



HAL
open science

Caractérisation rhéologique et structurale de boues issues de procédés de traitement et étude de l'influence d'ultrasons sur leurs propriétés d'écoulement

Sébastien Castel

► **To cite this version:**

Sébastien Castel. Caractérisation rhéologique et structurale de boues issues de procédés de traitement et étude de l'influence d'ultrasons sur leurs propriétés d'écoulement. Physique [physics]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2024. Français. NNT : 2024ENSL0062 . tel-04876589

HAL Id: tel-04876589

<https://theses.hal.science/tel-04876589v1>

Submitted on 9 Jan 2025

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

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



THESE

en vue de l'obtention du grade de Docteur, délivré par
l'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Ecole Doctorale N° 52
École Doctorale de Physique et Astrophysique de Lyon

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 11/10/2024, par :

Sébastien CASTEL

Caractérisation rhéologique et structurale de boues issues de procédés de traitement et étude de l'influence d'ultrasons sur leurs propriétés d'écoulement

Devant le jury composé de :

LEROUGE, Sandra	Professeure des universités	Univ. Paris Cité	Rapporteuse
OVARLEZ, Guillaume	Directeur de recherche	Univ. de Bordeaux	Rapporteur
CHARTON, Sophie	Ingénieure Chercheur	CEA Marcoule	Examinatrice
MARCHAL, Philippe	Ingénieur de recherche	Univ. de Lorraine	Examinateur
MANNEVILLE, Sébastien	Professeur des universités	ENS de Lyon	Directeur
POULESQUEN, Arnaud	Ingénieur Chercheur	CEA Marcoule	Co-directeur

« En avant Marcel ! »

C'est Pas Sorcier, source d'inspiration depuis 1993

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée en codirection entre le Laboratoire de Formulation et de Caractérisation des Matériaux minéraux du CEA de Marcoule et le Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon. A ce titre, je tiens à formuler mes plus sincères remerciements à mes deux co-directeurs, qui savent si bien donner l'impression que l'obtention du prix Maurice Couette est une formalité.

Merci Arnaud, pour ton implication sans faille pendant cette thèse, à la fois dans ta gestion du quotidien et dans ton soutien à long terme. Je te remercie également pour la grande facilité que j'ai eu à pouvoir discuter avec toi, aussi bien au bureau qu'autour d'une moussaka grecque ou de lobster rolls de Boston par exemple.

Merci Sébastien pour ta patience inégalée face aux complexités administratives de l'ED. Plus sérieusement, je te remercie pour ton humanité et ta pédagogie tout au long de ce parcours. Merci d'avoir toujours su trouver un moment, dans ton emploi du temps chargé, pour m'accompagner lors de mes visites à Lyon et pour la qualité de ta direction.

Je tiens également à remercier mes deux chefs de laboratoire, Stéphane et Jean-Baptiste, pour leur suivi et leur soutien pendant ces trois années. Un grand merci à l'équipe de techniciens du laboratoire, notamment à Thomas pour nos discussions toujours distinguées autour du monde la rhéologie et à Pascal pour ton expertise en analyse du solide et en coins à champignon.

Ma reconnaissance s'étend également aux nombreux chercheurs avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger durant cette thèse. Merci au trio niçois Rudy, Romain et Léa pour la richesse de nos échanges dignes de réunions officielles d'avancement de thèse. Merci aussi à Louis-Vincent lors de ton passage au laboratoire pour ta capacité à toujours trouver une formule mathématique pour représenter n'importe quel phénomène complexe, mais aussi pour ta pédagogie. Thank you Gareth, Bavand and Mohua for your warm welcome at MIT and the interesting discussions that came through. Thank you to the MISTI project for making those collaborations possible. Merci aux chercheurs lyonnais, en particulier Thibaud et Thomas, pour la richesse de nos échanges lors que mes quelques passages en terre lyonnaise.

Merci à Frédéric PIGNON pour le temps, le talent, et le dispositif ultrasonore USAXS que tu as si gentiment mis à notre disposition. Merci à Christian CASTANIER pour les vidéos et les expériences de rhéologie sur boues radioactives, qui ont permis de renforcer l'impact de mes diapositives de soutenance.

Un grand merci à Aymane pour ton aide précieuse dans la mise au point et la réalisation des expériences sur le dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance. Ton efficacité pendant ton stage a été remarquable, et j'ai beaucoup apprécié ta contribution.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la bonne ambiance de ces trois années. Merci à ma tutrice de stage, Sophie, pour ton accueil chaleureux au sein du CEA. J'ai adoré les 6 mois où nous avons travaillé ensemble, puis les quelques années qui s'en sont suivies. Tu as retrouvé le C_0 ?

Merci aussi aux collègues de la salle des stagiaires Thomas, Loan et Stephen d'avoir été présents du stage à la thèse. Très beaux memes validés par la sphère thésarde à qui je joins aussi mes remerciements : Laure, Arthur, Aline, Axel, Charly, Hicham et Théo. Merci ensuite à la team LCBC « originelle » : Rachel, Gabriel, Charles R., Benoit, Richard, Jihane, George et Aziz et nos

retrouvailles régulières autour de pique-niques burgers ! Merci ensuite à la relève Hugo, Jules, Noeline, Manon, Charles B., Xavi et Alexis qui fait presque parti de labo à présent ! Courage à Célia qui n'a aujourd'hui plus personne dans son bureau avec qui discuter de tout et de rien.

