2-7 : Schéma du profil de vitesse pour un glissement aux parois.

La principale conséquence de ce glissement est, pour une contrainte donnée, une diminution du taux de cisaillement. La discontinuité de la vitesse sur les deux parois s'exprime comme une vitesse relative de glissement  $v_s$  [12]. Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_{réel}$  est plus faible que le taux de cisaillement mesuré  $\dot{\gamma}_{apparent}$  (Figure I.2-7).

Le gradient de vitesse réel est :

$$\dot{\gamma}_{réel} = \frac{(v_0 - v_s) - v_s}{e} = \frac{v_0 - 2v_s}{e} = \dot{\gamma}_{apparent} - 2\frac{v_s}{e} \quad \text{Eq. I.2-15}$$

La viscosité mesurée est donc sous-estimée.

Un second type d'écoulement perturbé peut se produire, notamment dans des suspensions micellaires. Des bandes de cisaillement (« Shear banding » en anglais) apparaissent pour une gamme donnée de concentration et de teneur en sels, qui peuvent se

maintenir ou fluctuer, chacune d'entre-elles possédant un taux de cisaillement différent (Figure I.2–8). Il apparaît alors des phases de viscosités différentes [13]–[15].

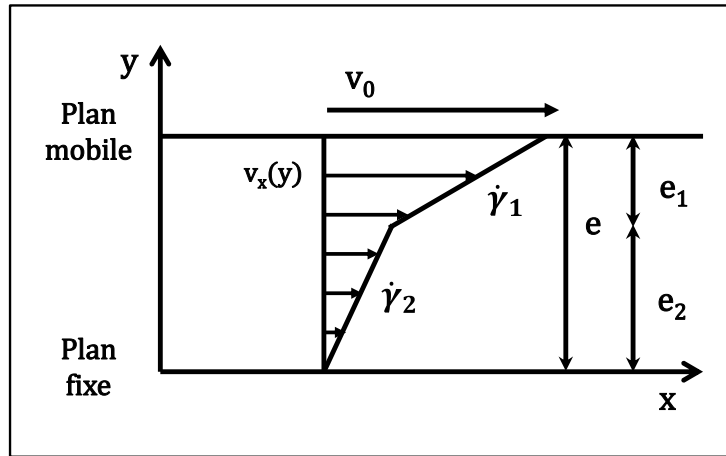


Figure I.2–8 : Schéma du profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement avec « shear-banding ».

Ces deux perturbations à l'écoulement laminaire théorique « idéal » se produisent pour des fluides relativement complexes. L'écoulement en cellule de Couette présente également des instabilités se produisant à fort nombre de Taylor, qui ont été observées dans des fluides newtoniens. Ces instabilités seront maintenant présentées plus en détail.

## I.2.2. Instabilités de Taylor Couette

L'écoulement laminaire décrit précédemment se produit pour des nombres de Taylor faibles, autrement dit lorsque les contributions centrifuges sont négligeables. Lorsque  $Ta$  augmente, les forces visqueuses ne sont plus suffisantes face aux perturbations liées aux forces centrifuges et aux autres effets inertiels. Le régime d'écoulement subit alors des transitions successives vers des états de plus en plus désordonnés, jusqu'à atteindre un régime de turbulence établie. La géométrie de Couette a fait l'objet de nombreuses études fondamentales afin de caractériser cette route vers le chaos, essentiellement sur des fluides modèles newtoniens. Les différents états présentés dans la littérature seront maintenant détaillés.

La première transition se produit au-delà d'un nombre de Taylor critique  $Ta_c$ , par la mise en place d'une circulation où les trajectoires des éléments de fluide s'enroulent sur des tores, dont la largeur est égale à la largeur de l'entrefer  $e$  et qui occupent toute la hauteur par paires de rouleaux contrarotatifs (Figure I.2–9). Cette instabilité, causée par la force centrifuge, a la particularité d'être parfaitement stationnaire.

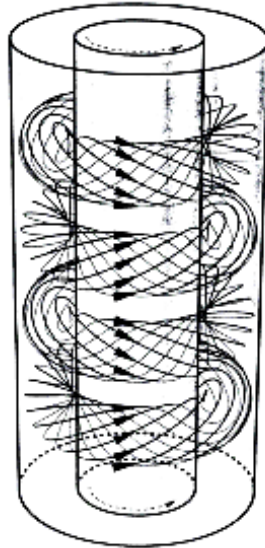


Figure I.2-9 : Schématisation des rouleaux de Taylor.

Cette structure a été décrite pour la première fois par G.I. Taylor [4], et est depuis communément appelée instabilité de Taylor-Couette. Taylor a également établi la valeur du nombre de Taylor critique  $Ta_c$  par une étude de la stabilité de l'écoulement d'un fluide newtonien. Dans ses travaux de 1923, Taylor propose une première approximation de cette valeur critique, à partir de l'expression de  $Ta$  valable pour les entrefers étroits ( $R_R \approx R_S$ ) [4] :

$$Ta_c = \frac{\rho^2 \Omega_c^2 e^3 R_R}{\eta^2} = 1706 \quad \text{Eq. I.2-16}$$

Ensuite, dans ses travaux de 1936, Taylor démontre que la valeur de  $Ta_c$  dépend également des paramètres géométriques de la cellule de Couette, ce qui conduit à l'expression suivante pour le nombre de Taylor critique [16] :

$$Ta_c = \frac{\pi^4 \left(1 + \frac{e}{2R_R}\right)}{0,0571 \left(1 - 0,652 \frac{e}{R_R}\right) + 0,00056 \left(1 - 0,652 \frac{e}{R_R}\right)^{-1}} \quad \text{Eq. I.2-17}$$

Chandrasekhar reprend les travaux de Taylor et dérive une autre expression pour  $Ta_c$  sous la forme [5] :

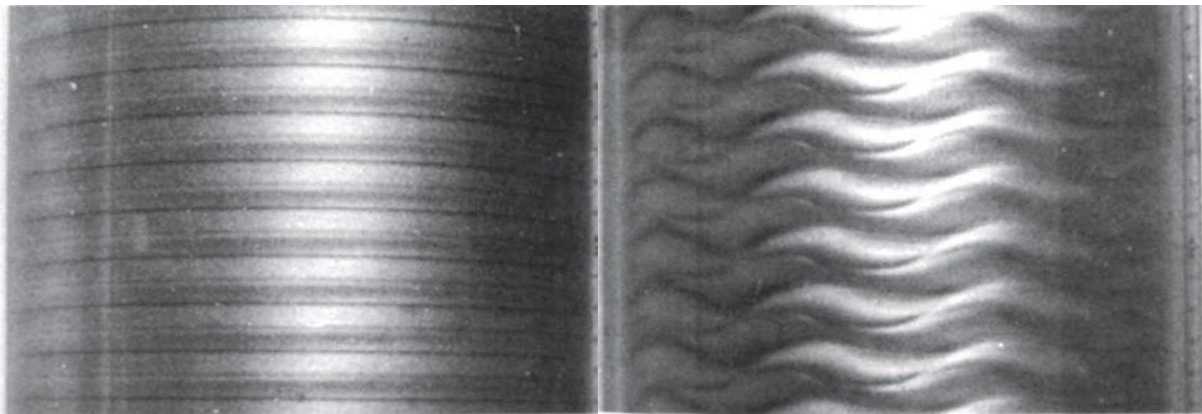
$$Ta_c = 1695 \left(1 + \frac{e}{2R_R}\right) \quad \text{Eq. I.2-18}$$

L'influence des effets de bord, comme la hauteur de fluide dans la cellule, ont montré l'influence des recirculations se produisant au fond de la cellule et à l'interface liquide / air sur l'établissement des rouleaux, appelées couche d'Ekman [7], [17]. Les tores existant par

pires, le rapport d'aspect vertical est également un facteur crucial pour la morphologie des rouleaux [18].

Une autre instabilité apparaît au-delà d'une deuxième valeur critique du nombre de Taylor. La symétrie de révolution de l'écoulement est perdue par la mise en place d'une ondulation périodique des rouleaux toroïdaux dans la direction axiale (Figure I.2–10).

Pour des nombres de Taylor toujours croissants, l'ondulation précédente devient instationnaire, avec la propagation d'une onde progressive. Ensuite, des rouleaux turbulents sont observés, où une périodicité spatiale le long de l'axe des cylindres est conservée mais avec un écoulement turbulent au sein de ces « rouleaux ». En augmentant considérablement  $Ta$ , la périodicité spatiale disparaît, l'écoulement atteint un état de turbulence développée [7], [19].



**Figure I.2–10 : Observation des instabilités de l'écoulement entre deux cylindres concentriques (à gauche première instabilité, à droite seconde instabilité) [20].**

Une étude par analogie avec d'autres écoulements instables présentant une structuration de l'écoulement a également été conduite par certains auteurs afin de tirer des lois générales de comportement pour ces systèmes dans le cas de  $Ta$  très élevés et de la transition vers le régime de turbulence ultime. Les écoulements en cellule de Couette montrent donc déjà une très grande richesse même pour des fluides au comportement rhéologique newtonien. Pour des fluides complexes comme les suspensions céramiques colloïdales, les études fondamentales sur les instabilités de Taylor-Couette sont beaucoup plus rares.

### **I.2.3. Conclusion**

La géométrie en cylindres concentriques de Couette offre un dispositif expérimental modèle d'écoulement. Pour le cas d'un fluide newtonien, ou pour un fluide non newtonien

modélisable par un comportement puissance, des expressions analytiques peuvent être obtenues pour le champ de vitesse laminaire dans la partie de l'entrefer non affectée par les effets de bord. Ces résultats théoriques montrent que le taux de cisaillement n'est pas uniforme dans l'entrefer. Des écoulements non laminaires peuvent également se produire, liés soit à la nature hautement non newtonienne du fluide (écoulement en bandes, glissement), soit à l'apparition d'instabilités telles que les rouleaux de Taylor. L'existence de ces écoulements perturbés justifie le besoin de mesures locales complémentaires aux mesures macroscopiques de la rhéologie, approche qui a motivé ce travail de thèse.

Par ailleurs, cette géométrie ouvre la voie à une étude de la structuration de l'écoulement dans le cas de fluides complexes tels que les suspensions céramiques, et de l'impact d'une viscosité non newtonienne sur ces structures. Le choix d'une géométrie induisant un taux de cisaillement non uniforme dans l'entrefer, qui est un désavantage pour une mesure de rhéologie, sera au contraire exploité afin d'exacerber le comportement « anormal » du fluide.

Enfin, la configuration de la cellule de Couette est compatible avec le couplage relativement simple avec un montage optique de diffusion dynamique de lumière (DLS). Les bases théoriques de la diffusion de la lumière sont nécessaires pour comprendre le traitement du signal optique dans la mesure couplée DLS-écoulement de Couette, et seront introduites dans le paragraphe suivant.

## **I.3. Diffusion dynamique de la lumière**

### **I.3.1. Théorie de la diffusion**

La diffusion de la lumière repose sur l'analyse de l'interaction entre une onde lumineuse monochromatique cohérente et le système d'étude. Il s'agit d'une technique de mesure permettant d'obtenir des informations locales sur un système à l'échelle de la longueur d'onde utilisée. Elle est similaire à la diffusion des rayons X, à la différence d'échelle sondée, qui est celle de la lumière visible.

Considérons un élément de volume  $V$  illuminé par un faisceau incident de lumière cohérente et monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , représenté sur la Figure I.3–1. À cause de l'inhomogénéité de la permittivité diélectrique à l'échelle sondée, qui peut se produire pour des solutions de molécules suffisamment grandes (par exemple le toluène), ou simplement du



contraste d'indice entre le solvant et les particules dans le cas de suspensions, le faisceau incident  $E_i(r, t) = E_0 \exp i(k_i r(t) - \omega t)$  est diffusé dans toutes les directions de l'espace.  $\vec{k}_i$  est le vecteur de propagation incident et  $\vec{k}_f$  est le vecteur diffusé à un angle  $\theta$  donné. Comme ce travail concerne les suspensions céramiques, dans la suite seul le cas de suspensions colloïdales sera exposé, mais les explications restent valables dans le cas de liquides.

Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est défini comme la différence entre les vecteurs incident et diffusé  $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ , et sa norme vaut :

$$q = \frac{4\pi n_{\text{solvant}}}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Eq. I.3-1}$$

où  $n_{\text{solvant}}$  est l'indice de réfraction du fluide et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.

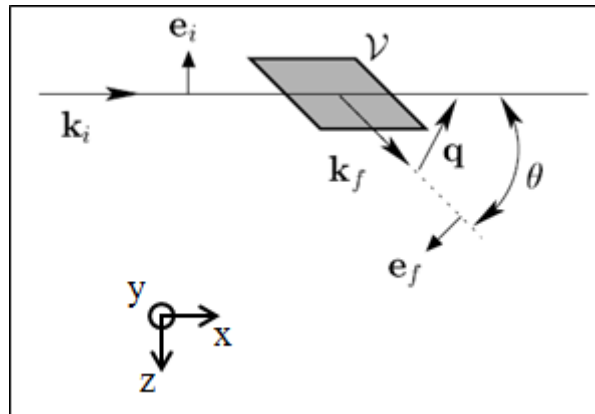


Figure I.3-1 : Schéma d'un montage optique de DLS [21].

Les interactions matière-rayonnement sont régies par les lois de l'électromagnétisme énoncées par les équations de Maxwell. Mie a résolu ce problème très complexe par une approche numérique. La théorie de Mie donne accès à la valeur exacte du champ électrique diffusé dans le cas où le système est composé de sphères [22]. La mesure de l'intensité diffusée en fonction de l'angle  $\theta$  notée  $I(\theta)$  constitue la diffusion statique de la lumière, et est utilisée dans les granulomètres traditionnels pour mesurer la distribution de taille de particules en suspension. L'analyse de  $I(\theta)$  grâce à la théorie de Mie permet de remonter à la distribution granulométrique de la suspension diffusante. Cette approche n'est toutefois possible que pour les particules de taille comparable à la longueur d'onde, où la diffusion n'est pas isotrope.

Comme son nom l'indique, la diffusion dynamique de la lumière (*dynamic light scattering* ou DLS) donne quant à elle un aperçu des informations sur la dynamique des

particules diffusantes. Cette méthode consiste à étudier la lumière diffusée au cours du temps pour un angle fixe. À cause du mouvement au sein du fluide, les inhomogénéités de permittivité diélectrique responsables de la diffusion subissent elles-mêmes une fluctuation temporelle, qui se traduit par une variation de l'intensité autour d'une valeur moyenne (qui est considérée dans le cas de la diffusion statique) comme l'illustre la Figure I.3-2. Dans le cas où le fluide est macroscopiquement au repos, le mouvement provient de l'agitation brownienne. Dans le cas d'un écoulement de cisaillement simple, celui-ci provient du déplacement macroscopique du fluide.

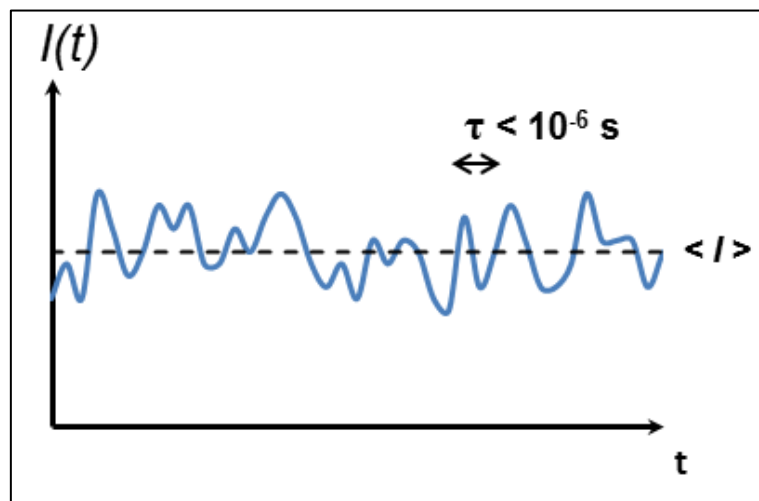


Figure I.3-2 : Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps autour de sa valeur moyenne  $\langle I \rangle$ .

Grâce à la définition du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ , il est possible d'exprimer la partie fluctuante du champ diffusé en effectuant une sommation sur tout le volume diffusant, soit :

$$E_f(t) \propto \sum_j \exp(iq r_j(t)) \quad \text{Eq. I.3-2}$$

L'information est contenue dans la fonction d'autocorrélation du signal diffusé. Traditionnellement, la fonction d'autocorrélation du champ électrique est notée  $g^{(1)}(\tau)$  et vaut :

$$g^{(1)}(\tau) = \langle E_f(t) \cdot E_f^*(t + \tau) \rangle \quad \text{Eq. I.3-3}$$

Le symbole  $\langle \rangle$  représentant la moyenne temporelle. Expérimentalement, le champ électrique n'est pas directement accessible mais c'est l'intensité diffusée  $I(t)$  qui est collectée.  $I(t) = E_f(t) \cdot E_f^*(t)$  est la norme du champ électrique. La fonction de corrélation associée, notée  $g^{(2)}(\tau)$  s'exprime comme  $g^{(2)}(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$ . Ces fonctions d'autocorrélation

expriment le degré de similitude entre deux instants séparés d'un temps  $\tau$  et sont généralement décroissantes lorsque le temps  $\tau$  augmente. Par simplicité, dans la suite  $t$  sera utilisé à la place de  $\tau$  dans l'expression de  $g^{(1)}$  et  $g^{(2)}$ .

Si le champ électrique obéit à une distribution gaussienne, la norme de la fonction d'autocorrélation temporelle du champ électrique  $g^{(1)}(t)$  peut être reliée avec la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée par les particules  $g^{(2)}(t)$  par la relation de Siegert [23] :

$$g^{(2)}(t) = A + B \|g^{(1)}(t)\|^2 \quad \text{Eq. I.3-4}$$

où A et B sont deux constantes dépendant de l'intensité diffusée et du rapport signal sur bruit. Le montage permettant de mesurer  $g^{(2)}(t)$  se nomme montage « homodyne ».  $g^{(2)}(t)$  étant relié à la norme de  $g^{(1)}(t)$ , toute information sur la phase est perdue. Le montage dit « hétérodyne » permet d'accéder à la partie réelle de  $g^{(1)}(t)$ , et donc de récupérer des informations sur la phase. Pour cela, une partie du faisceau incident est interférée avec le faisceau diffusé par les particules, en s'assurant que l'onde non diffusée est d'une intensité largement supérieure à l'onde diffusée. La diffusion dynamique hétérodyne permet de définir la fonction d'autocorrélation  $g(t)$  donnée par [23] :

$$g(t) = A' + B'. \text{Re}(g^{(1)}(t)) \quad \text{Eq. I.3-5}$$

où A' et B' sont deux constantes qui dépendent de l'intensité du signal diffusé et du rapport signal sur bruit.

Dans le cas homodyne, la fonction d'autocorrélation prend la forme d'une décroissance exponentielle avec ligne de base, dont le temps caractéristique est interprété différemment selon que le fluide est en écoulement ou non. Pour le cas hétérodyne, la décroissance exponentielle est modulée par un signal sinusoïdal si le fluide est en mouvement. La forme de ces fonctions sera maintenant détaillée pour les cas au repos et en écoulement.

### I.3.2. Cas du fluide au repos

Lorsque le fluide est au repos et donc non soumis à un cisaillement macroscopique externe, les fluctuations de permittivité diélectrique proviennent du mouvement brownien des particules diffusantes (molécules composant le liquide ou colloïdes en suspension). Le

mouvement brownien est un déplacement aléatoire, perpétuel et chaotique dans les trois directions de l'espace dû à l'agitation thermique. Celui-ci se produit pour les molécules composant le liquide. Pour le cas des suspensions, le mouvement brownien des colloïdes provient des collisions entre les molécules du solvant et les particules. Ce mouvement n'est sensible que pour des particules de taille submicroniques, et est caractérisé par le coefficient de diffusion  $D_0$ , exprimé en  $m^2/s$ .  $D_0$  est lié à l'évolution linéaire du déplacement carré moyen au cours du temps :

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = 6D_0t \quad \text{Eq. I.3-6}$$

Sans rentrer dans le détail de la dérivation, les expressions suivantes sont obtenues pour  $g^{(1)}(t)$  et  $g^{(2)}(t)$  [23]:

$$g^{(1)}(t) = \langle I \rangle^2 \exp(-D_0 q^2 t) \quad \text{Eq. I.3-7}$$

$$g^{(2)}(t) = \langle I \rangle^2 (1 + \beta \exp(-2D_0 q^2 t)) \quad \text{Eq. I.3-8}$$

où  $\beta$  est le facteur de cohérence spatial, nombre qui est toujours inférieur ou égal à 1 résultant du rapport signal sur bruit. Le rapport signal sur bruit dépendant de la taille du volume diffusant et de l'aire de photo-détection, l'utilisation d'une grande surface de détection réduit le facteur  $\beta$ . À la limite de base près, la fonction homodyne est une exponentielle décroissante de la forme  $\exp(-\lambda_c t)$  ou  $\exp(-t/t_c)$  où  $\lambda_c$  et  $t_c$  sont appelés respectivement constante de décroissance et temps caractéristique de la fonction exponentielle. L'analyse des fonctions d'autocorrélation permet d'obtenir le temps caractéristique  $t_c$ , et d'en déduire le coefficient de diffusion des éléments diffusants au sein du liquide (au sens brownien du terme) [23]–[25].

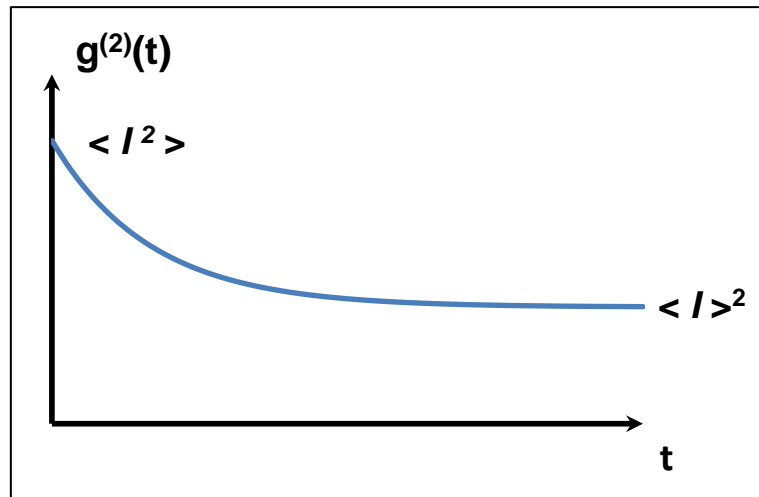
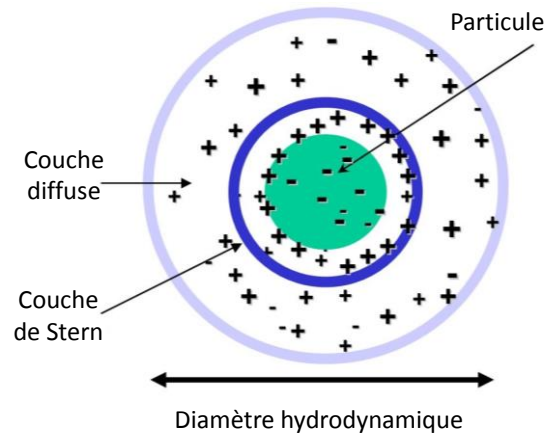


Figure I.3-3 : Fonction d'autocorrélation  $g^{(2)}(t)$  de l'intensité diffusée.

Lorsque les particules sont libres et sans interactions attractives (suspension de sphères dures), le coefficient de diffusion  $D_0$  dépend uniquement du rapport entre agitation thermique et dissipation visqueuse. Il est directement relié au rayon hydrodynamique  $D_h$  des particules par la loi de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_h} \quad \text{Eq. I.3-9}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide.  $D_h$  représente le diamètre équivalent d'une sphère de même comportement hydrodynamique que l'élément diffusant.  $D_h$  est souvent assimilé au diamètre pour des particules sphériques dans des appareils de granulométrie dédiés aux particules de taille inférieure au micron, pour lesquelles la granulométrie par diffusion statique évoquée brièvement dans le paragraphe précédent est inadaptée. Toutefois, dans le cas de suspensions céramiques en milieu aqueux,  $D_h$  comprend le diamètre réel de la particule ainsi que sa double couche de contre-ions (Figure I.3-4). La mesure de taille par granulométrie DLS surestime donc parfois la taille des particules, à moins de réduire l'épaisseur de la double couche par l'augmentation de la force ionique.



**Figure I.3-4 : Représentation du diamètre hydrodynamique d'une particule.**

Dans le cas général où des particules de tailles différentes sont présentes dans la suspension, chacune présentant un coefficient de diffusion  $D_i$  et l'expression de  $g^{(1)}(t)$  devient :

$$g^{(1)}(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \exp(-D_i q^2 t) \quad \text{Eq. I.3-10}$$

$$g^{(2)}(t) \propto 1 + \beta \left[ \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \exp(-D_i q^2 t) \right]^2 \quad \text{Eq. I.3-11}$$

où les  $\alpha_i$  sont proportionnelles au volume de chaque type de particule. Dans le cas de particules diluées sans interaction, le montage homodyne permet donc de remonter à la distribution de taille des particules diffusantes, moyennant un traitement des données adéquat pour inverser l'Eq. I.3-11.

La relation de Stokes-Einstein n'est plus valable dans le cas de particules qui ne sont pas uniquement soumises au mouvement brownien. Cela se produit pour des suspensions concentrées, où les particules peuvent se retrouver piégées, et avoir une diffusion plus lente que si elles étaient libres. C'est également le cas si des interactions attractives existent entre les particules. Dans cette situation c'est directement l'étude du coefficient de diffusion  $D_0$  obtenu à partir de l'analyse de la décroissance exponentielle de  $g^{(2)}(t)$  qui renseigne sur la dynamique du système, sans référence à la taille de la particule diffusante [26].

### I.3.3. Cas du fluide en écoulement

Considérons maintenant le cas où le volume diffusant  $V$  est soumis à un écoulement. Dans ce cas, la fonction d'autocorrélation homodyne permet d'évaluer le gradient de vitesse

local [25], [27], [28]. De telles mesures ont également été effectuées dans des solutions de polymères [21], [25], [29]. Pour un écoulement de cisaillement, la constante de décroissance de la fonction d'autocorrélation homodyne est proportionnelle au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  [21], [25], [28] :

$$(t_c)^{-1} = \lambda_c \propto (q \cdot L_q \cdot \dot{\gamma}_q) \quad \text{Eq. I.3-12}$$

où  $L_q$  est la taille du volume diffusant selon l'axe du vecteur  $q$  et  $\dot{\gamma}_q$  est le gradient de vitesse local selon l'axe du vecteur  $q$ . Il est difficile de remonter de  $t_c$  à la valeur quantitative de  $\dot{\gamma}_q$  car les caractéristiques du volume diffusant doivent être connues.

Avec le montage de diffusion dynamique hétérodyne, la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée devient [25], [30], [31] :

$$Re(g^{(1)}(t)) = \cos(qv_q t) \exp(-\lambda_c \cdot t) \quad \text{Eq. I.3-13}$$

où  $v_q$  est la vitesse locale selon l'axe du vecteur  $q$  représentée sur la Figure I.3-5 et s'écrit sous la forme :

$$v_q = v_x \sin \frac{\theta}{2} + v_z \cos \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq. I.3-14}$$

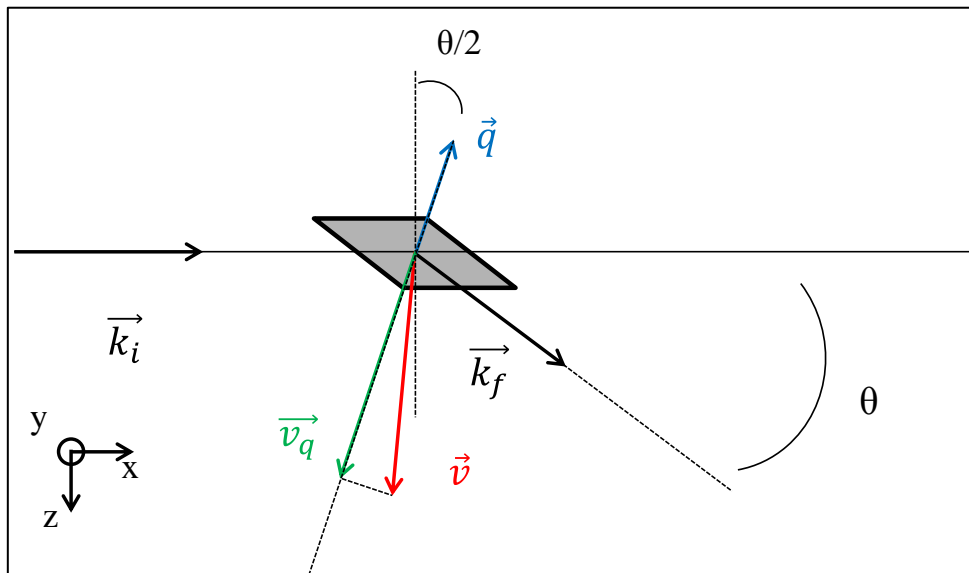
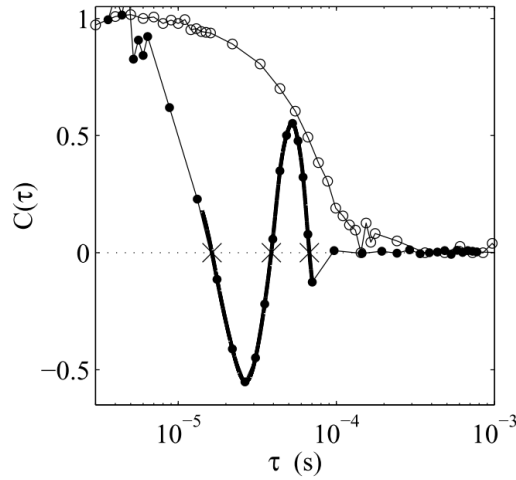


Figure I.3-5 : Représentation de  $\vec{v}_q$ , vitesse locale selon l'axe du vecteur  $q$ .

Cette fonction est une sinusoïde avec une enveloppe exponentielle, qui correspond à la racine carrée de la décroissance de la fonction homodyne [21], [23], [25]. La fréquence de la

sinusoïde est proportionnelle à la composante de vitesse locale des particules  $v_q$  selon l'axe du vecteur de diffusion  $q$  (Figure I.3–6).



**Figure I.3–6 : Racine carrée de la fonction d'autocorrélation en mode homodyne (○) et fonction d'autocorrélation en mode hétérodyne (●) d'une suspension de latex sous cisaillement [21].**

Pour des vitesses faibles, les temps caractéristiques brownien et de cisaillement peuvent être comparables, ce qui complique l'interprétation des résultats obtenus.

### I.3.4. Diffusion multiple

La théorie présentée précédemment suppose la diffusion simple, ce qui signifie que chaque photon détecté a été diffusé par l'échantillon exactement une fois. La probabilité de rencontrer une particule diffusante est quantifiée par le libre parcours moyen du transport des photons  $l^*$  :

$$l^*(d, \Phi) = \frac{2d}{3\Phi(1-g)Q_s} \quad \text{Eq. I.3-15}$$

où  $d$  est le diamètre des particules,  $\Phi$  le pourcentage en nombre de particules,  $g$  le facteur de symétrie de la diffusion, et  $Q_s$  la section efficace relative de diffusion. Ces deux derniers paramètres peuvent être obtenus par les calculs de la théorie de Mie. La diffusion simple se produit lorsque  $l^* \gg e$ ,  $e$  étant la taille totale du système. Les systèmes dilués optiquement apparaissent transparents ou légèrement opalescents à l'œil, et les systèmes concentrés deviennent opaques à cause de la diffusion multiple.

L'étude de la rétrodiffusion par l'approche *diffusing wave spectroscopy* (DWS) peut toutefois donner des informations sur ce qui se produit sur une épaisseur de pénétration faible dans l'échantillon. Une grande variété de systèmes sont, par conséquent, exclus des



recherches avec diffusion de lumière dynamique comme les plus grosses particules, les fortes concentrations et des systèmes possédant un fort contraste d'indice de réfraction.

Afin de pouvoir appliquer l'approche par DLS décrite précédemment, les systèmes adaptés doivent posséder le libre parcours moyen le plus élevé possible, ce qui est possible en réduisant  $Q_s$  en jouant sur une ou plusieurs des propriétés suivantes:

- Réduire le diamètre  $d$  des particules,
- Rapprocher les valeurs des indices de réfraction de la particule et du solvant.

## I.4. Bilan

Ce chapitre a présenté les deux aspects essentiels de l'étude menée au cours de cette thèse : la cellule de Couette dans laquelle seront cisailées les suspensions colloïdales céramiques, ainsi que la technique de diffusion de lumière qui caractérisera ces écoulements localement.

La technique de mesure choisie pour cette étude, la diffusion dynamique de la lumière, donne accès à des mesures de la vitesse locale de ces systèmes, au travers de l'analyse des fonctions d'autocorrélation de l'intensité de lumière diffusée. Les informations apportées par les deux types de mesure, en mode hétérodyne et homodyne, permettent d'obtenir soit la vitesse locale du volume diffusant ou son taux de cisaillement, et en l'absence d'écoulement le coefficient de diffusion, qui lui-même renseigne sur la taille des particules ou d'éventuelles interactions dans la suspension. Il existe toutefois des précautions concernant les suspensions d'étude. Celles-ci doivent présenter un libre parcours moyen important afin de rester dans le cas de la diffusion simple. Le chapitre suivant présentera la mise en place du montage expérimental monté au laboratoire au cours de cette thèse mettant en œuvre les techniques exposées jusqu'à présent, ainsi que les matériaux d'étude.

La faisabilité de ce type de mesures a été démontrée sur des systèmes plus ou moins complexes évoqués dans la littérature [23]–[25]. Cependant, très peu d'études appliquant cette approche ont été effectuées sur des suspensions céramiques. Un des objectifs de cette thèse est donc de mettre en place ce type de mesure dans ce contexte précis. Par ailleurs, la géométrie de Couette, système modèle, donne lieu à des écoulements complexes dans des régimes non laminaires stables (rouleaux de Taylor), dont l'étude pour le cas de suspensions céramiques concentrées est encore parcellaire. En particulier, l'impact d'une viscosité

dépendant du taux de cisaillement sur l'établissement de l'instabilité mérite une attention particulière, et constitue la seconde motivation de la mise en place de ce banc de mesure.



# Chapitre II. Méthodes expérimentales et matériaux d'étude

---

Les mesures d'écoulement local en cellule de Couette, dont l'aspect théorique a été présenté dans le chapitre précédent, ont été mises en place sur un montage élaboré au laboratoire. Les différents éléments de ce montage couplé que sont la cellule de Couette et le montage optique de diffusion seront successivement décrits, ainsi que les méthodes de traitement de données utilisées pour analyser les résultats. Les mesures rhéologiques et les simulations numériques réalisées en appui seront également présentées. La dernière partie de ce chapitre traitera des matériaux céramiques choisis pour cette étude.

## II.1. Techniques expérimentales

### II.1.1. Montage couplé cellule de Couette - DLS

Une cellule de Couette est couplée avec un banc optique de diffusion dynamique de la lumière. Le dispositif de mesure est schématisé sur les Figure II.1-1 et Figure II.1-2 respectivement pour la configuration homodyne et hétérodyne. Il comprend deux éléments distincts détaillés par la suite : la partie optique (source lumineuse, collecte et traitement du signal) et la partie induisant le cisaillement en cellule de Couette.

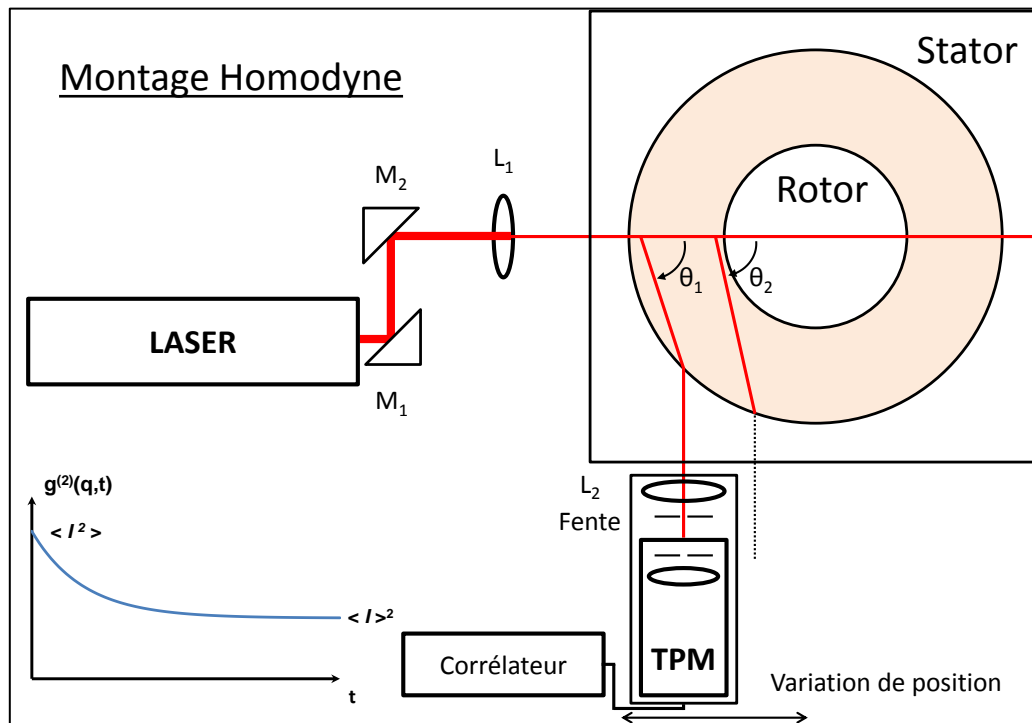


Figure II.1-1 : Schéma du montage expérimental en configuration homodyne vu de dessus.

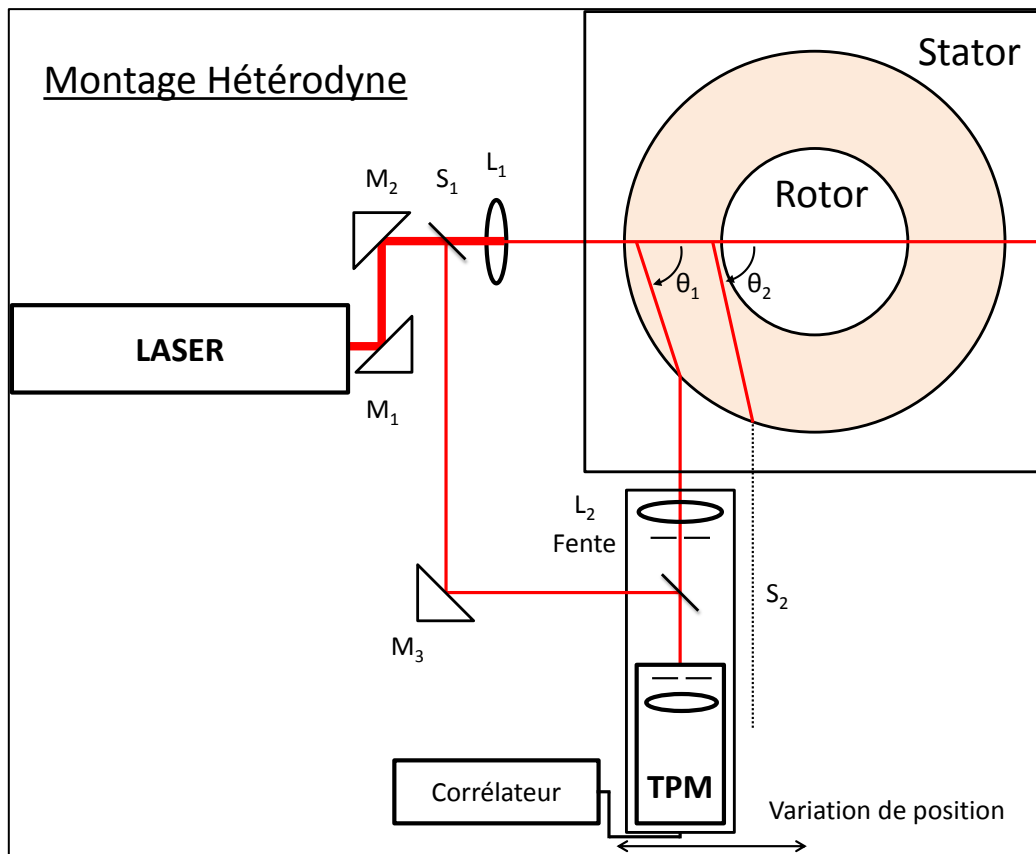


Figure II.1–2 : Schéma du montage expérimental en configuration hétérodyne vu de dessus.

### II.1.1.1. Source lumineuse et détection du signal

Quelle que soit la configuration, la source lumineuse est constituée d'un Laser HeNe monomodal polarisé verticalement de longueur d'onde de  $633\text{ nm}$  et d'une puissance de  $25\text{ mW}$ . Deux miroirs permettent de choisir l'incidence du faisceau et de l'orienter de manière à ce qu'il arrive perpendiculairement à l'axe de rotation de la cellule qu'il traverse horizontalement en passant par son centre. La lentille  $L_1$  d'une distance focale de  $150\text{ mm}$  focalise le faisceau incident au centre de l'entrefer situé à gauche du rotor (Figure II.1–1) afin d'en réduire sa taille. Celle-ci est faible dans tout l'entrefer, y compris en dehors du point de focalisation.

Dans le cas du montage hétérodyne, les faisceaux de lumière diffusée et incident doivent interférer. La lamelle séparatrice  $S_1$  placée à  $45^\circ$  entre le miroir  $M_1$  et la lentille  $L_1$  dévie environ 4% de l'intensité du faisceau laser vers le miroir  $M_3$ , qui redirige ce faisceau vers la lamelle séparatrice  $S_2$ . Celle-ci est positionnée de façon à recombinaison la fraction du faisceau incident dévié avec le faisceau de lumière diffusée par l'échantillon avant de pénétrer dans le système de collecte (Figure II.1–2)

En raison d'effets de réfraction liés à la courbure du stator, il convient de distinguer l'angle de diffusion proprement dit, par exemple  $\theta_1$  ou  $\theta_2$  sur la Figure II.1–1, et l'angle d'émergence hors de la cellule de l'onde diffusée noté  $\theta_s$ . Pour des raisons pratiques, le système de collecte composé d'un tube photomultiplicateur (TPM) et d'un montage optique de sélection est placé perpendiculairement à la face d'entrée dans la cellule de Couette, et l'angle d'émergence  $\theta_s$  vaut 0. Le traitement détaillé de ces effets sera présenté plus loin dans ce paragraphe.

Afin d'assurer la sélection spectrale et spatiale du signal diffusé, la fente  $f$  et la lentille  $L_2$  sont placées avant le TPM. Celui-ci est également équipé d'un diaphragme à ouverture variable et d'une lentille qui focalise le faisceau collecté sur le détecteur. Le principe général de la sélection spectrale est schématisé dans la

Figure II.1–3. La source lumineuse est placée au foyer objet de la lentille. En théorie, la fente  $f$  localisée dans le plan focal de la lentille  $L_2$  sélectionne les rayons faisant un angle faible avec l'axe optique. Une seconde fente permet de sélectionner uniquement les rayons émis par un petit élément de la source.

Dans le montage réalisé au cours de la thèse, la fente  $f$  est placée juste derrière la lentille  $L_2$ , d'une distance focale de 75 mm pour des raisons d'encombrement du montage. Toutefois, la présence du diaphragme dans le TPM assure tout de même que seuls les rayons proches de l'axe optique seront effectivement collectés. L'ouverture de la fente  $f$  est réglable entre 100  $\mu\text{m}$  et 1 mm. L'ouverture la plus petite et qui n'induit pas de diffraction parasite de la lumière sur les bords est de 200  $\mu\text{m}$ . Cette ouverture sera donc fixée sur cette valeur pour toute la durée de l'étude. L'ouverture du diaphragme du TPM est réglable entre 25 et 500  $\mu\text{m}$ . Au cours de cette étude, celle-ci a été fixée à 100  $\mu\text{m}$ , ou 200  $\mu\text{m}$  lorsque la quantité de lumière collectée était insuffisante pour réaliser une mesure correcte.