Merci aussi à tous les collègues avec qui je n'ai pas directement travaillé mais qui ont contribué à cette thèse : Pia, Elise, Yann, Lucas, David et Rafael. Merci au bureau de l'AISTHER 2023 d'avoir bien voulu me supporter pendant un an comme président.

Cette dernière partie concerne ma famille.

Merci à mes parents pour votre soutien indéfectible tout au long de mes études, sans me pousser ni me retenir, même quand mes projets semblaient un peu fous, comme passer un an de l'autre côté de l'Atlantique. Merci à mon grand frère Nicolas, mon premier modèle, pour m'avoir transmis le goût des sciences et des connaissances, ainsi que pour tes conseils avisés, qu'il s'agisse d'orientation ou de choix de randonnées.

Et enfin, merci à Anaïs, la personne qui partage ma vie depuis maintenant trois ans. Merci pour ton soutien constant, aussi bien au quotidien qu'à l'autre bout du monde. Même le Covid n'a pas pu t'empêcher de relire mon manuscrit jusque dans les derniers instants. Je t'aime, Anaïs.

Après 2 pages de remerciement et 25 « merci », je vous laisse, cher lecteur, parcourir le fruit de ces trois années.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1	Présentation de l'industrie nucléaire.....	2
1.1	Contexte de l'industrie nucléaire.....	2
1.2	Les modes de gestion des déchets radioactifs	4
2	Traitement des effluents liquides radioactifs	5
2.1	Origines.....	5
2.2	Méthodes de traitement possibles.....	6
2.3	Cas du traitement des effluents aqueux à la STEL de Marcoule	8
3	Présentation des boues radioactives.....	11
3.1	Description	11
3.2	Type et origine des boues.....	11
3.3	Reprise des boues	14
3.4	Inventaire des boues en France	15
4	Objectifs de la thèse	16

CHAPITRE 1 : CONTEXTE SCIENTIFIQUE

1	Rhéologie	23
1.1	Généralités sur la rhéologie.....	23
1.2	Grandeurs usuelles d'écoulement.....	24
1.3	Propriétés des matériaux idéaux.....	25
1.4	Viscoélasticité.....	26
1.5	Propriétés d'écoulement des fluides.....	27
1.6	Rhéométrie rotative.....	31
2	Etude locale de l'écoulement	33
2.1	Limites de la rhéologie classique.....	34
2.2	Description des techniques d'imagerie.....	37
3	Ultrasons de puissance	42
3.1	Généralité sur les ultrasons.....	42
3.2	Génération des ultrasons.....	44
3.3	Effets des vibrations sur les milieux complexes : des granulaires secs aux gels colloïdaux.....	47
4	Ouverture sur les travaux de thèse	53

CHAPITRE 2 : MATERIAUX UTILISES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1	Matériaux.....	65
1.1	Production de la boue STEMA	65
1.2	Analyse de la boue STEMA.....	67
1.3	Production des boues simplifiées	74
1.4	Analyse des boues simplifiées	78
2	Dispositifs de mesure rhéologique.....	82
2.1	Montage de rhéologie classique.....	82
2.2	Montage d'imagerie ultrasonore couplée à la rhéométrie.....	83
2.3	Implémentation d'un montage couplant rhéologie et ultrasons de puissance	87
2.4	Vérification du montage couplant rhéologie et ultrasons de puissance sur un gel de noir de carbone	101

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION RHEOLOGIQUE GLOBALE ET LOCALE DE LA BOUE MODELE

1	Caractérisation de la Boue modèle.....	110
1.1	Résistance au séchage	110
1.2	Courbes d'écoulement	111
1.3	Effet de l'extrait sec sur les propriétés viscoélastiques linéaires et non-linéaires... ..	113
1.4	Réduction de la viscosité sous cisaillement prolongé	115
2	Imagerie Ultrasonore de l'Écoulement de la Boue modèle	117
2.1	Écoulement sous taux de cisaillement constant.....	117
2.2	Démarrage de l'écoulement sous contrainte.....	121
3	Conclusion du chapitre	129

CHAPITRE 4 : ULTRASONS DE PUISSANCE ET RHEOLOGIE

1	Évaluation du dispositif expérimental sur le comportement viscoélastique des boues étudiées.....	135
1.1	<u>Élaboration d'un protocole standard de balayage en temps</u>	<u>135</u>
1.2	<u>Etude de l'effet de la température.....</u>	<u>138</u>
1.3	<u>Résultats des balayages en temps en présence d'ultrasons.....</u>	<u>144</u>
1.4	<u>Analyse des balayages en temps en présence d'ultrasons.....</u>	<u>147</u>
1.5	<u>Proposition de mécanisme.....</u>	<u>153</u>
2	Comportement de la boue modèle sous écoulement et sous ultrasons	153
2.1	<u>Comportement des boues sous écoulement et sous ultrasons</u>	<u>153</u>
2.2	<u>Fluage sous ultrasons.....</u>	<u>155</u>
2.3	<u>Paliers de taux de cisaillement sous ultrasons</u>	<u>157</u>
2.4	<u>Ouverture sur des boues simplifiées</u>	<u>160</u>
3	Conclusion et perspective du chapitre.....	161