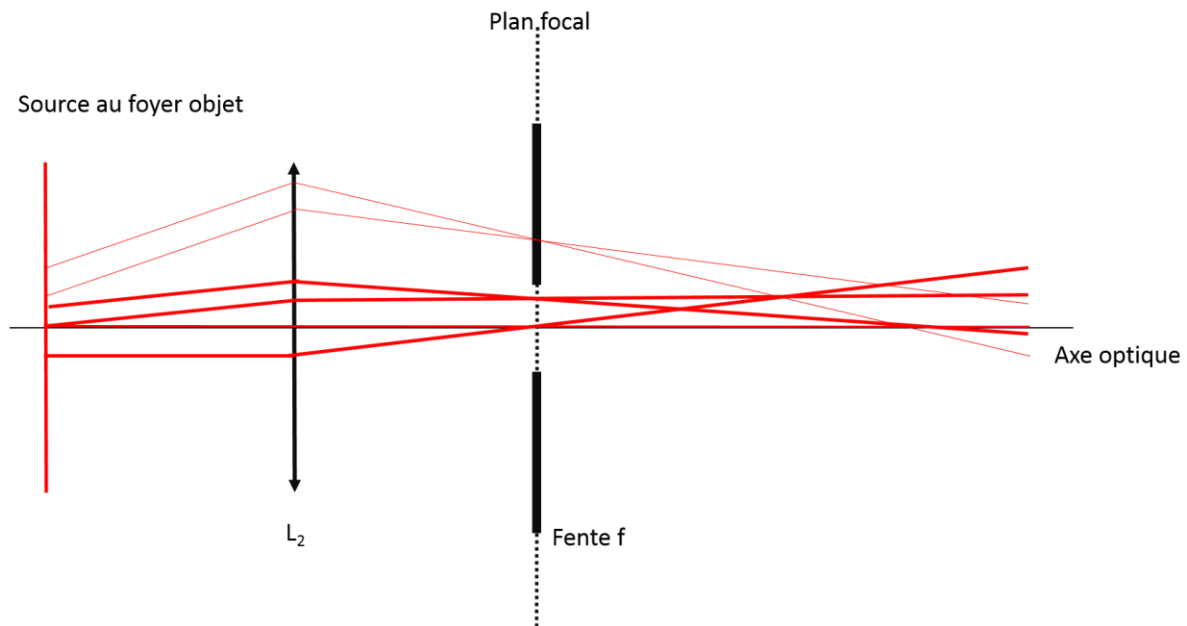


Figure II.1-3 : Sélection spectrale au moyen d'une lentille et d'une fente.

Le système de collecte est monté sur un bras positionné à  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident, et peut être déplacé latéralement à l'aide d'une vis micrométrique pour sonder différentes positions de l'entrefer.

Le TPM est relié à un corrélateur de 256 canaux qui calcule directement la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée collectée. Le TPM et le corrélateur utilisés proviennent d'un montage goniomètre PCS-4700 (Malvern), de même que le logiciel de pilotage par ordinateur. Dans la configuration utilisée au cours de cette étude, les pas de temps du corrélateur sont échantillonnés logarithmiquement entre  $0,05 \mu\text{s}$  et quelques millisecondes. La fonction d'autocorrélation obtenue couvre donc plusieurs décades et est susceptible de mettre en évidence des phénomènes se produisant à des échelles de temps très différentes.

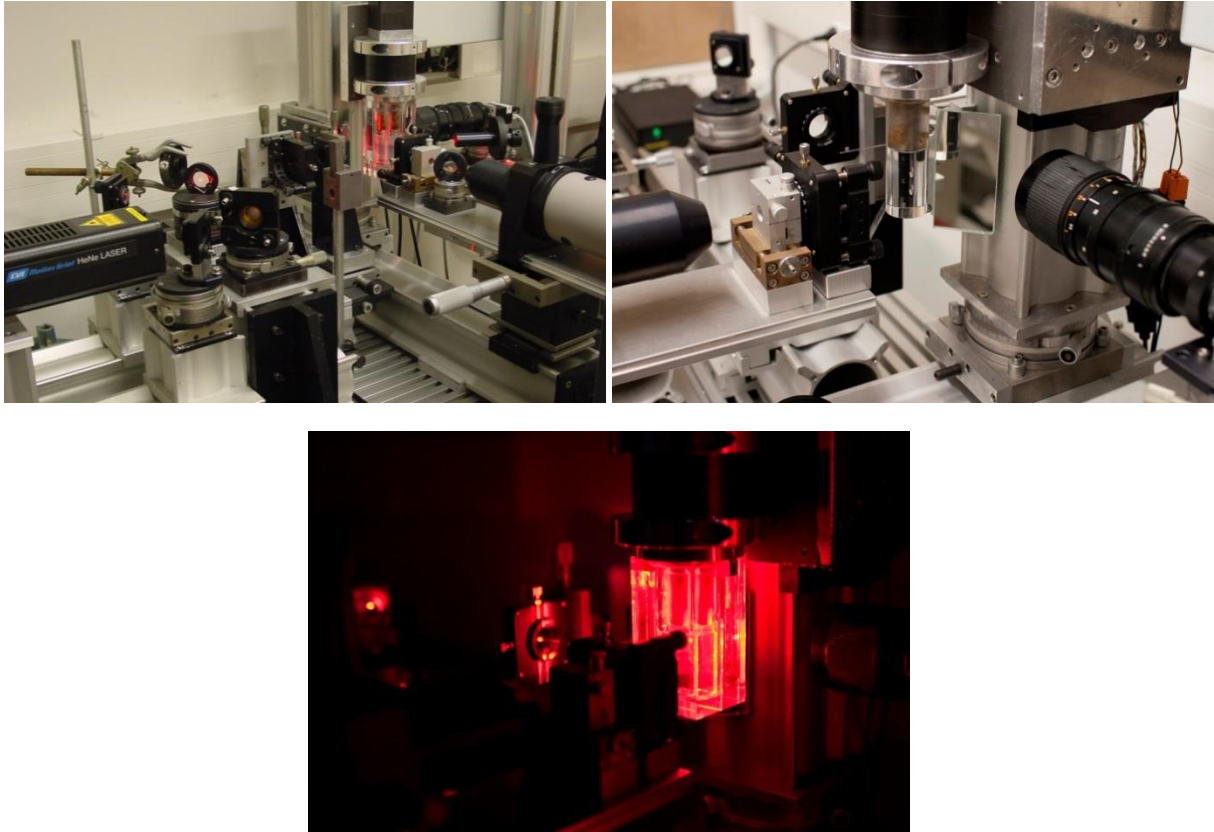
Pour chaque mesure, les corrélogrammes mesurés sont exportés et analysés par des procédures originales développées sous Visual Basic et présentées en détail dans la partie II.1.1.3. Ce traitement de données permettra selon la configuration d'obtenir soit le coefficient de diffusion en l'absence de cisaillement (et éventuellement la taille des particules), soit la vitesse ou le taux de cisaillement local au point de l'entrefer considéré.

### II.1.1.2. Caractéristiques de la cellule de Couette

Une cellule de Couette transparente à la longueur d'onde utilisée a été usinée en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) au laboratoire. Le stator a été réalisé dans un bloc



parallélépipédique de base carrée de 60 mm de côté dans lequel est évidé un cylindre de rayon 20 mm. La face interne a été polie. Trois rotors cylindriques en PMMA de diamètres différents ont également été usinés et polis, et sont présentés dans le Tableau II.1–1. Les plans de la cellule ont été fournis par [21].



**Figure II.1–4 : Photographies du montage expérimental.**

Le choix du PMMA résulte de ses propriétés optiques, notamment une très grande transparence et une transmission lumineuse supérieure à celle du verre à la longueur d'onde du laser utilisé. L'indice de réfraction mesuré pour une longueur d'onde de 633 nm à 25°C sur un ellipsomètre (Horiba) par la détection de l'angle de Brewster, vaut 1,49 en accord avec la valeur attendue [32].

La cellule de Couette est fixée sur un moteur synchrone sans balai (Motomate Millennium II<sup>+</sup>, Crouzet), piloté par ordinateur. Le rotor est monté avec un ajustement serré sur l'axe rotatif du moteur après l'avoir légèrement chauffé, et est maintenu par une vis de fixation. La cuve constituant le stator est également attachée sur le corps fixe du moteur au moyen de deux vis. Le moteur est donc parfaitement solidaire de la cuve, et l'ensemble peut être translaté verticalement à l'aide d'une vis micrométrique.

## II.1 - Techniques expérimentales

La vitesse de rotation du moteur a été calibrée par stroboscopie sur toute la gamme, qui s'étend de 1 à 140 tours par minute. La courbe de calibration présentée dans la Figure II.1-5 indique que l'écart entre la vitesse réelle et la vitesse programmée reste de l'ordre de 1 % à l'exception de la vitesse la plus lente de 1 tr/min.

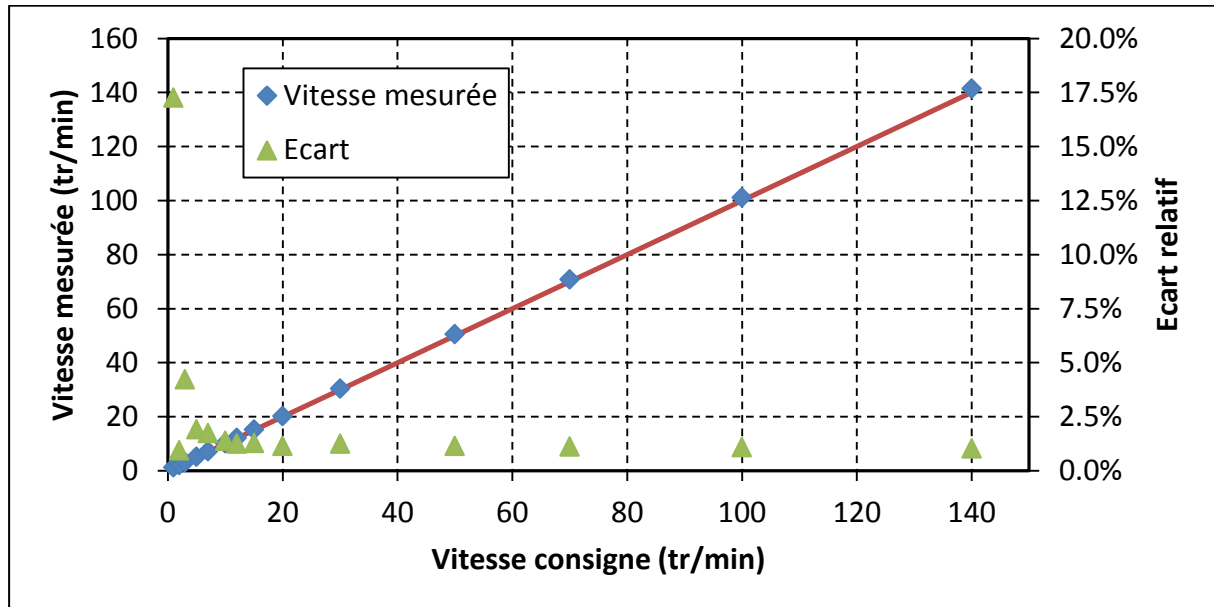


Figure II.1-5 : Calibration du moteur.

Le dispositif décrit précédemment permet d'effectuer des mesures en un point donné de l'entrefer de la cellule de Couette. La position verticale est ajustée en modifiant la hauteur du bloc moteur-cellule de Couette, et est connue sans ambiguïté. La position latérale dans l'entrefer est ajustée en déplaçant le bras du TPM sur sa translation horizontale. Toutefois, une attention particulière doit être portée à la détermination de la position et de la taille du volume diffusant dans l'entrefer en fonction de la position du TPM.

Le tube photomultiplicateur est positionné de façon à ce qu'il détecte les faisceaux de lumière diffusée sortant de la cellule de Couette à 90° par rapport au faisceau incident (Figure II.1-6). La relation entre la position de collecte  $x_c$  et l'origine du faisceau diffusé  $x_e$  est obtenue en appliquant les lois de la réfraction de Snell-Descartes à l'interface PMMA / solvant  $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$  pour les angles  $i_1$  et  $i_2$ . En posant l'origine des axes au centre de la cellule, et comme la mesure est effectuée du côté  $x < 0$ , la position  $x$  dans l'entrefer en fonction de la position  $x_c$  du TPM est obtenue grâce aux relations suivantes :

$$\sin i_1 = \frac{x_c}{R_S} \quad \text{Eq. II.1-1}$$

$$x = x_c - \tan(i_2 - i_1) \sqrt{R_S^2 - x_c^2} \quad \text{Eq. II.1-2}$$

$$\theta = \frac{\pi}{2} - (i_2 - i_1) \quad \text{Eq. II.1-3}$$

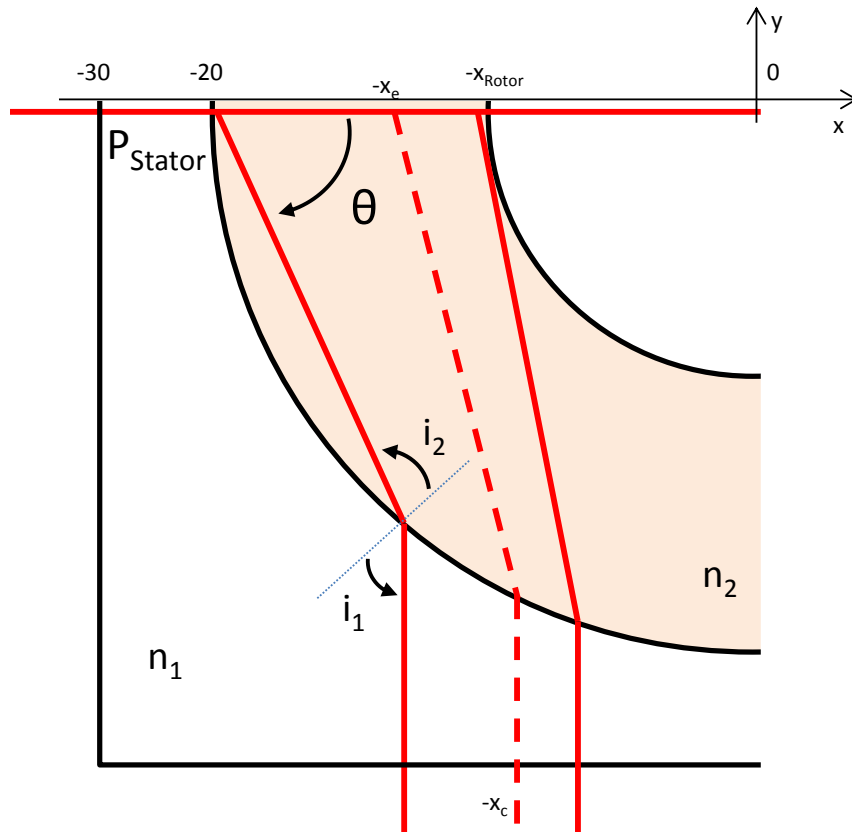


Figure II.1-6 : Schéma du trajet optique et des limites de la zone de fluide analysable dans l'entrefer.

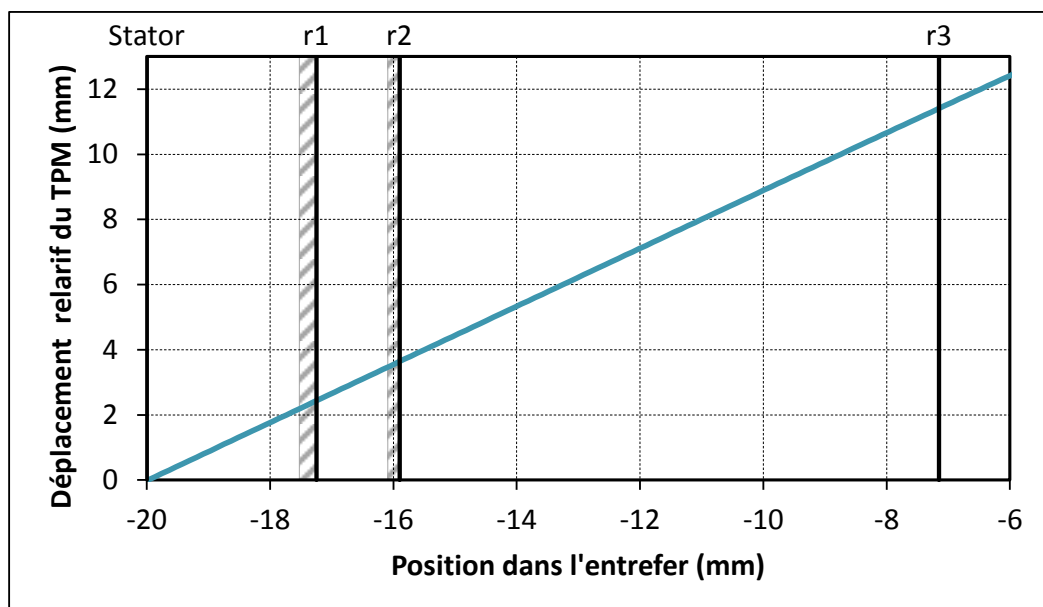
L'angle de diffusion  $\theta$  étant également déterminé par ce calcul, le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est précisément connu pour chaque position de collecte. Toutefois, près du rotor les faisceaux de lumière diffusée censés être réfractés de manière à sortir selon la normale de la face traversent en réalité le rotor, entraînant une réfraction supplémentaire qui n'a pas été prise en compte dans le calcul (Figure II.1-6). Cette double réfraction peut fausser l'interprétation du signal mesuré. La taille de la zone inaccessible à l'analyse par DLS a été déterminée pour les 3 rotors utilisés et est répertoriée dans le Tableau II.1-1.

Rotors	$R_R$ (mm)	$R_R/R_S$	Largeur de l'entrefer $e$ (mm)	Zone inaccessible près du rotor (mm)
$r_1$	17.25	0.863	2.75	0,25
$r_2$	15.90	0.795	4.10	0,17
$r_3$	7.15	0.358	12.85	0,00

**Tableau II.1-1 : Paramètres géométriques des différents rotors utilisés et taille de l'entrefer.**

L'axe de la cellule se situant en  $x = 0$ , la variation de la position du TPM en fonction de la position de la zone de diffusion dans l'entrefer est présentée dans la Figure II.1-7 (a). Cette relation n'est pas linéaire. Les zones hachurées représentent les zones d'analyses inaccessibles dues à la courbure des rotors.

En considérant que la taille du volume collecté est égale à l'ouverture des fentes du système de collecte, la largeur du volume diffusant dans l'entrefer  $L$  a également été déterminée pour chaque position du TPM en considérant les effets de réfraction pour une taille de collecte de  $200 \mu\text{m}$ . Les résultats des calculs présentés sur la Figure II.1-7 (b) montrent que la taille du volume diffusant augmente lorsque la zone analysée se rapproche du stator.



(a)

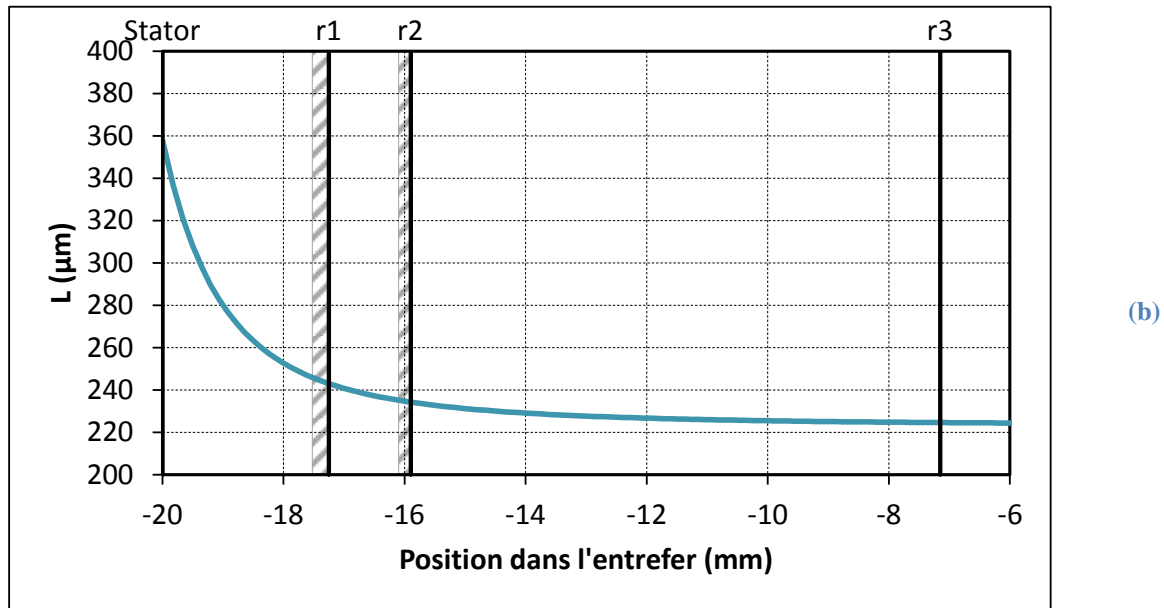
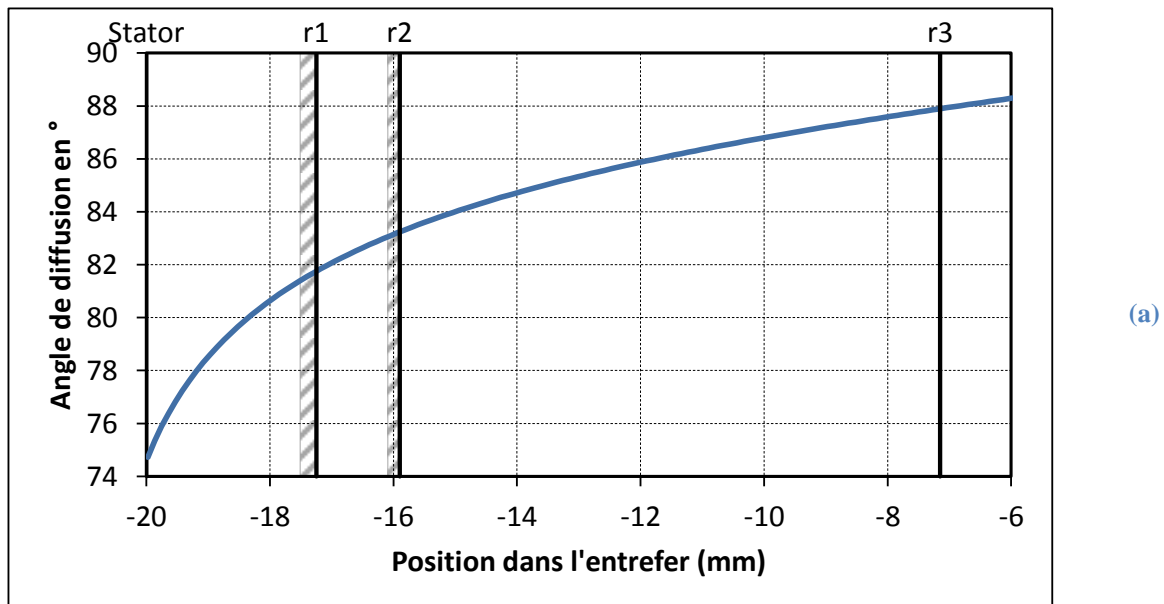


Figure II.1-7 : (a) Déplacement du TPM en fonction du déplacement dans l'entrefer. (b) Largeur du volume diffusant  $L$  en fonction de la position dans l'entrefer.

La variation de l'angle de diffusion en fonction de la position dans l'entrefer présentée dans la Figure II.1-8 (a) montre que  $\theta$  varie entre  $74$  et  $88^\circ$  pour le plus petit rotor  $r_3$ . Ainsi, pour chaque position dans l'entrefer, le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est connu précisément.



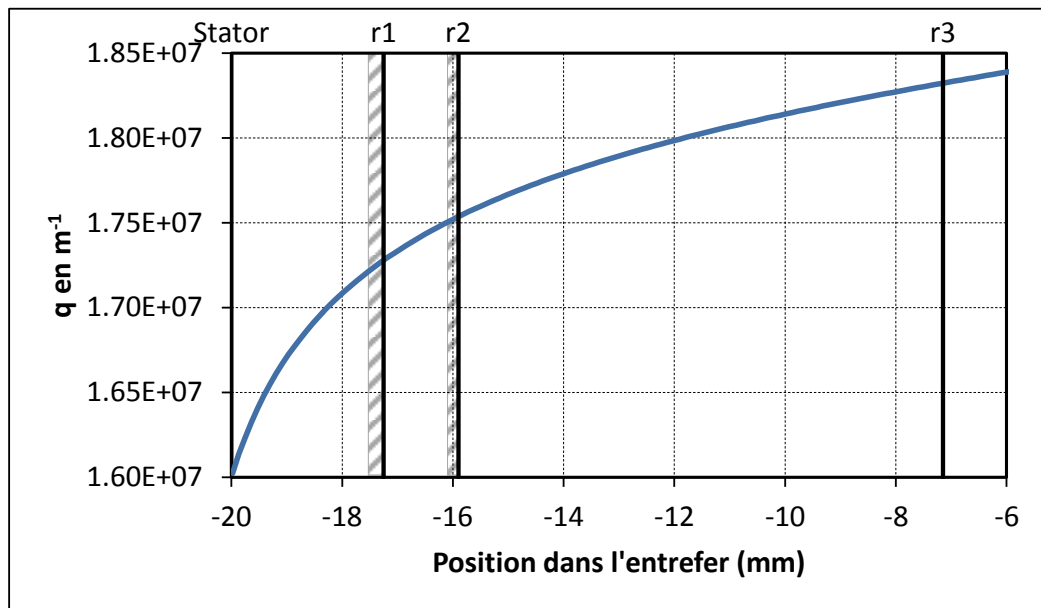


Figure II.1–8 : (a) Angle de diffusion en fonction de la position dans l'entrefer. (b) Norme du vecteur de diffusion en fonction de la position dans l'entrefer pour les différents rotors.

Le déplacement vertical de la cellule de mesure et le déplacement horizontal du TPM permettent d'effectuer la mesure de DLS souhaité en une position connue dans l'entrefer. Dans le traitement des données les valeurs exactes de  $\vec{q}$  sont prises en compte pour le calcul des grandeurs expérimentales à partir des temps caractéristiques des fonctions d'autocorrélation dans les relations Eq. I.3–7 et Eq. I.3–13.

### II.1.1.3. Protocole de mesure et analyse des corrélogrammes

Les suspensions à étudier sont préparées selon le protocole correspondant à chaque matériau d'étude et présentées dans le chapitre II.2. Une quantité fixe de fluide est placée dans le stator, qui est ensuite vissé sur le moteur équipé du rotor désiré. Les volumes introduits pour chaque rotor utilisé sont réunis dans le Tableau II.1–2, permettant d'avoir une hauteur de suspension de  $H = 50 \text{ mm}$  une fois la cellule de Couette mise en place. Les rapports d'aspect  $H/e$  des deux premiers rotors sont supérieurs à 10, l'influence des effets de bord est négligeable sur l'écoulement [17]. Par contre pour le plus grand entrefer, les effets de bords vont perturber l'écoulement.

	Rotor $r_1$	Rotor $r_2$	Rotor $r_3$
Volume (mL)	18	25	55
Rapport d'aspect	18	12	4

Tableau II.1–2 : Volume de suspension introduite et rapports d'aspect en fonction la taille des rotors.

Pour une position donnée du TPM, correspondant à un vecteur de diffusion  $\vec{q}$  et à une position déterminée dans l'entrefer, l'acquisition de la fonction d'autocorrélation est réalisée sur une durée de 10 s pour les mesures en configuration homodyne, et 30 s pour le cas hétérodyne. Cette durée a été ajustée pour obtenir les courbes les moins bruitées pour un temps de manipulation raisonnable. La mesure est répétée 3 fois et le résultat est moyenné. Le traitement des données est effectué à l'aide de macros développées en Visual Basic (VBA) sous Excel.

La valeur exacte du vecteur de diffusion  $\vec{q}$  au point de mesure considéré est obtenue selon la méthode présentée dans le chapitre II.1.1.2. Pour pouvoir appliquer ce calcul de réfraction, il est tout d'abord nécessaire de déterminer un point de référence pour la position du bras du TPM. Pour cela, la lecture du vernier correspondant à l'axe de rotation a été obtenue en effectuant des mesures de l'intensité diffusée sur toute la course de la platine de translation. La position du centre de la cellule a été déduite comme étant celle du point de symétrie de la courbe obtenue. Une fois la lecture du vernier correspondant au 0 connue, la correspondance entre le vernier et la position du volume diffusant dans l'entrefer et l'angle de diffusion est connue grâce à la relation Eq. II.1-2. Comme cette relation est non linéaire, les pas de déplacement de la platine ont été choisis de manière à correspondre à un déplacement linéaire dans l'entrefer pour les mesures transverses.

Considérons tout d'abord le cas homodyne. Une fonction d'autocorrélation typique est présentée dans la Figure II.1-9.

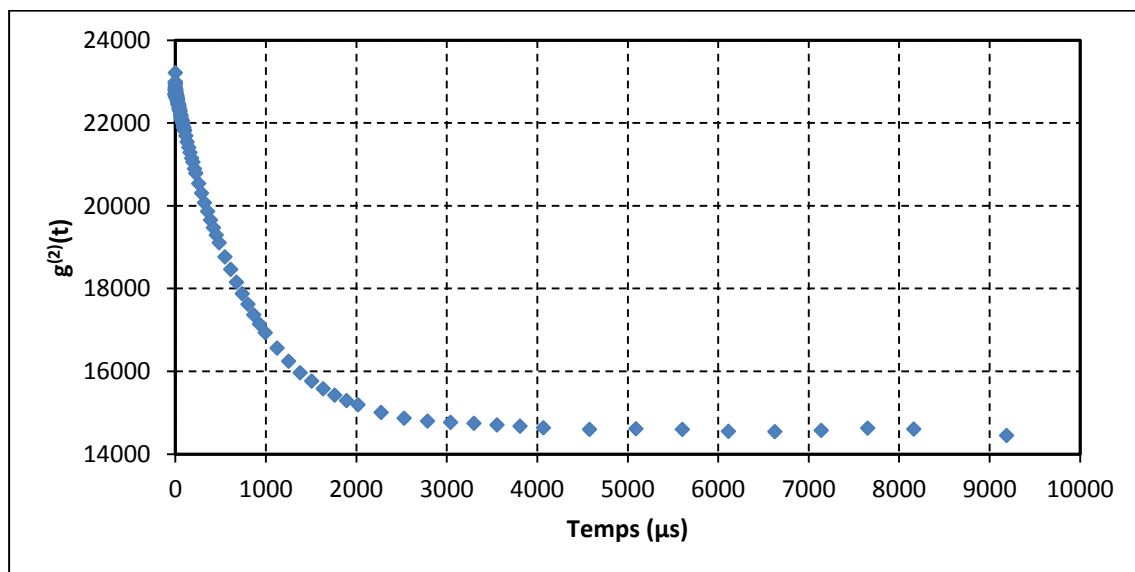


Figure II.1-9 : Fonction d'autocorrélation homodyne  $g^{(2)}(t)$ .

Le module de la fonction  $g^{(1)}(t)$ , présenté dans la Figure II.1–10 (a) en échelle linéaire et (b) en échelle semi-log pour les abscisses, est obtenue à partir de la fonction  $g^{(2)}(t)$  par la relation de Siegert (Eq. I.3–4). Par la suite, les corrélogrammes seront tracés en échelle semi-log pour l'axe temporel car celle-ci est plus adaptée au regard de l'échelle de temps qui couvre plusieurs décades (de 50 ns à 1 ms). La valeur de la constante de décroissance  $\lambda$  de ces courbes est déterminée en ajustant une fonction exponentielle décroissante  $f_{Ho}(t)$  de la forme :

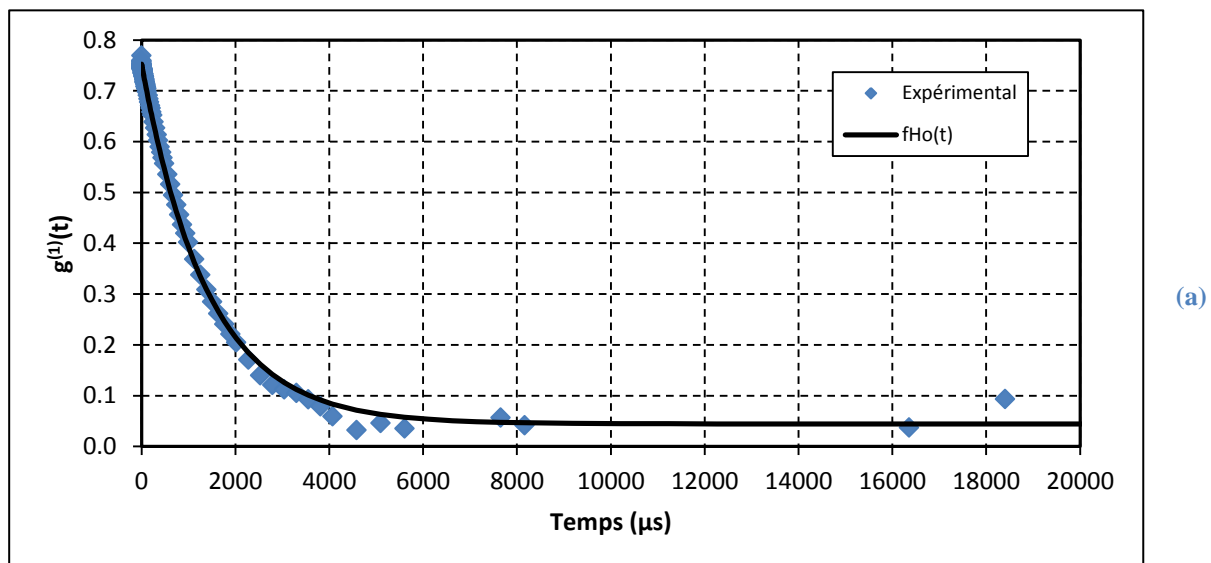
$$f_{Ho}(t) = A + B \exp(-\lambda_c \cdot t) \quad \text{Eq. II.1-4}$$

Où A et B sont les paramètres ajustables. Selon la présence ou non d'écoulement de cisaillement externe,  $\lambda$  permet de déterminer soit le coefficient de diffusion  $D_0$  et le diamètre hydrodynamique  $D_h$  des particules diffusantes (Eq. II.1–5 et Eq. II.1–6) soit une composante selon  $\vec{q}$  du taux de cisaillement local  $\dot{\gamma}_q$  (Eq. II.1–7) :

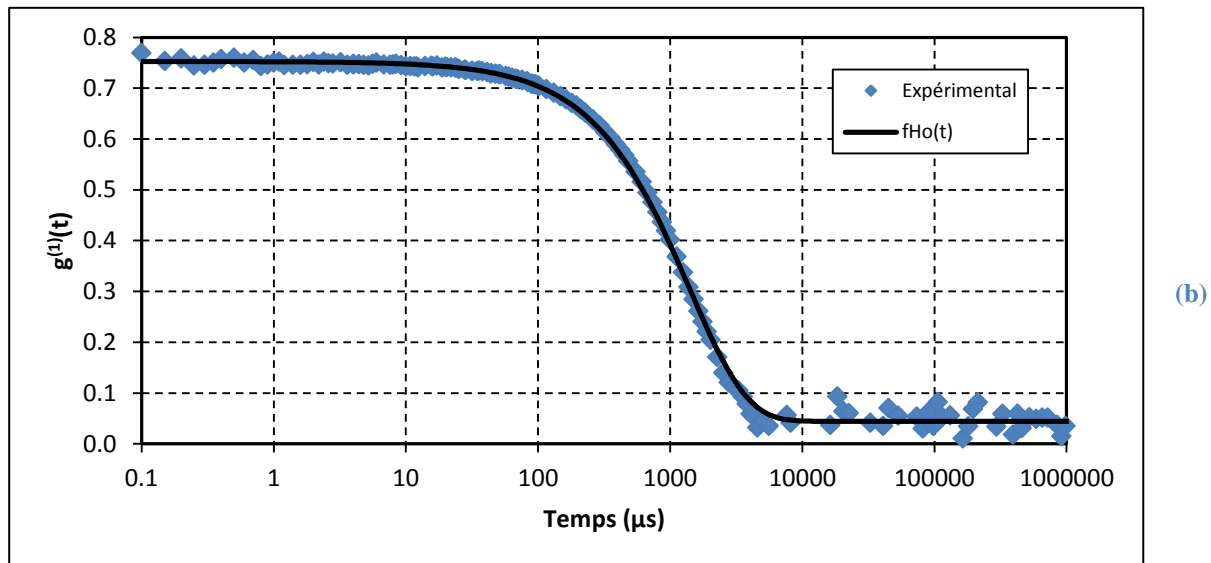
$$D_0 = \frac{q^2}{\lambda_c} \quad \text{Eq. II.1-5}$$

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_0} \quad \text{Eq. II.1-6}$$

$$\dot{\gamma}_q \propto \frac{\lambda_c}{q} \quad \text{Eq. II.1-7}$$







**Figure II.1–10 : Fonction d'autocorrélation : (a) représentation linéaire ; (b) représentation en échelle semi-log. Les points représentent les valeurs expérimentales et le trait plein l'ajustement de l'exponentielle décroissante.**

Dans le cas de mesures en mode hétérodyne principalement utilisé sous cisaillement, une fonction d'autocorrélation typique est présentée dans la Figure II.1–11. Les données expérimentales sont ajustées avec une fonction  $f_{He}(t)$  de la forme :

$$f_{He}(t) = A \cdot \cos(\omega t) \cdot \exp(-\lambda_c t) + B \quad \text{Eq. II.1-8}$$

où  $A$ ,  $B$ ,  $\omega$  et  $\lambda_c$  sont les paramètres ajustables. L'enveloppe exponentielle correspond à la fonction  $g^{(1)}(t)$  discutée dans la partie homodyne sous écoulement. La norme du vecteur de diffusion  $\vec{q}$  étant connue, la projection sur  $\vec{q}$  de la vitesse du fluide  $v_q$ , qui est considéré égale à celle des particules diffusantes, est alors calculée à partir de la pulsation  $\omega$  par :

$$v_q = \frac{\omega}{q} \quad \text{Eq. II.1-9}$$

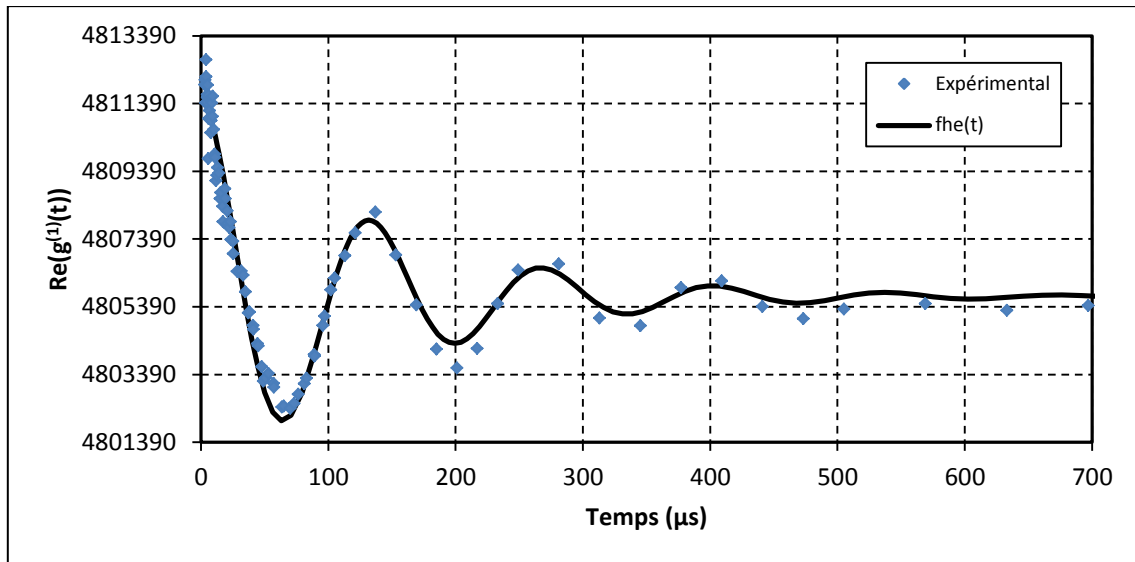


Figure II.1-11 : Fonction d'autocorrélation hétérodyne  $Re(g^{(1)}(t))$ .

#### II.1.1.4. Installation de la caméra

En complément des mesures point par point effectuées par DLS, le banc expérimental est équipé d'un système de visualisation de l'entrefer constitué d'une caméra CCD munie d'un objectif et d'une fibre de verre d'environ 1 mm de diamètre positionnée sur le passage du faisceau incident, créant ainsi une nappe laser verticale. Cette nappe illumine l'entrefer sur toute la hauteur de fluide. L'image est alors renvoyée vers la caméra à l'aide du miroir  $M_4$  (Figure II.1-12). L'ensemble caméra et objectif peut être déplacé selon l'axe vertical.

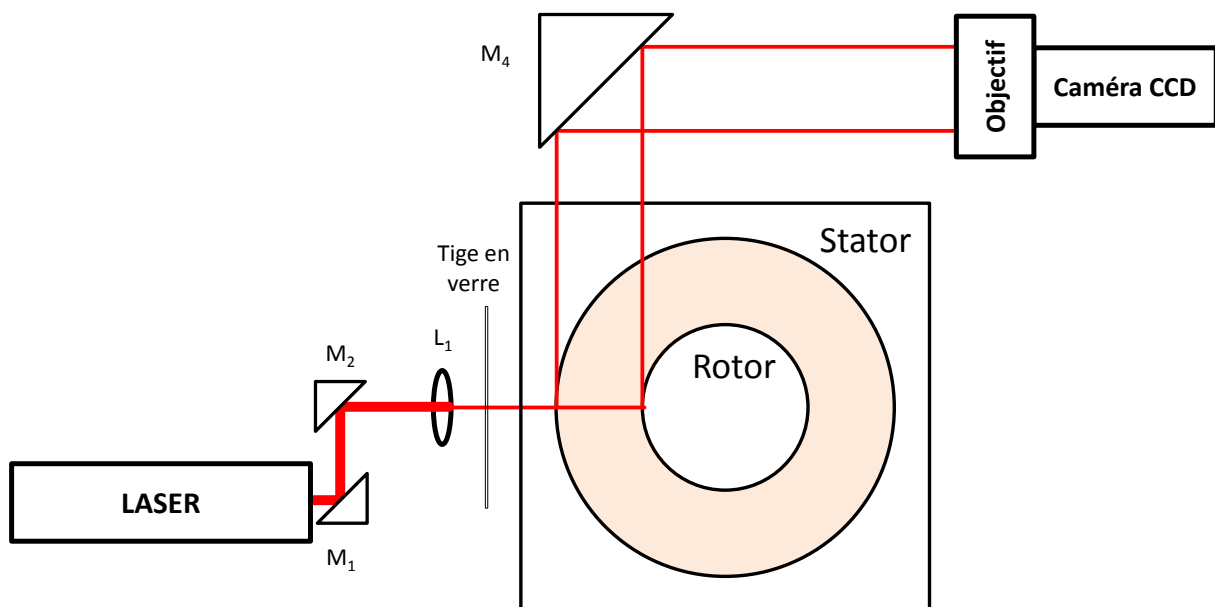
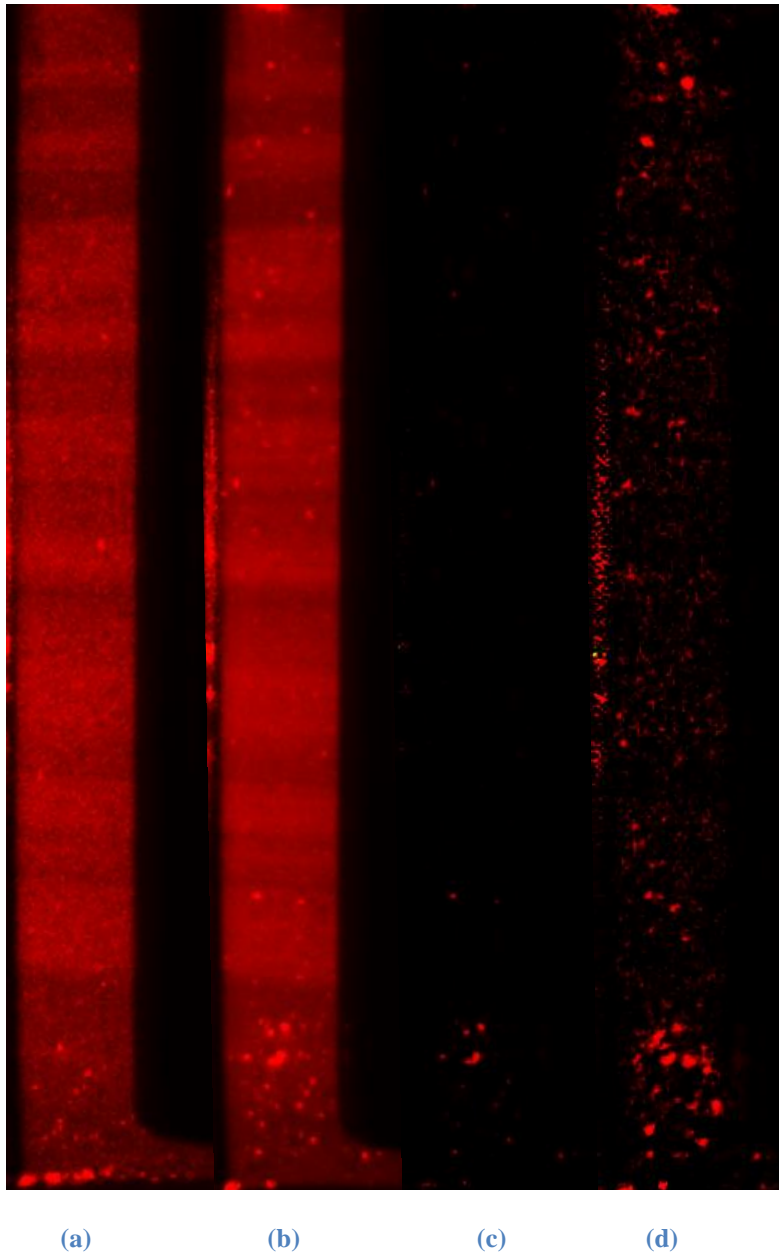


Figure II.1-12 : Schéma du montage présentant l'installation de la caméra vu de dessus.

Afin de visualiser l'écoulement du fluide cisailé, des particules micrométriques y ont été insérées en petite quantité. Ces particules vont alors jouer le rôle de traceurs et permettre de visualiser le mouvement des suspensions sans le perturber.

Pour chaque suspension, un cliché est effectué au repos, et servira de référence (Figure II.1–13 (a)). Pour une vitesse de rotation donnée, une vidéo d'une seconde à la fréquence de 30 images par seconde est enregistrée avec un temps d'exposition de 4000  $\mu$ s. 30 clichés de toute la zone de l'entrefer sont ainsi disponibles (Figure II.1–13 (b)). Le bruit de fond est éliminé sur chacun des clichés en effectuant une soustraction de l'image de référence (Figure II.1–13 (c)). La sommation des images corrigées obtenues correspond à la coupe des trajectoires des traceurs (Figure II.1–13 (d)). Le motif observé renseigne sur le type d'écoulement se produisant dans la cellule. Dans l'exemple présenté ci-dessous, l'écoulement est laminaire car aucun motif ne se dessine dans les taches lumineuses.



**Figure II.1–13 : Traitements des images d'une vidéo d'une suspension de silice à 20% volumique à 30 tr/min : (a) Photographie de référence ; (b) Une des images de la vidéo ; (c) Correction de l'image en enlevant le bruit de fond ; (d) Superposition des 30 images corrigées.**

## II.1.2. Simulations numériques

Pour la validation du montage expérimental et du principe de mesure par DLS, il est nécessaire de pouvoir comparer les résultats obtenus à des références théoriques. Dans le cas laminaire, les expressions analytiques existent, mais pour les écoulements instables ce n'est plus le cas. De plus, les expressions analytiques dérivées dans le chapitre ne sont valables que pour un entrefer vertical infini, sans effets de bords. L'approche par simulation numérique permet d'obtenir un résultat plus réaliste concernant l'écoulement dans la géométrie de

Couette, y compris pour des écoulements légèrement non linéaires, afin de les comparer aux mesures.

Les simulations numériques ont été réalisées à l'aide d'OpenFOAM (Open Field Operation And Manipulation). Ce logiciel est un code open-source développé en C++ conçu comme une boîte à outils afin de simuler des équations aux dérivées partielles, comprenant un logiciel de maillage, des solveurs multi-physiques par la méthode des volumes finis (mécanique des solides, électromagnétisme, ...) et un logiciel de post-traitement. Le solveur utilisé au cours de cette étude est SimpleFoam, dédié à la simulation d'écoulements stationnaires régis par l'équation de Navier-Stokes.

La cellule de Couette expérimentale équipée du rotor  $r_2$  a été dessinée et maillée en 3D avec des éléments hexaédriques, représentés en coupe sur la Figure II.1–14. La largeur de l'entrefer est découpée en 10 éléments. Les conditions aux limites choisies sont les suivantes :

- 1 Paroi 1 (stator) : vitesse nulle
- 2 Paroi 2 (interface liquide / air) : gradient de pression nul
- 3 Paroi 3 (rotor) : paroi en rotation avec une vitesse angulaire  $\Omega$  (rad.s<sup>-1</sup>)

La valeur de la viscosité cinématique et de la pulsation  $\Omega$  ont été choisies pour correspondre aux suspensions utilisée lors des expériences de DLS. Le logiciel de post-traitement a été utilisé pour extraire les grandeurs physiques d'intérêt comme la vitesse locale de particules et le gradient de vitesse sur un plan vertical à travers le liquide afin de les comparer avec les valeurs expérimentales. Les valeurs expérimentales de viscosité nécessaires entre autres à la simulation ont été obtenues par rhéométrie traditionnelle, et leur mesure est décrite dans le paragraphe suivant.

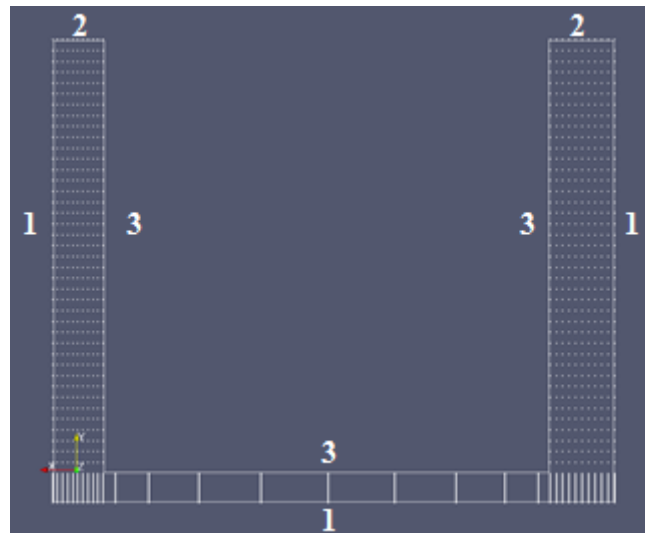


Figure II.1-14 : Géométrie et maillage de la cellule de Couette pour les simulations numériques par OpenFOAM.

### II.1.3. Mesures rhéologiques

L'objectif des mesures rhéologiques était de mesurer la viscosité des suspensions afin de déterminer d'une part leur caractère newtonien ou non, et d'autre part un éventuel comportement thixotrope où la viscosité dépend du temps.

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été caractérisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif à contrainte imposée ARG2 (TA Instrument) équipé d'une géométrie cône – plan et associé au logiciel TRIOS pour le contrôle de la mesure et l'analyse des données. Celle-ci est constituée d'un plan fixe thermostaté par effet Peltier et d'une géométrie cône de 60 mm de diamètre et d'un angle  $\alpha = 1^{\circ}59'50''$ . Le cône est animé d'un mouvement de rotation tandis que le plan reste fixe. Le volume adéquat de suspension pour remplir exactement l'espace sous le cône (2 mL) est déposé sur le plan et la géométrie est rapprochée à la distance de travail correspondant à la troncature du cône  $e$ . (Figure II.1-15).

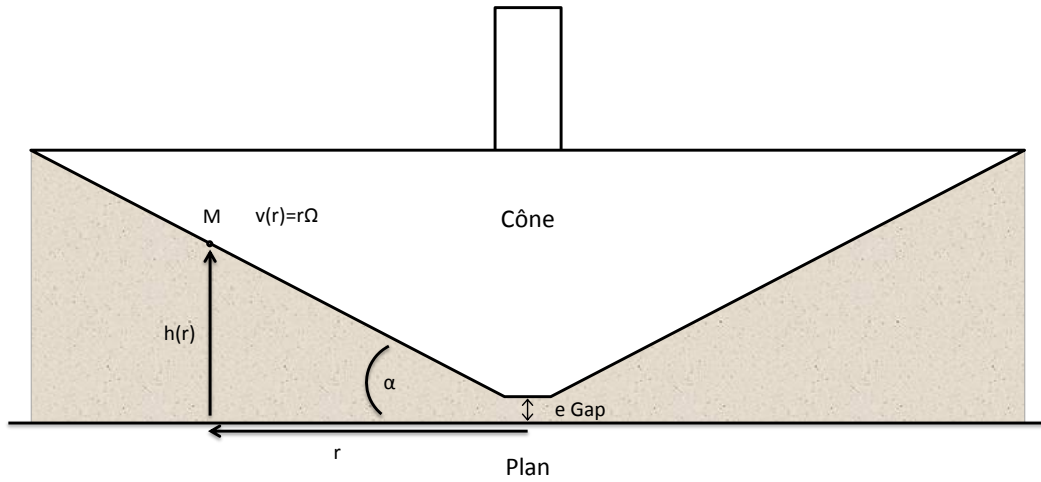


Figure II.1-15 : Schéma de la géométrie cône-plan du rhéomètre ARG2.

Cette géométrie permet d'obtenir un cisaillement uniforme dans l'entrefer. En effet, pour un écoulement laminaire et pour des valeurs faibles de l'angle ( $\alpha < 10^\circ$  environ) la vitesse en un point  $M$  du cône situé à une distance  $r$  de l'axe est purement tangentielle et vaut  $\Omega r$ . Dans ces conditions, le gradient de vitesse local s'exprime de la manière suivante :

$$\dot{\gamma}(\Omega, \alpha) = \frac{dv_\theta}{dz} = \frac{\Omega r}{h(r)} = \frac{\Omega r}{r \cdot \tan(\alpha)} \approx \frac{\Omega}{\alpha} \quad \text{Eq. II.1-10}$$

où  $\Omega$  est la vitesse angulaire de rotation et  $h(r)$  l'épaisseur de fluide. La contrainte de cisaillement est également uniforme au sein de l'échantillon et s'écrit :

$$\sigma(\Gamma, R) = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad \text{Eq. II.1-11}$$

où  $\Gamma$  est le couple du moteur et  $R$  le rayon du cône.

Les expériences effectuées sont des mesures en écoulement et en balayage. Les deux mesures ont pour objectif de renseigner sur le comportement rhéologique à contrainte variable, mais la seconde est prise dans un état stationnaire.

Le principe de la mesure d'écoulement est d'effectuer une rampe croissante de contrainte, puis un palier, et une rampe décroissante, et de mesurer le taux de cisaillement à chaque instant. Pour le cas du balayage, contrairement à l'écoulement où la contrainte varie continûment, une série de valeurs discrètes est choisie pour la variation de contrainte, et la mesure de taux de cisaillement est prise après que le système a atteint un état d'équilibre pour chaque valeur de contrainte considérée. Dans ce cas, une précontrainte du fluide à la valeur de contrainte maximale, suivie d'un balayage en contrainte décroissante est la procédure adaptée.

Si le palier est suffisamment long, ce qui est différent pour chaque fluide, la courbe en descente est identique à la courbe de l'expérience de balayage.

Le protocole de mesure suivant a été mis en place afin d'effectuer ces deux mesures sur le même échantillon :

- Repos de l'échantillon : Cette étape permet de mettre la suspension à l'équilibre sans cisaillement et à la température de mesure.
- Montée en rampe (1) : la contrainte varie de 0 à  $\sigma_{max}$  sur une durée  $t_{rampe}$  et la mesure de taux de cisaillement est prise avec un échantillonnage toutes les secondes.
- Palier à contrainte constante (2) : l'échantillon est maintenu à la contrainte  $\sigma_{max}$  sur une durée  $t_{palier}$ .
- Descente en rampe (3) : la contrainte décroît de  $\sigma_{max}$  à 0 sur une durée  $t_{rampe}$  et la mesure de taux de cisaillement est prise avec un échantillonnage toutes les secondes.
- Palier à contrainte constante : l'échantillon est précontraint à la valeur de contrainte  $\sigma_{max}$  afin de le mettre à l'équilibre.
- Descente en balayage (4) :  $n$  valeurs de contraintes sont réparties linéairement de manière décroissante entre  $\sigma_{max}$  et  $\sigma_{min}$ . Pour chaque valeur de contrainte, la mesure de taux de cisaillement est prise lorsque le critère de stationnarité est atteint. Pour cela, la valeur moyenne du taux de cisaillement est mesurée successivement sur une durée d'échantillonnage  $t_0$ , et chaque valeur moyenne est comparée à la valeur moyenne précédente. L'équilibre est atteint lorsque l'écart entre deux moyennes est inférieur à la tolérance  $tol$ , et ce  $k$  fois consécutives. Les valeurs des paramètres des conditions d'équilibres choisies sont le temps de mesure  $t_0 = 20s$ ,  $tol = 5\%$ , et  $k = 3$ .  $\sigma_{min}$  doit donc être pris égale à une valeur faible mais non nulle car dans ce cas l'équilibre ne serait jamais atteint à cause du ratio signal sur bruit trop élevé.
- Montée en balayage (5) : cette étape est identique à la précédente mais effectuée dans le sens croissant, et sert à confirmer les mesures en descente.

Pour le cas de suspensions thixotropes, la courbe obtenue en montée (1) et en descente (3) ne sont pas identiques, et ne sont pas modélisables par les relations rhéologiques empiriques courantes comme la relation d'Ostwald  $\sigma = K\dot{\gamma}^n$  qui ne tiennent pas compte des effets de l'évolution dans le temps. Par contre, la courbe expérimentale obtenue par l'étape de balayage (étape 4 et / ou 5) ne dépend pas du temps et peut donc être ajustée par un modèle.



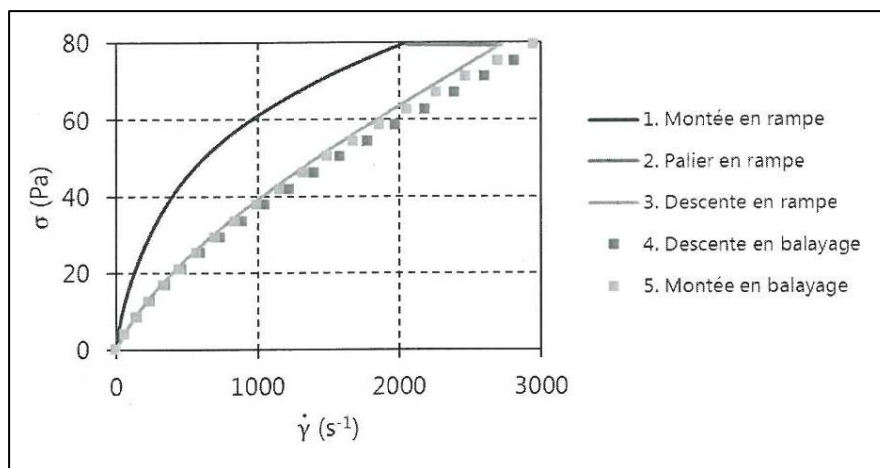


Figure II.1-16 : Exemple de rhéogramme présentant les différentes étapes d'analyse. Lignes continues - analyse en rampe. Points – analyse en balayage.

Un exemple de rhéogramme complet comprenant toutes les étapes décrites précédemment est présenté dans la Figure II.1-16.

### II.1.4. Conclusion

Suite à la présentation théorique de l'approche couplée écoulement / mesures de diffusion de lumière, l'approche expérimentale mise en œuvre au cours de cette thèse a été détaillée. Un point central est la description du montage mis en place au laboratoire comprenant une cellule de Couette montée sur un banc optique de mesure par DLS. Des techniques utilisées en appui ont également été présentées, notamment la simulation par éléments finis et la caractérisation rhéologique des suspensions étudiées. Le paragraphe suivant présente les matériaux céramiques choisis pour cette étude.

## II.2. Matériaux d'étude

Les suspensions colloïdales adaptées à l'étude envisagée par DLS doivent répondre à certains critères, évoqués dans la partie I.3.1 : il doit s'agir de suspensions de nanoparticules, d'une taille comprise entre 20 nm et 200 nm, et où le libre parcours moyen de la lumière est supérieur à la taille de la cellule de mesure. Afin de démontrer le bien-fondé de cette approche pour l'étude des écoulements céramiques, un premier système considéré comme modèle a été choisi : les suspensions de silice, parfaitement sphériques et dont le comportement rhéologique est relativement simple [33]–[35]. Le second modèle d'étude choisi, les suspensions de laponite, permettra de tester les potentialités de ce dispositif pour des systèmes

dont la morphologie en forme de disques reste parfaitement calibrée mais au comportement rhéologique beaucoup plus complexe d'après la littérature [8], [36], [37]. La dispersion se fera en milieu aqueux pour rester dans des conditions proches des applications en procédés céramiques. Les propriétés physico-chimiques des matériaux choisis ainsi que la formulation des suspensions seront décrites en détail dans la suite de ce paragraphe.

## II.2.1. Silice colloïdale

### II.2.1.1. Physico-chimie

La silice, de formule chimique  $SiO_2$ , est un matériau modèle dans le domaine des céramiques. Le choix s'est porté sur des nanoparticules vendues commercialement sous le nom de Ludox TM-50 (Grace Davison, USA), sous forme de suspension aqueuse. Cette suspension est composée de billes de silice colloïdale avec une teneur en silice de 50 % en masse. À 20°C, l'indice de réfraction des particules de silice pour une longueur d'onde de 633 nm est de  $n_{SiO_2} = 1,47$  [32].

Les particules sont sphériques, leur taille est de 25 nm de diamètre, une masse volumique  $\rho_{silice} = 2200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et une surface spécifique de  $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  obtenue par des mesures au BET. La taille des particules a été confirmée par des analyses au microscope électronique à balayage (Figure II.2–1) et le diamètre moyen obtenu est de 27 nm. Les mesures au Nanosizer donnent un diamètre hydrodynamique de 34 nm. Son pH naturel est de 9 et le potentiel zêta des particules est de  $-36 \text{ mV}$  [38]. Au pH naturel la suspension de silice est dispersée.

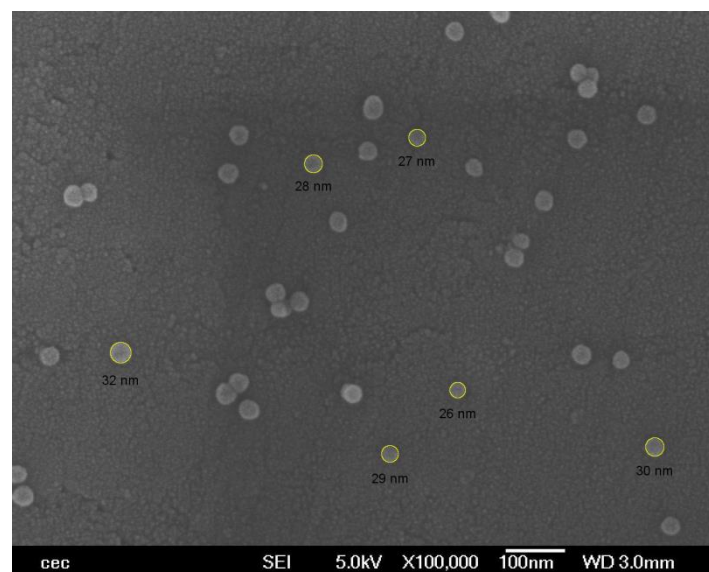


Figure II.2–1 : Micrographie des billes de silice contenues dans la suspension de Ludox TM-50.

Le pH d'une suspension de silice est l'une de ses plus importantes caractéristiques et la microstructure de la suspension peut grandement varier avec une variation de pH. Pour un pH 9, une concentration suffisante de charges ioniques négatives se développe à la surface des particules afin d'entraîner leur répulsion mutuelle et ainsi stabiliser la suspension contre l'agrégation. A fur et à mesure que le pH devient acide, la charge de surface diminue jusqu'à s'annuler à partir de pH 4,5 [34]. Pour des pH inférieurs, le potentiel reste nul et ne devient pas positif. La suspension est instable et l'agrégation peut être assez rapide pour des valeurs de pH très différentes de 9.

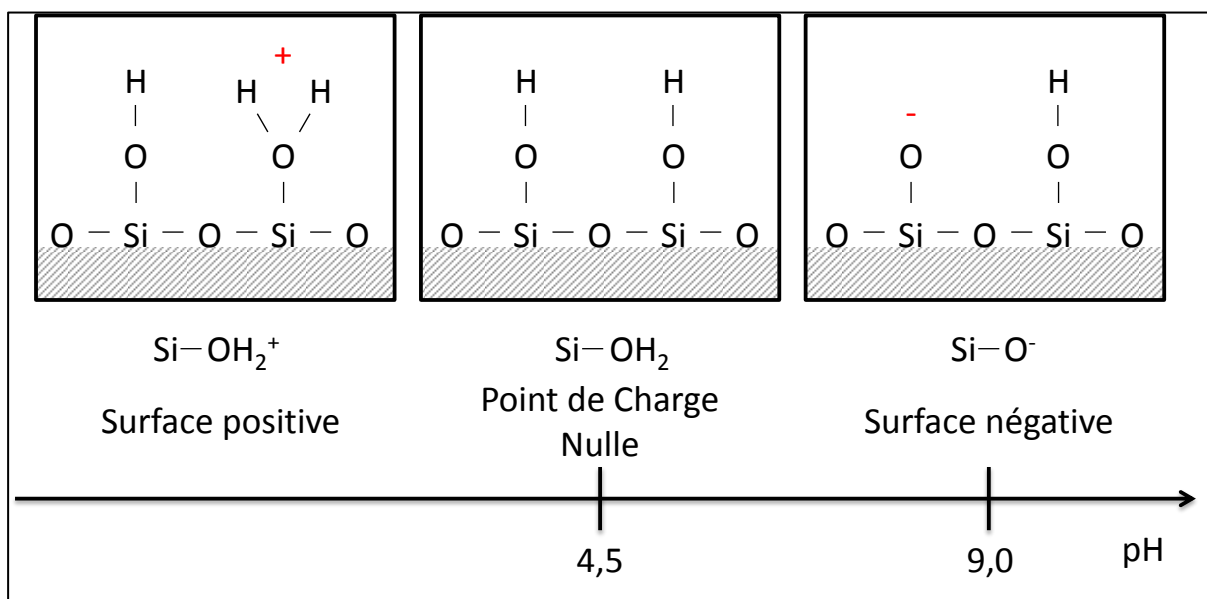


Figure II.2-2 : Charges de surface de la silice en fonction du pH.

### II.2.1.2. Préparation des suspensions

Des suspensions à différentes concentrations volumiques de silice colloïdale ont été préparées en diluant la suspension commerciale de Ludox concentrée à 50 % massique avec de l'eau osmosée. L'indice de réfraction du milieu intervenant dans les calculs de réfraction et du vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est celui de l'eau,  $n_{eau} = 1,33$  à une température de 20°C pour une longueur d'onde de 633 nm [32]. Les caractéristiques des différentes formulations utilisées pertinentes pour cette étude sont réunies dans le Tableau II.2-1. La masse volumique a été calculée à partir des masses volumiques des composants et de leurs proportions. Le libre parcours moyen  $l^*$  a été mesuré sur un turbidimètre Turbiscan Lab. Les valeurs obtenues sont toujours supérieures aux dimensions de l'entrefer de la cellule de Couette, le système est donc optiquement dilué.

$\Phi_V$	15%	18%	20%	23%	25%	31%
$\Phi_m$	28%	33%	35%	40%	42%	50%
masse volumique $\text{g.cm}^{-3}$	1.18	1.22	1.24	1.28	1.30	1.38
$l^*$ en mm	33.8	28.1	25.3	22.0	20.3	16.3

Tableau II.2-1 : Présentation des différentes compositions en silice.

Le pH de toutes les suspensions vaut 9 induisant une bonne stabilité électrochimique [38].

## II.2.2. Laponite

La laponite est une argile de synthèse de type Hectorite, appartenant à la famille des Smectites. À ce titre, elle peut être considérée comme une argile modèle, car sa composition est parfaitement maîtrisée contrairement aux argiles naturelles qui peuvent comporter des impuretés. La laponite peut être classée selon son degré de pureté. Celle utilisée dans cette étude a le grade RD issue directement de la synthèse sans purification des traces de métaux lourds. La laponite sous forme de poudre a été achetée auprès de la société Rockwell.

Les particules de laponite sont constituées de feuillets en forme de disques, de 30 nm de diamètre et d'une épaisseur de 1 nm. La poudre de laponite utilisée possède une surface spécifique de  $379 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , sa masse volumique vaut  $2530 \text{ kg.m}^{-3}$  [39]. L'indice de réfraction de la laponite est  $n_{laponite} = 1,34$ .

### II.2.2.1. Structure cristallographique

La formule chimique de sa maille est :



La structure cristallographique de la laponite est celle d'une argile de type 2/1, où une couche octaédrique est entourée par deux couches tétraédriques (Figure II.2-3). Les paramètres de maille sont :  $a = 5,25 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,6 \text{ \AA}$ . Tous les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de silicium. Deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un atome de magnésium. Le dernier site octaédrique est occupé par un atome de lithium qui s'est substitué au magnésium lors de la synthèse.

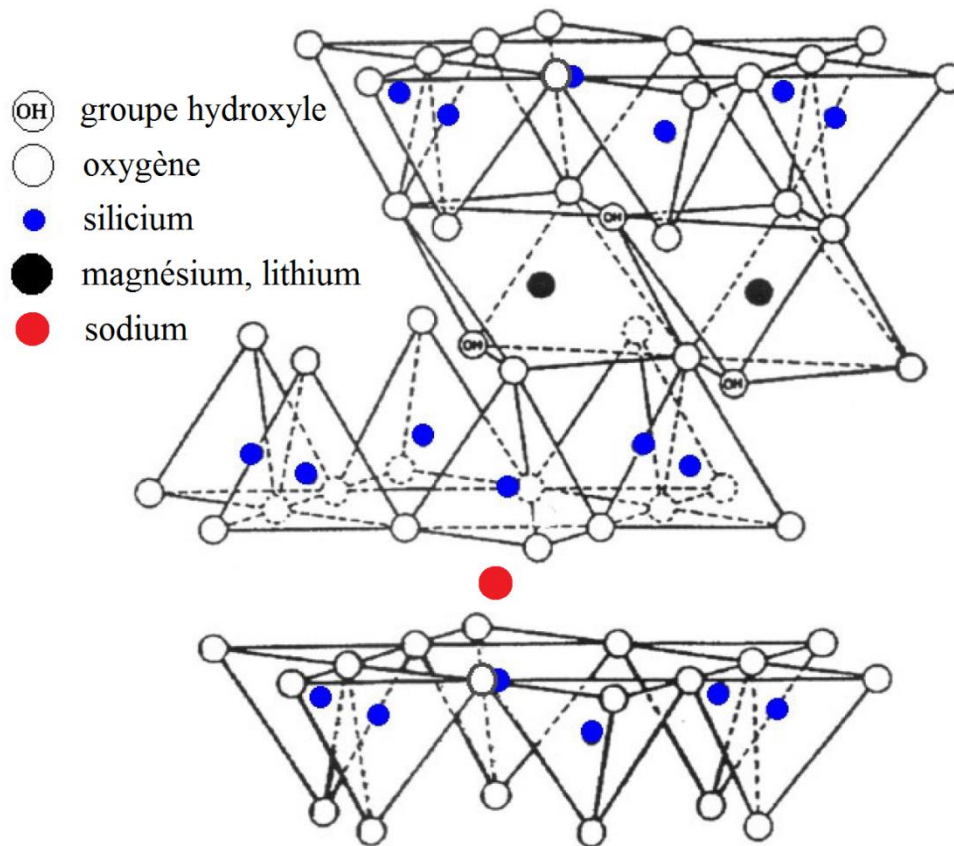


Figure II.2-3 : Structure cristallographique de la laponite.

Cette substitution donne lieu à un déficit de charges positives. La présence de cations de sodium échangeables localisés dans l'espace inter-foliaire permet une compensation en charges et ainsi de rétablir l'électro-neutralité. En milieu aqueux, les plaquettes de laponite possèdent des charges de signes différents à leurs surfaces (Figure II.2-4). Les bords des plaquettes sont chargés positivement alors que leurs faces sont chargées négativement [39], [40]. Les ions sodium compensent la charge nette négative en entourant la particule d'une double couche ionique.

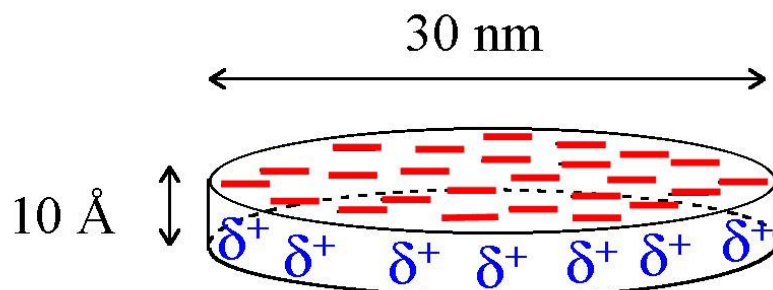


Figure II.2-4 : Répartition des charges de surface d'une plaquette de laponite.

La taille et la structure de ces particules ont été contrôlées au microscope électronique en transmission (MET) et par diffusion de rayons X. La Figure II.2-5 montre la photo d'une

plaquette isolée au MET, confirmant le diamètre d'environ 25 nm pour une particule individuelle.

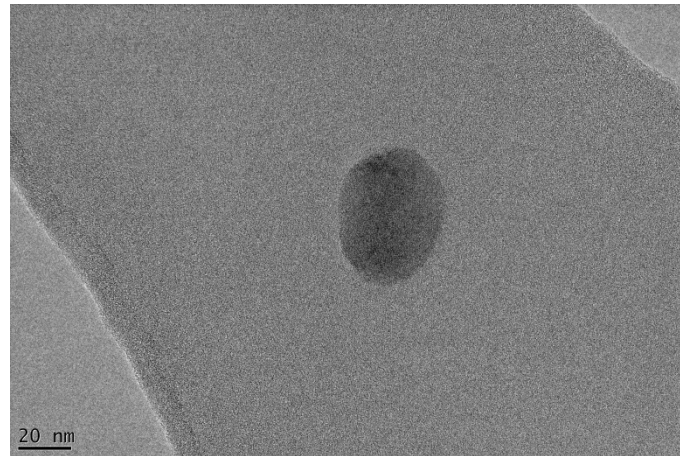


Figure II.2-5 : Photographie au microscope électronique en transmission d'une plaquette de laponite.

### II.2.2.2. Gélification et microstructure des suspensions de la laponite

La laponite, étant une argile de synthèse, celle-ci a été considérée comme un matériau de référence dont l'étude a permis d'expliquer les différents processus intervenant pendant les changements d'état de dispersion des suspensions d'argiles [41]. Malgré tout, le comportement des suspensions de laponite n'en est pas moins complexe.

En faisant varier la concentration en phase solide ou le pH, les suspensions de laponite subissent des transitions de phase de leur microstructure [37]. Les interactions électrostatiques et d'éventuelles forces attractives (liaisons hydrogène ou de Van der Waals [42]) entre les particules jouent un rôle primordial dans l'apparition d'une phase gel [43]–[46].

Les mécanismes responsables de la gélification des suspensions de laponite ont été très largement discutés [36], [41], [43], [47]–[50]. L'agrégation des particules est principalement responsable de la formation des gels colloïdaux [47], [48]. Du fait de la présence de charges opposées sur les faces et les bords des plaquettes, l'agrégation bords - faces entre particules causée par les interactions électrostatiques produit un réseau tridimensionnel en châteaux de cartes [49], [51]. Des simulations numériques sur des particules de mêmes propriétés géométriques et de même polarité que la laponite RD ont confirmé que la formation de gel provient des contacts entre les bords et les faces des particules (Figure II.2-6) [51]. Ce processus d'agrégation est de type particules-amas et amas-amas. Une autre étude tend à montrer que les gels de laponite résultent de la connexion d'agrégats de l'ordre du micron

dont la dimension fractale dépend de la concentration volumique en particules (Figure II.2–7) [49].

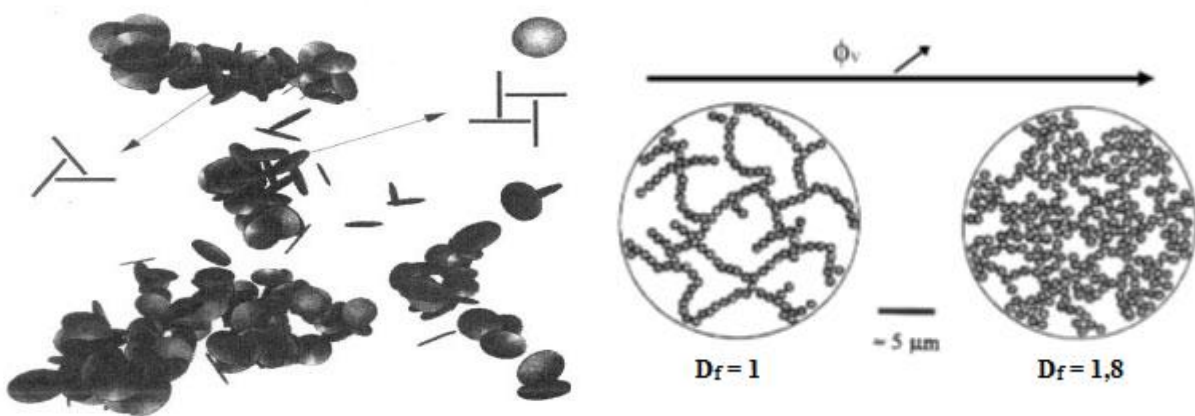


Figure II.2–6 : Structure en château de cartes obtenue par simulation numérique [51].

Figure II.2–7 : Structure des suspensions de laponite [49].

Au cours de la gélification la croissance de ces microstructures conduit à la perte progressive de leur mobilité, jusqu'à atteindre un état de percolation. Le gel est alors constitué de deux composants, un solvant liquide et un réseau tridimensionnel connecté. Ce maillage empêche le solvant de s'écouler, ce qui évite l'effondrement du réseau. Le gel est considéré comme un solide mou, déformable, plastique et caractérisé par un module d'élasticité lui permettant de résister aux contraintes faibles mais de céder sous l'application de plus fortes contraintes [52]–[55]. Ce type d'interactions donne lieu à un comportement rhéologique thixotropique, avec contrainte seuil (Figure II.2–8).

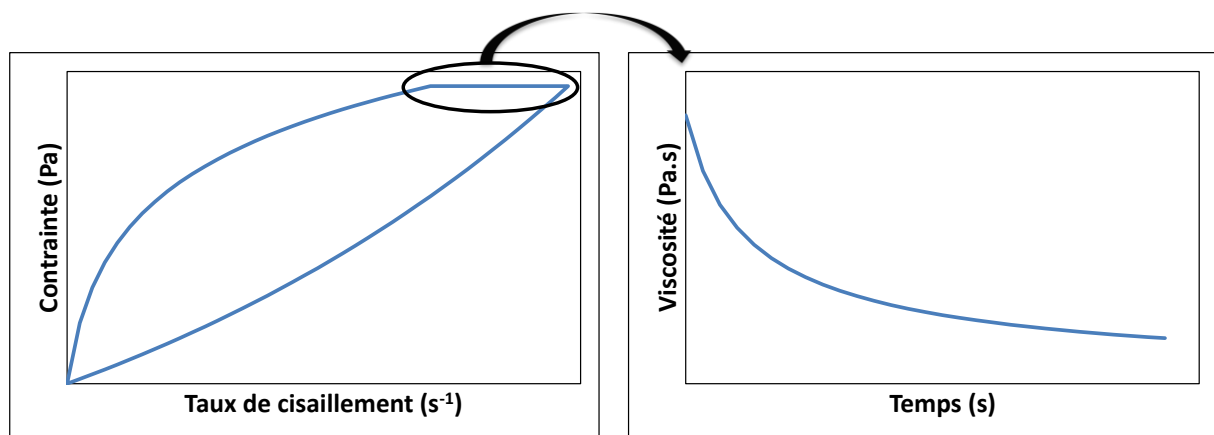


Figure II.2–8 : Représentation typique de la thixotropie en contrainte imposée.

Lorsque le fluide est cisailé, le réseau formant le gel est détruit et ainsi la viscosité du fluide diminue, ce phénomène se nomme « rajeunissement » de la suspension. Dès que la contrainte est supprimée, la microstructure se reforme, ce qui augmente la viscosité, ce

phénomène étant appelé « vieillissement » [48], [56]. Les temps caractéristiques de destruction et de restructuration interne étant différents, le facteur temps est donc un élément crucial pour la sollicitation des suspensions de laponite.

Comme la plupart des suspensions, le pH des solutions est un facteur très important. En effet, compte-tenu de la structure chimique de ces particules, les feuillettes sont susceptibles de porter des charges supplémentaires sur leurs bords, ce qui modifie la stabilité chimique de la laponite [43].

Dans le cas où les suspensions ont une concentration de laponite supérieure à 1% massique, celles-ci ont un pH naturel voisin de 10. Pour les plus faibles concentrations, le pH est inférieur à 10. Pour des pH inférieurs à 8,5, la laponite se dissout et des ions sont relargués [57], ce qui a pour effet d'augmenter la force ionique et de favoriser encore la dissolution [36]. Des précautions doivent être prises pour limiter la dissolution du CO<sub>2</sub> présent dans l'air qui tendrait à acidifier la suspension.

### II.2.2.3. Préparation des suspensions

Plusieurs suspensions à différentes concentrations volumiques de laponite ont été préparées. La masse volumique des grains de laponite est de  $2,53 \text{ g.cm}^{-3}$  [39]. Les caractéristiques des différentes formulations sont réunies dans le Tableau II.2-2 et ont été obtenues de la même manière que pour les suspensions de silice. De même, les valeurs de libre parcours moyen montrent que le système est également optiquement dilué.

Après avoir déterminé et pesé la quantité d'eau nécessaire pour chaque suspension, le pH a été ajusté à 10 par ajout de NaOH. Le solvant est toujours constitué essentiellement d'eau et la valeur de son indice de réfraction est donc  $n_{\text{solvant}} = 1,33$ . La poudre de laponite est ensuite saupoudrée dans le solvant tout en agitant le mélange. Une fois la totalité de la poudre incorporée, le récipient est fermé hermétiquement, afin d'éviter tout contact avec l'atmosphère ambiante et de limiter les conséquences de la dissolution du CO<sub>2</sub>, et est de nouveau secoué vigoureusement à la main pendant 5 min et enfin placé sur un agitateur « rock'n'roll » jusqu'au moment de la mesure dans la cellule de Couette.



$\Phi_V$	0,04%	0,20%	0,10%	0,80%	1,21%	2,04%	2,89%	4,21%
$\Phi_m$	0,10%	0,50%	1,00%	2,00%	3,00%	5,00%	7,00%	10,00%
masse volumique $\text{g.cm}^{-3}$	1,001	1,003	1,006	1,012	1,018	1,031	1,044	1,064
$l^*$ en mm	6471	1291	644	320	212	126	89	61

Tableau II.2-2 : Présentation des différentes compositions en laponite.

### II.2.3. Synthèse de particules semi-transparentes

Le critère de dilution optique impose des limitations sur les suspensions adaptées à l'étude par diffusion de lumière. Les moyens d'action sur le paramètre  $l^*$  peuvent être la longueur d'onde du laser, la taille et la concentration en particules de la suspension, ou le contraste d'indice entre les particules et le solvant. Ainsi, pour les matériaux étudiés dans cette thèse, dans le cas de la silice c'est sa faible taille qui a permis de répondre aux critères, et pour la laponite il s'agit également de son indice de réfraction très proche de celui de l'eau. À titre de comparaison, dans le cas de la silice colloïdale de taille de l'ordre de 300 à 400 nm, possédant un  $l^*$  inférieur à 1 mm au-delà de 1 % volumique, la suspension prend un aspect laiteux indiquant que la lumière traverse difficilement la suspension à cause des diffusions multiples. Les suspensions céramiques typiquement utilisées pour la mise en forme sont donc *a priori* exclues de l'étude, du fait de la taille des particules employées et des fortes concentrations nécessaires aux procédés. L'objectif premier de ce travail étant de valider le principe du montage et de montrer ses potentialités pour l'étude *in-situ* de l'écoulement de suspensions céramiques, les systèmes modèles ont été choisis adéquatement. Il est toujours possible d'ajuster l'indice de réfraction du solvant afin de réduire l'écart et de rendre les particules « transparentes ». Toutefois, cela implique l'ajout d'additifs organiques qui peuvent perturber la physico-chimie des suspensions céramiques. Dans l'optique plus lointaine d'utiliser le montage réalisé sur de véritables suspensions, une réflexion a été conduite sur l'extension possible à des systèmes concentrés sans modifier la formulation des suspensions.

L'approche originale proposée est la synthèse de particules leurres de type cœur-coquille (*core-shell*), où le cœur de taille réduite présente un contraste d'indice, et est recouvert d'une couche de matériau transparent à la longueur d'onde considérée. Une suspension chargée en volume pourra donc être obtenue.

Le leurre choisi est la bille de latex fluoré. Les latex fluorés sont des particules sphériques, composées d'un cœur en polymère (latex) et d'une couche externe composée de

fluor [58]. Ces particules sont polymérisées à partir d'un monomère fluoré et leur taille est comprise entre 50 nm et 250 nm. Le fluor a la particularité d'être transparent aux longueurs d'onde de la lumière visible. L'intérêt de telles particules est d'avoir un cœur diffusant et une couche externe transparente. L'indice de réfraction de ces particules,  $n = 1,386$ , est très proche de celui de l'eau [59].

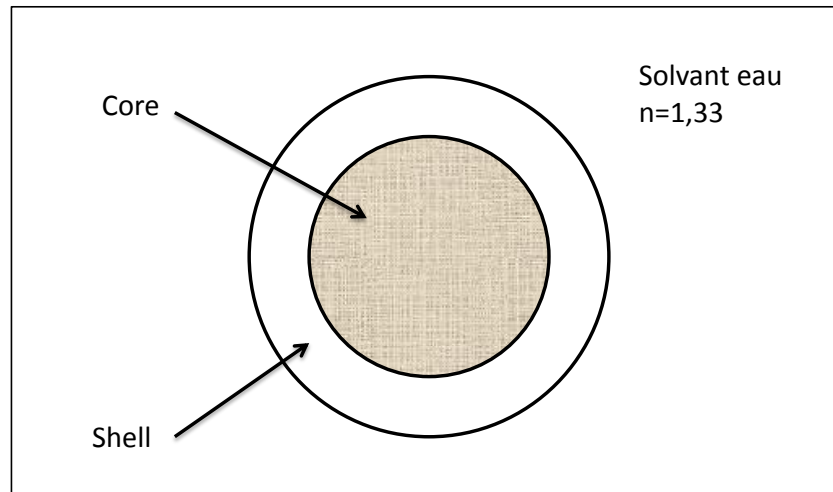


Figure II.2-9 : Schéma d'un core-shell de latex fluoré.

La préparation de ces particules a déjà été étudiée [58]–[63], et le principe est la polymérisation en émulsion.

La synthèse a été effectuée au laboratoire avec le protocole suivant. L'équipement utilisé est composé d'un ballon tri-col, d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre et d'une colonne à reflux. Une circulation d'azote dans le ballon évite toute oxydation et contamination des produits. Le ballon est chauffé à l'aide d'un bain d'huile thermostaté.

Le monomère *1H,1H – Heptafluoro – n – butyl methacrylate* ou FBMA possède un poids moléculaire de  $254,11 \text{ g.mol}^{-1}$ , un indice de réfraction de  $n = 1,3317$  et une masse volumique de  $1,41 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Ce monomère est confiné sous azote à  $4^\circ\text{C}$  pour éviter toute oxydation qui annulerait les réactions de polymérisation. Le monomère est tout d'abord nettoyé d'un inhibiteur servant à la conservation du produit, l'hydroquinone.

Un éthylène glycol, l'EGDMA, est utilisé comme agent de réticulation. Un surfactant chargé négativement, le sodium dodecyl sulfate ou SDS, agit comme un agent émulsifiant et comme dispersant par effet électro-stérique par adsorption sur la surface des colloïdes. La solution d'initiateur permettant l'amorce de la polymérisation est préparée en dissolvant du persulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 99+%, Acros Organics) et du bisulfite de sodium ( $\text{NaHSO}_3$ , Acros Organics) dans de l'eau distillée.