CHAPITRE 5 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES

1	Synthèse des résultats obtenus	165
2	Perspectives.....	166

ANNEXES

ANNEXE 1	: Cahier des charges de la production de la boue STEMA.....	170
ANNEXE 2	: Schéma descriptif du protocole utilisé pour la production de la boue STEMA..	171
ANNEXE 3	: Turbiscan	172
ANNEXE 4	: Fluorescence X.....	173
ANNEXE 5	: ICP-AES	174
ANNEXE 6	: Chromatographie Ionique	175
ANNEXE 7	: DRX.....	176
ANNEXE 8	: Effet de la géométrie sur des balayages en amplitude pour trois teneur en eau	177
ANNEXE 9	: Modélisation de l'écoulement des géométries <i>cup and bob</i>	178
ANNEXE 10	: Contrainte lors de la mise en écoulement de la boue modèle par fluage	179
ANNEXE 11	: Caractérisation rhéologique des Boues simplifiées.....	180
ANNEXE 12	: Effet de la présence d'un bourrelet autour d'une échantillon de boue modèle..	183

INTRODUCTION

SOMMAIRE

1	Présentation de l'industrie nucléaire.....	2
1.1	Contexte de l'industrie nucléaire.....	2
1.2	Les modes de gestion des déchets radioactifs	4
2	Traitement des effluents liquides radioactifs	5
2.1	Origines.....	5
2.2	Méthodes de traitement possibles.....	6
2.2.1	Evaporation	6
2.2.2	Séparation de phase.....	6
2.2.3	Echange ionique.....	6
2.2.4	Coprécipitation.....	7
2.2.5	Adsorption	8
2.2.6	Biotechnologies.....	8
2.2.7	Cas des effluents liquides organiques.....	8
2.3	Cas du traitement des effluents aqueux à la STEL de Marcoule	8
2.3.1	Composition chimique moyenne.....	9
2.3.2	Traitements utilisés.....	9
3	Présentation des boues radioactives.....	11
3.1	Description	11
3.2	Type et origine des boues.....	11
3.2.1	Boues de coprécipitation	11
3.2.2	Boues historiques (résidus de fond de cuve)	12
3.2.3	Boues de décantation.....	12
3.2.4	Cas des boues de Fukushima.....	13
3.3	Reprise des boues.....	14
3.3.1	Reprise par voie liquide.....	14
3.3.2	Reprise mécanique par aspiration.....	15
3.3.3	Reprise mécanique directe.....	15
3.4	Inventaire des boues en France.....	15
4	Objectifs de la thèse	16

Cette thèse porte sur la caractérisation des propriétés d'écoulement de boues issues de l'industrie nucléaire, ainsi que sur l'étude exploratoire de l'évolution de ces propriétés lors de l'émission d'ultrasons de puissance. Ce sujet s'inscrit dans le cadre réglementaire de la politique de gestion des déchets radioactifs et a pour objectif de faciliter la manutention des boues radioactives. Cette première partie a pour objectif de situer le propos dans le contexte de l'industrie nucléaire en commençant par une description générale de l'industrie, suivie d'une explication des différentes techniques de traitement d'effluents radioactifs, afin de proposer une description des différentes origines de boues radioactives.

1 PRESENTATION DE L'INDUSTRIE NUCLEAIRE

1.1 Contexte de l'industrie nucléaire

Dans le cadre de son indépendance énergétique et de la décarbonation de son réseau électrique, la France a fait le choix de baser sa production électrique principalement sur l'énergie nucléaire. Ainsi, en 2022, 66,6 % de l'électricité produite en France provient de la filière nucléaire [1]. Sur la scène internationale, la France se place en 2^{ème} position en terme de nombre de réacteurs nucléaires opérationnels derrière les Etats-Unis et devant la Chine, ce qui en fait une nation leader du domaine comme l'illustre la Figure 2-1.



Figure 2-1 : Nombre de réacteurs nucléaires opérationnels en 2021 selon l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA) [2].

Comme toute industrie, la filière électronucléaire est à l'origine d'un certain nombre de déchets, dont une partie est radioactive. D'autres secteurs économiques produisent également des déchets radioactifs comme le secteur de la recherche, de la défense et de la médecine. La Figure 0-2 présente les proportions en volume de déchets radioactifs produits par chaque secteur économique émetteur.