Après lavage, le FBMA, l'EGDMA et le SDS sont incorporés avec de l'eau distillée dans le ballon, chauffés à 80°C pendant 30 minutes et mélangés à 1200 tr/min sous azote. Les proportions des réactifs sont présentées dans le Tableau II.2-3 :

Réactifs	FBMA	EGDMA	SDS	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Eau distillée
Masse (g)	4.0	0.15	0.10	0.20	20

**Tableau II.2-3 : Proportion des réactifs de synthèse.**

Après émulsification, la vitesse est diminuée à 300 tr/min et l'initiateur est ajouté au mélange. Après 15 minutes, le mélange devient légèrement trouble indiquant la formation de particules. La polymérisation est poursuivie sous atmosphère d'azote pendant 3 heures. À la fin de cette étape, les colloïdes sont dialysés à travers des membranes dans de l'eau distillée. L'eau est changée tous les jours jusqu'à ce que la conductivité électrique soit égale à 1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Les diamètres et la distribution en taille des particules synthétisées ont été déterminées par granulométrie DLS et observation directe au MEB-FEG. Les analyses granulométriques ont montré une large distribution en taille des particules, allant de quelques nanomètres à plusieurs microns, qui a été confirmé par les observations au MEB-FEG, où la forme des particules est également apparue très variée et non parfaitement sphérique.

Différents paramètres, comme la température ou la quantité d'initiateur, ont été modifiés comme proposé dans la littérature pour améliorer la synthèse des particules leurres, mais aucun essai n'a donné de tailles de particule monomodale contrôlées.

## II.3. Conclusion

Deux systèmes modèles ont été choisis : les suspensions de silice colloïdale et les suspensions de laponite. D'une part, celles-ci sont considérées comme des matériaux de référence dans le domaine des suspensions céramiques, car leur synthèse et leurs propriétés physiques sont bien contrôlées. Elles se différencient par leur comportement rhéologique, plus complexe dans le cas de la laponite. D'autre part, ces deux matériaux possèdent des propriétés optiques adaptées pour des analyses en diffusion de lumière en milieu concentré. Le chapitre suivant présente les résultats des mesures en écoulement dans la cellule de Couette effectuées sur ces systèmes.

# Chapitre III. Résultats expérimentaux

---

## III.1. Présentation

L'approche décrite dans cette thèse, où une mesure locale de vitesse est effectuée par diffusion de lumière, a déjà été appliquée avec succès à l'étude de l'écoulement de fluides au comportement rhéologique complexe, ou des instabilités de Taylor-Couette dans des liquides newtoniens. Cette démarche est cependant originale dans le domaine des procédés céramiques, où s'inscrit ce travail.

Son objectif est double. Tout d'abord, il s'agit de valider les potentialités de ce montage dans le domaine des procédés céramiques en démontrant la faisabilité et l'intérêt de ces mesures grâce à l'étude de l'écoulement de suspensions modèles, à savoir des suspensions aqueuses de silice colloïdale et de laponite. Pour cela, les résultats concernant les profils de vitesse ou les temps caractéristiques, seront comparés à ceux prévus théoriquement ou obtenus par simulation numérique. Le second objectif est d'aller plus loin dans la compréhension de l'écoulement de ces deux fluides complexes en cellule de Couette, en particulier l'influence de la présence de particules sur les caractéristiques des instabilités de Taylor-Couette. Le découpage de ce chapitre est effectué selon le matériau d'étude, allant en complexité croissante du point de vue du comportement rhéologique. Après une première section présentant la validation du fonctionnement du montage sur une suspension étalon de sphères de latex, les deux suivantes concerneront successivement les suspensions de silice et de laponite.

## III.2. Validation du montage

Afin de valider le banc expérimental, des analyses préliminaires ont été effectuées sur un système étalon. Pour cela, des mesures avec et sans rotation du rotor sont réalisées sur une suspension très fortement diluée de billes de latex mono-disperses d'une taille de 200 nm (Duke Scientific Corporation) dans de l'eau distillée. De plus, ces billes ayant une masse volumique très proche de celle de l'eau, l'absence de sédimentation en fait un système idéal pour l'étalonnage. La distribution de taille des particules est vérifiée par granulométrie DLS sur le Nanosizer (Malvern). Ces mesures donnent un diamètre hydrodynamique moyen de  $223 \pm 5$  nm, et la distribution de taille est très étroite (Figure III.2-1).

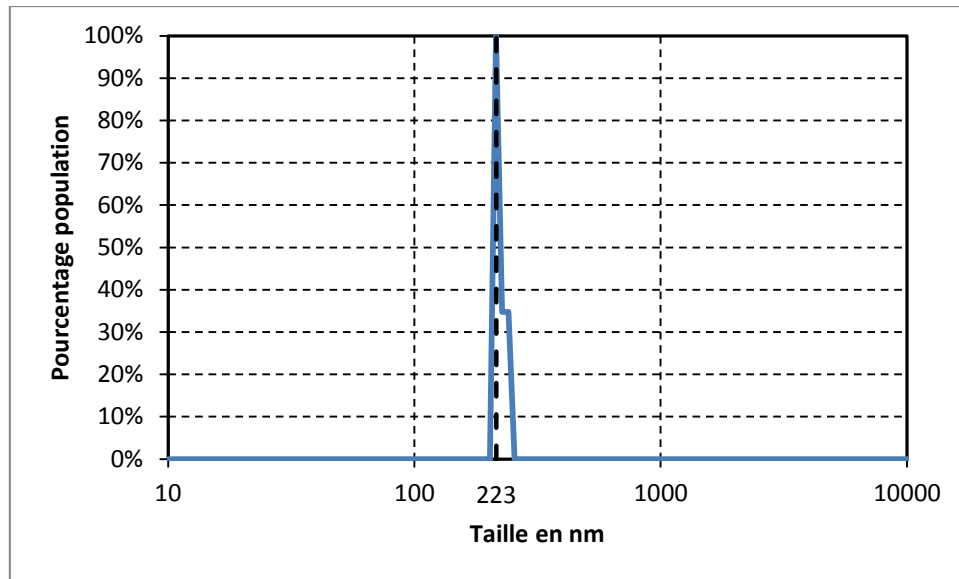


Figure III.2-1 : Granulométrie des particules de latex mesurée au Nanosizer

La validation du montage va consister à mesurer sur toute la largeur de l'entrefer la taille des particules de latex et les profils de taux de cisaillement en mode homodyne, et pour le mode hétérodyne les profils de vitesse.

### III.2.1. Mesure de taille de particules en mode homodyne

Le diamètre hydrodynamique  $D_H$  des billes de latex étalon de 200 nm est mesuré en mode homodyne dans une suspension fortement diluée dans de l'eau distillée, au repos, c'est-à-dire sans cisaillement, en plusieurs points de l'entrefer. Ces mesures ont été effectuées pour les 3 rotors de l'étude. La Figure III.2-2 présente les résultats obtenus en fonction de la position du volume diffusant dans l'entrefer, celle-ci étant obtenue par l'analyse des réfractances et connaissant la position de référence de l'axe de la cellule. L'écart-type étant très faible, celui-ci n'est pas représenté. La taille des particules mesurée est très uniforme sur toute la longueur des différents entrefers (5% d'écart relatif), et sa moyenne est de 217 nm. Comme attendu, le diamètre hydrodynamique est légèrement supérieur à la taille réelle des particules mais est bien en accord avec celui obtenu à partir des mesures sur le Nanosizer. Ces mesures montrent que les effets de réfraction sont correctement pris en compte dans le calcul du vecteur de diffusion  $\vec{q}$  nécessaire à la détermination de  $D_H$  à partir des fonctions d'autocorrélation.

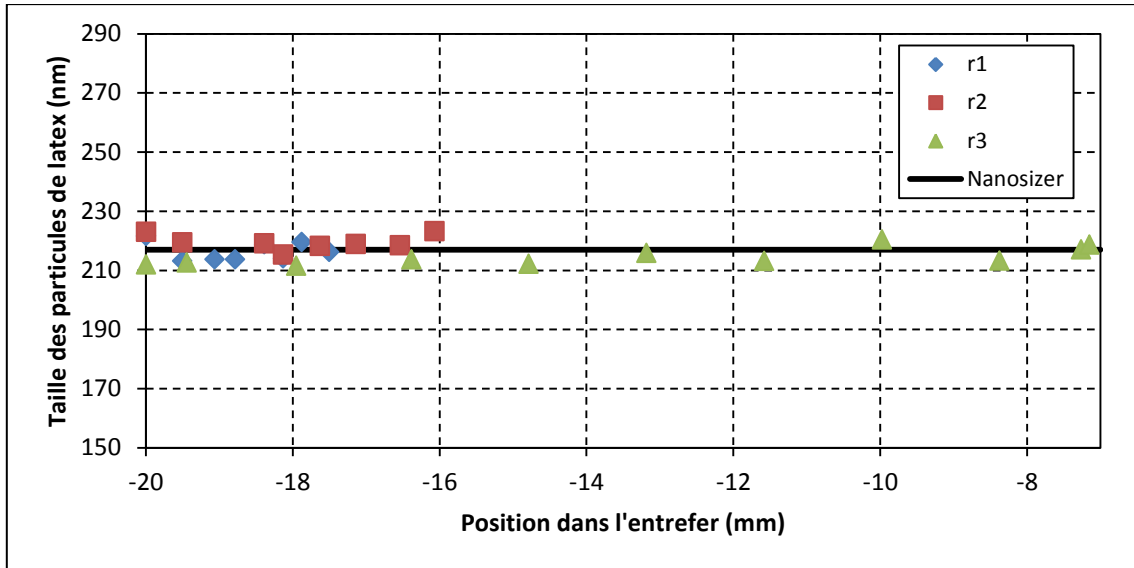


Figure III.2–2 : Mesures du diamètre hydrodynamique  $D_h$  de billes de latex de 200 nm dans toute la zone de l'entrefer pour les 3 rotors. La ligne continue représente la valeur moyenne mesurée par le Nanosizer.

### III.2.2. Mesures de taux de cisaillement en mode homodyne

Afin de valider l'estimation du taux de cisaillement en mode homodyne comme étant inversement proportionnel au temps caractéristique extrait des corrélogrammes (Eq. I.3–12), des mesures ont été effectuées sur le système étalon en écoulement. Au vu de la faible quantité de particules en suspension, celles-ci agissent comme des traceurs pour mesurer l'écoulement du solvant, l'eau. La Figure III.2–3 représente des corrélogrammes enregistrés pour une position donnée dans l'entrefer à différentes vitesses de rotation du rotor  $r_2$ . Le corrélogramme en mode homodyne sans rotation est également tracé en pointillés. Les corrélogrammes se décalent fortement vers les temps courts, indiquant que les temps caractéristiques sous cisaillement sont largement inférieurs au temps caractéristique du mouvement brownien ( $t_c = 2000 \mu\text{s}$  sans cisaillement) et diminuent d'autant plus que la vitesse de rotation augmente.

Les temps caractéristiques obtenus à différentes vitesses de rotation sont tracés en fonction du taux de cisaillement théorique obtenu par la relation Eq. I.2–14, pour les 3 rotors (Figure III.2–4). Toutes les valeurs de  $t_c$  tombent sur une courbe maîtresse de comportement inversement proportionnel à  $\dot{\gamma}$ , conformément à ce qui est attendu.

Ce comportement a été vérifié pour différentes positions dans l'entrefer, en traçant  $t_c$  en fonction de la vitesse de rotation  $\Omega$ ,  $\Omega$  et  $\dot{\gamma}$  variant théoriquement de manière

proportionnelle pour une géométrie de cellule et une position dans l'entrefer données (Figure III.2-5).

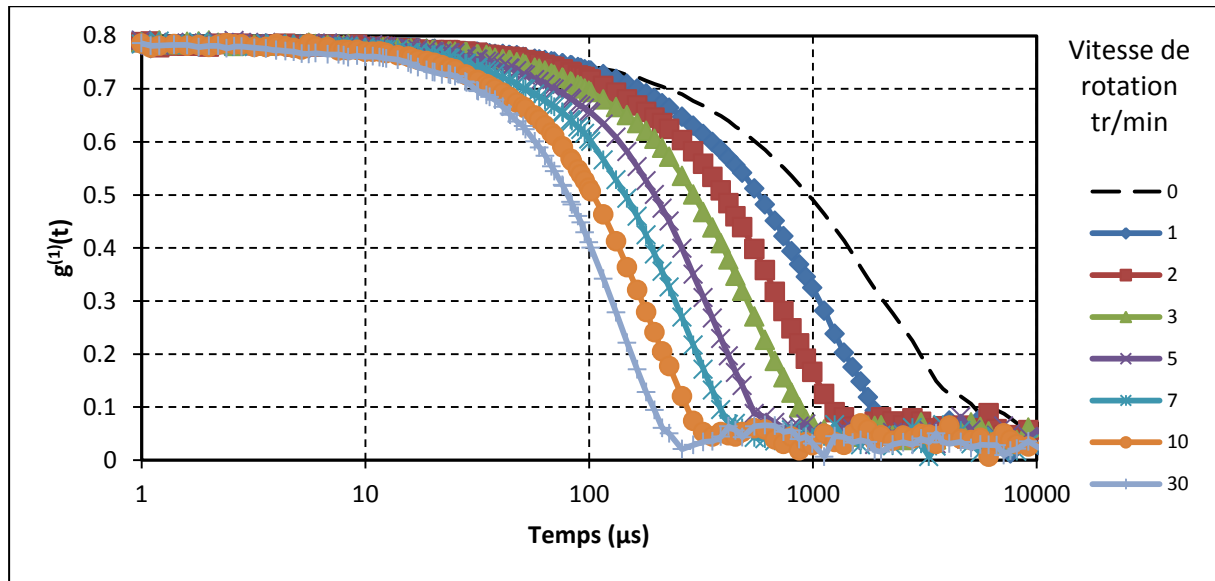


Figure III.2-3 : Corrélogrammes en mode homodyne en fonction de la vitesse de rotation du rotor pour une position dans l'entrefer fixée (rotor  $r_2$ ).

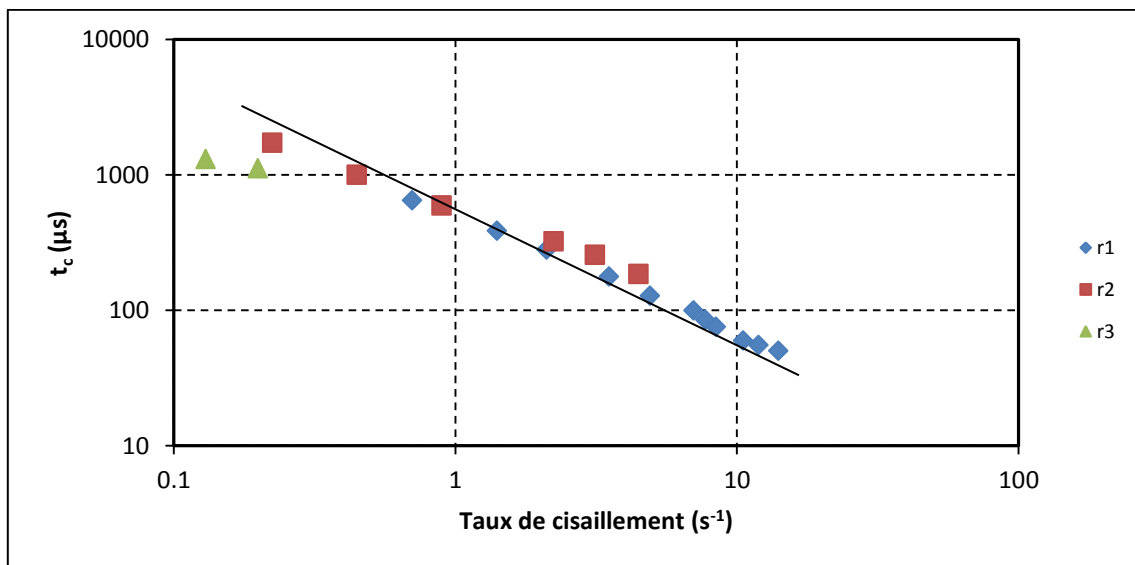


Figure III.2-4 : Évolution du temps caractéristique en fonction du taux de cisaillement calculé au milieu de la largeur de l'entrefer pour les trois rotors.



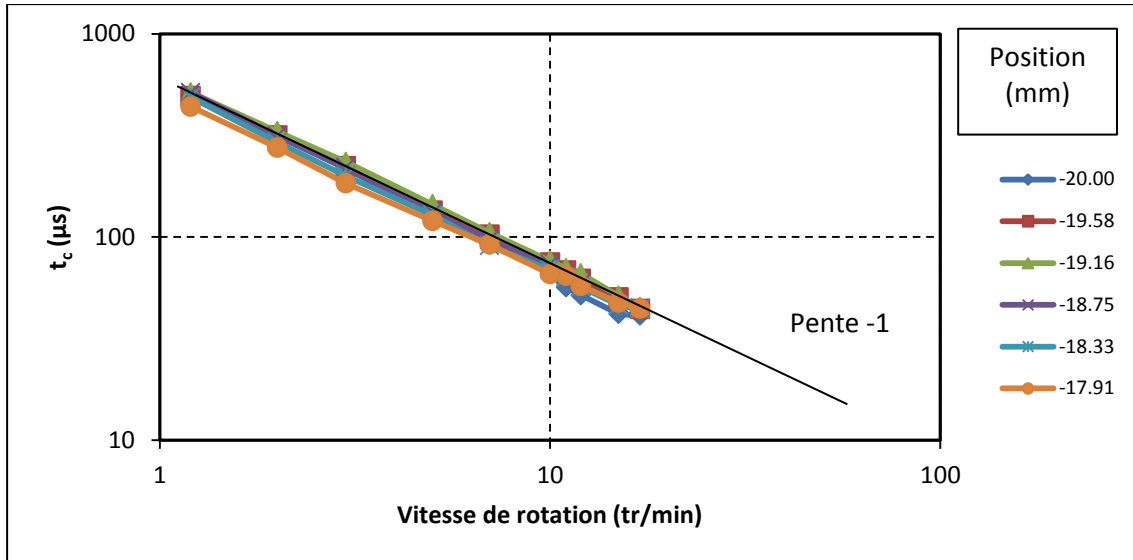


Figure III.2-5 : Évolution du temps caractéristique en fonction de la vitesse de rotation pour différentes positions dans l'entrefer (rotor  $r_1$ ).

La relation de proportionnalité inverse entre temps caractéristique de la décroissance exponentielle et taux de cisaillement (ou vitesse de rotation) a été vérifiée. L'estimation exacte de la valeur du taux de cisaillement n'est quant à elle pas possible car la relation explicite entre  $t_c$  et  $\dot{\gamma}$  n'est pas connue. Cette configuration permet donc d'avoir une idée générale du comportement de l'écoulement. Des mesures quantitatives de vitesse sont en théorie possibles par la configuration hétérodyne.

### III.2.3. Mesures de vitesse en mode hétérodyne

La mesure en configuration hétérodyne donne accès à la détermination de la projection de la vitesse sur le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  au point considéré, à partir de la fréquence des oscillations amorties de la fonction d'autocorrélation. La composante de la vitesse  $v_q$  est ainsi déterminée pour différentes positions dans l'entrefer et à différentes vitesses de rotation  $\Omega$  du rotor  $r_2$  dans le régime laminaire (1 à 10 tr/min). Pour chaque point, le corrélogramme obtenu a été ajusté avec l'équation II.1-8 et  $v_q$  est calculé par la relation  $v_q = \omega/q$ . Les profils théoriques sont déterminés à partir de la relation Eq. I.2-13 et leur composante selon  $\vec{q}$  vaut  $v_\theta \cos \theta/2$ . La Figure III.2-6 présente à titre d'exemple deux corrélogrammes collectés pour  $\Omega = 10 \text{ tr/min}$  en deux positions différentes dans l'entrefer, l'une près du rotor ( $x = -16.33 \text{ mm}$ ) et l'autre près du stator ( $x = -18.53 \text{ mm}$ ), ainsi que les ajustements. Plus la vitesse est élevée, autrement dit plus près du rotor, plus la fréquence des oscillations est grande.

Un accord parfait est obtenu entre les profils de  $v_q$  expérimentaux et théoriques (Figure III.2-7). Contrairement au montage homodyne, le montage hétérodyne donne accès à la mesure exacte d'une composante de la vitesse.

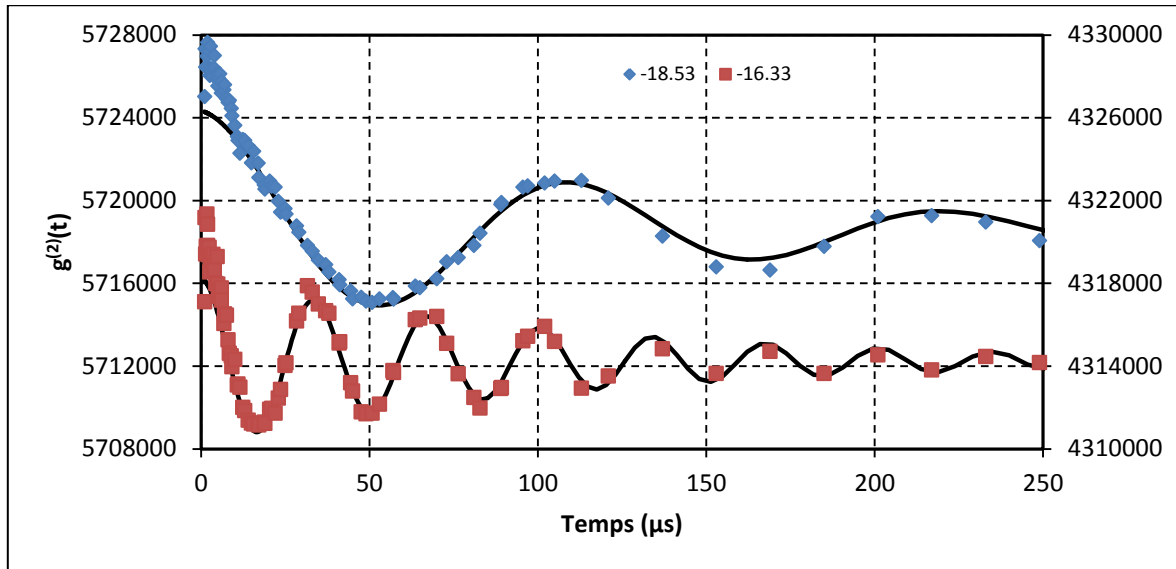


Figure III.2-6 : Corrélogrammes collectés en mode hétérodyne pour deux positions dans l'entrefer et une vitesse de rotation de 10 tr/min (rotor  $r_2$ ). Les lignes continues correspondent au meilleur ajustement des courbes théoriques issues de l'Eq. II.1-8.

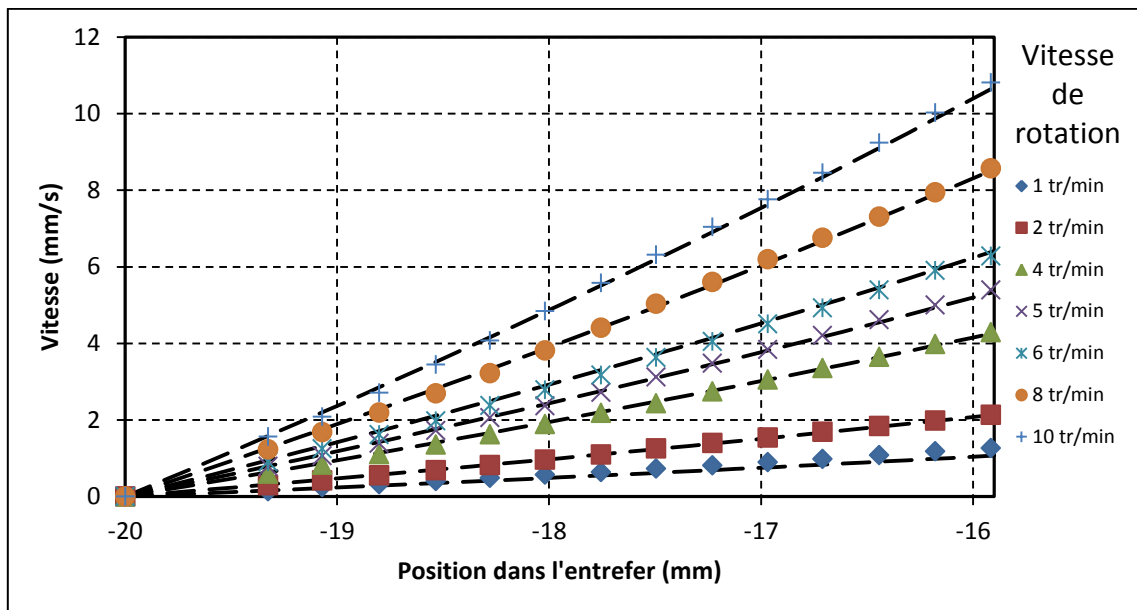


Figure III.2-7 : Composante de vitesse selon  $q$  expérimentale et théorique en fonction de la position dans l'entrefer (rotor  $r_2$ ) et de la vitesse de rotation du rotor.

### III.2.4. Conclusion

Le dispositif expérimental permettant d'étudier un écoulement dans une cellule de Couette en utilisant le principe de la diffusion dynamique de la lumière construit au cours de cette thèse a été testé sur une suspension colloïdale modèle de particules de latex calibrées.

Les mesures de tailles en mode homodyne et les mesures de vitesse pour un écoulement laminaire en mode hétérodyne sont en parfait accord avec la théorie. Toutefois, le mode homodyne ne permet qu'une mise en évidence qualitative du profil de taux de cisaillement dans l'entrefer de la cellule de Couette. Les mesures obtenues par cette configuration sont toutefois plus aisées à traiter en ce qui concerne l'ajustement des corrélogrammes par les fonctions d'essai, les corrélogrammes obtenus en mode hétérodyne étant plus bruités et un ajustement correct plus difficile à obtenir. Le mode homodyne sera néanmoins utilisé par la suite pour avoir une idée générale du comportement de l'écoulement avant d'effectuer des mesures hétérodynes plus ciblées.

La validation du montage expérimental étant acquise, les écoulements pour des suspensions de particules céramiques, à savoir la silice et la laponite seront étudiés par cette méthode.

## III.3. Écoulement de suspensions de silice

### III.3.1. Introduction

Dans le cadre de la compréhension fondamentale du comportement de suspensions colloïdales, une motivation importante de l'approche expérimentale présentée est de vérifier que l'écoulement réel suit le profil théorique laminaire au moyen de mesures de vitesse locale. Par ailleurs, la géométrie choisie étant le siège d'instabilités bien connues et abondamment décrites pour des liquides newtoniens simples (mono-composant), l'impact d'une forte charge en particules colloïdales dans la suspension sur l'établissement et les caractéristiques de ces instabilités sera étudié.

Cette section présente les résultats de l'étude des écoulements de suspensions de silice dans la cellule de Couette, à différentes concentrations et pour différents nombres de Taylor. Afin d'estimer ce paramètre et pour avoir une idée précise du comportement macroscopique de ces fluides, les mesures de leur viscosité seront tout d'abord présentées.

### III.3.2. Comportement rhéologique

Les mesures de viscosité effectuées selon le protocole décrit dans le paragraphe II.1.3 montrent que les suspensions élaborées à base de silice ne présentent aucun caractère thixotrope, car les mesures en balayage et en écoulement se superposent toutes, et ce quelle que soit la concentration en particules de silice. La viscosité de ces suspensions ne dépend donc pas du temps.

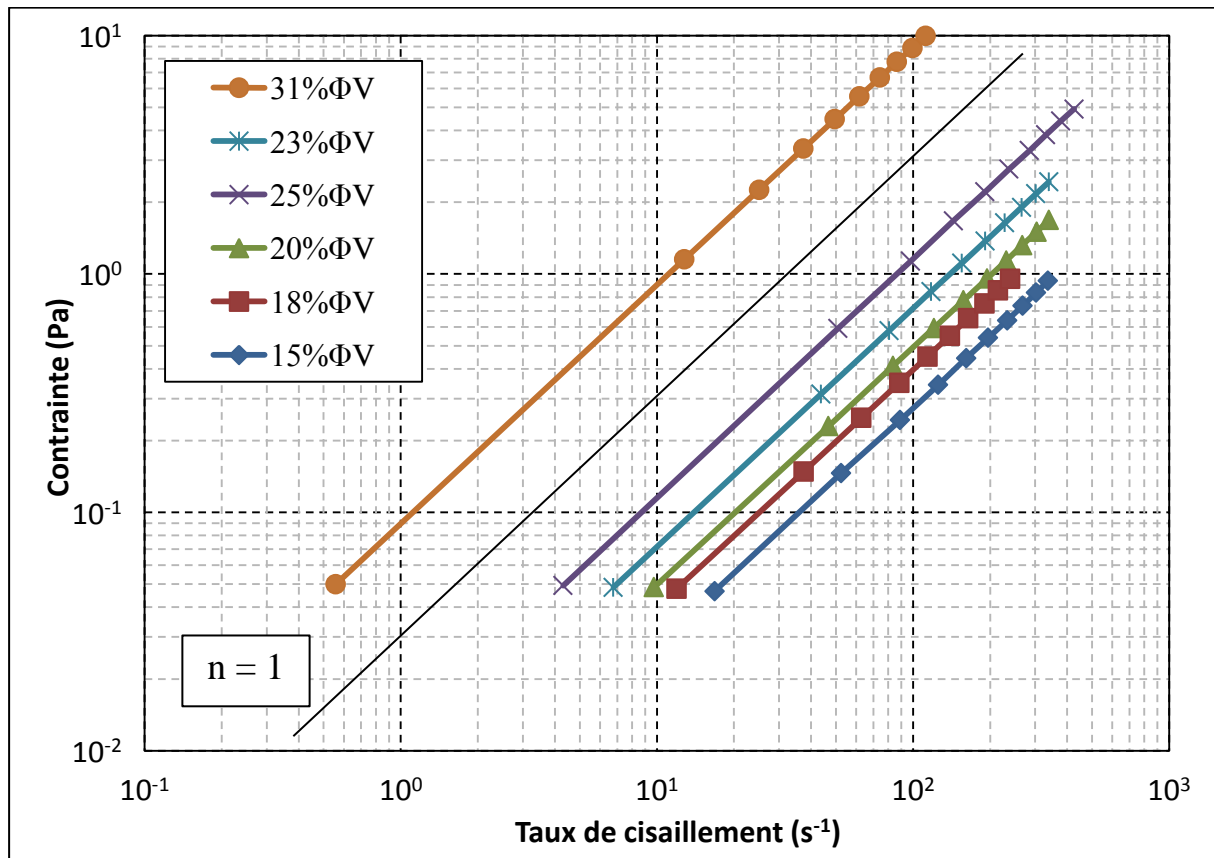


Figure III.3–1 : Rhéogramme présentant la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les suspensions de silice de fraction volumique variable mesuré avec la procédure de balayage.

La Figure III.3–1 présente les rhéogrammes de balayage en contrainte des suspensions à différentes concentrations volumiques de silice. Les données sont ajustées par une loi en puissance  $\sigma = K\dot{\gamma}^n$  pour chaque concentration. Les valeurs de  $K$  et  $n$  obtenues sont regroupées dans le Tableau III.3–1. Quelle que soit la suspension, l'exposant de la loi de comportement est égal ou très proche de 1. Toutes les suspensions de silice ont donc un comportement newtonien. Leur viscosité est donc égale à la valeur de  $K$  et ne dépend que de la concentration en silice.

$\Phi_V$	15%	18%	20%	23%	25%	31%
n	1.01	1.00	1.01	1.00	1.00	0.99
K (Pa.s <sup>n</sup> )	2.60E-03	3.87E-03	4.70E-03	7.09E-03	1.17E-02	9.40E-02

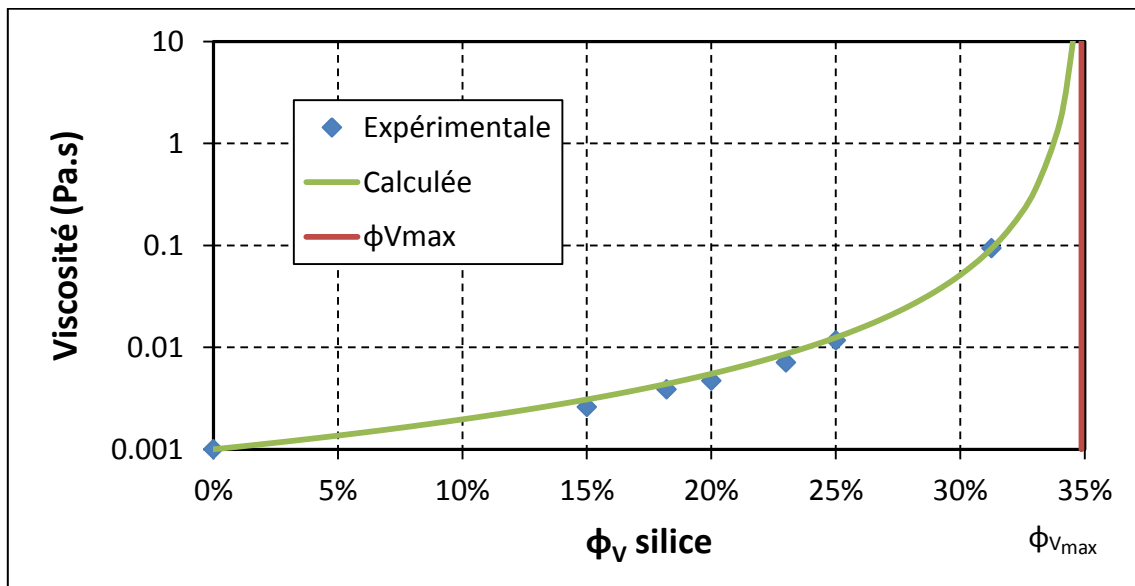
**Tableau III.3-1 : Constantes des lois de comportement pour les différentes concentrations en silice**

La variation de la viscosité en fonction de la concentration volumique a été modélisée par la loi de Liu [64], de la forme :

$$\eta = A \left(1 - \frac{\Phi_V}{\Phi_{V_{max}}}\right)^{-2} \quad \text{Eq. III.3-1}$$

où les paramètres d'ajustement  $A$  et  $\Phi_{V_{max}}$  sont respectivement la viscosité du solvant (Pa.s) et la concentration volumique maximale d'empilement. Ce modèle est applicable seulement pour des suspensions newtoniennes. Pour  $\Phi_V = \Phi_{V_{max}}$  la viscosité diverge car le fluide adopte un comportement solide. Pour le cas de sphères dures, la valeur de  $\Phi_{max}$  pour un empilement aléatoire est de 64% et la valeur maximale est obtenue pour un arrangement hexagonal compact  $\Phi_{V_{max}} = 74\%$ .

La Figure III.3-2 présente les valeurs de viscosité mesurées en fonction de la concentration volumique et l'ajustement de la loi de Liu obtenu.



**Figure III.3-2 : Courbe de viscosité en fonction de la concentration volumique de silice. Les points sont les mesures expérimentales et le trait plein est le modèle défini.**

La valeur de  $\Phi_{V_{max}}$  vaut 34,9 % volumique. Elle est largement inférieure à celle de l'empilement aléatoire, écart qui peut être interprété en termes de diamètre effectif  $D_{eff}$  des particules comprenant par exemple la double couche [65]. En considérant que le système est effectivement en compacité aléatoire,  $D_{eff}$  peut être estimé grâce à la formule :

$$D_{eff} = D \left( \frac{0.64}{\Phi_{V_{max}}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. III.3-2}$$

où  $D$  est la taille des particules de silice déterminé au MEB ( $D = 27 \text{ nm}$ ).  $D_{eff} = 33 \text{ nm}$ , soit une épaisseur de double couche d'environ  $3 \text{ nm}$ . Cette valeur est en accord avec les résultats de mesure de rayons hydrodynamiques de ces particules obtenues au Nanosizer.

Le comportement rhéologique des suspensions de silice est donc déterminé comme parfaitement newtonien, la faible valeur de  $\Phi_{V_{max}}$  indiquant la présence d'une double couche relativement étendue qui explique leur bonne dispersion et le comportement en sphères dures constaté en rhéologie. Passons maintenant à la mesure locale des profils d'écoulement en cellule de Couette.

### III.3.3. Observation de l'écoulement

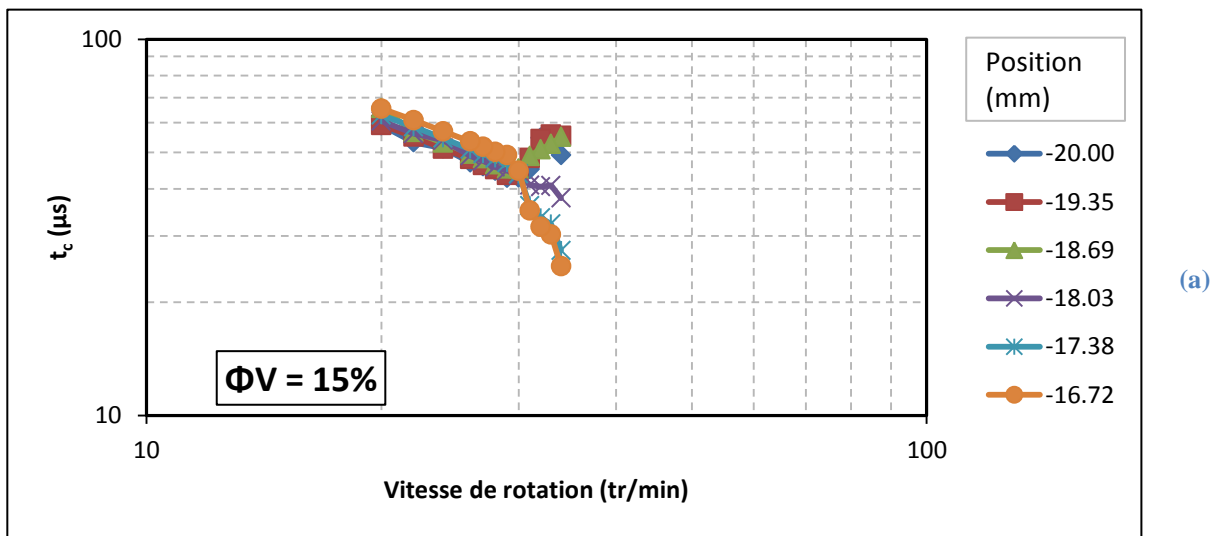
Pour cette étude, la cellule est équipée du rotor  $r_2$  avec un entrefer  $e = 4,10 \text{ mm}$ . Le rapport des rayons vaut  $\frac{R_R}{R_S} = 0,795$  et le rapport d'aspect  $\frac{H}{e} = 12,2$ . Avec ces paramètres, le taux de cisaillement présente un rapport de 1,6 entre la valeur au rotor et celle au stator. Le rapport d'aspect élevé limite l'influence des effets de bord sur l'écoulement dans la partie verticale de l'entrefer [17].

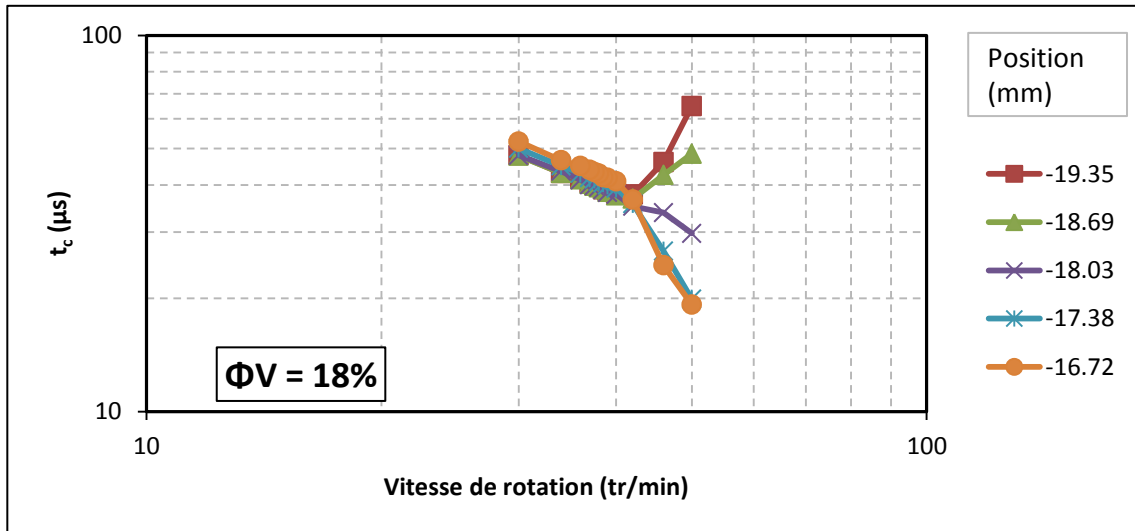
Dans un premier temps, un balayage de l'entrefer pour différentes vitesses de rotation  $\Omega$  est effectué en mode homodyne afin de déterminer les caractéristiques générales de l'écoulement en fonction du nombre de Taylor. La hauteur de mesure  $z$  est fixée au milieu de la hauteur du fluide.

La Figure III.3-3 présente les temps caractéristiques extraits des corrélogrammes en fonction de la vitesse de rotation et pour différentes positions dans l'entrefer pour chaque suspension de silice. Deux comportements différents sont clairement observés pour les concentrations volumiques inférieures à 31 %. En dessous d'une vitesse critique  $\Omega_c$ , le temps caractéristique varie comme l'inverse de la vitesse de rotation quelle que soit la position dans l'entrefer. Comme vu dans la validation du montage au chapitre III.2.2, cette zone correspond

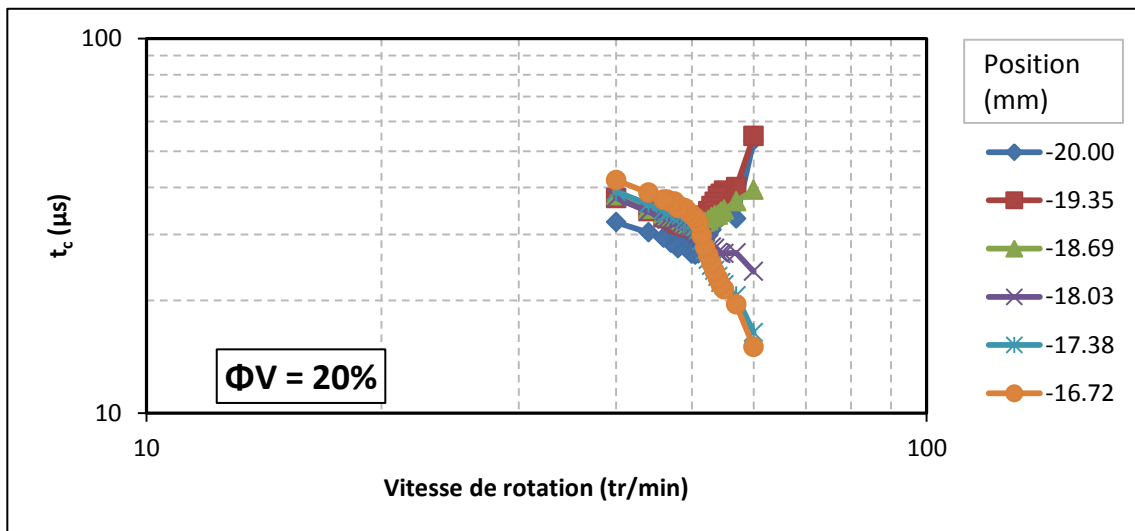
à un écoulement laminaire simple. Ce type d'écoulement a été confirmé par la mesure des profils de vitesse  $v_q$  en mode hétérodyne, effectués pour la suspension à 23 % volumique. La Figure III.3-4 (a) présente le profil de vitesse pour  $\Omega = 20 \text{tr/min}$  comparé aux profils théoriques laminaires (Eq. I.2-13) et ceux obtenus par la simulation numérique du même système. Un excellent accord entre ces trois approches est observé.

Au-delà de la vitesse critique, le temps caractéristique n'obéit plus à la relation de proportionnalité avec le taux de cisaillement, mais sa variation dépend de la position du volume diffusant dans l'entrefer. Ce comportement est également confirmé par les mesures de profil de vitesse en mode hétérodyne présentés dans la Figure III.3-4 (b) pour  $\Omega = 80 \text{tr/min}$ , où le profil de  $v_q$  dans l'entrefer ne correspond plus au profil laminaire théorique. Cette seconde zone est caractéristique d'une instabilité. La vitesse critique d'apparition de cette instabilité augmente avec la concentration en particules. Pour la suspension à 31%, l'instabilité se produit certainement à des vitesses de rotation supérieures à 140 tr/min, qui est la limite du moteur.

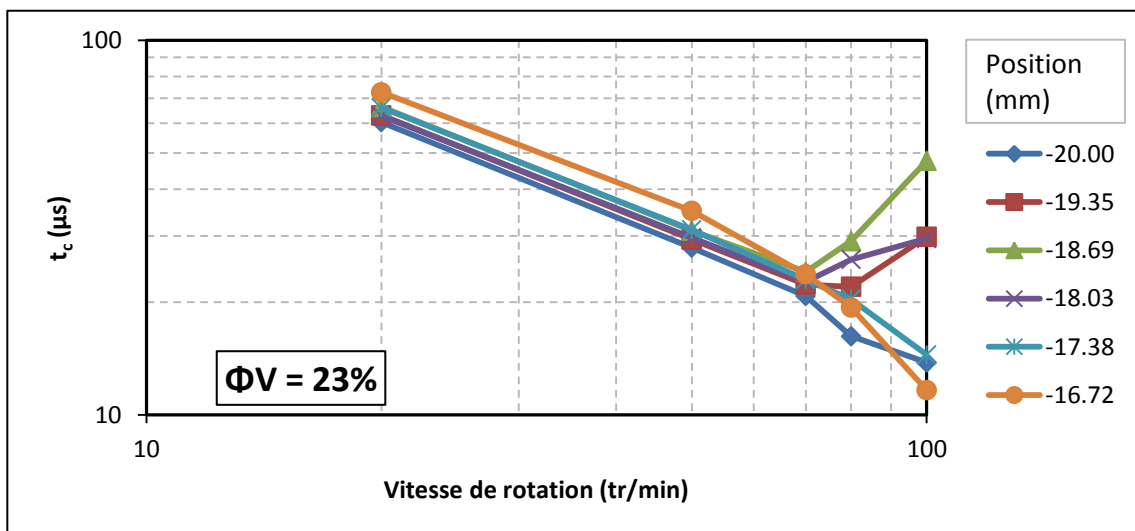




(b)



(c)



(d)



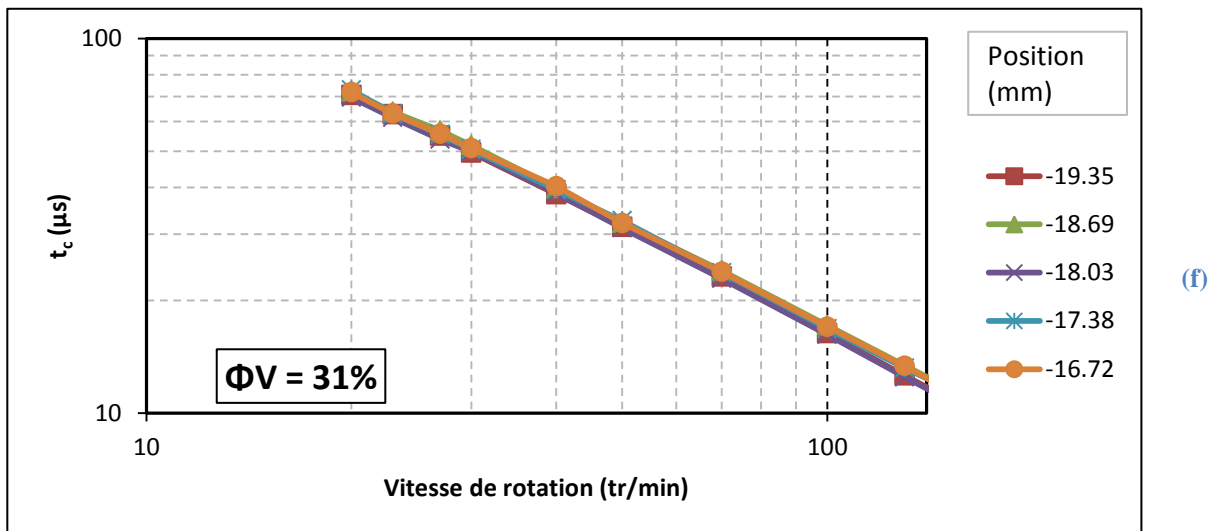
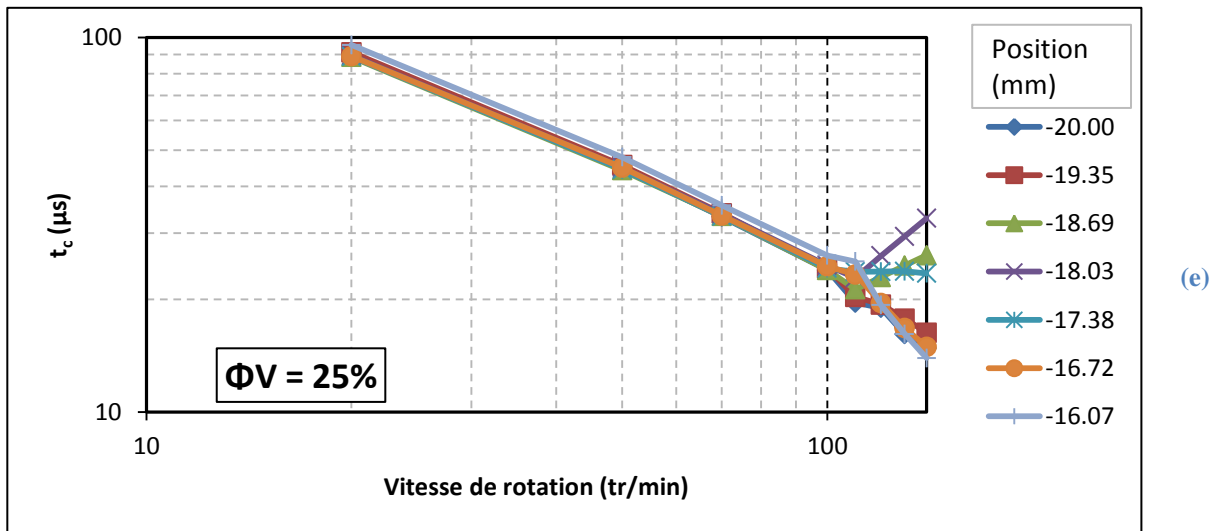
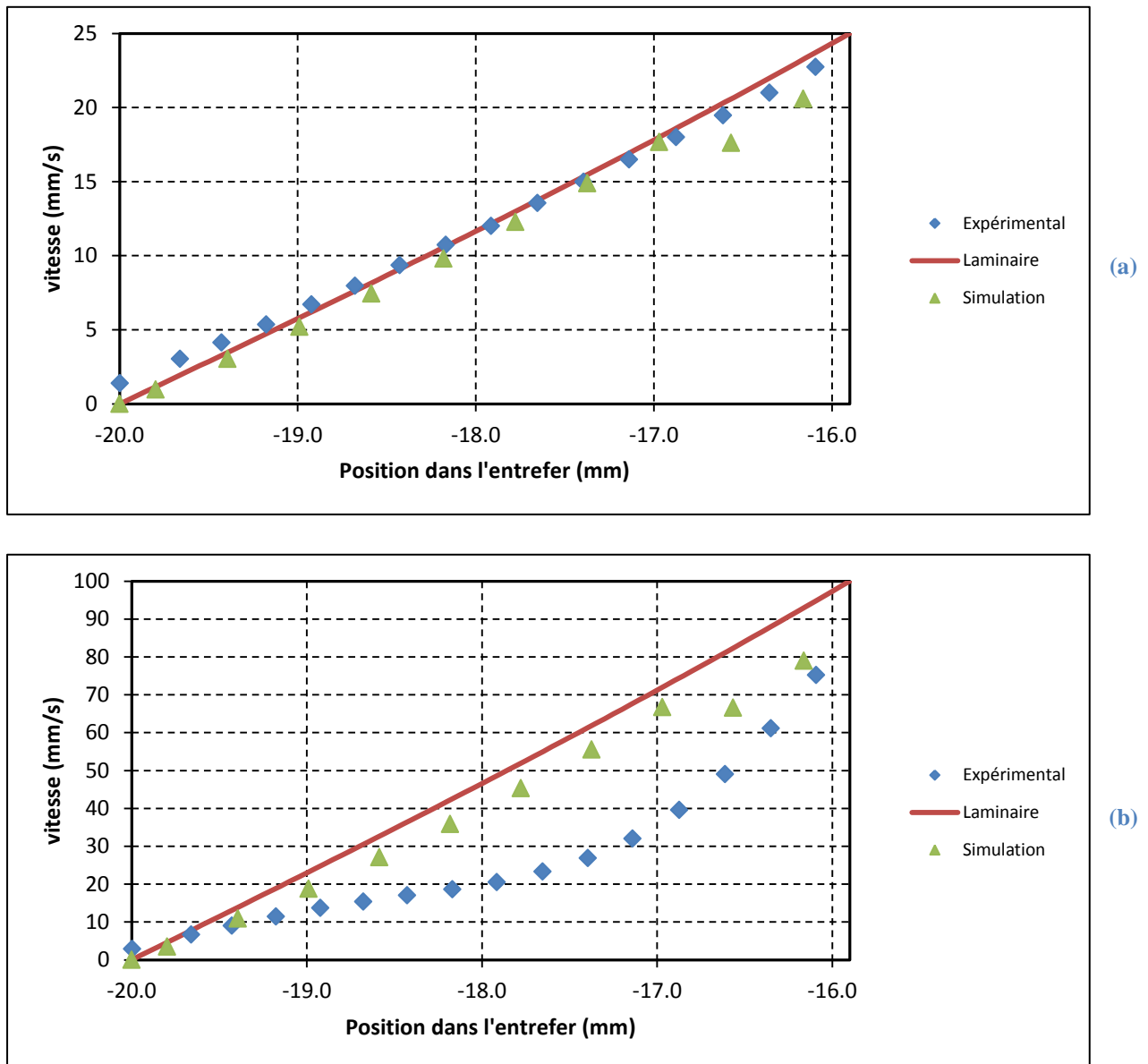


Figure III.3-3 : Evolution du temps caractéristique en fonction de la vitesse de rotation du rotor mesuré à différentes positions dans l'entrefer (rotor  $r_2$ ), pour des suspensions de silice de concentration volumique  $\Phi V$  variable : (a) 15%; (b) 18%; (c) 20%; (d) 23%; (e) 25%; (f) 31%.

Les mesures de  $v_q$  en mode hétérodyne ne donnant accès qu'à la projection de la vitesse sur le vecteur de diffusion  $\vec{q}$ , à ce stade la morphologie exacte de l'écoulement instable ne peut être déterminée.

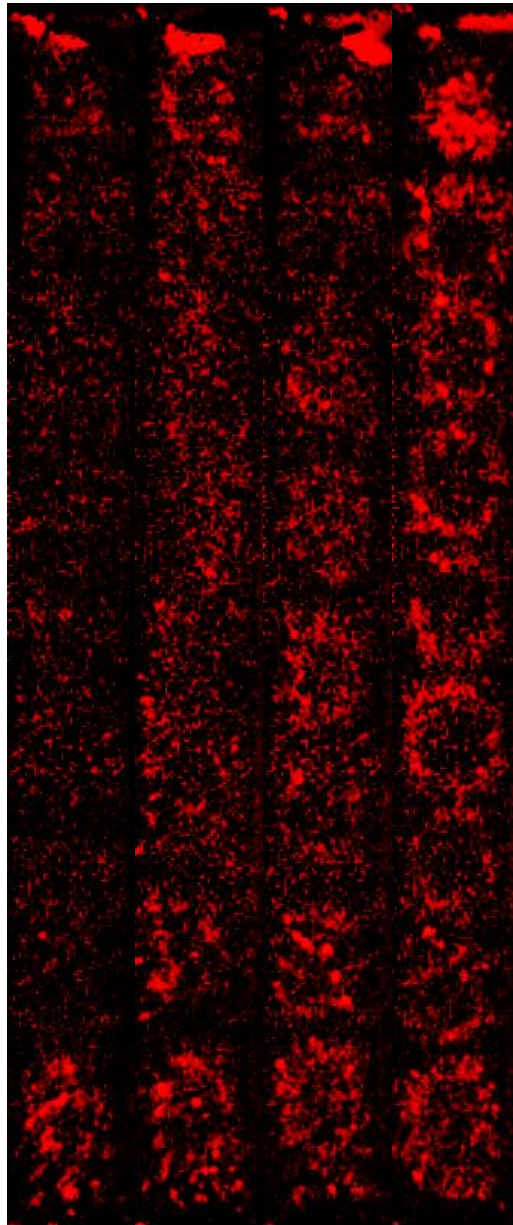


**Figure III.3-4 : Profil de vitesse dans l'entrefer (rotor  $r_2$ ), pour la suspension de silice concentrée à 23% volumique à différentes vitesses de rotation : (a) 20 tr/min ; (b) 80 tr/min.**

Afin d'identifier la nature des instabilités, des observations par caméra en utilisant la nappe laser ont été effectuées. Pour des vitesses de rotation faibles et inférieures à  $\Omega_c$ , une observation visuelle montre que les traceurs préalablement incorporés dans la suspension suivent des trajectoires circulaires, en accord avec un écoulement laminaire. Lorsque la vitesse de rotation augmente, des rouleaux toroïdaux apparaissent prioritairement en haut et en bas de l'entrefer, et finissent par occuper toute la hauteur de l'entrefer lorsque la vitesse dépasse  $\Omega_c$ . La Figure III.3-5 présente le résultat des analyses d'images extraites des vidéos enregistrées à différentes vitesses de rotation pour la suspension à 20% volumique. Les motifs circulaires apparaissant sur les images correspondent à une coupe par un plan vertical des

rouleaux toroïdaux. À 40 tr/min, des rouleaux se forment au fond de la cuve et au voisinage de la surface libre en haut de la cellule. Pour 50 tr/min, les rouleaux sont parfaitement établis dans tout l'entrefer.

La visualisation par nappe laser confirme sans ambiguïté que l'instabilité observée est bien la première instabilité de Taylor-Couette, dont l'étude sera approfondie de manière plus quantitative dans la section suivante.



(a) (b) (c) (d)

**Figure III.3-5 : Analyse des images extraites des vidéos enregistrées pour une suspension à 20% volumique de silice cisailée à différentes vitesses de rotation du rotor : (a) 30 tr/min ; (b) 40 tr/min ; (c) 50 tr/min ; (d) 60 tr/min.**

### III.3.4. Étude des vitesses critiques

La vitesse critique théorique d'apparition des instabilités peut être obtenue à partir de l'expression du nombre de Taylor pris à sa valeur critique :

$$\Omega_c = \sqrt{Ta_c \frac{\eta(\Phi_V)^2(R_R + R_S)}{2\rho(\Phi_V)^2 e^3 R_R^2}} \quad \text{Eq. III.3-3}$$

où  $\eta(\Phi_V)$  et  $\rho(\Phi_V)$  sont respectivement la viscosité dynamique et la masse volumique pour une concentration volumique  $\Phi_V$  donnée.

Taylor et Chandrasekhar ont proposé différentes expressions pour le nombre de Taylor critique à partir d'une approche théorique des écoulements et avec certaines hypothèses simplificatrices (Chapitre I.2.2). En considérant la géométrie avec le rotor  $r_2$ , les valeurs de  $Ta_c$  calculées sont réunies dans le Tableau III.3-2.

Modèle	Taylor 1923	Taylor 1936	Chandrasekhar
Tac	1706	2287	1914

Tableau III.3-2 : Valeur de  $Ta_c$  pour la géométrie avec le rotor  $r_2$ , pour différents modèles.

Afin de comparer les valeurs expérimentales de  $\Omega_c$  à celles prévues par l'équation (Eq. III.3-3) pour les différentes valeurs de  $Ta_c$ , des mesures plus précises des vitesses critiques d'apparition des instabilités sont effectuées par des balayages de l'entrefer en mode homodyne en faisant varier la vitesse de rotation  $\Omega$  par pas de 1 tr/min dans la gamme de vitesses de rotation proche de la transition. Les temps caractéristiques obtenus sont présentés dans la Figure III.3-6 dans le cas de la suspension à 15 % volumique de silice, où la vitesse critique d'apparition des instabilités est de 30 tr/min avec cette géométrie (rotor  $r_2$ ). Les vitesses  $\Omega_c$  sont déterminées de la même manière pour les différentes suspensions de silice.

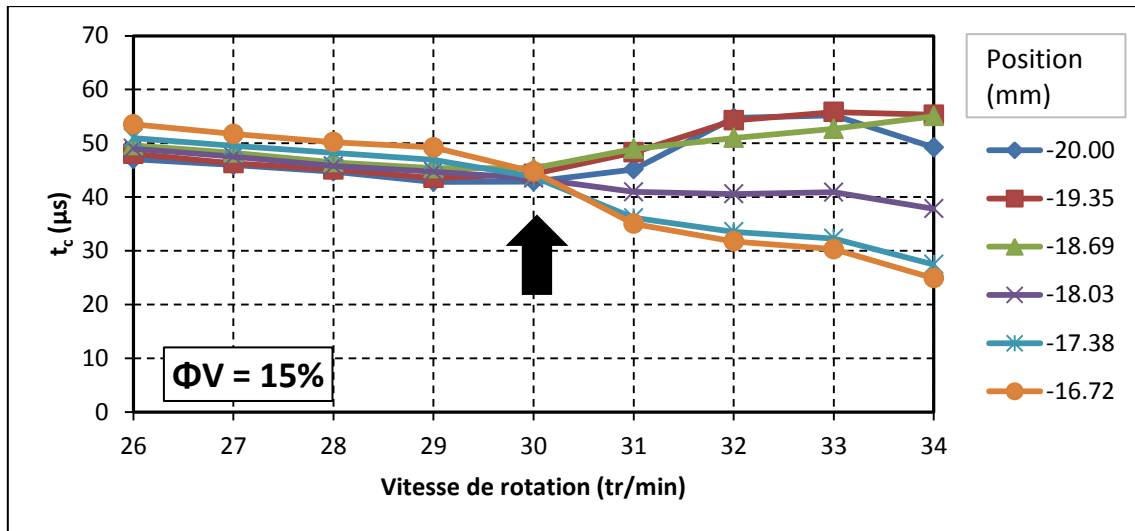


Figure III.3-6 : Détermination de la vitesse critique d'apparition des instabilités de Taylor à l'aide des temps caractéristiques en fonction de la vitesse de rotation pour la suspension de silice concentrée à 15 % volumique pour différentes positions dans l'entrefer (rotor  $r_2$ ).

Les valeurs théoriques de  $\Omega_c$  sont calculées en injectant la loi de comportement de la viscosité en fonction de la concentration volumique de silice (Eq. III.3-1) dans la relation III.3-3.

La Figure III.3-7 présente la comparaison entre les vitesses critiques théoriques déduites des modèles de Taylor et Chandrasekhar et les vitesses critiques observées expérimentalement, en fonction de la charge volumique de silice. Le meilleur accord est obtenu avec le modèle de Chandrasekhar. Par ailleurs, la vitesse maximale du moteur étant de 140 tr/min, les instabilités pour des suspensions de silice de charge supérieure à 26 % volumique ne peuvent pas être observées, ce qui est effectivement le cas pour la suspension à 31 %, où le comportement reste laminaire sur toute la gamme de vitesses de rotation accessibles.

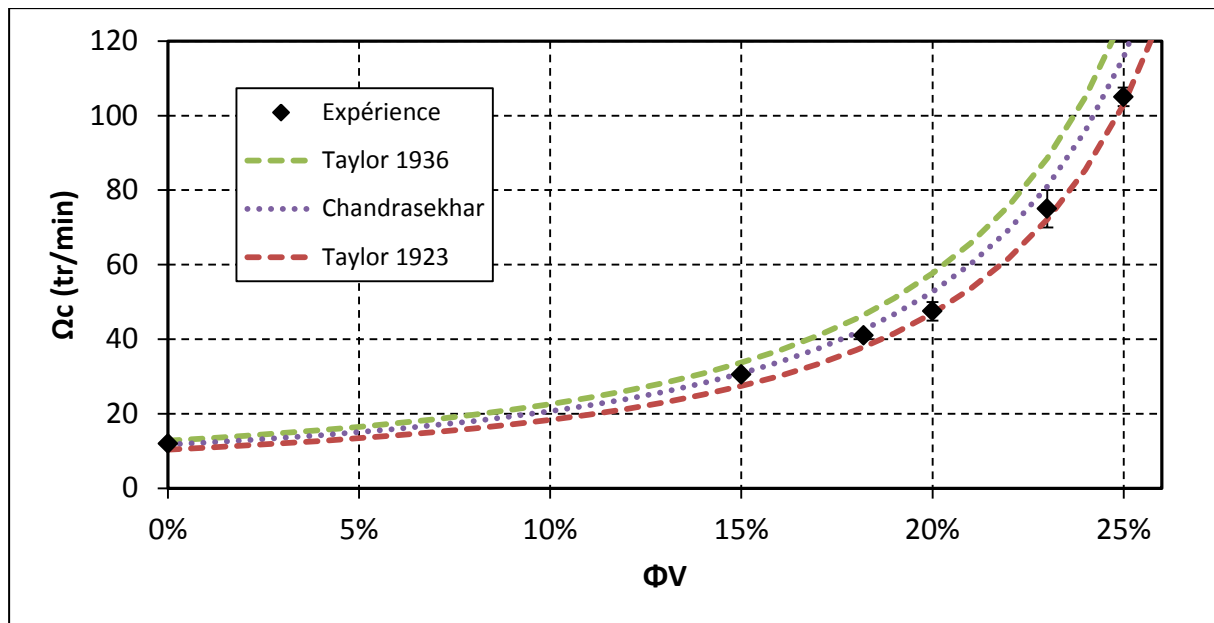


Figure III.3-7 : Vitesses critiques d'apparition des instabilités de Taylor en fonction de la concentration volumique de silice. Les pointillés représentent le modèle défini par Liu et les trois valeurs de  $Ta_c$ . Les points sont les résultats expérimentaux.

Ces mesures radiales dans l'entrefer ont permis de déterminer les valeurs de vitesse d'apparition des instabilités de Taylor-Couette, et montrent que les instabilités sont établies pour la valeur critique du modèle de Chandrasekhar  $Ta_c = 1914$ . Elles ont été effectuées pour différentes positions dans la largeur de l'entrefer mais à une seule hauteur dans le fluide. Des mesures axiales dans l'entrefer vont permettre d'obtenir des informations complémentaires plus quantitatives sur les rouleaux.

### III.3.5. Analyse des instabilités

Afin d'observer le comportement de ces instabilités sur la totalité de l'entrefer, une cartographie en deux dimensions des temps caractéristiques a été effectuée à  $Ta = 1,9Ta_c$  sur la suspension à 20% volumique, en balayant toute la largeur de l'entrefer sur une gamme de hauteur dans le fluide en mode homodyne. Les mesures sont prises en échantillonnant la largeur de l'entrefer sur 7 points, soit un pas de 0,68 mm. Le déplacement vertical est obtenu en translatant le bloc moteur par pas de 0,5 mm en partant du fond de la cuve jusqu'à une hauteur dans le liquide de 33 mm.

La Figure III.3-8 présente les temps caractéristiques ainsi obtenus, les résultats de l'analyse d'images et les taux de cisaillement extraits de la simulation numérique du système. Les zones rouges et orange sont celles possédant un temps caractéristique élevé et donc

correspondant à un taux de cisaillement faible. À l'inverse, les zones violettes et bleues sont associées à un temps caractéristique faible c'est-à-dire à un taux de cisaillement élevé. Un motif périodique composé d'une zone à fort et à faible taux de cisaillement est observé sur toute la hauteur étudiée. Ce motif, d'une taille d'environ 9 mm correspond à une paire de rouleaux contrarotatifs visualisés sur la figure III.3-8 (a). L'observation à l'œil nu du premier rouleau au fond de la cuve a montré que celui-ci tournait dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Ceci a permis de connaître le sens de rotation des autres rouleaux apparaissant sur la cartographie. Ce mouvement est matérialisé sur la photographie par les flèches rouges et bleues.

L'interprétation de la variation de taux de cisaillement est difficile sans connaître plus précisément l'écoulement dans la cellule. Afin de mieux comprendre l'écoulement en rouleaux, les cartographies des composantes  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  ont été extraites des simulations numériques (Figure III.3-9). Les points représentent les coupes des trajectoires des traceurs par un plan vertical, et les motifs circulaires permettent de repérer la position des rouleaux.

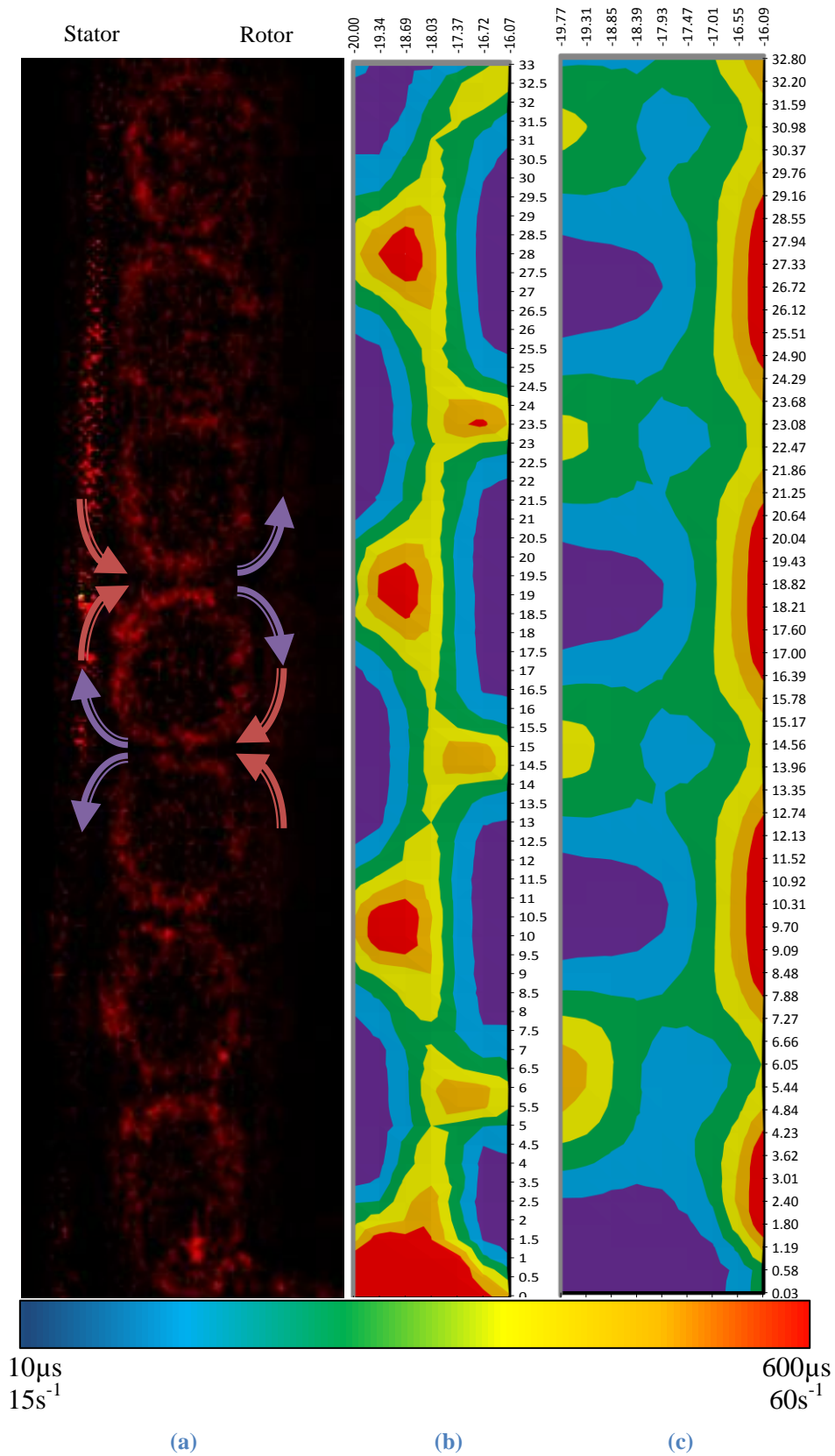


Figure III.3-8 : Photographie (a), cartographie des temps caractéristiques mesurés par DLS (b) et coupe du taux de cisaillement extraite des simulations (c) pour une vitesse de 70 tr/min pour la suspension à 20% volumique, soit  $Ta = 1,94 Ta_c$ .



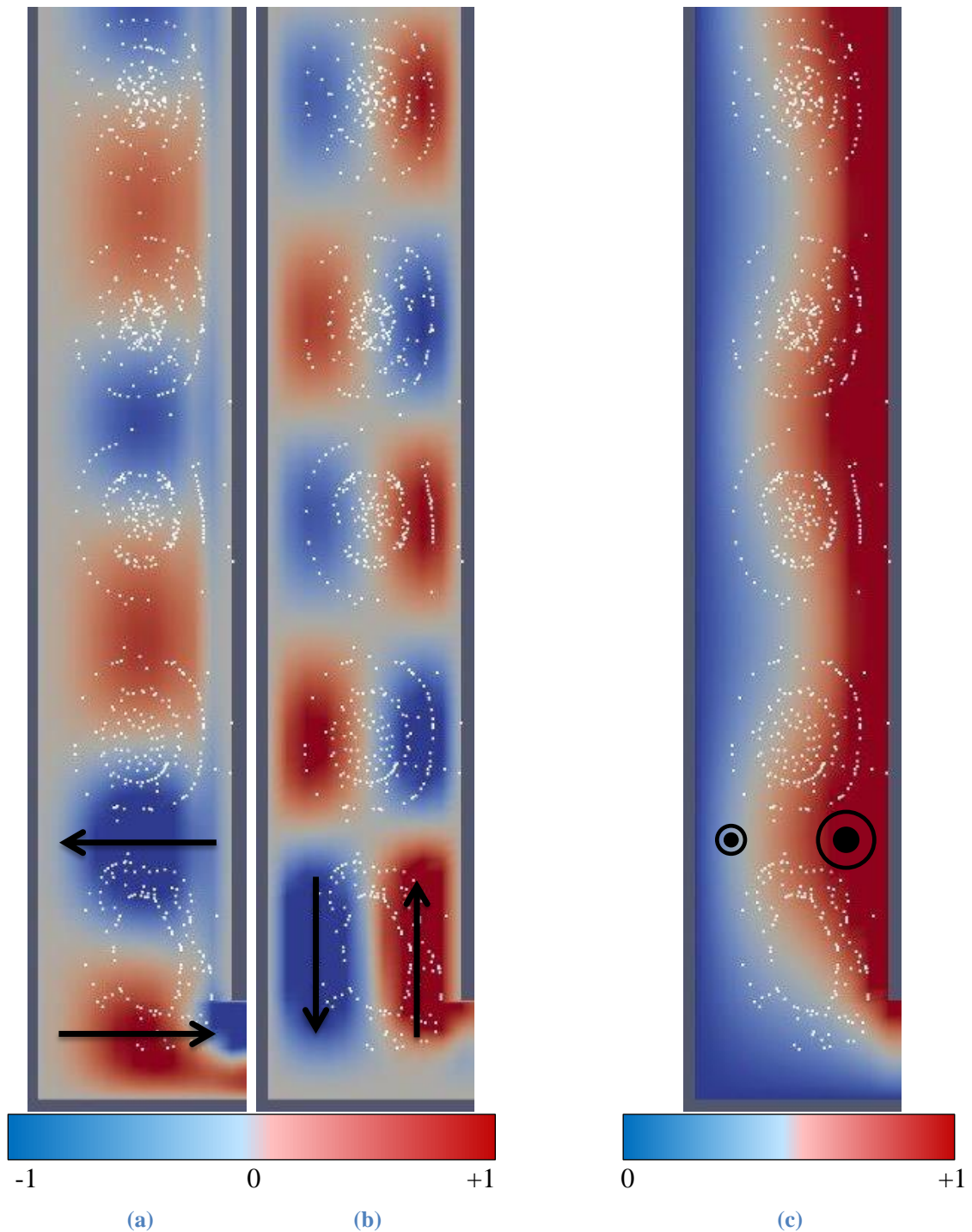


Figure III.3-9 : Cartographies des composantes  $v_x$  (a),  $v_y$  (b) et  $v_z$  (c) extraites des simulations numériques.

L'écoulement est la superposition de deux mouvements. Le premier est l'enroulement du fluide autour de l'axe du tore, ce qui se traduit par une alternance de valeurs positives et négatives des composantes radiales  $v_x$  et axiales  $v_y$ . Le second est un écoulement orthoradial qui entraîne le liquide autour de l'axe du rotor. Il apparaît que la composante orthoradiale  $v_z$  n'est pas uniforme sur toute la hauteur mais présente également des oscillations. La

composante orthoradiale est plus importante à l'endroit où le fluide s'éloigne du rotor ( $v_x < 0$ ). Tout se passe comme si le fluide était éjecté vers l'extérieur, ce qui est caractéristique d'un effet centrifuge. Le taux de cisaillement dans cette zone est inférieur à celui dans la zone où le fluide est ramené vers le rotor.

Les cartographies en mode homodyne permettent une observation qualitative des rouleaux, qui a pu être interprétée grâce aux simulations numériques.

Pour analyser les instabilités plus quantitativement, des mesures de vitesse locale ont également été effectuées en mode hétérodyne. La position du TPM a été fixée de manière à sonder le centre de l'entrefer (-17,65 mm) et des balayages verticaux ont été effectués pour la suspension à 23% volumique. La Figure III.3–10 présente la composante  $v_q$  de la vitesse du fluide ainsi obtenue en fonction de la hauteur et pour différentes vitesses de rotation du rotor. Il est possible de reconstituer les différentes étapes conduisant à la mise en place des instabilités de Taylor dans la cellule. En dessous de la vitesse de rotation critique ( $75 \pm 5$  tr/min),  $v_q$  est uniforme sur toute la hauteur de fluide, comportement caractéristique d'un écoulement laminaire. Pour 55 tr/min, une seule oscillation est visible en bas de la cellule correspondant au début de la mise en place des rouleaux. Pour 60 tr/min, les oscillations sont présentes sur toute la hauteur mesurée mais sont amorties, indiquant que les instabilités ne sont pas encore parfaitement établies. À partir de 70 tr/min, les instabilités occupent tout l'entrefer et ne sont plus amorties.

Au fur et à mesure que la vitesse de rotation du rotor augmente, l'amplitude de ces oscillations croît et la position des maxima se décale légèrement. Entre 125 et 135 tr/min, correspondant à  $Ta \approx 3 Ta_c$  un déplacement brutal est constaté. Cet écart important indique la transition probable vers la seconde instabilité de l'écoulement, instabilité toujours stationnaire. Celle-ci consiste en une oscillation verticale de l'axe orthoradial du tore (Figure III.3–11).

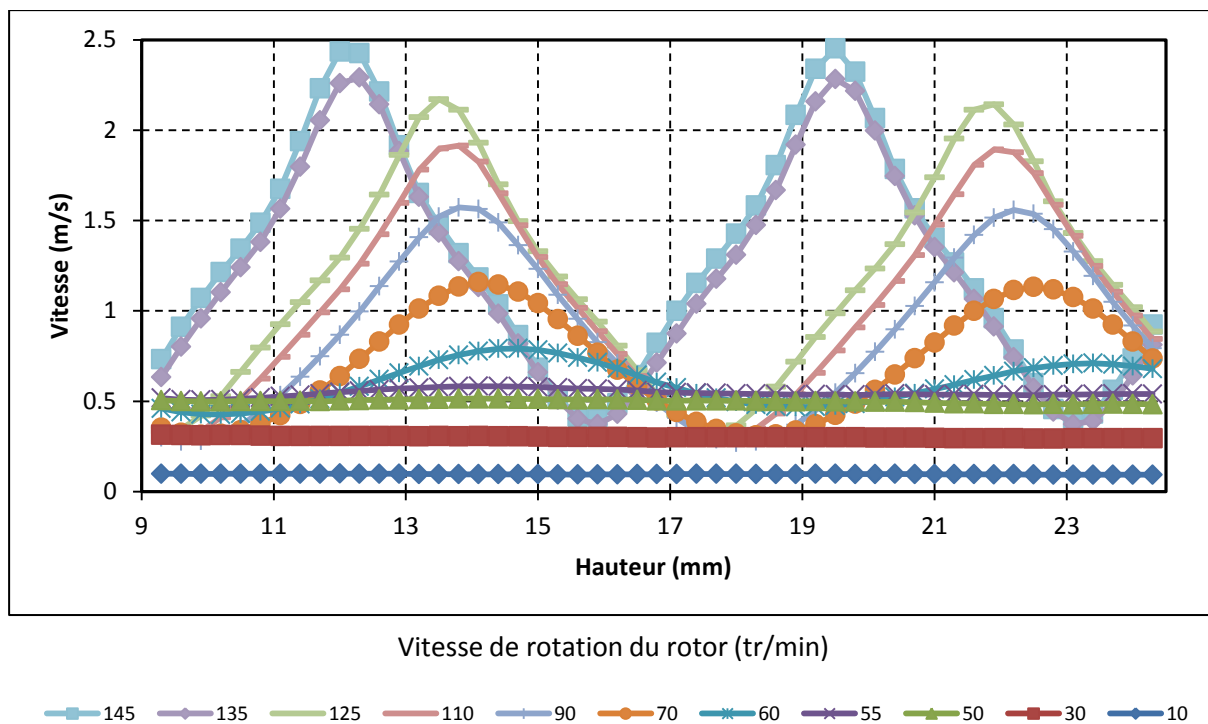


Figure III.3-10 : Profils de vitesse en fonction de la hauteur dans le fluide pour différentes vitesses de rotation au milieu de l'entrefer.

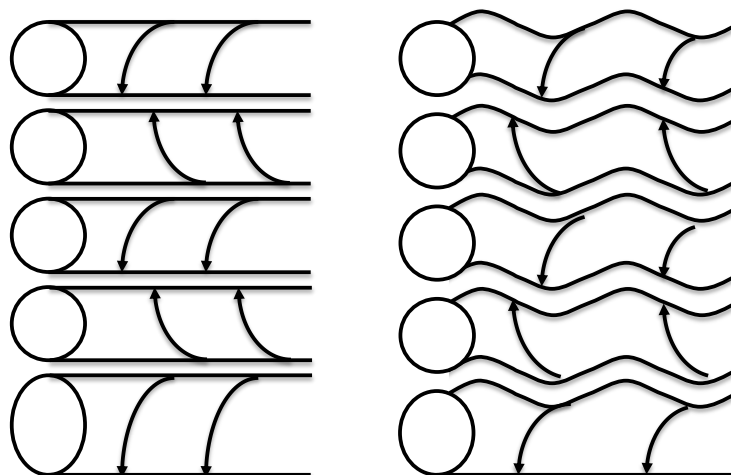


Figure III.3-11 : Schéma de la première et de la deuxième instabilité de Taylor.

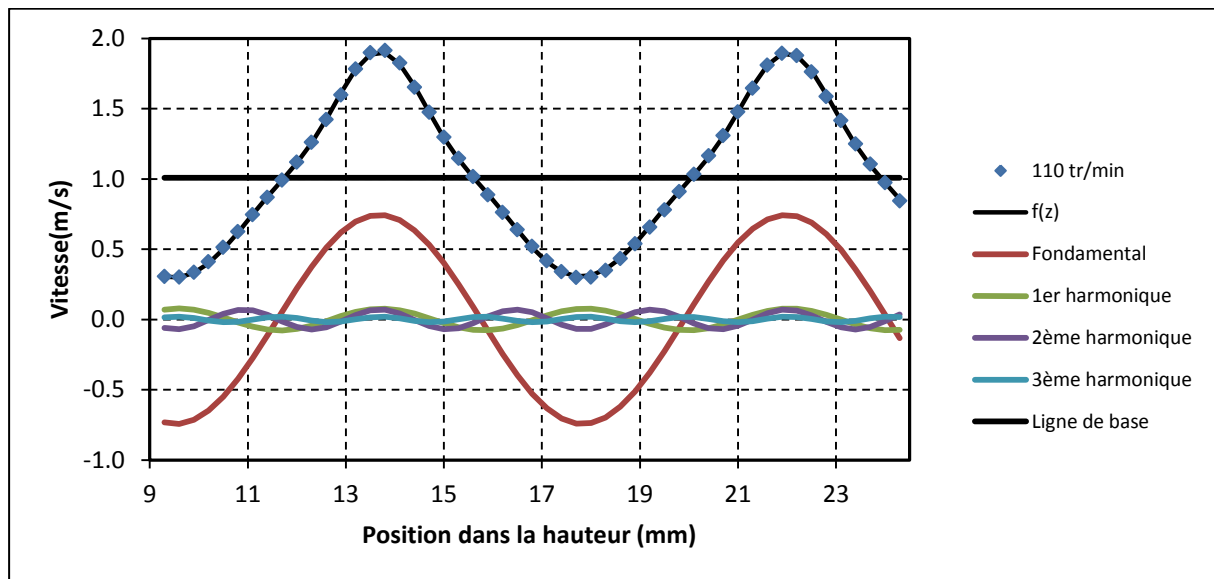
Lorsque les oscillations sont bien établies, c'est-à-dire pour des vitesses de rotation supérieures à 60 tr/min, leur forme suggère qu'elles résultent de la superposition de sinusoïdes de plusieurs fréquences. Une première fonction d'essai avec 4 composantes a été ajustée sur les données, de la forme :

$$f(z) = \sum_{i=1}^4 a_i \cos(b_i \cdot (z - z_i)) + a_5 \quad \text{Eq. III.3-4}$$

où les paramètres variables  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $z_i$  et  $a_5$  sont au nombre de 13. Les résultats de ces ajustements ont montré que les paramètres  $b_i$  sont des multiples de  $b_1$ . Il s'agit donc d'un signal fondamental et de ses 3 premières harmoniques. La fonction d'essai pour les ajustements a donc été modifiée :

$$f(z) = \sum_{i=1}^4 a_i \cos(i \cdot b \cdot (z - z_i)) + a_5 \quad \text{Eq. III.3-5}$$

ce qui réduit le nombre de paramètres ajustables à 10. Afin d'expliquer le rôle des différentes harmoniques, le cas de  $\Omega = 110 \text{ tr/min}$  est détaillé ci-dessous. La Figure III.3-12 présente le profil de vitesse en fonction de la hauteur dans le fluide obtenu expérimentalement, le résultat de l'ajustement, mais aussi chaque composante du signal. Les amplitudes des harmoniques sont extrêmement faibles pour cette vitesse de rotation.

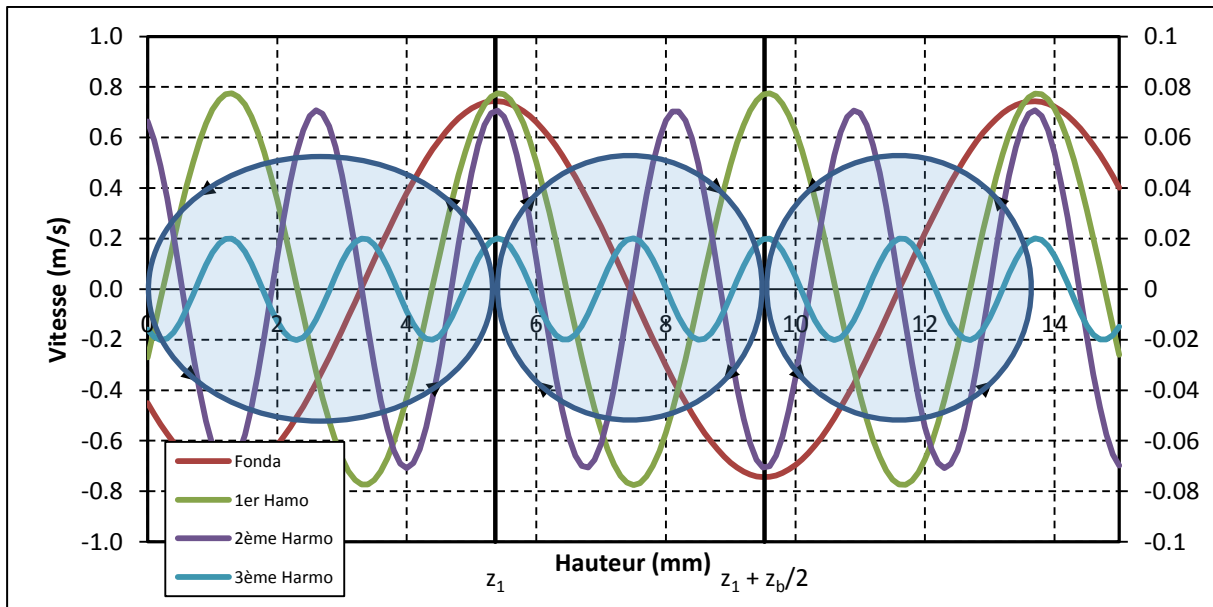


**Figure III.3-12 : Profils de vitesse en fonction de la hauteur dans le fluide pour 110tr/min. Les points correspondent aux valeurs expérimentales, les lignes continues aux différentes composantes du signal.**

La ligne de base  $a_5$  correspond à la vitesse moyenne notée  $\langle v_q \rangle$ , et vaut 1 m/s. La pulsation angulaire fondamentale est égale à  $0,76 \text{ rad.mm}^{-1}$  soit une période spatiale  $z_b = \frac{2\pi}{b} = 8,3 \text{ mm}$ . Cette distance correspond à deux fois la dimension de l'entrefer, soit deux fois la taille d'un rouleau. Le motif périodique est donc une paire de rouleaux contrarotatifs.