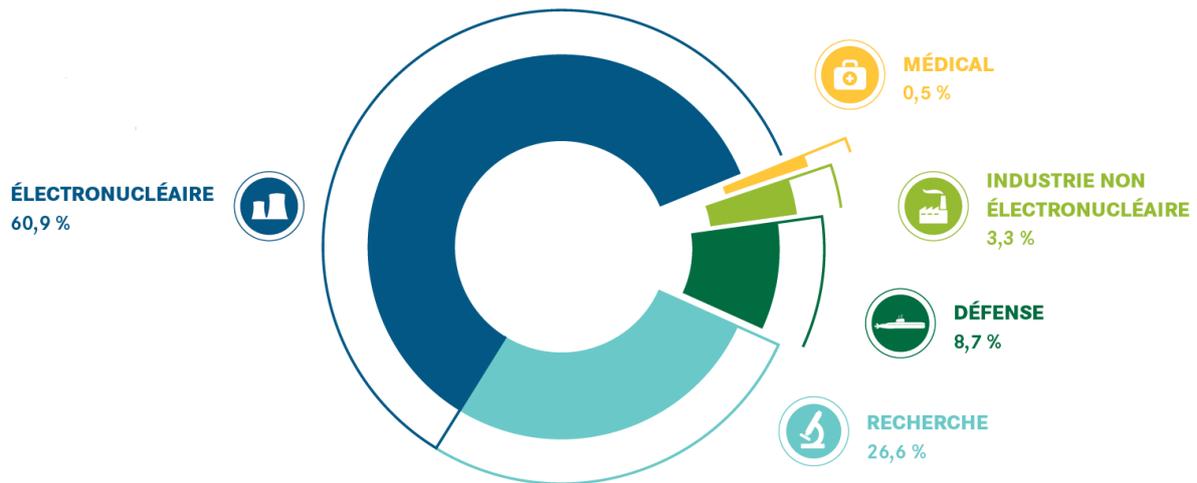


Figure 2-2 : Répartition par secteur économique du volume de déchets (en équivalent conditionné) à fin 2021 [3].

Un déchet radioactif est défini comme étant une substance émettrice de rayons ionisants, et pour laquelle aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée. Par opposition, une matière radioactive est associée à une application présumée [4]. Les déchets radioactifs sont soumis à une classification en fonction de deux critères : son activité et sa période radioactive. L'activité d'un déchet est définie comme la quantité d'atomes radioactifs qui se désintègrent par unité de temps. La période radioactive, aussi appelée demi-vie, vaut de son côté le temps nécessaire pour que l'activité d'un déchet soit divisée par deux. Cette classification est détaillée dans le Tableau 2-1.

Activité \ Période Radioactive	Vie très courte (VTC) (période < 100 jours)	Principalement vie courte (VC) (période ≤ 31 ans)	Principalement vie longue (VL) (période > 31 ans)
Très faible activité (TFA) < 10 ² Bq/g	VTC Désintégration radioactive naturelle sur site de production	TFA Stockage en surface (CIREs*)	
Faible activité (FA) 10 ² - 10 ⁶ Bq/g		FMA-VC Stockage en surface (CSA**)	FA-VL Stockage souterrain (Recherche en cours)
Moyenne activité (MA) 10 ⁶ - 10 ⁹ Bq/g			MA-VL Stockage réversible en couche géologique profonde (Recherche en cours)
Haute activité (HA) > 10 ⁹ Bq/g	<i>Non applicable</i>	HA Stockage réversible en couche géologique profonde (Recherche en cours)	

Tableau 2-1 : Catégories de déchets radioactifs (rouge) et méthode de gestion privilégiée en France (bleu). * CIREs : Centre Industriel de Regroupement, d'Entreposage et de Stockage. ** CSA : Centre de Stockage de l'Aube.

La nature physique des déchets radioactifs est extrêmement diverse. A titre d'exemple, on peut retrouver dans les déchets radioactifs des résidus de combustibles, des gaines métalliques ayant séjournées dans un réacteur, des déchets de graphite provenant des premières centrales nucléaires, mais aussi des outils, des gants, des gravats, de la terre, ... De manière générale, les déchets radioactifs sont produits lors du fonctionnement d'installations nucléaires ou pendant leur démantèlement.

1.2 Les modes de gestion des déchets radioactifs

En France, les principes de la gestion des matières et déchets radioactifs s'inscrivent dans un cadre réglementaire strict défini à l'échelle nationale [5] et internationale [6]. Ils obéissent à plusieurs fondements, notamment le respect de la protection de l'environnement, de la santé publique et la volonté de ne pas reporter la mission sur les générations futures. Lorsqu'ils sont produits, les déchets radioactifs se trouvent sous une forme brute qui ne peut pas être directement stockée en raison du grand volume qu'ils occupent et du risque de dissémination dans l'environnement. La stratégie est alors de traiter les déchets, puis de les conditionner.

Le conditionnement consiste à produire des « colis de déchets » qui sont stables, monolithiques et qui garantissent le confinement des radionucléides. Il doit aussi permettre la manutention des déchets. Il s'agit en général de mélanger intimement le déchet à une matrice d'enrobage et de placer le colis de déchet dans un conteneur. La nature de cette matrice d'enrobage varie en fonction de la nature physico-chimique ainsi que de l'activité radiologique du déchet. Les matrices actuellement les plus utilisées sont :

- **Matrice cimentaire** : il s'agit de la famille de matériaux la plus largement utilisée. Elle permet aussi bien de bloquer des déchets solides que des déchets en solution ou sous forme pulvérulente. La Figure 2-3 présente une coupe à but de contrôle de deux colis de déchets enrobés en matrice cimentaire,



Figure 2-3 : Coupe de colis de déchet métallique enrobé en matrice cimentaire sur le site de Marcoule. Source photo : Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA).

- **Matrice vitreuse** : La vitrification consiste à mélanger dans un creuset et à haute température (typiquement 1 100 - 1 300°C) des déchets radioactifs — généralement liquides ou préalablement calcinés — avec une fritte de verre afin d'intégrer à l'échelle atomique tous les radionucléides des déchets au réseau vitreux de manière homogène. Le matériau obtenu après refroidissement est monolithique et homogène sans joints de grains, ce qui réduit la surface de contact avec d'éventuels milieux agressifs, notamment les eaux souterraines d'un stockage géologique,
- **Matrice bitumeuse** : matrice amplement utilisée par le passé pour le conditionnement de boues radioactives. Cette matrice présente une forte compatibilité avec une très large gamme de composition chimique et permet de conditionner une fraction massique de boues relativement élevée. Le conditionnement en matrice bitumeuse est aujourd'hui remplacé par la cimentation ou la vitrification,

- **Matrice polymère** : certains déchets comme des résines échangeuses d'ions peuvent être mélangés à des polymères tels que le polyester, l'ester vinylique ou des résines époxydes [7]. C'est un procédé relativement peu utilisé en raison de la faible tenue sous irradiation des polymères.

Une fois qu'ils sont conditionnés, les déchets peuvent être définitivement stockés. On parle d'**entreposage** lorsque les matières ou déchets radioactifs sont placés à titre temporaire dans une installation spécialement aménagée et de **stockage** lorsque le placement des déchets est potentiellement définitif [4].

En amont de leur conditionnement, certains déchets doivent subir une étape de traitement tel qu'un compactage, une évaporation, une incinération ou encore une fusion [8]. Cela a pour but de réduire le volume final de déchet à traiter qui est en définitive étroitement lié à la complexité et au coût d'une opération de conditionnement de déchets radioactifs. Lors du conditionnement d'effluents liquides radioactifs, cette étape de traitement est incontournable.

2 TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES RADIOACTIFS

Les effluents liquides radioactifs sont des effluents liquides qui contiennent des radionucléides en solution ou sous la forme de particules en suspension. Ces effluents ne peuvent pas être directement rejetés dans la nature car ils représentent des volumes de déchets bruts importants et leur activité initiale peut être relativement élevée. Il est alors nécessaire d'appliquer à ces effluents différentes étapes de traitement avant leur conditionnement.

2.1 Origines

Dans la filière électronucléaire, la production d'effluents liquides contaminés peut se faire à différents stades de la vie des installations. Dès l'exploitation de la centrale nucléaire, des effluents radioactifs sont produits. [9]. Ceux-ci proviennent principalement du circuit primaire du réacteur où des crayons de combustibles sont immergés dans un fluide primaire aqueux. Ce dernier est contaminé par différents radionucléides qui sont produits à plusieurs niveaux. On parle de produits de fission ou d'actinides pour faire référence aux radionucléides provenant de la rupture de certains crayons de combustibles. Ceux-ci se relâchent dans le fluide primaire pendant l'exploitation du réacteur. Les produits de corrosion sont eux relâchés de la structure interne du circuit primaire et activés lors de leur passage dans le cœur. Enfin les produits d'activations sont issues de l'activation directe des molécules du fluide primaire [10]. Ces différents mécanismes sont illustrés par la Figure 2-4. Les effluents peuvent alors être de Moyenne Activité (MA) ou de Faible Activité (FA).

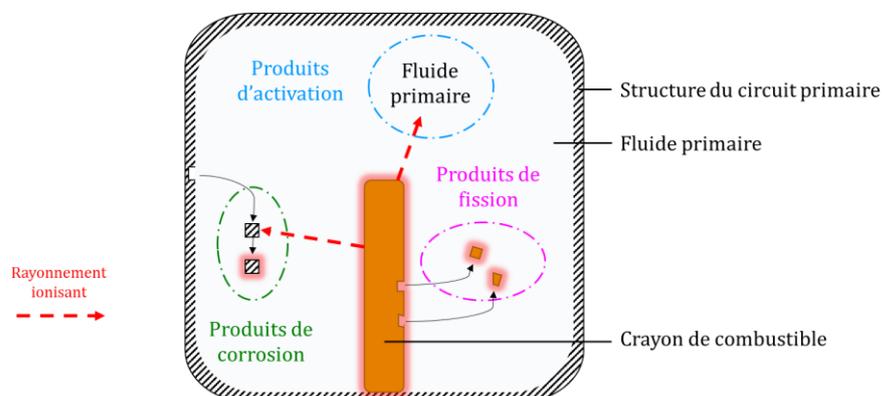


Figure 2-4 : Schéma illustrant les différents mécanismes à l'origine de la contamination du fluide primaire d'un réacteur nucléaire.

Après leur passage en réacteur et en piscine de refroidissement, les combustibles usés vont être retraités ce qui va générer des effluents liquides radioactifs. Le principe de ces procédés est de récupérer avec un rendement le plus élevé possible l'uranium et le plutonium contenus dans les barres de combustible usagées afin de les purifier et de pouvoir permettre une réutilisation d'une partie de la matière active. Le procédé le plus connu est le procédé PUREX [11]. Celui-ci comprend une première étape de dissolution de l'uranium et du plutonium dans une solution d'acide nitrique suivi d'une étape de séparation par extraction liquide-liquide. Les liquides résultant contiennent la quasi-totalité des produits de fission et des actinides mineurs et peuvent être de Haute Activité (HA), Moyenne Activité (MA) ou Faible Activité (FA).