La Figure III.3–13 présente le tracé du signal fondamental et des 3 harmoniques à partir du fond de la cuve ( $z = 0$ ) pour interpréter les déphasages  $z_i$ . Les rouleaux de Taylor sont aussi schématisés sur cette figure. Le sens de rotation des rouleaux a été déterminé à partir des observations par caméra.

Le déphasage de la fondamentale  $z_1$  correspond à la position de la première paire de rouleaux. Les visualisations par caméra sur un système dans le même régime d'écoulement (Figure III.4–6) montrent l'existence d'un rouleau [66] plus grand que les autres, situé au fond de la cuve et lié aux effets de bord de la cuve dans la couche d'Ekman. La valeur du déphasage  $z_1$  donne donc accès à la mesure de la taille de ce premier rouleau, soit 5,4 mm. Les déphasages des harmoniques  $z_i$  sont tels que les courbes se retrouvent toutes en phase avec la fondamentale à la position  $z_1$ .



**Figure III.3–13 : Schématisation des rouleaux de Taylor sur les ajustements des données pour une vitesse de rotation de 110 tr/min.**

À partir de la fréquence de la fondamentale correspondant à la paire de rouleaux, les harmoniques peuvent être interprétées de la manière suivante. La Figure III.3–14 présente la fréquence fondamentale  $b$  et la période spatiale  $z_b$  correspondante, en fonction de la vitesse de rotation. La seconde instabilité est visible dans la discontinuité se produisant entre 125 et 135 tr/min dans l'évolution de ces deux paramètres. Pour la première instabilité, la taille moyenne d'un rouleau obtenu à partir de la demi-période spatiale de la fondamentale varie de  $1,01e$  à  $1,02e$ ,  $e$  étant la taille de l'entrefer. Dans le régime de la seconde instabilité, la taille des rouleaux est de  $0,90e$ . Les rouleaux toroïdaux déformés selon la direction orthoradiale deviennent également plus petits. L'évolution de la taille du premier rouleau lorsque la vitesse

de rotation augmente, obtenue à partir de la valeur du déphasage  $z_1$  et présentée sur la Figure III.3–15, indique que la taille de celui-ci diminue et tend à se rapprocher de la taille de l'entrefer. Le saut de  $z_1$  au moment de la transition avec la deuxième instabilité provient du décalage de la déformation du rouleau qui acquiert une ondulation axiale autour de l'axe du tore schématisée sur la Figure III.3–11.

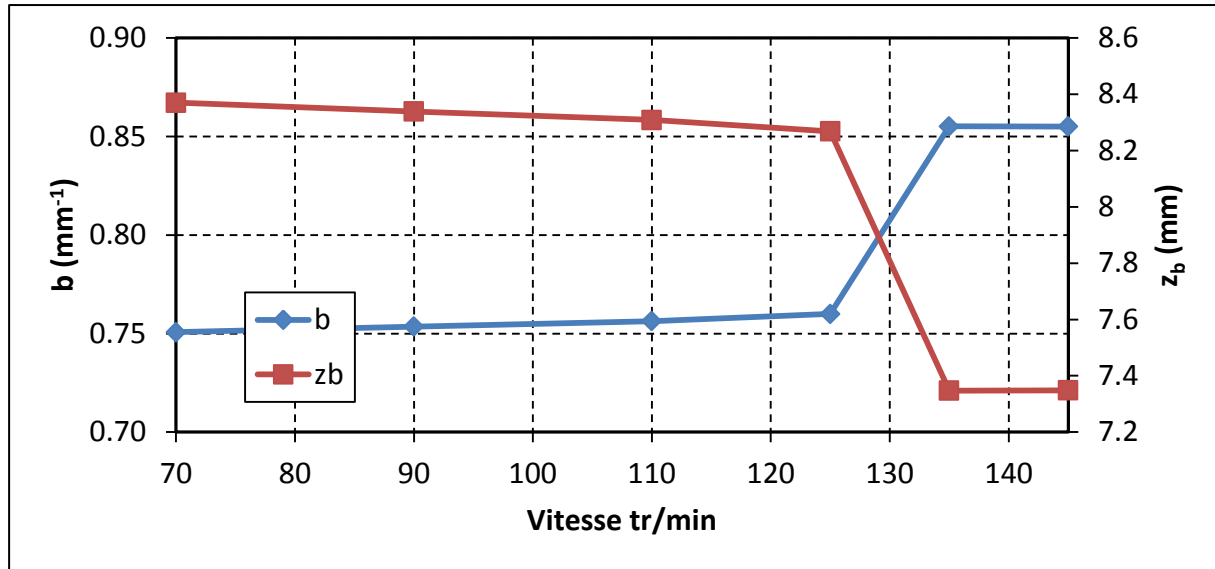


Figure III.3–14 : Paramètres  $b$  et  $z_b$  de la fondamentale en fonction de la vitesse de rotation.

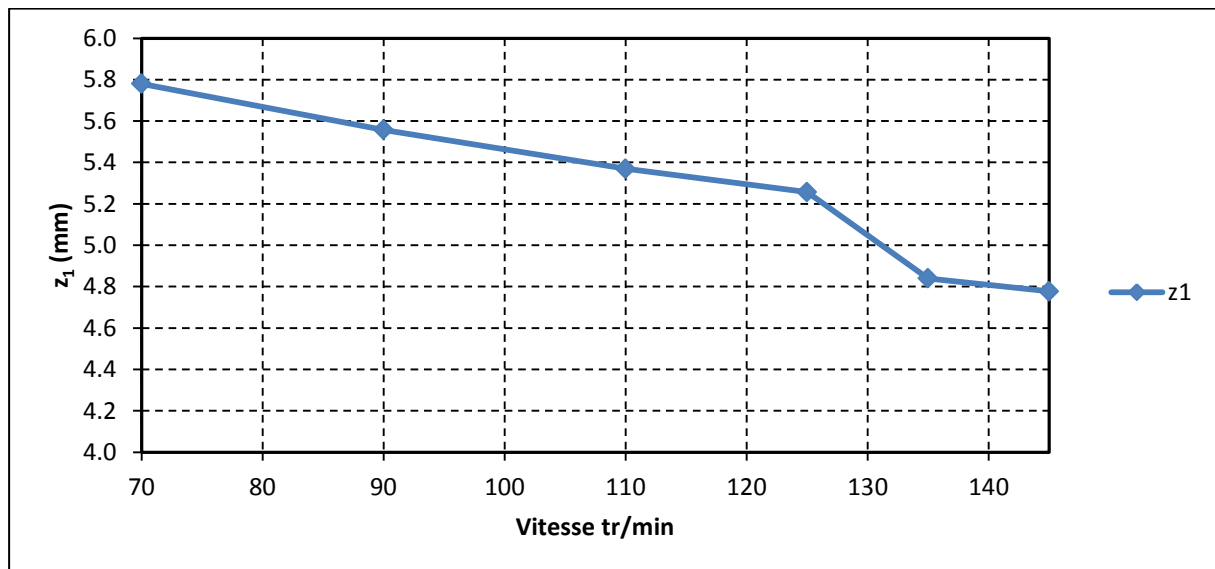


Figure III.3–15 : Evolution de  $z_1$  des ajustements en fonction de la vitesse de rotation.

L'harmonique  $2b$  de période deux fois plus faible que la fondamentale est la signature d'un rouleau. Afin de comprendre les harmoniques  $3b$  et  $4b$ , il faut s'intéresser à l'évolution de leur amplitude en fonction de la vitesse de rotation.

La variation de l'amplitude  $a_i$  de chaque composante en fonction de la vitesse de rotation est tracée dans la Figure III.3–16. Les amplitudes de la fondamentale et de l'harmonique  $2b$ , qui sont liées aux rouleaux de Taylor, augmentent en gardant un rapport  $a_1/a_2$  constant. C'est également le cas pour les harmoniques  $3b$  et  $4b$  mais avec une croissance plus forte. Celle-ci peut être rattachée au développement de la seconde instabilité qui devient visible dans l'écoulement lorsque  $a_3$  devient prépondérante par rapport à  $a_2$ , c'est-à-dire au-dessus de 120 tr/min. L'étude des amplitudes des harmoniques  $3b$  et  $4b$  a donc permis d'interpréter leur contribution à la déstabilisation de l'écoulement.

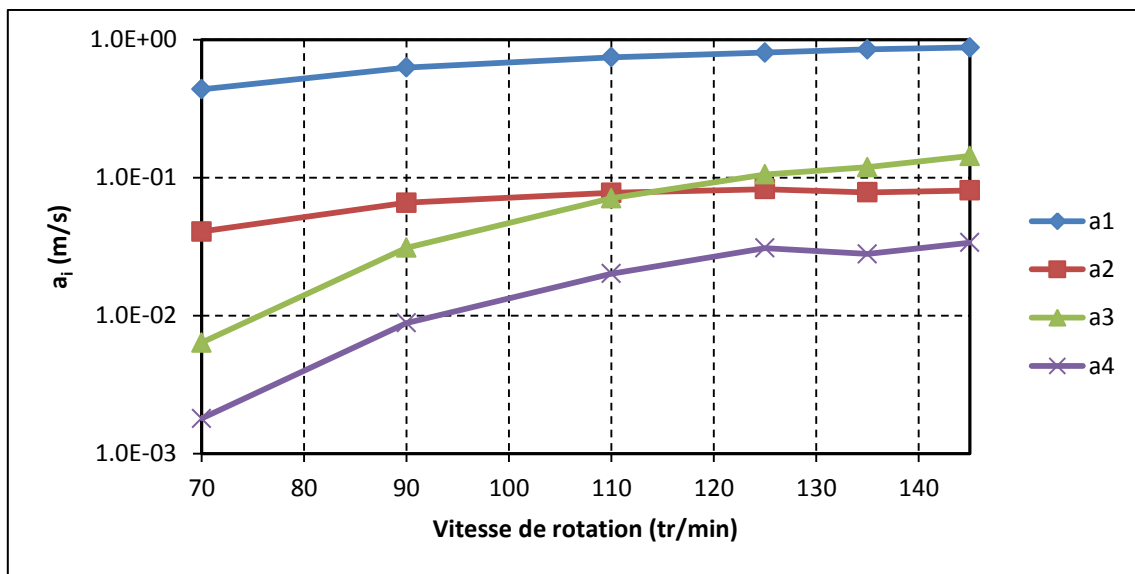


Figure III.3–16 : Evolution des amplitudes  $a_i$  des ajustements en fonction de la vitesse de rotation.

Le dernier point concerne l'interprétation de l'évolution de  $\langle v_q \rangle$  en fonction de la vitesse de rotation. Celle-ci est tracée dans la Figure III.3–17, comparée aux valeurs tirées du calcul pour le cas laminaire  $v_q^{théo}(\Omega)$  obtenue au milieu de la largeur de l'entrefer ( $x = -17,65 \text{ mm}$ ) par l'expression :

$$v_q^{théo}(x) = \Omega r \frac{(R_S/r)^2 - 1}{(R_S/R_R)^2 - 1} \cdot \cos\left(\frac{\theta_r}{2}\right) \quad \text{Eq. III.3–6}$$

Pour le régime laminaire en dessous de 70 tr/min, les vitesses théoriques et expérimentales concordent parfaitement. Dans le régime instable au-dessus de 70 tr/min,  $\langle v_q \rangle$  présente un décalage avec le profil théorique.  $\langle v_q \rangle$  mesurée est inférieure à  $v_q^{théo}(\Omega)$  et l'écart entre les deux croît linéairement lorsque la vitesse de rotation augmente. Cette différence de vitesse correspond à une énergie cinétique transférée vers les composantes radiale et axiale. Or, seule la composante selon  $\vec{q}$  est obtenue par la mesure. Pour le cas des simulations

numériques, où toutes les composantes de la vitesse sont calculées, la norme de la vitesse moyenne sur une hauteur de l'entrefer suit toujours le comportement prévu par la relation obtenue pour le cas laminaire, comme le montre la Figure III.3–18. L'analyse du transfert de vitesse vers les autres composantes ne peut rester qu'au stade qualitatif en ce qui concerne les mesures de DLS.

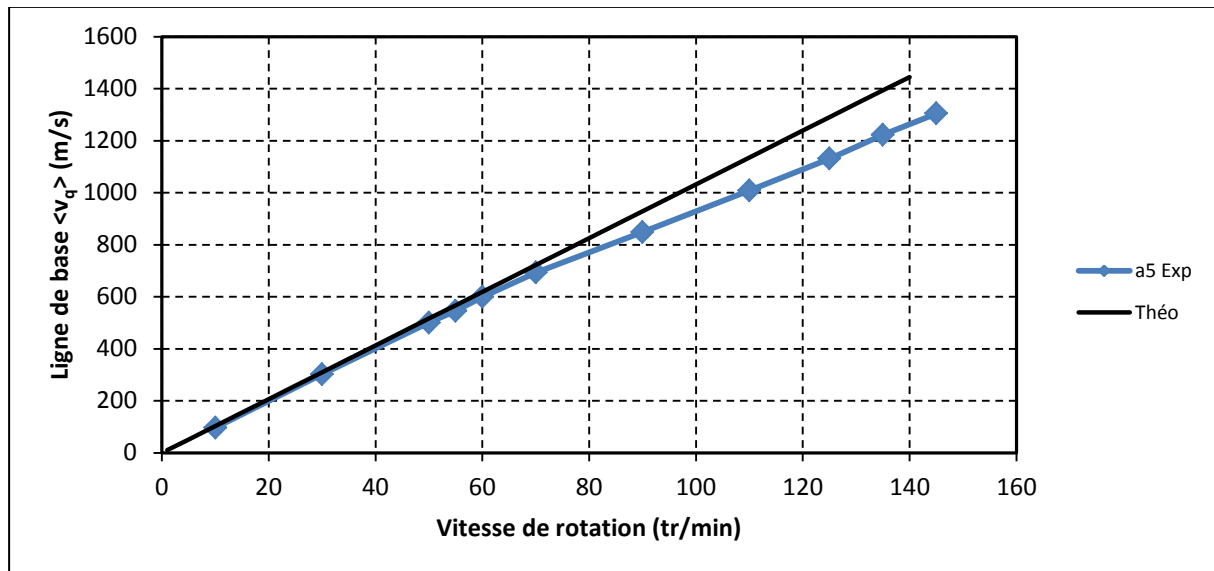


Figure III.3–17 : Evolution de la vitesse moyenne au milieu de l'entrefer en fonction de la vitesse de rotation du rotor.

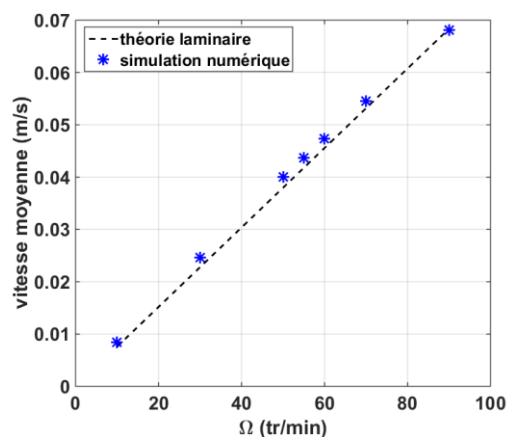


Figure III.3–18 : Evolutions théorique en régime laminaire et de la simulation numérique de la norme de la vitesse moyenne à une hauteur fixée de l'entrefer en fonction de la vitesse de rotation du rotor.

La variation de  $\langle v_q \rangle$  montre également une seconde discontinuité entre 125 et 135 tr/min, avec un décalage plus faible que pour la première instabilité. Celle-ci étant caractérisée par l'apparition d'une ondulation de l'axe de rotation des tores, il est vraisemblable que ce soit la composante axiale qui augmente. Le montage ne permet pas de



de déterminer la position des maxima et minima de ces ondulations et rien n'indique qu'elles se reproduiront de la même façon si l'expérience est répétée plusieurs fois.

### III.3.6. Conclusion

Des suspensions de silice ont été réalisées avec différentes concentrations volumiques de particules. Les mesures de leur comportement rhéologique macroscopique ont montré un comportement newtonien quelle que soit la concentration volumique en particule de silice. Les profils de vitesse mesurés en écoulement laminaire dans la cellule de Couette confirment ce comportement newtonien à l'échelle locale.

L'étude des profils de vitesse effectuées par mesures de DLS dans la cellule de Couette ont permis de mettre en évidence deux transitions dans l'écoulement. La première est la transition entre l'écoulement laminaire vers l'écoulement en rouleaux de Taylor, et a été détectée pour une valeur de nombre de Taylor critique  $Ta = 1914$  prédit par Chandrasekhar. La taille et la position de ces rouleaux a également été déterminée par l'analyse de balayages verticaux de l'entrefer, ainsi que leur évolution pour  $Ta$  croissant. La taille des rouleaux diminue et ils se décalent vers le bas de la cellule. Une seconde instabilité, correspondant à un écoulement en tores ondulés a également été mise en évidence pour  $Ta = 3Ta_c$ , où la période spatiale détectée est encore plus faible. De plus, la croissance de chaque instabilité a été détectée.

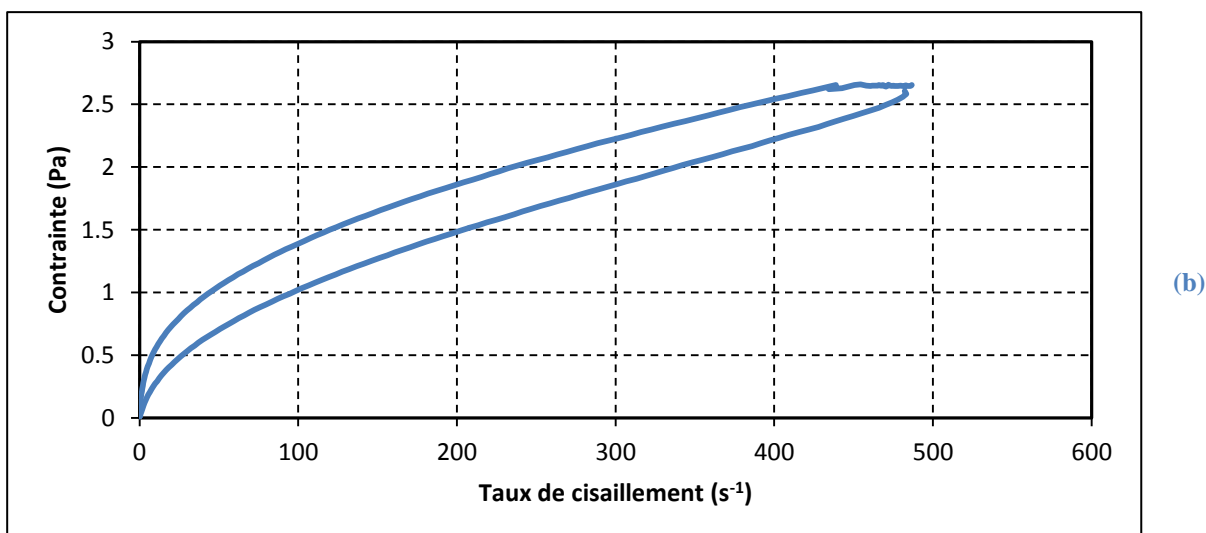
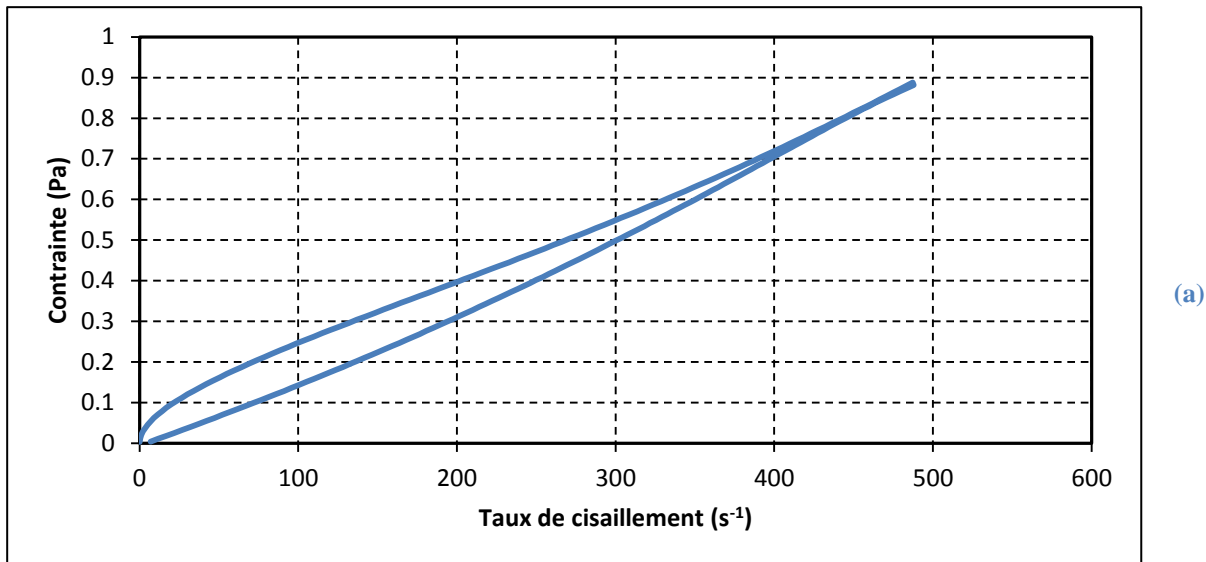
Ces expériences constituent une preuve de concept et démontrent les potentialités du montage pour l'étude d'écoulement complexes, qu'il faut étendre à l'étude de suspensions présentant un caractère non newtonien plus marqué. Pour cela, le second matériau céramique choisi pour l'étude est la laponite en suspensions aqueuses.

## III.4. Écoulement de suspensions de laponite

Le second système d'étude choisi est la laponite. Le chapitre se découpe en trois parties. Le comportement rhéologique global des suspensions est caractérisé à l'aide du rhéomètre cône-plan. L'écoulement local est ensuite observé à l'aide du montage couplé pour ce système céramique modèle complexe.

### III.4.1. Comportement rhéologique

Le comportement rhéologie des suspensions de laponite a été caractérisé à l'aide du rhéomètre cône-plan. Tout d'abord le caractère thixotrope est obtenu à partir des mesures en écoulement en rampe dont les résultats sont présentés dans la Figure III.4–1. Pour les suspensions de laponite inférieures à 0,4% volumique (a), la différence entre les courbes en montée et de descente en rampe est due à l'inertie. À faible concentration, les suspensions ne présentent donc pas de caractère thixotrope. Pour des concentrations supérieures à 0,4% volumique, les courbes d'écoulement présentent une hystérésis caractéristique de la thixotropie (Figure III.4–1 (b-d)). Cette thixotropie augmente avec l'augmentation de la concentration en laponite.



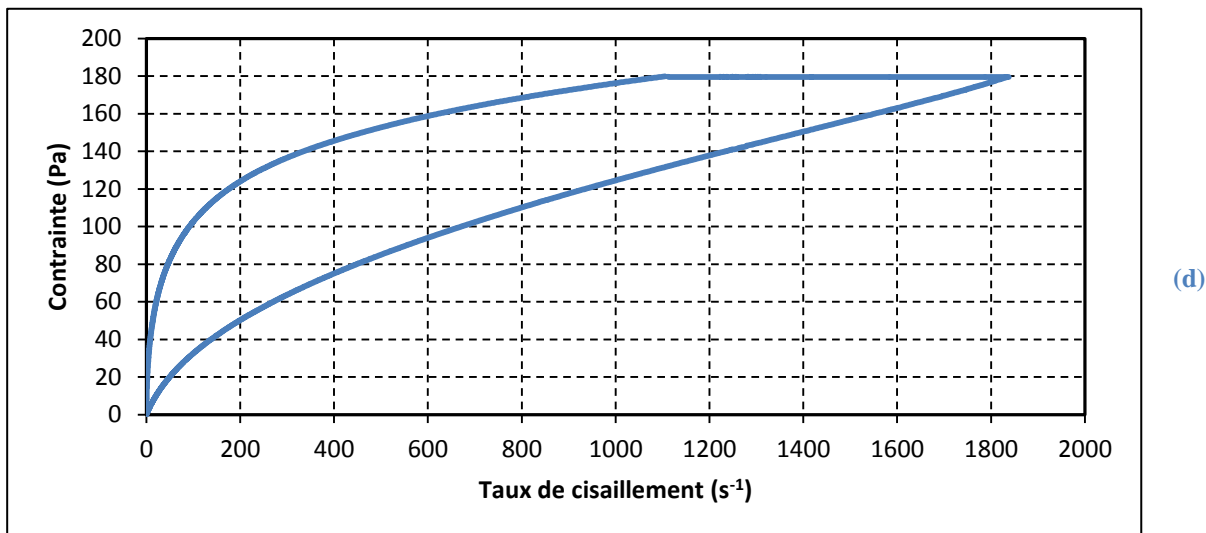
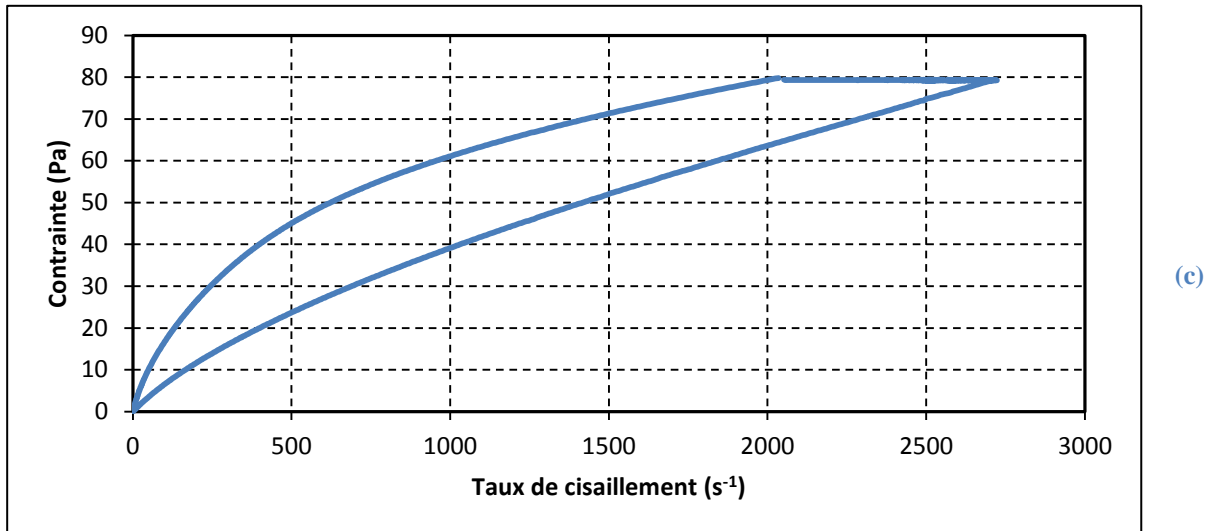


Figure III.4–1 : Rhéogrammes avec procédure en rampe (montée et descente) pour les suspensions de laponite concentrées à : (a) 0,40% volumique ; (b) 1,21% volumique ; (c) 2,89% volumique, (d) 4,21% volumique.

La viscosité du système déstructuré est déterminée par les mesures en balayage, et est présentée dans la Figure III.4–2. Pour chaque rhéogramme, les données sont ajustées par une loi en puissance  $\sigma = K\dot{\gamma}^n$ . Les valeurs de  $K$  et  $n$  obtenues sont regroupées dans la Figure III.4–3.

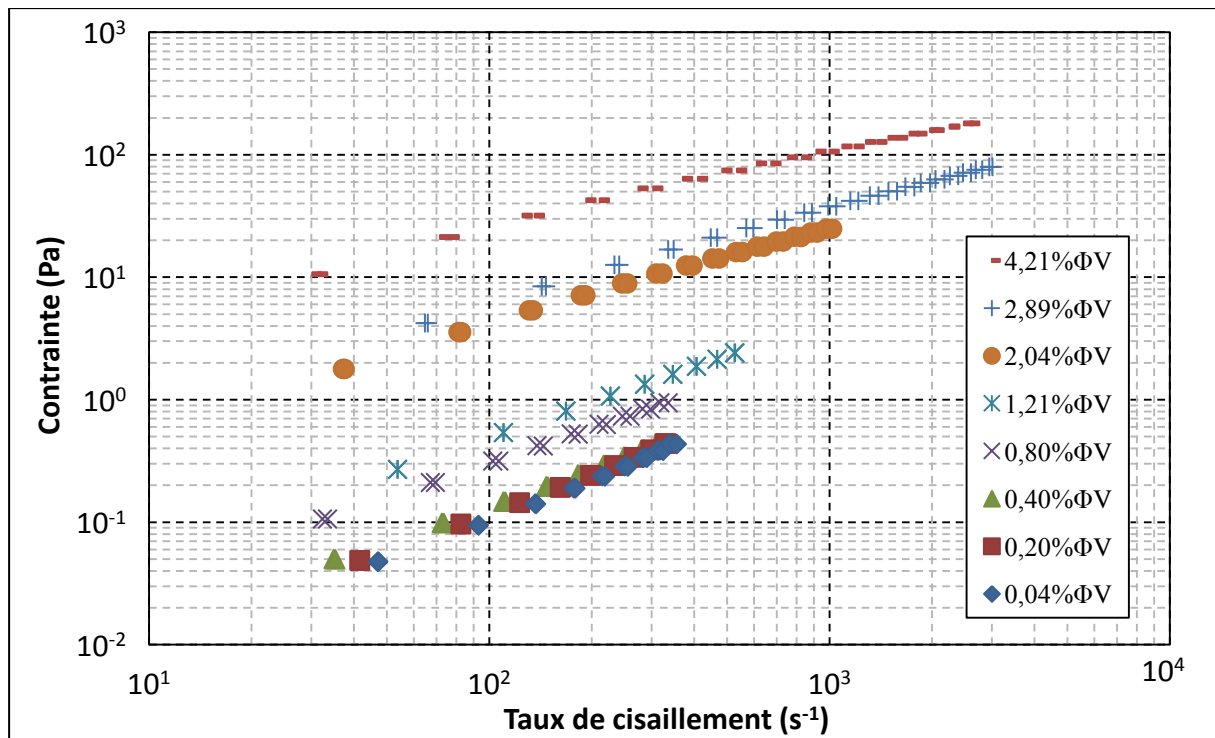


Figure III.4-2 : Rhéogramme présentant la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les différentes suspensions de laponite.

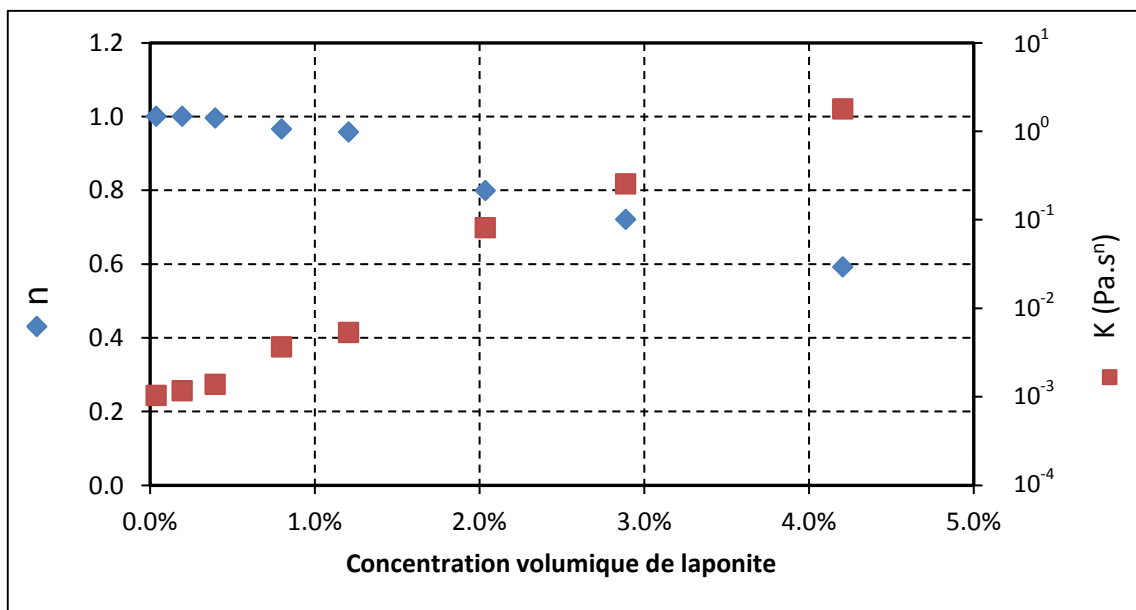


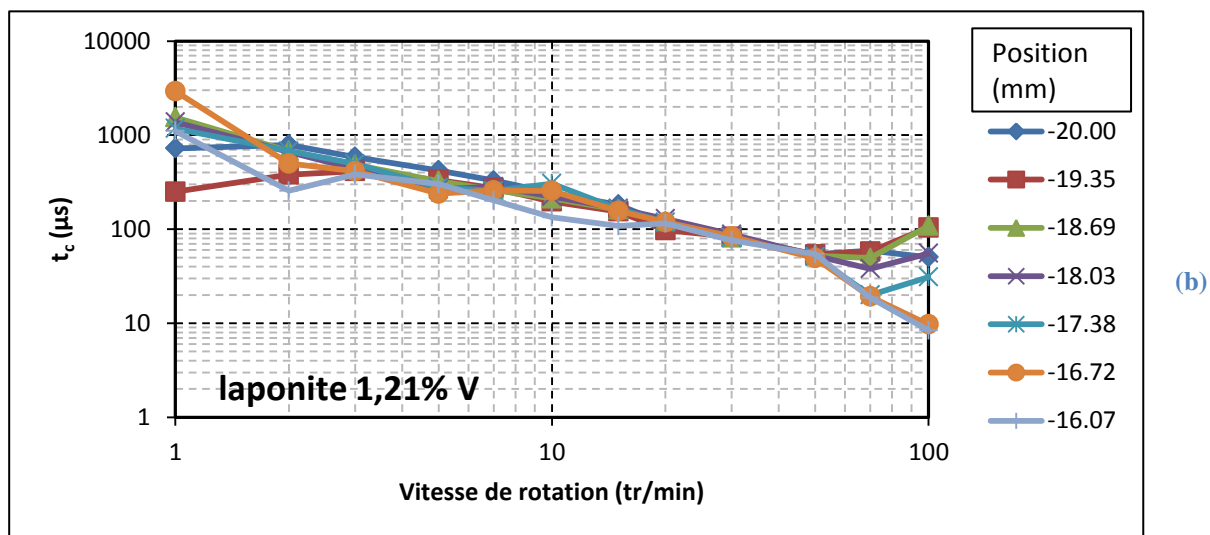
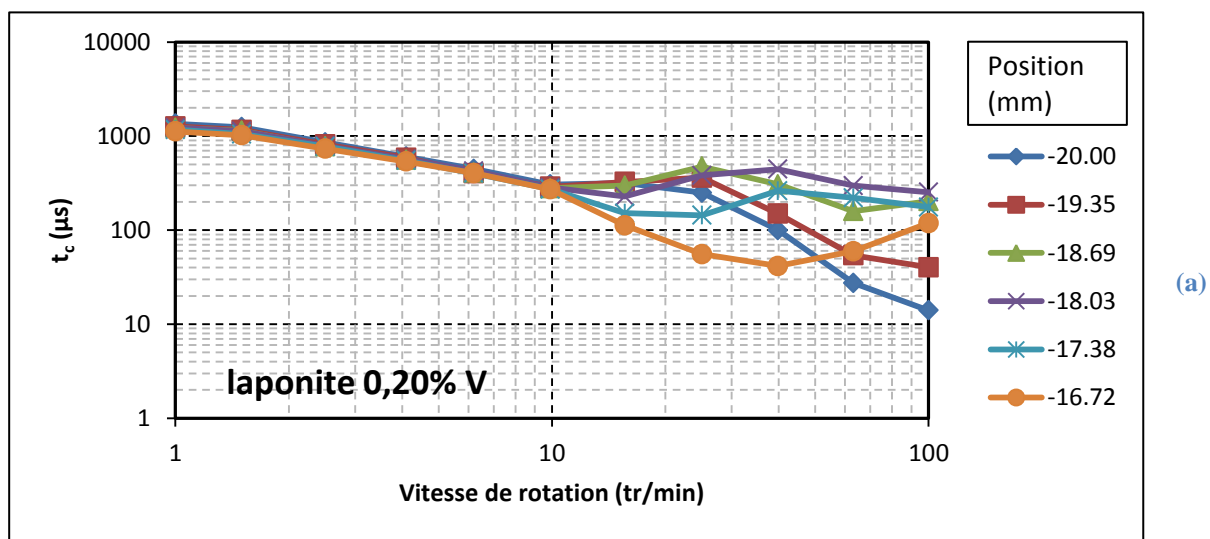
Figure III.4-3 : Evolution des paramètres de la loi puissance en fonction de la concentration volumique de laponite.

Pour une concentration volumique inférieure à 0,4%, l'indice  $n$  est égal à 1 correspondant à un comportement newtonien. Au-delà de 0,4%, le comportement devient de plus en plus rhéofluidifiant avec l'augmentation de la concentration en particules. Comme la

viscosité varie avec le taux de cisaillement, il n'est pas possible de tracer une loi traduisant la variation de viscosité en fonction de la concentration en particule.

### III.4.2. Observation des instabilités

La détection de la vitesse de transition vers le régime instable a été réalisée de la même manière que pour les suspensions de silice à partir des mesures en mode homodyne à différentes vitesses de rotation. La Figure III.4-4 présente le temps caractéristique du mode homodyne en fonction de la vitesse de rotation pour différentes positions dans l'entrefer pour les suspensions de laponite à 0,20 %, 1,21 % et 2,89 % volumique.



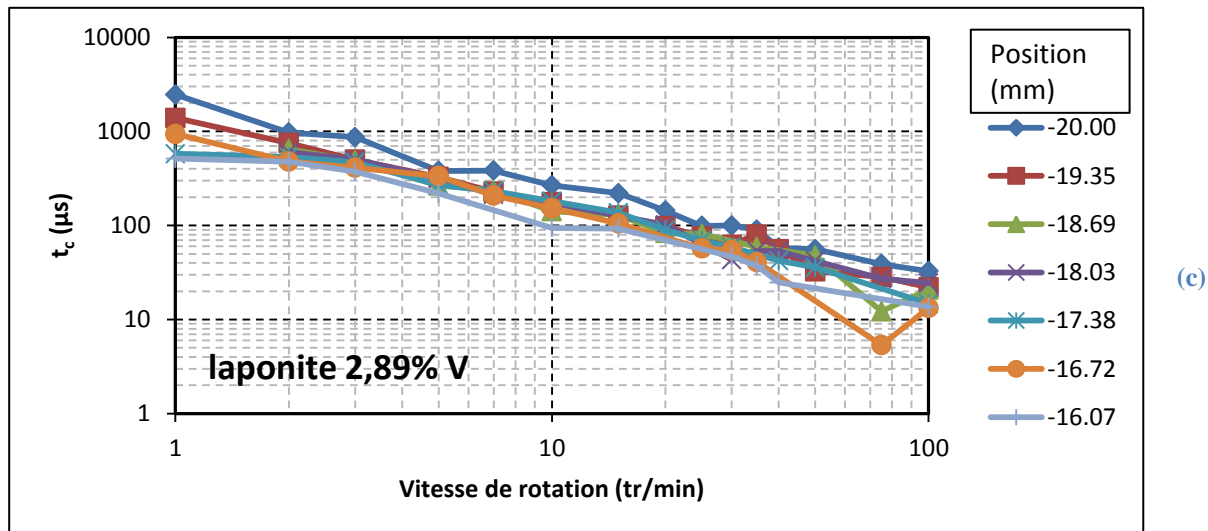


Figure III.4-4 : Évolution du temps caractéristique en fonction de la vitesse de rotation du rotor mesuré à différentes positions dans l'entrefer (rotor  $r_2$ ), pour des suspensions de laponite de concentration volumique  $\Phi_V$  variable : (a) 0,20% ; (b) 1,21% ; (c) 2,89%.

L'instabilité est observée pour 0,20 % et 1,21 % volumique, contrairement à la suspension de 2,89% volumique. Les vitesses théoriques d'apparition des instabilités ont été calculées afin d'être comparés aux vitesses critiques expérimentales.

Dans le cas de la laponite, la détermination de la vitesse critique d'apparition des instabilités de Taylor est beaucoup plus complexe que pour la silice. En effet, la vitesse critique est fonction des paramètres géométriques et de la viscosité qui est elle-même dépendante du taux de cisaillement. De plus, celui-ci n'est pas uniforme dans l'entrefer (Eq. I.2–14).

Les mesures de rhéologie ont montré que les suspensions de laponite obéissent à une loi de viscosité de type :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \tag{Eq. III.4-1}$$

L'instabilité en rouleaux résultant de la prépondérance de forces inertielles sur les forces visqueuses, il paraît logique de prendre en compte la valeur minimale de viscosité dans l'entrefer pour le calcul du nombre de Taylor, c'est-à-dire au rotor. Le taux de cisaillement au rotor vaut :

$$\dot{\gamma}_R = \Omega \frac{2 R_S^{(2/n)}}{n R_S^{(2/n)} - R_R^{(2/n)}} \tag{Eq. III.4-2}$$

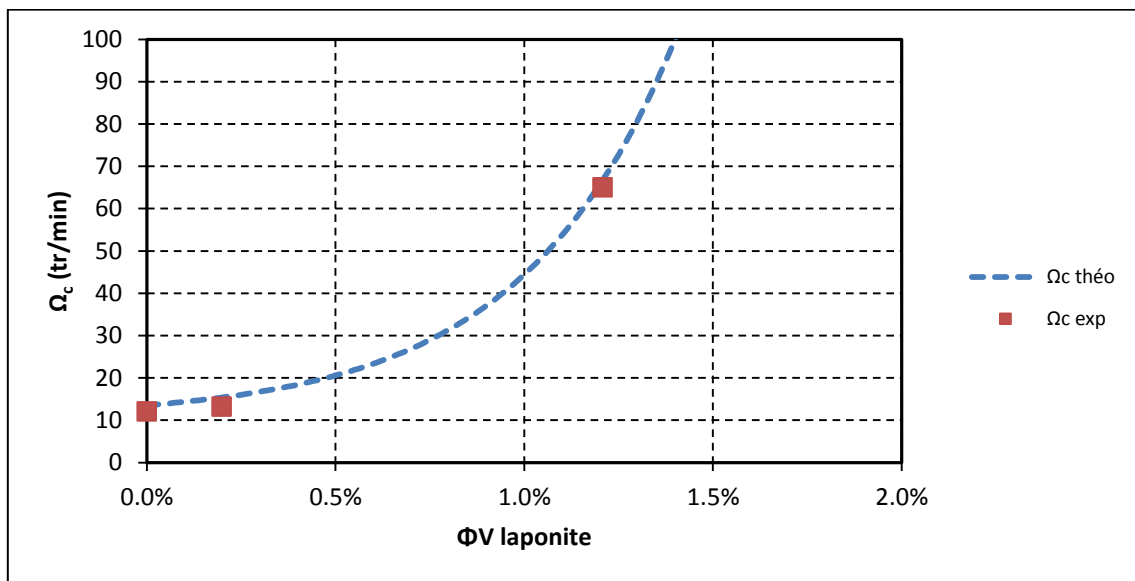
et la viscosité peut donc s'écrire :

$$\eta = K \left( \Omega \frac{2}{n} \frac{R_S^{(2/n)}}{R_S^{(2/n)} - R_R^{(2/n)}} \right)^{(n-1)} \quad \text{Eq. III.4-3}$$

Avec la valeur de  $Ta_c$  prédite par Chandrasekhar, l'expression de la vitesse critique théorique devient :

$$\Omega_{c_{théo}} = \left( 1914 \frac{K^2 \left( \frac{2}{n} \frac{R_S^{(2/n)}}{R_S^{(2/n)} - R_R^{(2/n)}} \right)^{(2n-2)}}{e^3 R_R \rho^2} \right)^{\left( \frac{1}{4-2n} \right)} \quad \text{Eq. III.4-4}$$

Grace à l'équation Eq. III.4-4, une valeur théorique de vitesse critique d'apparition des instabilités a été calculée pour chaque suspension de laponite en utilisant la loi de viscosité obtenue chapitre III.4.1. Une fonction exponentielle sous la forme  $\Omega_c = A \exp(B \cdot \phi)$  a pu être ajustée sur ces valeurs théoriques de vitesse critique. Les résultats sont réunis dans la Figure III.4-5.