Enfin, lors du démantèlement des installations nucléaires, le rinçage de cuves qui ont servi à entreposer des matières actives produit également un volume important d'effluent liquide radioactif. Ces effluents présentent en général des activités plus faibles.

2.2 Méthodes de traitement possibles

L'objectif premier des étapes de traitements des effluents liquides est la réduction du volume de déchet brut à gérer. Dans un effluent, la contamination radiologique se trouve généralement sous la forme d'ions radioactifs solubilisés ou adsorbés sur des particules micrométriques ou colloïdales. Le traitement consiste alors à séparer ces ions radioactifs du flux principal de solvant permettant ainsi d'obtenir d'une part un matériau contenant la contamination radiologique et d'autre part la majeure partie du solvant alors dépourvu de contamination. Cette étape est aussi appelée décontamination de l'effluent.

Plusieurs procédés sont utilisés à l'échelle industrielle pour le traitement d'effluents aqueux radioactifs : l'évaporation, la coprécipitation chimique, la séparation de phase, l'échange ionique et l'adsorption [9], [12]. Les techniques de traitement des effluents liquides organiques seront également présentées.

2.2.1 Evaporation

L'évaporation [13] est la meilleure technique de réduction des volumes des effluents. Il est possible d'attendre des volumes finaux divisés par des facteurs atteignant de 10^4 à 10^6 par rapport aux volumes initiaux. L'effluent est chauffé afin de faire passer l'eau en phase vapeur et de la séparer des composés non volatiles tels que les sels, qui contiennent la plupart des radionucléides. Ce procédé est particulièrement utile pour traiter des effluents très hétérogènes et contenant des teneurs relativement élevées en sels. Il peut cependant conduire à des phénomènes de corrosion, d'effervescence ou d'entartrage qu'il convient alors de traiter et de résoudre.

2.2.2 Séparation de phase

La séparation de phase est une technique pouvant être utilisée lorsque la contamination radioactive est comprise dans une phase solide en suspension dans l'effluent liquide. Il existe plusieurs types de séparateurs dont les plus courants sont les centrifugeuses, les filtres ou les membranes [14]. Une fois récupérée, la phase solide peut être conditionnée.

2.2.3 Echange ionique

Les procédés par échange d'ions sont très souvent utilisés, en particulier pour l'épuration des circuits primaires et secondaires des réacteurs nucléaires à eau ou pour le traitement des eaux des bassins d'entreposage du combustible [15]. Ils consistent généralement à faire passer un

effluent liquide à décontaminer dans une colonne contenant une substance échangeuse d'ions, typiquement sous la forme solide. La chimie de ces substances a été spécifiquement sélectionnée pour être capable d'échanger des ions (anioniques ou cationiques) de sa structure avec les ions radioactifs de l'effluent. Cette technique est particulièrement utilisée pour traiter de grands volumes d'effluents peu contaminés [16].

2.2.4 Coprécipitation

Enfin, la coprécipitation est le procédé le plus utilisé dans les Stations de Traitement d'Effluents Liquides (STEL). Elle consiste à ajouter à l'effluent à décontaminer des réactifs qui, en formant des précipités solides, entraînent les radionucléides et les piègent à l'intérieur des particules solides. La contamination radioactive est alors transférée dans une phase solide qui est récupérée par une technique de séparation de phase. La phase solide humide récupérée est appelée boue de coprécipitation.

Dans les effluents, la quantité en radionucléides est très faible (inférieur au ppm). La précipitation directe en sels insolubles par ajout d'un réactif n'est pas envisageable car en raison de la solubilité du composé, une quantité de réactifs trop importante serait nécessaire. En revanche, celle-ci devient possible à l'aide d'une réaction de précipitation entraînant décrite ci-dessous.

Les mécanismes physico-chimiques rentrant en jeu dans la coprécipitation sont complexes et ont fait l'objet de plusieurs travaux [17], [18]. Pour décrire simplement le phénomène, la coprécipitation est dirigée par une réaction de précipitation entre deux composés en solution. Le produit de cette addition est un composé insoluble qui précipite dans le milieu. Lors de cette réaction, il est possible qu'un élément présent à l'état de trace dans la solution soit entraîné dans une particule en formation soit en substituant un atome dans la structure du solide, soit en se retrouvant piégé dans des cavités ou des défauts cristallins lors de la formation de la particule (Figure 2-5). Dans les deux cas, l'élément trace doit présenter de fortes affinités et similarités chimiques avec l'élément du réactif de coprécipitation qu'il remplace (rayon ionique similaire, même charge, configurations électroniques analogues).