**Figure III.4-5 : Évolution de la vitesse critique d'apparition des instabilités de Taylor en fonction de la concentration volumique de laponite. Les points représentent les résultats expérimentaux, et les pointillés la courbe théorique.**

Lorsque la suspension a un comportement newtonien, c'est-à-dire pour de faibles concentrations en laponite, les valeurs théoriques et expérimentales de vitesse critique d'apparition des instabilités sont en bon accord. Pour la suspension à 1,21 % volumique,  $\Omega_{c_{théo}}$  vaut environ 60 tr/min,  $\Omega_{c_{exp}}$  est voisine de la valeur théorique. Pour la suspension à 2,89 % volumique, l'instabilité doit, en théorie pour cette géométrie, apparaître autour de

3056 tr/min, vitesse de rotation trop élevée pour le moteur. Cette instabilité n'a effectivement pas été observé expérimentalement (Figure III.4-4 (c)). Pour toutes les suspensions de laponite de concentration supérieure à 2 % volumique,  $\Omega_{c_{théo}}$  est supérieure à la vitesse maximale de rotation du rotor.

La première instabilité de Taylor se produit donc au nombre de Taylor prédit par Chandrasekhar pour des suspensions de laponite de concentration inférieure à 2,89% volumique. Les concentrations supérieures n'ayant pu être testées avec le dispositif. Ce calcul du nombre de Taylor prend en compte le comportement puissance mesuré dans les expériences traditionnelles de rhéologie. L'approche en nombre de Taylor reste donc valable pour décrire ce système. La seconde instabilité en tores déformés sinusoïdaux a été détectée dans le système de silice pour un nombre de Ta à  $3 Ta_c$ . La présence de cette instabilité va être recherchée dans les suspensions de laponite. Pour cela, des cartographies en mode homodyne ont été effectuées pour la suspension de laponite concentrée à 0,20% volumique à différents nombres de Taylor. Le nombre de Taylor maximum accessible pour cette suspension est de  $2 \cdot 10^5$  soit  $90 Ta_c$ .

La Figure III.4-6 présente des cartographies de temps caractéristiques à différents nombres de Taylor, sur une hauteur de 10 mm dans l'entrefer pour une suspension à 0,20 % volumique. Pour un écoulement laminaire où le nombre de Taylor est inférieur au nombre de Taylor critique (III.4-6 (a)), les valeurs de  $t_c$  sont quasiment uniformes dans la zone de mesure. Pour des nombres de Taylor compris entre  $Ta_c$  et  $3 Ta_c$  ((b) et (c)), la première instabilité de Taylor est bien établie. Le comportement est similaire à celui observé avec la silice. Pour un nombre de Taylor proche de  $3 Ta_c$ , les motifs sont décalés vers le bas de la cellule ((d) et (e)). Ce décalage est représentatif de la seconde instabilité de Taylor, où les tores ondulent autour de leur axe orthoradial.

Lorsque le nombre de Taylor est fortement supérieur à  $3 Ta_c$  ((f), (g) et (h)), les cartographies sont très différentes. Un motif périodique est visible seulement au centre de l'entrefer. Il s'agit donc certainement d'un troisième régime d'écoulement, qui n'a pas été caractérisé. Le troisième régime prédit par [3] n'est pas stationnaire, donc plus difficile à appréhender dans cette étude, et sort du cadre de cette étude.



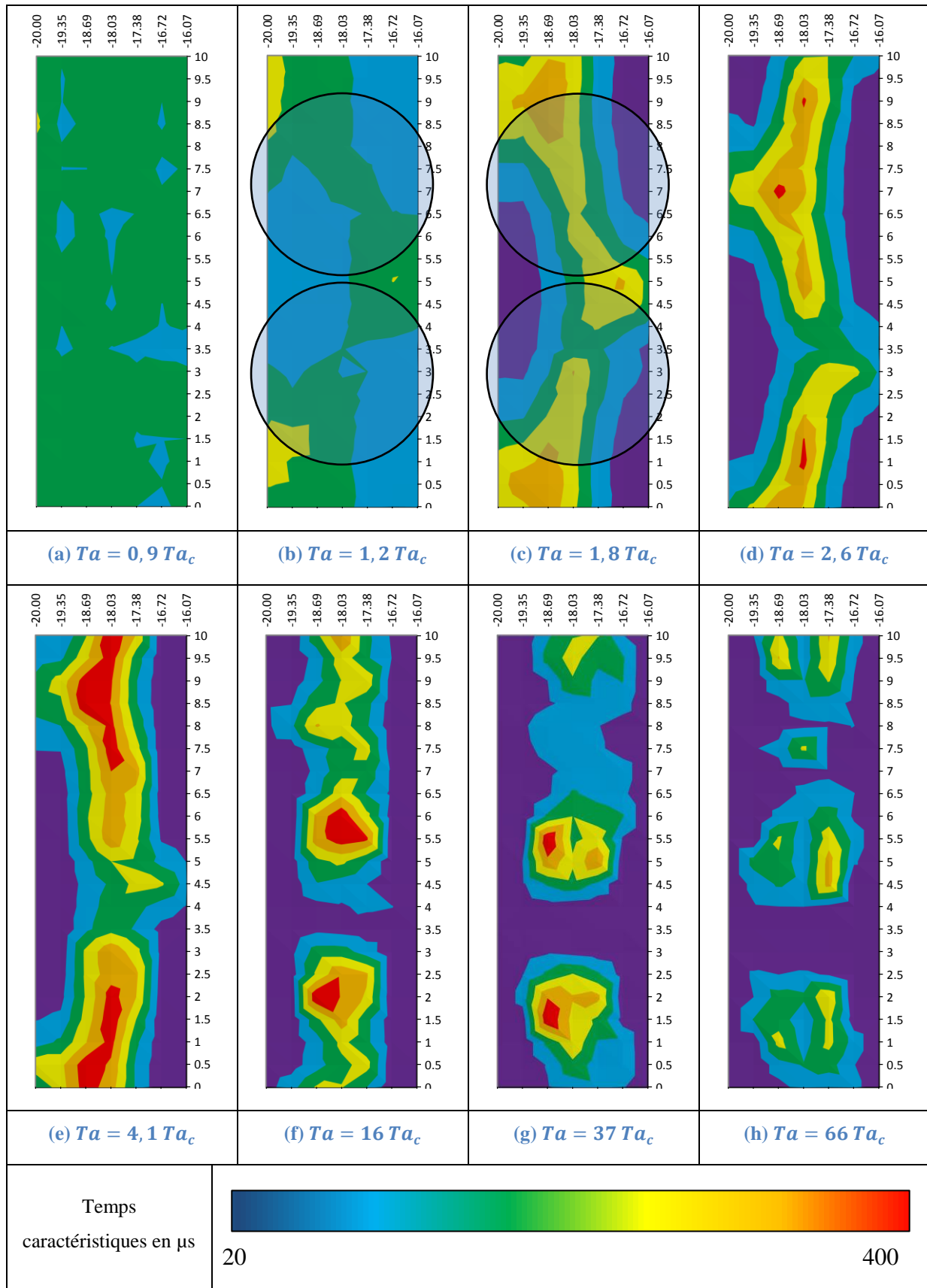


Figure III.4-6 : Cartographies de temps caractéristiques d'une zone de l'entrefer sur une hauteur de 10 mm d'une suspension de laponite concentrée à 0,20% volumique à différents nombres de Taylor (rotor  $r_2$ ).

Des simulations ont été effectuées en considérant la même géométrie et la même viscosité que la suspension de laponite. La Figure III.4-7 présente les simulations de temps caractéristique aux mêmes nombres de Taylor que les expériences précédentes. Seules les cartographies en dessous de  $3 Ta_c$  sont représentées car au-delà, le logiciel n'arrive plus à converger. Le décalage des motifs est également observé pour le même nombre de Taylor  $2,6 Ta_c$ . Les comportements des temps caractéristiques obtenus par les simulations sont similaires / conformes avec ceux obtenus avec le mode homodyne.

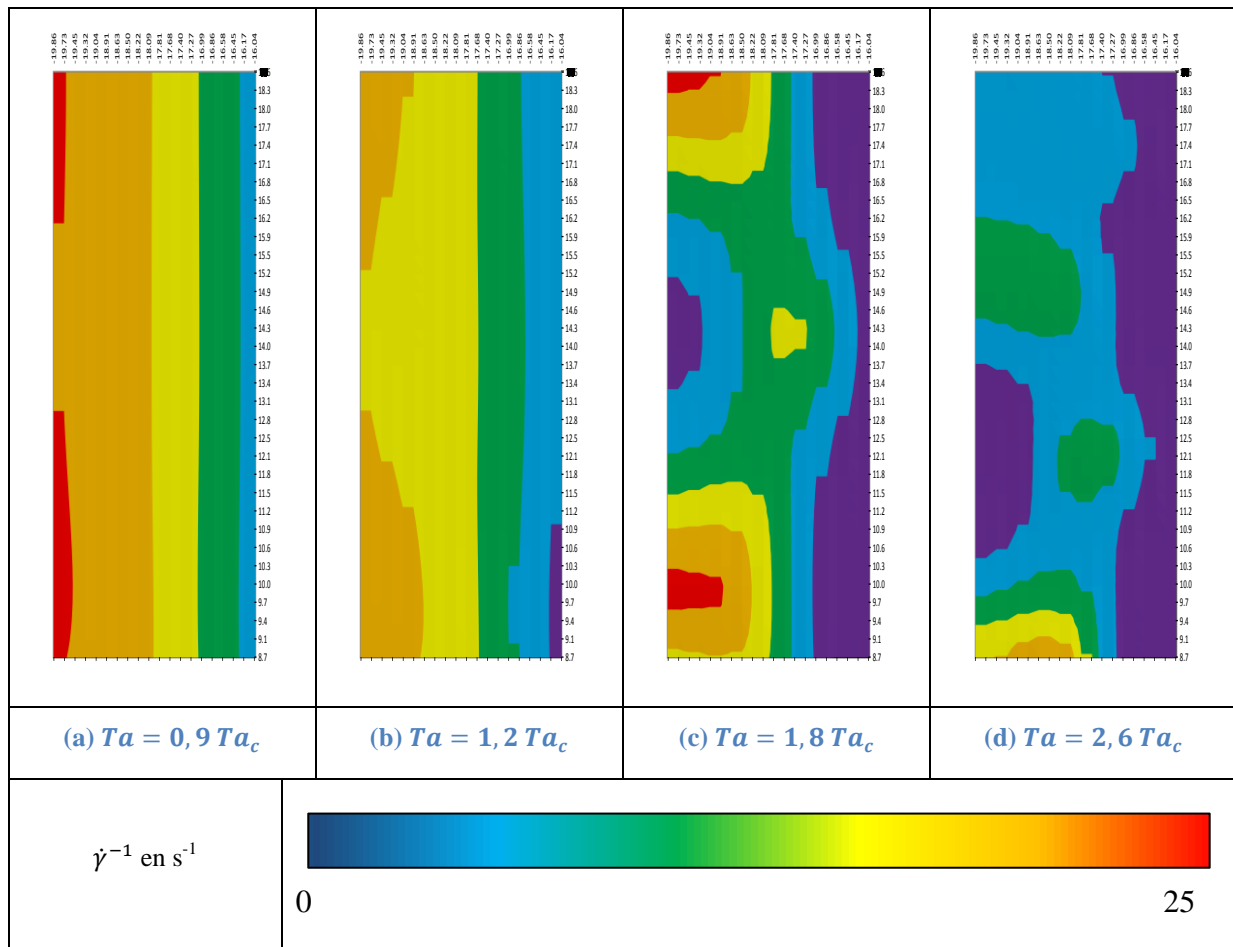
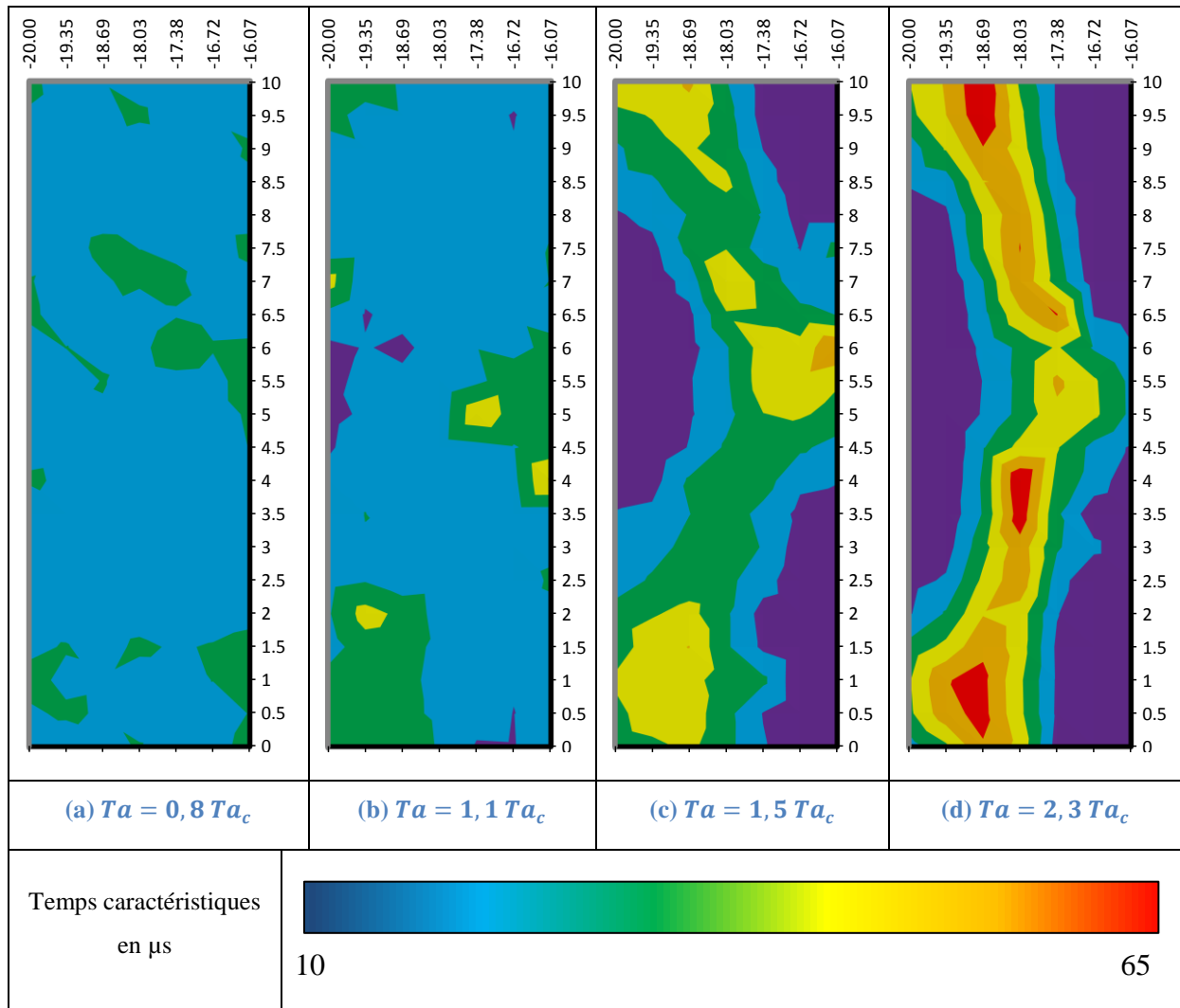


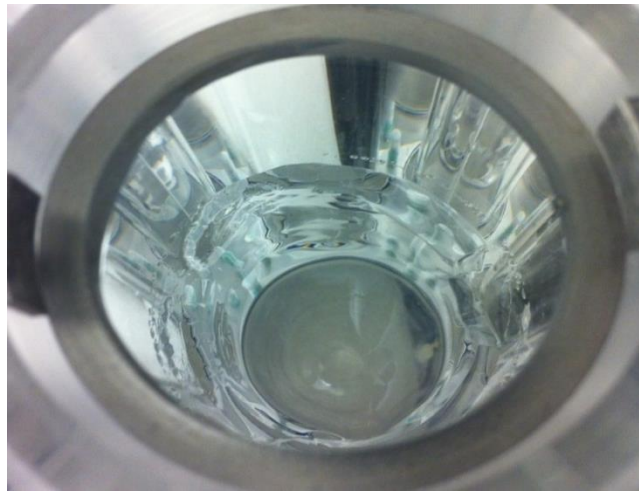
Figure III.4-7 : Cartographies de temps caractéristiques déterminés par les simulations.

Des cartographies de temps caractéristiques ont été effectuées avec la suspension à 1,21 % volumique (Figure III.4-8). Celles-ci confirment la valeur de 1914 pour le nombre de Taylor critique. Pour toutes les suspensions étudiées, y compris celles de silice, le comportement est parfaitement décrit par le nombre de Taylor avec la valeur critique prédite par Chandrasekhar pour la transition en rouleaux. Les suspensions de laponite concentrées jusqu'à 1,21 % ont un comportement semblable à celui d'un fluide newtonien.



**Figure III.4-8 :** Cartographies de temps caractéristiques de la cellule de Couette sur une hauteur de 10 mm et sur tout l'entrefer d'une suspension de laponite concentrée à 1.21% volumique à différentes vitesses de rotation (rotor  $r_2$ ).

Pour des suspensions avec une concentration supérieure à 1,21% volumique, une observation inattendue a été effectuée. Après avoir démonté la cellule à l'issue d'une campagne de mesures, une fine couche de gel a été observée sur les parois du stator (Figure III.4-9). Cette découverte indique que le gel arrive à se former malgré la présence de cisaillement, alors qu'il est censé se détruire. La croissance du gel sous cisaillement a donc été étudiée plus en détail dans la suspension à 1,21% volumique.



**Figure III.4-9 :** Cliché de la suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique après 5 jours de cisaillement avec une vitesse de rotation du rotor de 10 tr/min dans le montage couplé.

### **III.4.3. Gélification sous cisaillement**

#### **III.4.3.1. Croissance du gel**

L'avancement de la gélification a été observé en fonction du temps pour différentes vitesses de rotation par des mesures de profil de vitesse dans l'entrefer en mode hétérodyne et par observation directe.

Les profils de vitesse dans l'entrefer pour une hauteur donnée dans le liquide ont été mesurés à intervalles réguliers dans le temps pour des vitesses de rotation du rotor à 10 tr/min et à 100 tr/min (Figure III.4-10 et Figure III.4-11). À l'instant  $t=0$ , la vitesse décroît dans l'entrefer pour atteindre 0 près du stator. Toutefois une zone plus étendue de vitesse nulle apparaît du côté du stator après 18h pour 10 tr/min, et 89h pour 100 tr/min. Cette zone s'agrandit avec le temps jusqu'à une taille maximale, l'épaisseur maximale de gélification. La Figure III.4-12 présente l'évolution de la taille de gel dans l'entrefer obtenue à partir de l'analyse de ces profils de vitesse.

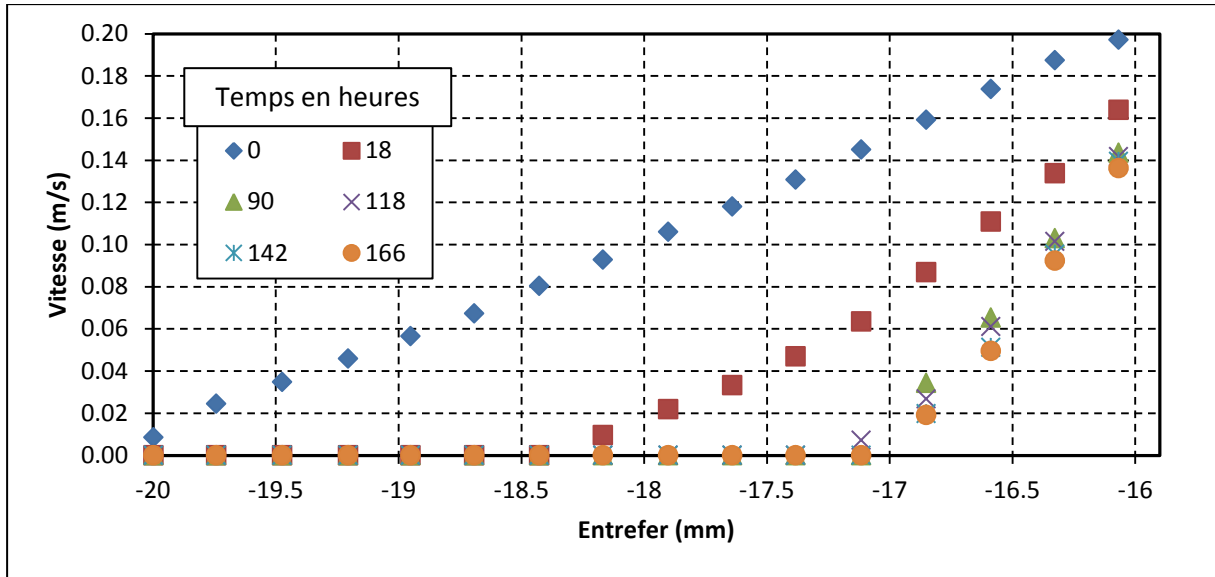


Figure III.4-10 : Profil de vitesse d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 10 tr/min.

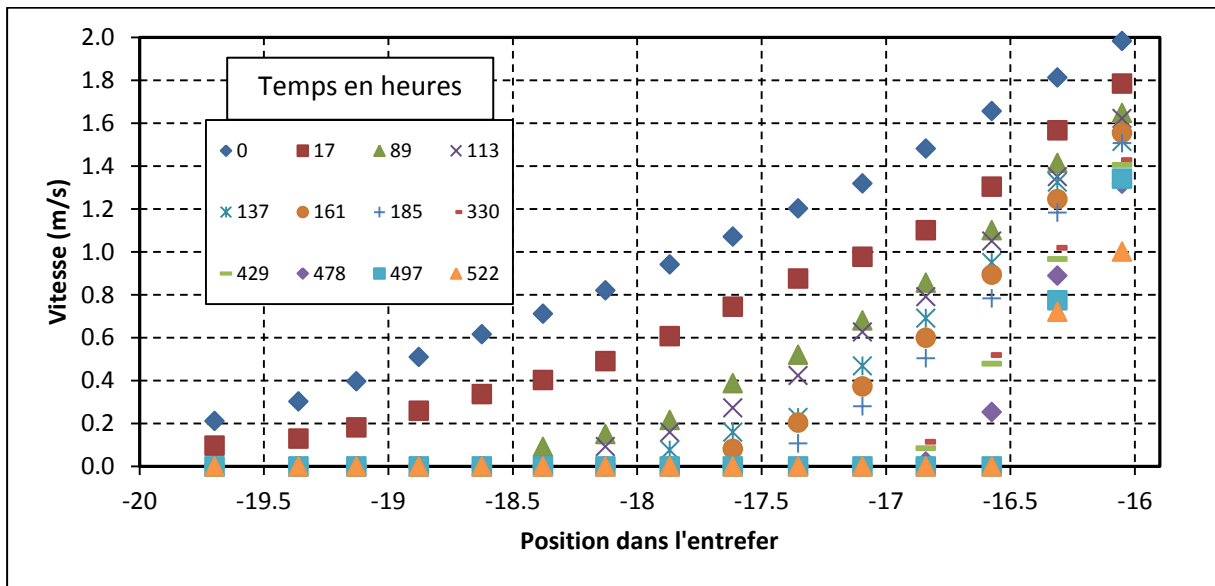


Figure III.4-11 : Profil de vitesse d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 100 tr/min.

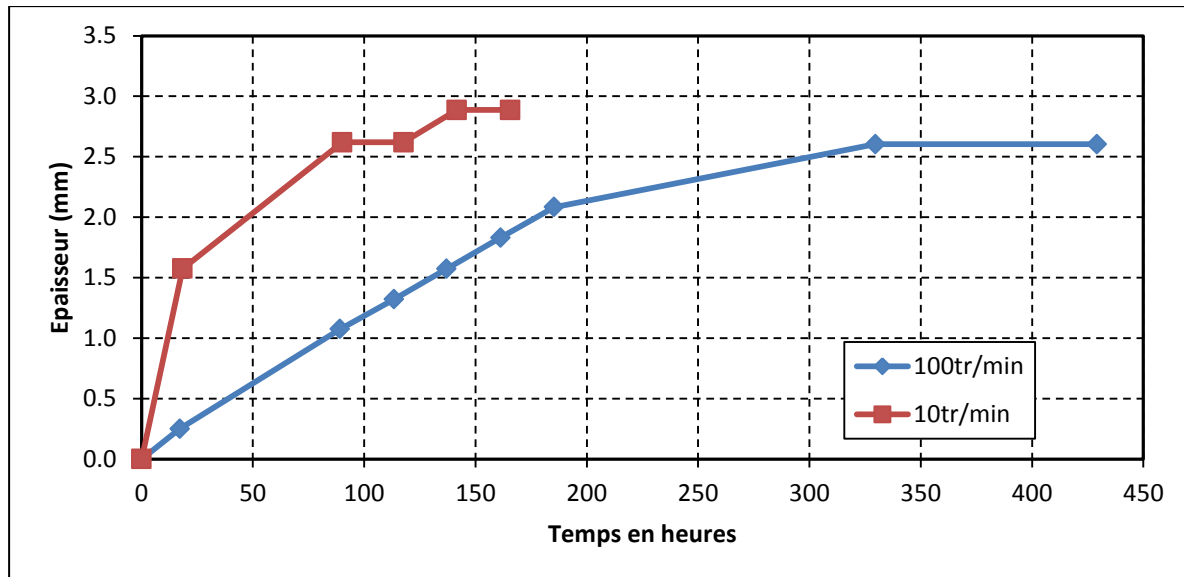
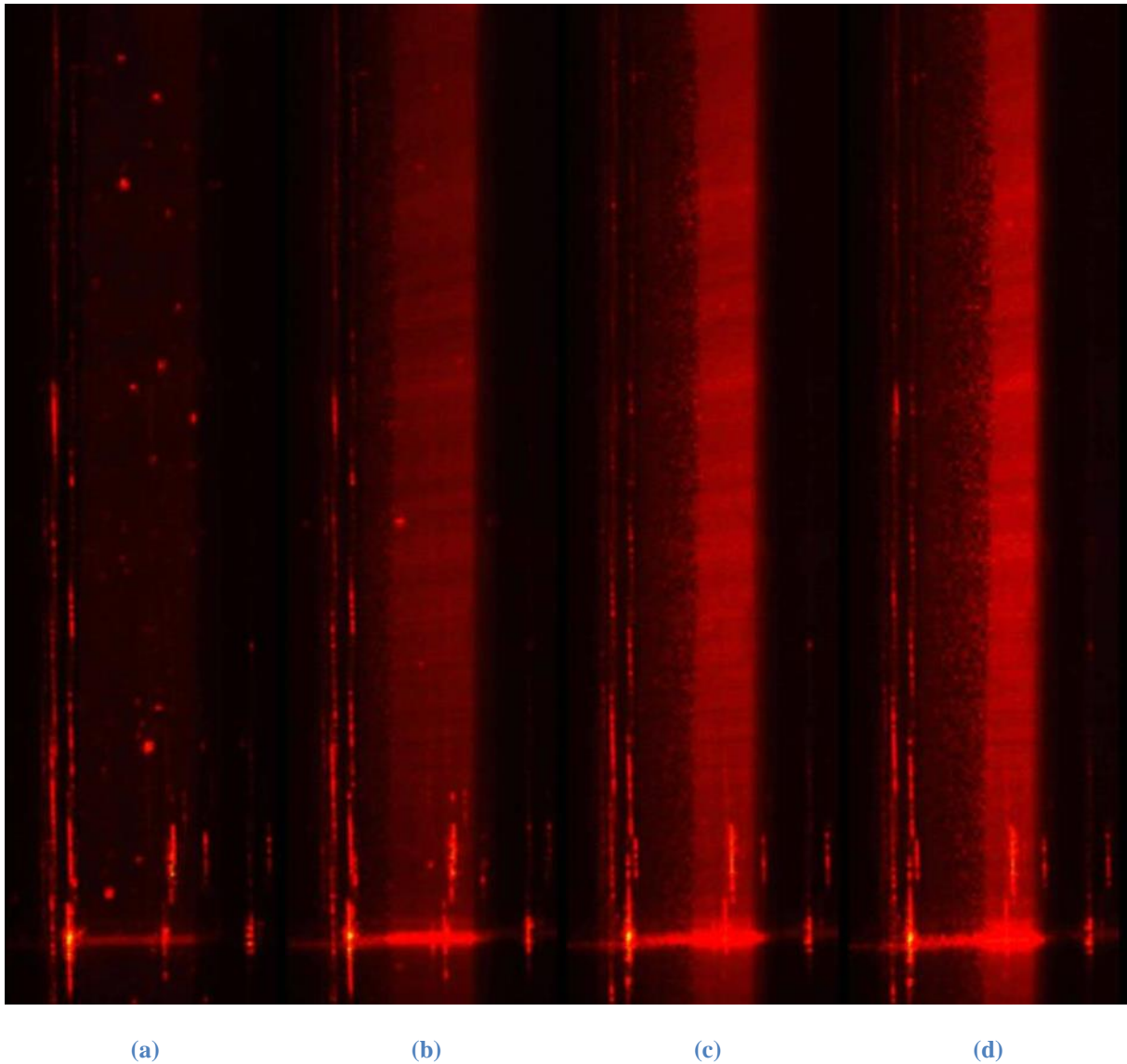


Figure III.4–12 : Épaisseur de gel en fonction du temps d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique pour différentes vitesses de rotation observée avec le mode hétérodyne.

La croissance du gel est plus lente pour une vitesse de rotation supérieure, où le cisaillement est donc plus important. Le balayage par DLS en mode hétérodyne étant long, la technique d'observation par caméra avec nappe laser a été utilisée afin de déterminer l'état de gélification dans tout l'entrefer instantanément.

Pour cela, l'entrefer a été photographié toutes les heures pendant plusieurs jours (Figure III.4–13). Deux zones distinctes sont visibles. La première, au niveau du stator, présente une faible diffusion de lumière. Cette zone de faible diffusion correspond au gel. La zone de diffusion plus importante du côté du rotor correspond à la phase liquide. L'épaisseur du gel au cours du temps a été obtenue par l'analyse du profil d'intensité lumineuse.



**Figure III.4–13 : Photographies montrant la progression de gel d’une suspension de laponite concentrée à 1,21%  $\Phi_V$  à une vitesse de rotation de 100 tr/min (rotor  $r_2$ ) à différents temps : (a) 0 h ; (b) 96 h ; (c) 192 h ; (d) 288h.**

Le traitement d’image a été effectué avec le logiciel ImageJ (NIH). Pour chaque cliché, l’intensité lumineuse est extraite sur la largeur de l’entrefer et moyennée sur plusieurs lignes. L’étalonnage de la taille du pixel est réalisé en mesurant la largeur de l’entrefer sur l’image. L’intensité de pixel en fonction de la position dans l’entrefer est tracé Figure III.4–14 à différents temps pour 100 tr/min. La détermination de la limite entre le gel et le liquide est obtenue en détectant le maximum de la dérivée de l’intensité en fonction de la position.

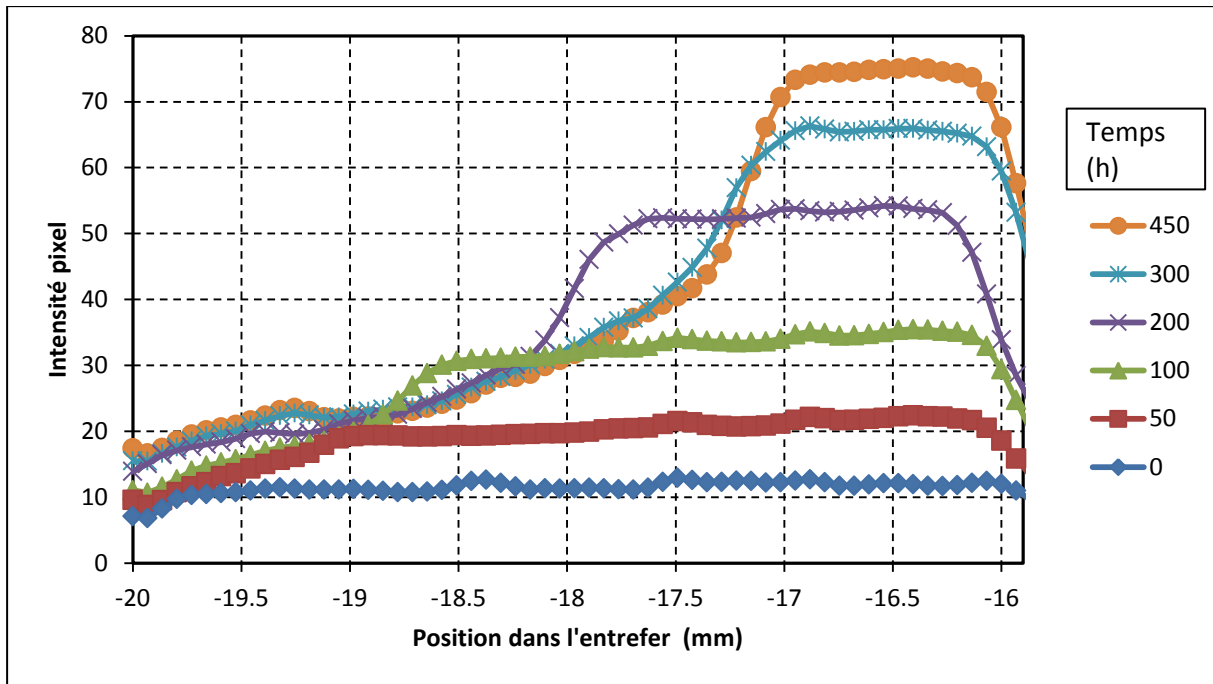


Figure III.4-14 : Intensité en fonction de la position dans l'entrefer et du temps pour une vitesse de 100 tr/min pour différentes prises d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique.

La variation d'épaisseur de gel au cours du temps a été ainsi déterminée pour différentes vitesses de rotation du rotor  $r_2$  (Figure III.4-15). Les valeurs obtenues concordent parfaitement avec les mesures de vitesse.

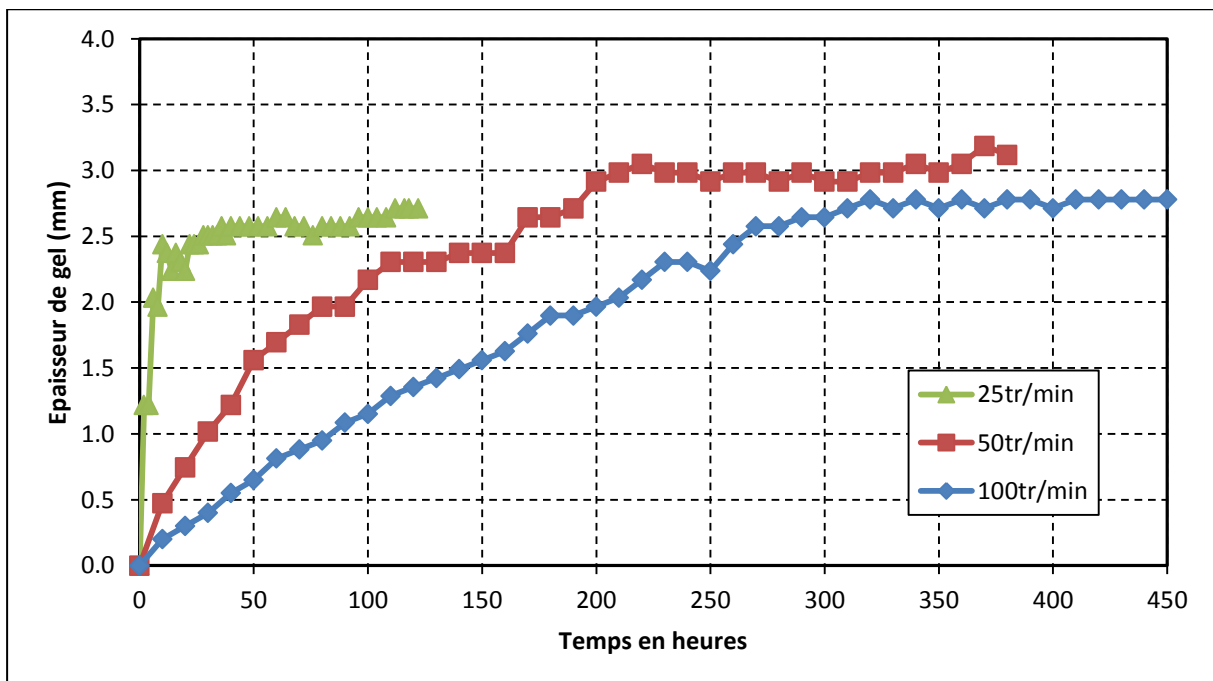


Figure III.4-15 : Épaisseur de gel en fonction du temps d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique pour différentes vitesses de rotation observée par caméra.



En complément de la formation de gel, les Figure III.4–13 et Figure III.4–14 montrent une augmentation de l'intensité de lumière dans la phase liquide en fonction du temps. Cette augmentation d'intensité de lumière peut avoir plusieurs origines. La première hypothèse est que l'augmentation de l'intensité lumineuse provient d'une augmentation de la concentration volumique des particules et la seconde de l'augmentation de la taille des particules au sein de la phase non gélifiée. La théorie de Mie prévoit que l'intensité lumineuse croît comme le nombre de particules et comme le cube de leur taille. Au vu de la forte croissance de l'intensité lumineuse observée, l'augmentation de taille semble en être la cause la plus probable. Dans la littérature, Mongondry [67] rapporte que du gel préalablement formé puis cisailé se déstabilise en maintenant des agrégats de plusieurs particules de laponite. Par analogie, le mécanisme suivant est proposé pour expliquer la croissance de taille des particules diffusantes dans la partie non gélifiée. De petits agrégats de gel se forment dans le fluide cisailé, qui croissent au cours du temps. Le gel se dépose et son épaisseur augmente là où le cisaillement est plus faible, c'est-à-dire près du stator. Une épaisseur limite est atteinte car le taux de cisaillement au rotor est trop élevé pour permettre la croissance du gel. De plus, au fur et à mesure que le gel remplit l'entrefer, la taille de celui-ci diminue, ce qui a pour effet d'augmenter encore le taux de cisaillement. Cela explique le ralentissement de la vitesse de croissance du gel qui se traduit par une courbe tendant asymptotiquement vers l'épaisseur limite.

La structure du gel sur les parois est difficile à analyser (Figure III.4–9). Le démontage de la cellule et la récupération du gel provoque des contraintes sur celui-ci qui modifient sa structure. Deux autres pistes ont été explorées pour analyser plus finement le gel : une mesure du couple au cours du temps et l'analyse des temps caractéristiques des corrélogrammes collectés dans la partie gélifiée de l'entrefer.

### III.4.3.2. Caractérisation du gel

Les mesures de l'évolution du couple au cours du temps permettent de quantifier la contrainte s'exerçant sur le fluide dans l'entrefer et d'en déduire la viscosité. La cellule de Couette a été donc montée sur le rhéomètre ARG2 afin d'effectuer des mesures de couple au cours du temps, pour une vitesse imposée de 25 et 100 tr/min.

L'évolution de la gélification peut être analysée par les mesures du couple. Les Figure III.4–16 et Figure III.4–17 présentent l'évolution du couple mesuré par le rhéomètre et l'épaisseur de gel déterminée par les photographies en fonction du temps pour des vitesses de

rotation de 25 et 100 tr/min. Le couple nécessaire à maintenir la vitesse de rotation augmente au cours du temps, et atteint un palier lorsque l'épaisseur de gel fait de même.

Connaissant l'épaisseur du gel au cours du temps à l'aide des photographies, l'estimation de la contrainte et du taux de cisaillement au rotor est effectuée grâce aux relations valables dans la cellule de Couette :

$$\sigma = \frac{\Gamma}{2\pi LR_R^2} \quad \text{Eq. III.4-5}$$

et

$$\dot{\gamma} = \Omega \frac{2(1 + e/R_R)^2}{(1 + e/R_R)^2 - 1} \quad \text{Eq. III.4-6}$$

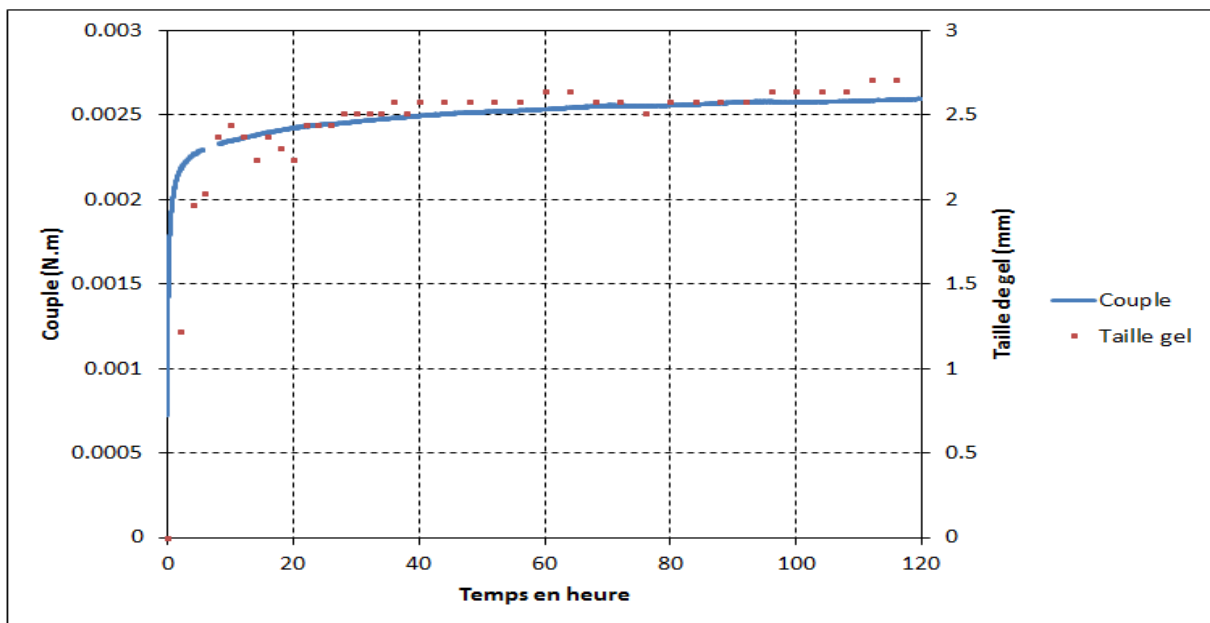
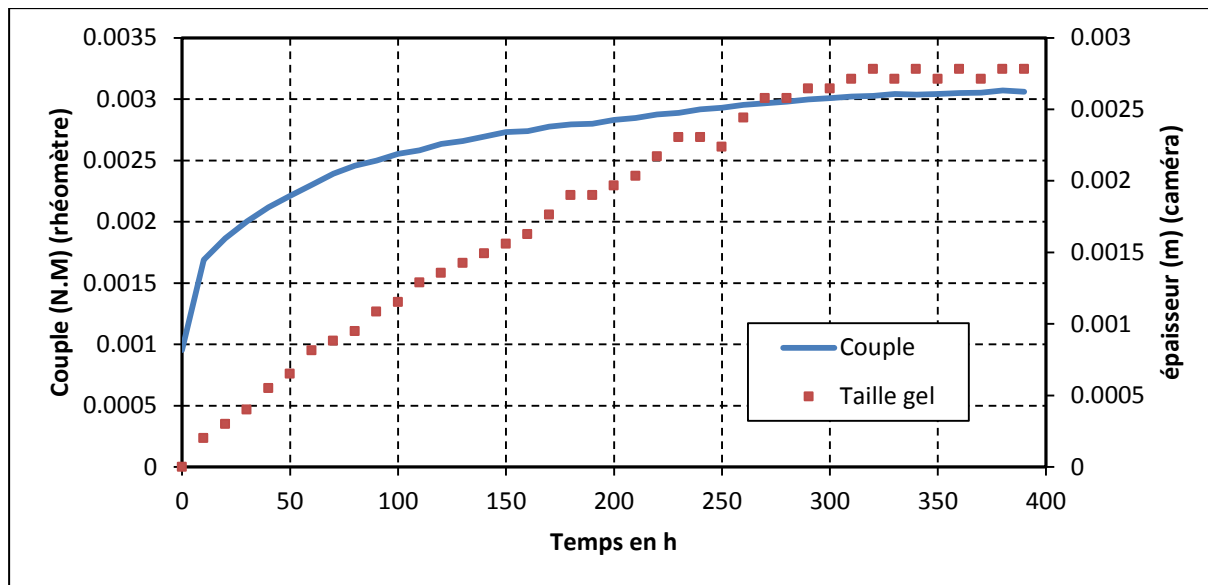


Figure III.4-16 : Évolution du couple mesuré par le rhéomètre en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 25 tr/min. Pour information, la taille de gel est également tracée.