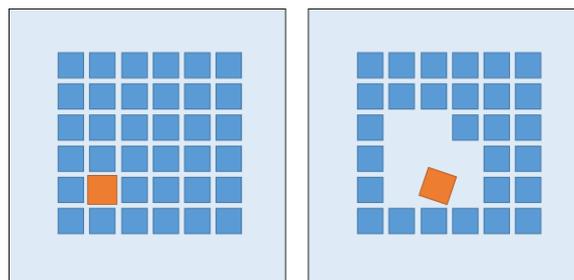


Figure 2-5 : Schéma du phénomène d'entraînement d'un élément trace (carré orange) dans une structure (bleu foncé) produite par une réaction de précipitation. L'élément trace peut soit prendre la place d'un atome initial (gauche), soit être piégé dans des cavités lors de la formation du précipité.

Des réactifs de coprécipitation données ne permettent pas d'insolubiliser l'intégralité des radionucléides. Afin de pouvoir traiter une large gamme d'éléments chimiques, plusieurs réactions de coprécipitation ont lieu successivement dans un même effluent à traiter.

Il est important de considérer plusieurs paramètres lors du choix des réactifs utilisés : les objectifs de décontamination souhaités, l'élimination spécifique d'un ou de tous les radionucléides, les normes de rejet, le type d'effluent et le volume à traiter, le conditionnement final des déchets et l'aspect économique du procédé. Depuis plusieurs décennies, les mêmes réactifs de coprécipitation sont utilisés.

2.2.5 Adsorption

L'adsorption fait référence à des procédés qui utilisent des matériaux poreux pour retirer les radionucléides présents dans les effluents liquides. Parmi ces matériaux on peut retrouver des zéolites [19] ou du carbone activé [20]. Même si les procédés d'adsorption peuvent présenter des taux de décontamination intéressants envers certains radioéléments, leur application pour des flux à la composition complexe et leur robustesse dans des conditions agressives d'acidité, de radioactivité, ou la sélectivité de l'adsorption posent encore des difficultés techniques.

2.2.6 Biotechnologies

Plusieurs biotechnologies permettant de décontaminer de manière prometteuse des effluents liquides radioactifs mais ne sont actuellement pas implantées industriellement. Elles reposent principalement sur la capacité de certains nombreux organismes à accumuler des métaux lourds et des radionucléides [21], [22], qu'ils soient morts ou vivants. Parmi ces biotechnologies peuvent être cités la biotransformation, la biosorption, ou encore la bioaccumulation. Elles ont pour avantages de présenter des impacts limités sur l'environnement et une faible consommation énergétique. En revanche, elles nécessitent un contrôle particulier de l'acidité du milieu, de la température et de la composition de l'effluent à traiter, restreignant ainsi leur champ d'application.

2.2.7 Cas des effluents liquides organiques

Les effluents liquides organiques ne sont pas traités de la même façon que les effluents aqueux. Ils peuvent être issus d'huiles industrielles usagées, comme des huiles de lubrification, des huiles hydrauliques ou des huiles de pompes à vide qui ont subi un rayonnement ionisant [23]. On retrouve également des liquides de scintillation qui proviennent d'appareils de mesure d'activité radiologique [24], ou encore de liquides organiques d'extraction, comme le tributylphosphate (TBP) dans le procédé PUREX [25].

Le procédé de traitement des effluents liquides organiques est l'incinération [26]. Cette technique comprend une étape de déshydratation de l'effluent afin d'éliminer les traces d'eau, puis d'évaporation du solvant organique. Les résidus d'évaporation contiennent alors l'essentiel de la contamination et sont traités en tant que déchets solides. En pratique, une grande partie des effluents organiques ne respectent pas les spécifications liées à l'incinération en terme de composition, d'activité ou de viscosité [27]. Ces effluents sont actuellement entreposés dans l'attente d'une technique de traitement adéquate ou alors sont directement conditionnés sans étape préalable de traitement [28].

2.3 Cas du traitement des effluents aqueux à la STEL de Marcoule

En France, différents ateliers de traitement des effluents aqueux FA-MA ont été mis au point. En général ces ateliers ont été installés près des installations productrices de déchets. Par exemple, les ateliers STE2 et STE3 ont vu le jour sur le site Orano de la Hague afin de traiter les effluents provenant du procédé PUREX. Sur le site de Marcoule, la Station de Traitement des Effluents Liquides (STEL) a été implantée pour traiter les effluents liquides et les conditionner par bitumage. Depuis 2019, un nouvel atelier appelé STEMA (Station de Traitement des Effluents liquides de MARcoule) a été mis en activité afin de conditionner les effluents aqueux en matrice cimentaire [29].

2.3.1 Composition chimique moyenne

La composition des effluents liquides de Faible et Moyenne activité traitée sur STEMA répond à un cahier des charges. En général, ils présentent une salinité relativement élevée (entre 10 et 100 g/L) principalement en raison de la présence d'ions nitrates (NO_3^-), sodium (Na^+), calcium (Ca^{2+}), potassium (K^+) et magnésium (Mg^{2+}). En quantité souvent plus faible, les effluents peuvent contenir des ions sulfates (SO_4^{2-}), phosphates (PO_4^{3-}), aluminium (Al^{3+}), fer ($\text{Fe}^{2/3+}$), fluor (F^-), chlorures (Cl^-) ou manganèse (Mn^{2+}). En plus de leur phase liquide, les effluents peuvent également contenir des solides en suspensions. Les radionucléides les plus présents dans les effluents aqueux FA-MA peuvent être séparés en deux catégories : les émetteurs α et les émetteurs β - γ . Le Tableau 2-2 résume les principales espèces radioactives qui peuvent être présentes dans un effluent aqueux FA-MA.