**Figure III.4-17 : Évolution du couple et de l'épaisseur de gel en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 100 tr/min.**

La viscosité de la phase non gélifiée en fonction du temps est obtenue à partir des valeurs de contrainte et taux de cisaillement au rotor. Les Figure III.4-18 et Figure III.4-19 présentent l'évolution de la viscosité de la partie non gélifié respectivement avec une vitesse de rotation de 25 et 100 tr/min. Pour ces deux vitesses de rotation, la viscosité commence par augmenter puis diminue lentement jusqu'à une valeur d'équilibre. L'instant où la viscosité atteint sa valeur maximale est de l'ordre de quelques minutes pour 25 tr/min, et 80 heures pour 100 tr/min.

L'interprétation de ce comportement est la compétition entre deux phénomènes ayant des temps caractéristiques différents. Le premier est le phénomène de gélification, qui tend à augmenter la viscosité du fluide en augmentant sa structuration. Le second phénomène est le cisaillement, qui tend à détruire cette structure. Lorsque la déstructuration l'emporte, la viscosité diminue. Pour 25 tr/min, le gel occupe rapidement une grande partie de l'entrefer correspondant à la phase d'augmentation de viscosité, sauf sur une zone d'environ 1 mm qui ne peut jamais geler près du rotor, et où la viscosité diminue. Il est possible que l'épaisseur de gel commence à diminuer pour des temps encore plus longs que ceux des mesures présentées, comme dans les mesures de déstabilisation de gel présentées dans la littérature [67]. Pour 100 tr/min, le cisaillement plus élevé ralentit la progression du gel et la phase d'augmentation de viscosité dure plus longtemps, mais finalement la même épaisseur de gel est obtenue. Dans la zone qui ne gèle pas, la viscosité diminue comme pour le cas 25 tr/min.

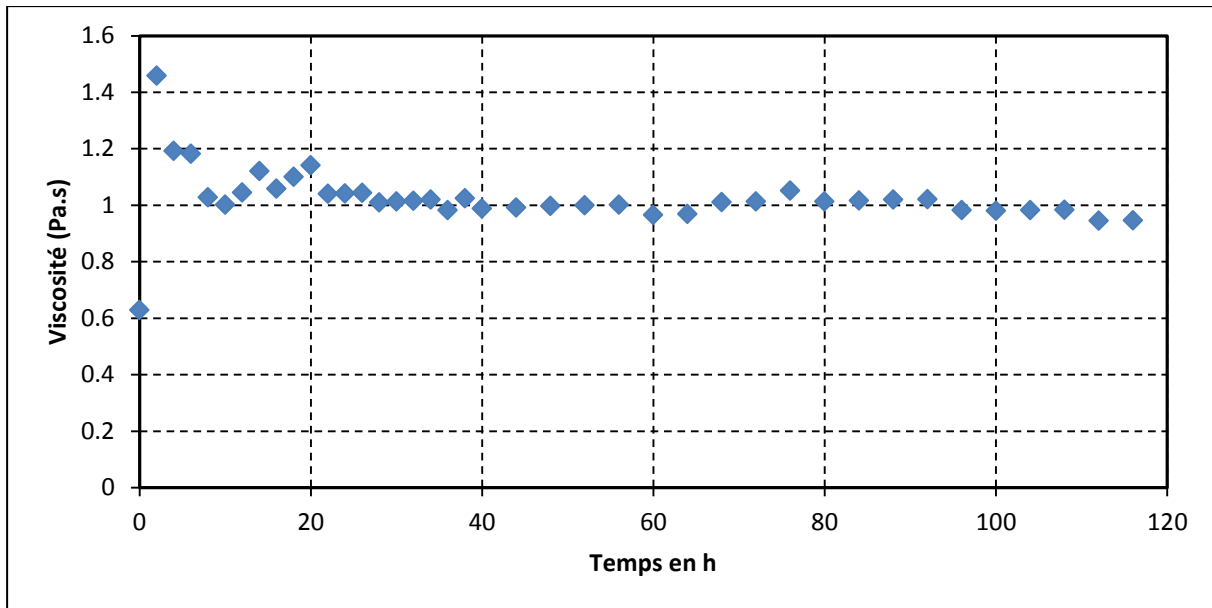


Figure III.4-18 : Évolution de la viscosité de la phase non-gélifiée en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 25 tr/min.

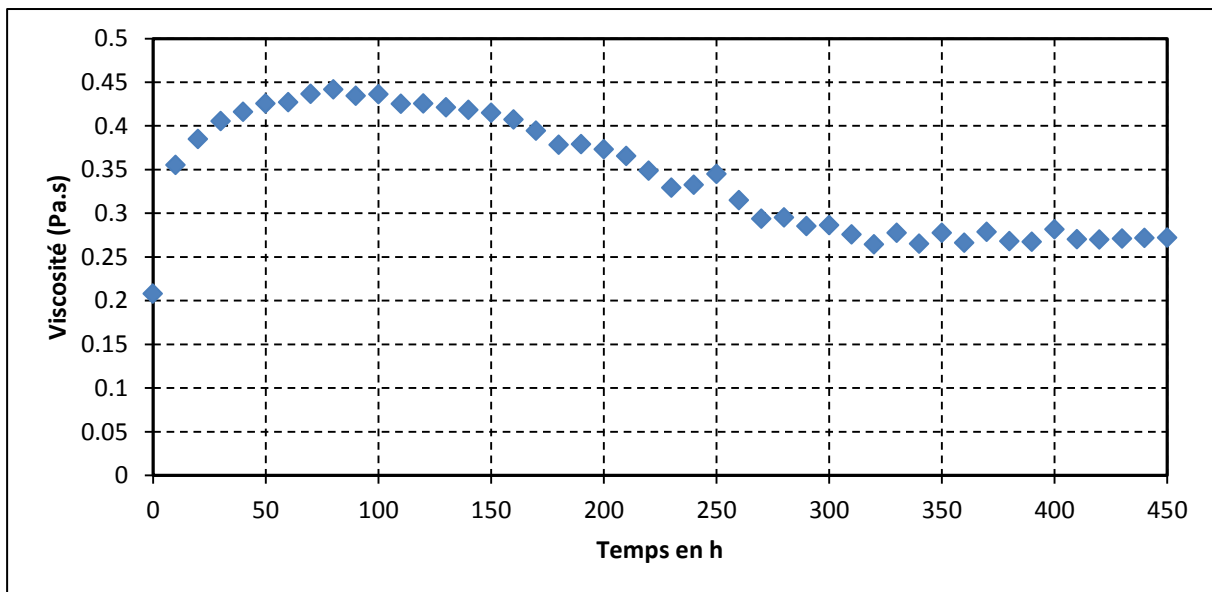


Figure III.4-19 : Évolution de la viscosité de la phase non-gélifiée en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 100 tr/min.

Dans la partie gélifiée, la fonction d'autocorrélation devient une exponentielle décroissante dont le temps caractéristique  $t_c$  est proportionnel au coefficient de diffusion au sein du gel  $D_{gel}$  (cas au repos, Eq. I.3-7). La comparaison de  $D_{gel}$  avec le coefficient de diffusion brownien  $D_0$  d'une particule de 25 nm calculé à partir de la relation I.3-9 renseigne sur la dynamique de diffusion au sein du gel (Figure III.4-20). Pour 25 tr/min,  $D_{gel}$  diminue au cours du cisaillement et devient même plus faible que  $D_0$ , ce qui traduit une baisse de

mobilité au sein du gel au fur et à mesure que le gel se forme. Pour 100 tr/min, la même tendance est observée mais le coefficient de diffusion au sein du gel reste un ordre de grandeur au-dessus de  $D_0$  sur la période considérée. Le gel formé à 100 tr/min n'a pas atteint son état d'équilibre sur la période observée. Cette analyse des coefficients de diffusion nécessite des analyses plus approfondies qui n'ont pu être réalisées au cours de cette thèse.

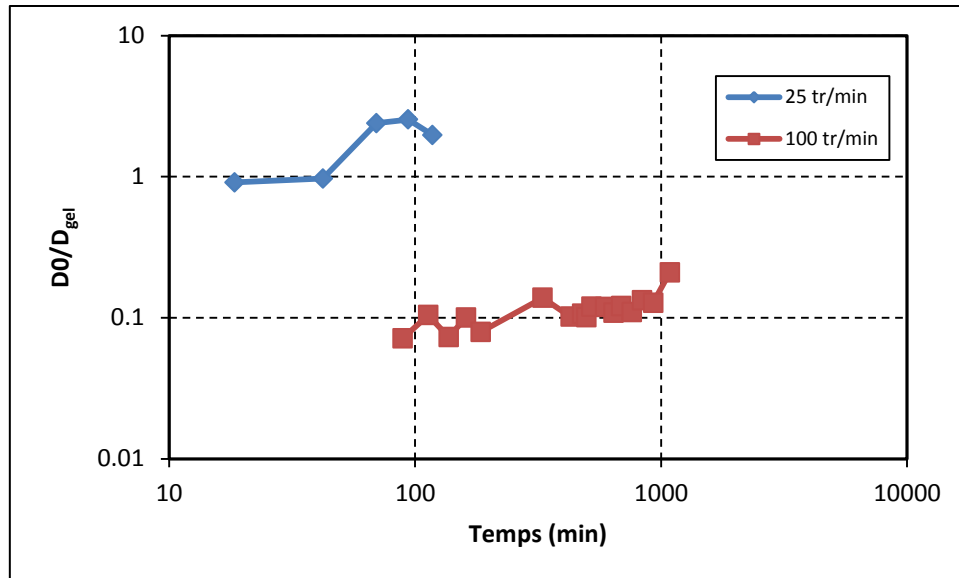


Figure III.4-20 : Évolution du rapport entre le coefficient de diffusion brownien  $D_0$  et celui au sein du gel  $D_{gel}$  au cours du temps pour 25 tr/min et 100 tr/min.

### III.5. Conclusion

Des suspensions de laponite ont été réalisées avec différentes concentrations volumiques de particules. Les mesures de leur comportement rhéologique macroscopique ont montré un comportement thixotrope augmentant avec la concentration en particules. De plus, les suspensions deviennent de plus en plus rhéofluidifiantes avec l'augmentation de la concentration volumique.

L'instabilité de Taylor-Couette a été détectée dans les suspensions à faible concentration au même nombre de Taylor que pour la silice, à savoir  $Ta = 1914$ , en prenant en compte la viscosité au rotor pour calculer  $Ta$ . Les suspensions de laponite se comportent donc également comme des fluides newtoniens en ce qui concerne l'apparition des rouleaux de Taylor. Cependant, à partir de 1,21 % volumique, après quelques heures de cisaillement une couche de gel se forme sur le stator, et croît jusqu'à atteindre une épaisseur limite. Cette croissance est d'autant plus rapide que la vitesse de rotation est basse. Les mesures de

viscosité indiquent que celle-ci commence par augmenter puis diminue dans le temps. Dans la partie de l'entrefer non gélifiée, la présence d'agrégats de gel se traduit par une augmentation de l'intensité lumineuse diffusée au cours du temps. Ces observations demandent à être affinées sur des mesures plus précises, mais confirment que le montage permet effectivement de mettre en évidence et de quantifier des phénomènes complexes se produisant au sein de suspensions céramiques.



# Conclusion générale

---

Ce travail de thèse s'inscrit dans une approche expérimentale de l'étude de suspensions céramiques, au travers de la mise en place d'un banc de mesure par diffusion de lumière d'une suspension en écoulement. Il répond à un besoin de conforter et d'affiner les théories de la physico-chimie des suspensions par des mesures locales de grandeurs physiques, et s'inscrit dans une démarche fondamentale située en amont de la chaîne du procédé céramique. De plus, une caractérisation fine de l'écoulement à l'échelle de la longueur d'onde lumineuse dans le visible est un préalable à la mise en œuvre de procédés de mise en forme innovants tirant parti de la structuration de l'écoulement éventuellement mise en évidence. L'objectif principal de cette thèse était de démontrer la faisabilité et l'intérêt de la caractérisation de suspensions céramiques cisailées dans une géométrie de Couette par DLS.

Au cours de cette thèse, la cellule de Couette et le montage optique de mesures par DLS ont été construits et testés sur des suspensions étalons, afin de valider les réglages optiques et le traitement des données. Cette campagne de validation montre que le banc optique en mode homodyne permet de mesurer exactement le coefficient de diffusion des particules au sein du fluide sans cisaillement, et donne une idée qualitative du profil de taux de cisaillement. Le mode hétérodyne complète cette approche par la mesure d'une composante de la vitesse, projetée selon le vecteur de diffusion. Les résultats montrent un excellent accord entre mesures et théorie, confirmant la justesse des réglages optiques, et la prise en compte correcte des effets de réfraction dus à l'interface courbe de la cellule de Couette. Le mode homodyne étant apparu comme plus simple à exploiter que le mode hétérodyne, malgré le manque de résultats quantitatifs sur la mesure du taux de cisaillement cette configuration a été utilisée pour fournir une idée générale de l'écoulement.

Les suspensions choisies pour l'étude, à base de silice et de laponite dispersées en milieu aqueux, ont été formulées avec une forte charge volumique en solide, et montrent un comportement rhéologique respectivement newtonien et rhéofluidifiant thixotrope lors de mesures de viscosité au rhéomètre. L'impact de ces propriétés sur les différents régimes d'écoulement existant dans la cellule de Couette, successivement laminaire puis instable en rouleaux, a été mis en évidence par les mesures de diffusion de lumière pour un entrefer où le taux de cisaillement est légèrement non uniforme, de rapport 1,2 entre la valeur au rotor et au stator. La DLS étant une mesure indirecte de propriétés dynamiques par l'analyse des



corrélations de l'intensité diffusée, il est apparu nécessaire de justifier l'interprétation des résultats des mesures concernant la nature de l'écoulement grâce à la conduite en parallèle de simulations numériques par volumes finis, et par l'observation par caméra. Ces deux techniques donnent en effet accès à la structure de l'écoulement de manière directe.

Les mesures de profils de vitesse dans la cellule de Couette ont mis en évidence deux transitions dans l'écoulement. La première est la transition entre l'écoulement laminaire vers l'écoulement en rouleaux de Taylor, morphologie confirmée par les observations par caméra, et a été détectée pour une valeur de nombre de Taylor critique  $Ta = 1914$  prédite par Chandrasekhar. Cette transition se produit à la même valeur de  $Ta$  aussi bien pour les suspensions de silice que de laponite. Ce résultat n'est pas surprenant pour la suspension de silice, qui présente un comportement rhéologique newtonien, mais l'est déjà plus pour la laponite qui est rhéofluidifiante et thixotrope.

La taille et la position de ces rouleaux ont été caractérisées pour les suspensions de silice, indiquant la présence d'un premier rouleau au fond de la cellule, dont la taille diminue lorsque  $Ta$  augmente. Une seconde instabilité, correspondant à un écoulement en tores ondulés, a ensuite été détectée pour  $Ta = 3Ta_c$ . Celle-ci se produit également au même nombre de Taylor sur les suspensions de laponite de charge volumique relativement faible.

L'étude de l'instabilité de Couette sur les suspensions de laponite a mis en lumière un phénomène de gélification sous écoulement. Les mesures de DLS ont permis non seulement d'obtenir les valeurs de la vitesse dans la partie de l'entrefer en écoulement, de confirmer ainsi la taille de la zone gélifiée observée par caméra, mais aussi le coefficient de diffusion dans le gel formé. Celui-ci est un indicateur de la mobilité des particules en son sein. Malgré un cisaillement important, le gel croît jusqu'à occuper trois-quarts de l'entrefer, d'autant plus lentement que la vitesse de rotation du moteur augmente. De plus, l'évolution de la viscosité de ces suspensions au cours du temps comporte une phase de croissance puis de décroissance. La croissance initiale de la viscosité faisant disparaître les rouleaux de Taylor très rapidement, la caractérisation de leur taille n'a pu être réalisée. Ce comportement résulte de la compétition entre la croissance du gel de laponite et la déstabilisation de celui-ci sous écoulement. Au cours de la croissance du gel, l'intensité diffusée dans la partie encore en écoulement augmente, et est liée à l'augmentation de la taille des éléments diffusants. Cette observation permet de proposer un mécanisme de croissance du gel en écoulement, avec la formation d'agrégats de gel, ou leur arrachement de la surface gélifiée, puis leur croissance et enfin la gélification de l'entrefer. Des caractérisations complémentaires, par exemple en diffusion aux

rayons X, semblent nécessaires pour déterminer la structure du gel formé et confirmer les hypothèses énoncées pour expliquer l'évolution du système.

Ces résultats quantitatifs constituent une preuve de concept et démontrent les potentialités du montage pour l'étude d'écoulements complexes de suspensions céramiques. La polyvalence de la mesure par DLS, qui renseigne sur des grandeurs physiques aussi bien en écoulement qu'au repos, a aussi été démontrée par l'étude de gels de laponite. Pour aller plus loin, une étude sur un entrefer beaucoup plus grand, qui n'a pu être conduite au cours de ce travail, permettrait d'exacerber le comportement non newtonien des fluides testés car la variation de taux de cisaillement serait alors plus importante. Un second axe d'amélioration concerne la mesure de composantes de vitesse supplémentaires en mode hétérodyne. Pour cela, une mesure avec deux vecteurs de diffusion différents permettrait au moins de remonter aux composantes de la vitesse dans le plan de diffusion. Enfin, les mesures de formation de gel sous cisaillement n'ont été qu'abordées succinctement, et méritent un approfondissement concernant la cinétique de gélification et la structure du gel ainsi formé.

# Liste des figures

---

Figure I.2–1 : Géométrie de Couette cylindrique.....	7
Figure I.2–2 : Schéma d'un écoulement de Couette cylindrique, vu dans l'axe des cylindres [6].....	8
Figure I.2–3 : Représentation typique de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un fluide rhéofluidifiant. ....	11
Figure I.2–4 : Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents types de fluide. ....	12
Figure I.2–5 : (a) Profils de vitesses théoriques normalisées $v/v(RR)$ et (b) profils du taux de cisaillement local normalisé $\gamma\dot{\gamma}RR$ en fonction de la position $(RS - r)/(RS - RR)$ dans l'entrefer d'un rhéomètre à géométrie de Couette cylindrique, pour une vitesse de 10tr/min pour un fluide newtonien et pour différents rapports de rayon. ....	13
Figure I.2–6 : (a) Profils de vitesses théoriques normalisées $v/v(RR)$ et (b) profils du taux de cisaillement local en fonction de la position $(RS - r)/(RS - RR)$ dans l'entrefer d'un rhéomètre à géométrie de Couette cylindrique, pour une vitesse de 10tr/min et pour différents $n$ et un rapport $RRRS = 0,795$ . ....	14
Figure I.2–7 : Schéma du profil de vitesse pour un glissement aux parois.....	15
Figure I.2–8 : Schéma du profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement avec « shear-banding ». ....	16
Figure I.2–9 : Schématisation des rouleaux de Taylor.....	17
Figure I.2–10 : Observation des instabilités de l'écoulement entre deux cylindres concentriques (à gauche première instabilité, à droite seconde instabilité) [20].....	18
Figure I.3–1 : Schéma d'un montage optique de DLS [21].....	20
Figure I.3–2 : Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps autour de sa valeur moyenne $\langle I \rangle$ . ....	21
Figure I.3–3 : Fonction d'autocorrélation $g_2(t)$ de l'intensité diffusée.....	24
Figure I.3–4 : Représentation du diamètre hydrodynamique d'une particule.....	25
Figure I.3–5 : Représentation de $vq$ , vitesse locale selon l'axe du vecteur $q$ .....	26

Figure I.3–6 : Racine carrée de la fonction d'autocorrélation en mode homodyne (○) et fonction d'autocorrélation en mode hétérodyne (●) d'une suspension de latex sous cisaillement [21].	27
Figure II.1–1 : Schéma du montage expérimental en configuration homodyne vu de dessus.	32
Figure II.1–2 : Schéma du montage expérimental en configuration hétérodyne vu de dessus.	33
Figure II.1–3 : Sélection spectrale au moyen d'une lentille et d'une fente.	35
Figure II.1–4 : Photographies du montage expérimental.	36
Figure II.1–5 : Calibration du moteur.	37
Figure II.1–6 : Schéma du trajet optique et des limites de la zone de fluide analysable dans l'entrefer.	38
Figure II.1–7 : (a) Déplacement du TPM en fonction du déplacement dans l'entrefer. (b) Largeur du volume diffusant $L$ en fonction de la position dans l'entrefer.	40
Figure II.1–8 : (a) Angle de diffusion en fonction de la position dans l'entrefer. (b) Norme du vecteur de diffusion en fonction de la position dans l'entrefer pour les différents rotors.	41
Figure II.1–9 : Fonction d'autocorrélation homodyne $g_2t$ .	42
Figure II.1–10 : Fonction d'autocorrélation : (a) représentation linéaire ; (b) représentation en échelle semi-log. Les points représentent les valeurs expérimentales et le trait plein l'ajustement de l'exponentielle décroissante.	44
Figure II.1–11 : Fonction d'autocorrélation hétérodyne $Re(g_1t)$ .	45
Figure II.1–12 : Schéma du montage présentant l'installation de la caméra vu de dessus.	45
Figure II.1–13 : Traitements des images d'une vidéo d'une suspension de silice à 20% volumique à 30 tr/min : (a) Photographie de référence ; (b) Une des images de la vidéo ; (c) Correction de l'image en enlevant le bruit de fond ; (d) Superposition des 30 images corrigées.	47
Figure II.1–14 : Géométrie et maillage de la cellule de Couette pour les simulations numériques par OpenFOAM.	49
Figure II.1–15 : Schéma de la géométrie cône-plan du rhéomètre ARG2.	50
Figure II.1–16 : Exemple de rhéogramme présentant les différentes étapes d'analyse. Lignes continues - analyse en rampe. Points – analyse en balayage.	52

Figure II.2-1 : Micrographie des billes de silice contenues dans la suspension de Ludox TM-50.....	53
Figure II.2-2 : Charges de surface de la silice en fonction du pH. ....	54
Figure II.2-3 : Structure cristallographique de la laponite.....	56
Figure II.2-4 : Répartition des charges de surface d'une plaquette de laponite. ....	56
Figure II.2-5 : Photographie au microscope électronique en transmission d'une plaquette de laponite.....	57
Figure II.2-6 : Structure en château de cartes obtenue par simulation numérique [51]. ....	58
Figure II.2-7 : Structure des suspensions de laponite [49]. ....	58
Figure II.2-8 : Représentation typique de la thixotropie en contrainte imposée. ....	58
Figure II.2-9 : Schéma d'un core-shell de latex fluoré.....	61
Figure III.2-1 : Granulométrie des particules de latex mesurée au Nanosizer .....	65
Figure III.2-2 : Mesures du diamètre hydrodynamique $D_h$ de billes de latex de 200 nm dans toute la zone de l'entrefer pour les 3 rotors. La ligne continue représente la valeur moyenne mesurée par le Nanosizer. ....	66
Figure III.2-3 : Corrélogrammes en mode homodyne en fonction de la vitesse de rotation du rotor pour une position dans l'entrefer fixée (rotor $r_2$ ). ....	67
Figure III.2-4 : Évolution du temps caractéristique en fonction du taux de cisaillement calculé au milieu de la largeur de l'entrefer pour les trois rotors. ....	67
Figure III.2-5 : Évolution du temps caractéristique en fonction de la vitesse de rotation pour différentes positions dans l'entrefer (rotor $r_1$ ). ....	68
Figure III.2-6 : Corrélogrammes collectés en mode hétérodyne pour deux positions dans l'entrefer et une vitesse de rotation de 10 tr/min (rotor $r_2$ ). Les lignes continues correspondent au meilleur ajustement des courbes théoriques issues de l'Eq. II.1-8. ....	69
Figure III.2-7 : Composante de vitesse selon $q$ expérimentale et théorique en fonction de la position dans l'entrefer (rotor $r_2$ ) et de la vitesse de rotation du rotor.....	69
Figure III.3-1 : Rhéogramme présentant la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les suspensions de silice de fraction volumique variable mesuré avec la procédure de balayage. ....	71

Figure III.3–2 : Courbe de viscosité en fonction de la concentration volumique de silice. Les points sont les mesures expérimentales et le trait plein est le modèle défini. ....	72
Figure III.3–3 : Evolution du temps caractéristique en fonction de la vitesse de rotation du rotor mesuré à différentes positions dans l'entrefer (rotor $r_2$ ), pour des suspensions de silice de concentration volumique $\Phi V$ variable : (a) 15%; (b) 18%; (c) 20%; (d) 23%; (e) 25%; (f) 31%.....	76
Figure III.3–4 : Profil de vitesse dans l'entrefer (rotor $r_2$ ), pour la suspension de silice concentrée à 23% volumique à différentes vitesses de rotation : (a) 20 tr/min ; (b) 80 tr/min.77	77
Figure III.3–5 : Analyse des images extraites des vidéos enregistrées pour une suspension à 20% volumique de silice cisailée à différentes vitesses de rotation du rotor : (a) 30 tr/min ; (b) 40 tr/min ; (c) 50 tr/min ; (d) 60 tr/min. ....	78
Figure III.3–6 : Détermination de la vitesse critique d'apparition des instabilités de Taylor à l'aide des temps caractéristiques en fonction de la vitesse de rotation pour la suspension de silice concentrée à 15 % volumique pour différentes positions dans l'entrefer (rotor $r_2$ ). ....	80
Figure III.3–7 : Vitesses critiques d'apparition des instabilités de Taylor en fonction de la concentration volumique de silice. Les pointillés représentent le modèle défini par Liu et les trois valeurs de $Tac$ . Les points sont les résultats expérimentaux. ....	81
Figure III.3–8 : Photographie (a), cartographie des temps caractéristiques mesurés par DLS (b) et coupe du taux de cisaillement extraite des simulations (c) pour une vitesse de 70 tr/min pour la suspension à 20% volumique, soit $Ta = 1,94 Tac$ .....	83
Figure III.3–9 : Cartographies des composantes $v_x$ (a), $v_y$ (b) et $v_z$ (c) extraites des simulations numériques.....	84
Figure III.3–10 : Profils de vitesse en fonction de la hauteur dans le fluide pour différentes vitesses de rotation au milieu de l'entrefer.....	86
Figure III.3–11 : Schéma de la première et de la deuxième instabilité de Taylor. ....	86
Figure III.3–12 : Profils de vitesse en fonction de la hauteur dans le fluide pour 110tr/min. Les points correspondent aux valeurs expérimentales, les lignes continues aux différentes composantes du signal.....	87
Figure III.3–13 : Schématisation des rouleaux de Taylor sur les ajustements des données pour une vitesse de rotation de 110 tr/min. ....	88

Figure III.3–14 : Paramètres $b$ et $zb$ de la fondamentale en fonction de la vitesse de rotation. .....	89
Figure III.3–15 : Evolution de $z1$ des ajustements en fonction de la vitesse de rotation. ....	89
Figure III.3–16 : Evolution des amplitudes $ai$ des ajustements en fonction de la vitesse de rotation. ....	90
Figure III.3–17 : Evolution de la vitesse moyenne au milieu de l'entrefer en fonction de la vitesse de rotation du rotor. ....	91
Figure III.3–18 : Evolutions théorique en régime laminaire et de la simulation numérique de la norme de la vitesse moyenne à une hauteur fixée de l'entrefer en fonction de la vitesse de rotation du rotor. ....	91
Figure III.4–1 : Rhéogrammes avec procédure en rampe (montée et descente) pour les suspensions de laponite concentrées à : (a) 0,40% volumique ; (b) 1,21% volumique ; (c) 2,89% volumique, (d) 4,21% volumique. ....	94
Figure III.4–2 : Rhéogramme présentant la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les différentes suspensions de laponite. ....	95
Figure III.4–3 : Evolution des paramètres de la loi puissance en fonction de la concentration volumique de laponite. ....	95
Figure III.4–4 : Évolution du temps caractéristique en fonction de la vitesse de rotation du rotor mesuré à différentes positions dans l'entrefer (rotor $r2$ ), pour des suspensions de laponite de concentration volumique $\Phi V$ variable : (a) 0,20% ; (b) 1,21% ; (c) 2,89%. ....	97
Figure III.4–5 : Évolution de la vitesse critique d'apparition des instabilités de Taylor en fonction de la concentration volumique de laponite. Les points représentent les résultats expérimentaux, et les pointillés la courbe théorique. ....	98
Figure III.4–6 : Cartographies de temps caractéristiques d'une zone de l'entrefer sur une hauteur de 10 mm d'une suspension de laponite concentrée à 0,20% volumique à différents nombres de Taylor (rotor $r2$ ). ....	100
Figure III.4–7 : Cartographies de temps caractéristiques déterminés par les simulations. ....	101
Figure III.4–8 : Cartographies de temps caractéristiques de la cellule de Couette sur une hauteur de 10 mm et sur tout l'entrefer d'une suspension de laponite concentrée à 1.21% volumique à différentes vitesses de rotation (rotor $r2$ ). ....	102

Figure III.4–9 : Cliché de la suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique après 5 jours de cisaillement avec une vitesse de rotation du rotor de 10 tr/min dans le montage couplé. ....	103
Figure III.4–10 : Profil de vitesse d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 10 tr/min. ....	104
Figure III.4–11 : Profil de vitesse d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 100 tr/min. ....	104
Figure III.4–12 : Épaisseur de gel en fonction du temps d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique pour différentes vitesses de rotation observée avec le mode hétérodyne. ....	105
Figure III.4–13 : Photographies montrant la progression de gel d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% $\Phi_V$ à une vitesse de rotation de 100 tr/min (rotor $r_2$ ) à différents temps : (a) 0 h ; (b) 96 h ; (c) 192 h ; (d) 288h. ....	106
Figure III.4–14 : Intensité en fonction de la position dans l'entrefer et du temps pour une vitesse de 100 tr/min pour différentes prises d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique. ....	107
Figure III.4–15 : Épaisseur de gel en fonction du temps d'une suspension de laponite concentrée à 1,21% volumique pour différentes vitesses de rotation observée par caméra. .	107
Figure III.4–16 : Évolution du couple mesuré par le rhéomètre en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 25 tr/min. Pour information, la taille de gel est également tracée. ....	109
Figure III.4–17 : Évolution du couple et de l'épaisseur de gel en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 100 tr/min. ....	110
Figure III.4–18 : Évolution de la viscosité de la phase non-gélifiée en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 25 tr/min. ....	111
Figure III.4–19 : Évolution de la viscosité de la phase non-gélifiée en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 100 tr/min. ....	111
Figure III.4–20 : Évolution du rapport entre le coefficient de diffusion brownien $D_0$ et celui au sein du gel $D_{gel}$ au cours du temps pour 25 tr/min et 100 tr/min. ....	112



# Bibliographie

---

- [1] **A. M. K. Laganapan, A. Videcoq, M. Bienia, T. Ala-Nissila, D. Bochicchio, and R. Ferrando**, “Computation of shear viscosity of colloidal suspensions by SRD-MD,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 14, p. 144101, Apr. 2015.
- [2] **M. Couette**, “Sur un nouvel appareil pour l’étude du frottement des fluides,” 1888.
- [3] **J.-M. Piau and M. Piau**, “The relevance of viscosity and slip at the wall early days in rheology and rheometry,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 49, 2005.
- [4] **G. I. Taylor**, “Stability of a Viscous Liquid Contained between Two Rotating Cylinders,” *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 223, pp. 289–343, 1923.
- [5] **S. Chandrasekhar**, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. 1961.
- [6] **É. Guyon, J.-P. Hulin, and L. Petit**, *Hydrodynamique Physique*. 2012.
- [7] **C. D. Andereck, S. S. Liu, and H. L. Swinney**, “Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 164, p. 155, 1986.
- [8] **N. Willenbacher**, “Unusual thixotropic properties of aqueous dispersions of Laponite RD,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 182, no. 2, pp. 501–510, 1996.
- [9] **H. A. Barnes**, “Thixotropy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 70, pp. 1–33, 1997.
- [10] **P. W. Voorhees**, “The theory of Ostwald ripening,” *J. Stat. Phys.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 231–252, 1985.
- [11] **K. Hayes, M. Buckley, I. Cohen, and L. A. Archer**, “High Resolution Shear Profile Measurements in Entangled Polymers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 21, pp. 1–4, Nov. 2008.
- [12] **P. Coussot and C. Ancey**, “Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes,” *Phys. Rev. E*, vol. 59, no. 4, pp. 4445–4457, Apr. 1999.
- [13] **J. Van der Gucht, M. Lemmers, W. Knoben, N. A. . Besseling, and M. P. Lettinga**, “Multiple shear-banding transitions in a supramolecular polymer solution,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 10, p. 108301, Sep. 2006.

- [14] **D. Roux, F. Nallet, and O. Diat**, "Rheology of Lyotropic Lamellar Phases," *Europhys. Lett.*, vol. 24, no. 1, pp. 53–58, 2007.
- [15] **C. Meyer, S. Asnacios, C. Bourgaux, and M. Kleman**, "Effects of Shear on a Lyotropic Lamellar Phase," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 332, no. 1, pp. 531–538, 1999.
- [16] **G. I. Taylor**, "Fluid Friction Between Rotating Cylinders I - Torque Measurements," *Proc. R. Soc. London*, vol. 157, no. 892, pp. 546–564, 1936.
- [17] **T. Watanabe and Y. Toya**, "Vertical Taylor–Couette flow with free surface at small aspect ratio," *Acta Mech.*, vol. 223, no. 2, pp. 347–353, Nov. 2011.
- [18] **M. J. Burin, H. Ji, E. Schartman, R. Cutler, P. Heitzenroeder, W. Liu, L. Morris, and S. Raftopolous**, "Reduction of Ekman circulation within Taylor-Couette flow," *Exp. Fluids*, vol. 40, pp. 962–966, 2006.
- [19] **S. G. Huisman, D. P. M. Van Gils, S. Grossmann, C. Sun, and D. Lohse**, "Ultimate Turbulent Taylor-Couette Flow," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 1–5, 2011.
- [20] **J. E. Burkhalter and E. L. Koschmieder**, "Steady supercritical Taylor vortex flow," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 58, p. 547, 1973.
- [21] **J.-B. Salmon, S. Manneville, A. Colin, and B. Pouligny**, "An optical fiber based interferometer to measure velocity profiles in sheared complex fluids," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 2, pp. 143–154, Nov. 2002.
- [22] **C. F. Bohren and D. R. Huffman**, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles," in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.
- [23] **B. J. Berne and R. Pecora**, *Dynamic Light Scattering : with applications to chemistry, biology, and physics*. New-York: John Wiley & Sons, 1976.
- [24] **S. W. Provencher and P. Stzpanek**, "Global Analysis of Dynamic Light Scattering Autocorrelation Functions," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 13, pp. 291–294, 1996.
- [25] **R. Klein and G. Nägele**, "Static and dynamic scattering by concentrated systems: theory," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 4–10, Feb. 1996.
- [26] **A. Tomilov, A. Videcoq, T. Chartier, T. Ala-Nissila, and I. Vattulainen**, "Tracer

- diffusion in colloidal suspensions under dilute and crowded conditions with hydrodynamic interactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 137, p. 11, 2012.
- [27] **B. J. Ackerson and N. A. Clark**, "Dynamic light scattering at low rates of shear," *J. Phys.*, vol. 42, pp. 929–936, 1981.
- [28] **G. G. Fuller, J. M. Rallsont, R. L. Schmidtt, and L. G. Leal**, "The measurement of velocity gradients in laminar flow by homodyne light-scattering spectroscopy," *J. Fluid Mech.*, vol. 100, pp. 555–575, 1980.
- [29] **J. J. Wang, D. Yavich, and L. G. Leal**, "Time-resolved velocity gradient and optical anisotropy in linear flow by photon correlation spectroscopy," *Phys. fluids*, vol. 6, no. 11, pp. 3519–3534, 1994.
- [30] **J.-B. Salmon, L. Bécu, S. Manneville, and A. Colin**, "Towards local rheology of emulsions under Couette flow using Dynamic Light Scattering," *Eur. Phys. J. E. Soft Matter*, vol. 10, no. 3, pp. 209–221, Mar. 2003.
- [31] **S. Manneville, J.-B. Salmon, L. Bécu, A. Colin, and F. Molino**, "Inhomogeneous flows in sheared complex fluids," *Rheol. Acta*, vol. 43, no. 5, pp. 408–416, Apr. 2004.
- [32] **M. J. Weber**, *Handbook of Optical Materials*. 2002.
- [33] **S. K. Kawatra, A. K. Bakshi, and T. E. Miller Jr**, "Rheological characterization of mineral suspensions using a vibrating sphere and a rotational viscometer," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 44–45, pp. 155–165, 1996.
- [34] **M. Kosmulski**, *Chemical Properties of Material Surfaces*. 2001.
- [35] **C. O. Metin, R. T. Bonnecaze, and Q. P. Nguyen**, "Shear rheology of silica nanoparticle dispersions," *Appl. Rheol.*, vol. 21, no. 1, 2011.
- [36] **A. Mourchid, E. Lécolier, H. Van Damme, and P. Levitz**, "On Viscoelastic, Birefringent, and Swelling Properties of Laponite Clay Suspensions: Revisited Phase Diagram," *Langmuir*, vol. 14, no. 17, pp. 4718–4723, Aug. 1998.
- [37] **R. Perkins, R. Brace, and E. Matijevic**, "Colloid and Surface Properties of Clay Suspensions I. Laponite CP," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 417–426, 1974.
- [38] **M. Cerbelaud**, "Hétéroagglomération de suspensions céramiques : une étude numérique," 2008.

- [39] **B. S. Neumann and K. G. Sansom**, "The Formation of Stable Sols from Laponite, A Synthetic Hectorite-Like Clay," *Clay Miner.*, vol. 8, no. 4, pp. 389–404, 1970.
- [40] **BYK**, "LAPONITE – Performance Additives."
- [41] **B. S. Neumann and K. G. Sansom**, "The rheological properties of dispersions of laponite, a synthetic hectorite-like clay, in electrolyte solutions," *Clay Miner.*, vol. 9, no. 2, pp. 231–243, 1971.
- [42] **F. Pignon, A. Magnin, J.-M. Piau, G. Belina, and P. Panine**, "Structure and orientation dynamics of sepiolite fibers–poly(ethylene oxide) aqueous suspensions under extensional and shear flow, probed by in situ SAXS," *Rheol. Acta*, vol. 48, no. 5, pp. 563–578, Apr. 2009.
- [43] **J. D. F. Ramsay**, "Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 109, no. 2, pp. 441–447, 1986.
- [44] **R. G. Avery and J. D. F. Ramsay**, "Colloidal Properties of Synthetic Hectorite Clay Dispersions II . Light and Small Angle Neutron Scattering," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 109, no. 2, pp. 441–447, 1986.
- [45] **J. D. F. Ramsay, S. W. Swanton, and J. Bunce**, "Swelling and Dispersion of Smectite Clay Colloids : Determination of Structure by Neutron Diffraction and Small-angle Neutron Scattering," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 23, pp. 3919–3926, 1990.
- [46] **J. D. F. Ramsay and P. Lindner**, "Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, no. 23, p. 4207, 1993.
- [47] **S. Coccard, J.-F. Tassin, and T. Nicolai**, "Dynamical mechanical properties of gelling colloidal disks," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 44, no. 3, p. 585, 2000.
- [48] **D. Bonn, S. Tanase, B. Abou, H. Tanaka, and J. Meunier**, "Laponite: Aging and Shear Rejuvenation of a Colloidal Glass," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 1, p. 4, Jun. 2002.
- [49] **F. Pignon, A. Magnin, and J.-M. Piau**, "Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques," *Journal of Rheology*, vol. 42, no. 6. p. 1349, 1998.

- [50] **A. Mourchid and P. Levitz**, “Long-term gelation of laponite aqueous dispersions,” *Phys. Rev. E*, vol. 57, no. 5, pp. 4887–4890, 2000.
- [51] **M. Dijkstra, J. P. Hansen, and P. A. Madden**, “Gelation of a clay colloid suspension,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 11, pp. 2236–2239, 1995.
- [52] **S. M. Fielding, P. Sollich, and M. E. Cates**, “Ageing and Rheology in Soft Materials,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 44, pp. 1–54, 1999.
- [53] **P. Sollich, F. Lequeux, P. Hébraud, and M. E. Cates**, “Rheology of Soft Glassy Materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 10, pp. 2020–2023, Mar. 1997.
- [54] **L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, P. Le Doussal, and L. Peliti**, “Glassy behaviour in disordered systems with nonrelaxational dynamics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 2, pp. 350–353, Jan. 1997.
- [55] **P. Sollich**, “Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials,” *Phys. Rev. E*, vol. 58, no. 1, pp. 738–759, Jul. 1998.
- [56] **B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier**, “Nonlinear rheology of Laponite suspensions under an external drive,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 47, no. 4, pp. 979–988, 2003.
- [57] **D. W. Thompson and J. T. Butterworth**, “The Nature of Laponite and Its Aqueous Dispersions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 236–243, 1992.
- [58] **D. Burger, J. Gisin, and E. Bartsch**, “Synthesis of sterically stabilized perfluorinated aqueous latices,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 442, pp. 123–131, Feb. 2013.
- [59] **G. Pan, A. S. Tse, R. Kesavamoorthy, and S. A. Asher**, “Synthesis of Highly Fluorinated Monodisperse Colloids for Low Refractive Index Crystalline Colloidal Arrays,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 7863, no. 22, pp. 6518–6524, 1998.
- [60] **G. H. Koenderink, S. Sacanna, C. Pathmamanoharan, M. Rasa, and A. P. Philipse**, “Preparation and Properties of Optically Transparent Aqueous Dispersions of Monodisperse Fluorinated Colloids,” *Langmuir*, vol. 17, no. 20, pp. 6086–6093, 2001.
- [61] **L. C. Katz, A. Burkhalter, and W. J. Dreyer**, “Protocol for use of Fluorescent Latex Microspheres,” *Sakaguchi Lab Protoc.*, pp. 1–2, 2001.
- [62] **S. Sacanna and A. P. Philipse**, “Preparation and properties of monodisperse latex

- spheres with controlled magnetic moment for field-induced colloidal crystallization and (dipolar) chain formation.," *Langmuir*, vol. 22, no. 24, pp. 10209–16, Nov. 2006.
- [63] **S. Sacanna, G. H. Koenderink, and A. P. Philipse**, "Microemulsion synthesis of fluorinated latex spheres.," *Langmuir*, vol. 20, no. 19, pp. 8398–400, Sep. 2004.
- [64] **D. M. Liu**, "Particle packing and rheological property of highly-concentrated ceramic suspensions:  $\eta_{sp}/c$  determination and viscosity prediction," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 5503–5507, 2000.
- [65] **C. O. Metin, R. T. Bonnecaze, L. W. Lake, and C. R. Miranda**, "Aggregation kinetics and shear rheology of aqueous silica suspensions," *Appl. Nanosci.*, vol. 4, no. 2, pp. 169–178, 2014.
- [66] **A. Akonur and R. M. Lueptow**, "Three-dimensional velocity field for wavy Taylor – Couette flow," *Phys. fluids*, vol. 15, no. 4, 2003.
- [67] **P. Mongondry**, "Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs," 2003.

## **Etude par diffusion de lumière de suspensions colloïdales concentrées sous contrainte**

**Résumé :** Ce travail de thèse s'inscrit dans une approche fondamentale expérimentale de l'étude de suspensions céramiques, au travers de la mise en place d'un banc de mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) sur une suspension en écoulement. L'étude a été effectuée sur des suspensions céramiques concentrées de silice nanométrique et de laponite dans une géométrie de Couette. La technique de mesure par DLS permet d'obtenir des informations locales telles que le taux de cisaillement et la vitesse locale des particules. À travers ces mesures et d'observation vidéo, les profils de vitesse ont permis de comprendre l'évolution du comportement rhéologique de ces suspensions concentrées. De plus, les suspensions concentrées en laponite forment un gel lorsque celles-ci sont au repos. Si ce gel subit un cisaillement, il se déstructure pour redevenir une suspension « liquide ». Cependant, du gel apparaît sous cisaillement et sa formation a également été observée par DLS et par vidéo.

**Mots clés :** Rhéologie, DLS, Cellule de Couette, Silice nanométrique, Laponite, suspensions concentrées.

## **Study by dynamic light scattering of concentrated colloidal suspensions under stress**

**Summary :** This thesis is part of a fundamental experimental approach to the study of ceramics suspensions, through the establishment of a panel of dynamic light scattering (DLS) measurement to a flowing suspension. The study was performed on ceramic concentrated suspensions of nanometric silica and laponite in Couette geometry. The measurement technique by DLS provides local information such as the shear rate and the local velocity of the particles. Through these measurements and video observation, velocity profiles have allowed to understand the evolution of the rheological behavior of concentrated suspensions. Moreover, concentrated suspensions of laponite form a gel when these are at rest. If this gel undergoes shear, this one deconstructs to become a « liquid » suspension. However, the gel appears under shear and its formation was also observed by DLS and camera.

**Keywords :** Rheology, DLS, Couette's Cell, nanometric silica, laponite, concentrated suspensions.