Rayonnement	Elément	Radionucléide	Période (an)
Emetteur α	Plutonium	^{238}Pu	87,7
		^{239}Pu	24 000
		^{240}Pu	6 500
	Uranium	^{238}U	4,51 milliards
	Neptunium	^{237}Np	2,14 millions
Emetteurs β - γ	Césium	^{134}Cs	2
		^{137}Cs	30
	Strontium	^{89}Sr	50 jours
		^{90}Sr	7
	Ruthénium	^{106}Ru	1
	Cobalt	^{60}Co	5

Tableau 2-2 : Principaux radionucléides pouvant être présents dans les effluents FA-MA ainsi que leurs période de demi-vie.

Parmi cette liste, les espèces majoritaires à traiter sont le ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{106}Ru , et les émetteur α . Ces derniers ne sont pas différenciés dans les stratégies de traitement car leur comportement est similaire vis-à-vis des agents de coprécipitation.

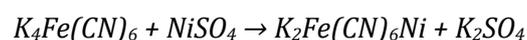
2.3.2 Traitements utilisés

Afin de réduire le volume de déchets radioactifs, la contamination radiologique contenue dans les effluents aqueux FA-MA traités sur STEMA est concentrée dans une phase solide. Les effluents subissent plusieurs étapes de traitement :

- Ajouts successifs de réactifs pour le traitement chimique,
- Flocculation et décantation,
- Filtration.

Dans un premier temps, les réactifs permettant l'insolubilisation des radionucléides sont ajoutés de manière successive tout en agitant la cuve. Le sulfate de baryum (BaSO_4) est utilisé pour entraîner par coprécipitation le strontium lors de sa formation [30]. Les émetteurs α et le ruthénium sont quant à eux capturés par les ions Fe^{2+} ou Cu^{2+} en milieu basique pour former des hydroxydes.

Actuellement, le césium 137 est récupéré à l'aide d'un échangeur ionique colloïdal appelé « Précipité Préformé de Ferrocyanure mixte de Nickel et de potassium » et noté PPFNi [31], [32]. Il s'agit d'un complexe de formule chimique $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ni}$ obtenu par le mélange de deux composés en solution selon la réaction suivante :



Introduction

La capacité du PPFenNi à être un échangeur cationique sélectif du césium provient de sa structure cristallographique. Les atomes Fe(II) et Ni(II) sont entourés par 6 groupes cyanures CN selon une maille octaédrique comme illustré dans la Figure 2-6. Les sites interstitiels cubiques présentent une bonne sélectivité pour les matériaux alcalins selon l'ordre suivant : $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Initialement, les sites du PPFenNi sont occupés par des ions potassium qui peuvent alors être échangés de manière non réversible avec des ions césium présents en solution.

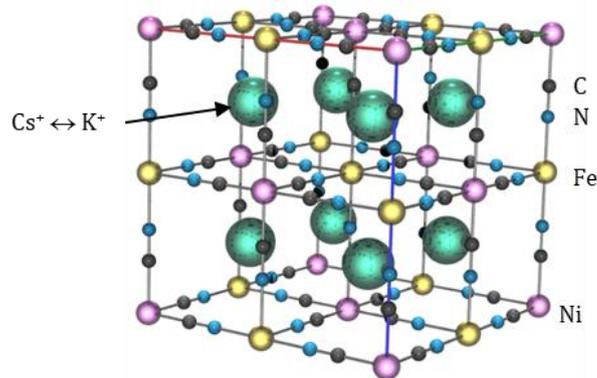


Figure 2-6 : Représentation de la maille du PPFenNi contenant des atomes de Ni (violet), Fe (jaune), C (noir), N (bleu), et des ions K^+ (turquoise) contenus dans les sites interstitiels. Les ions K^+ peuvent être substitués de manière non réversible par des ions Cs^+ .

Le Tableau 2-3 liste les différents traitements chimiques que subissent les effluents ainsi que les réactifs utilisés.

Radionucléides visés	Réactif de coprécipitation	Type de traitement chimique	Formule du réactif	Réaction de précipitation
Sr	Sulfate de baryum	Coprécipitation	$Ba(NO_3)_2(aq)$ $Na_2SO_4(aq)$	$Ba^{2+(aq)} + SO_4^{2-(aq)} \rightarrow BaSO_4(s)$ Sr^{2+} peut remplacer Ba^{2+}
Emetteurs α Ru	Hydroxyde de fer et de cuivre	Coprécipitation	$FeSO_4$ $CuSO_4$ pH = 9	$M^{2+(aq)} + n OH^-(aq) \rightarrow M(OH)_2(s)$ Avec M = Fe ; Cu Emetteurs α ou Ru peuvent remplacer M^{n+}
Cs	PPFeNi	Echange ionique	$K_2Fe(CN)_6Ni$	$K_2Fe(CN)_6Ni + Cs^+ \rightarrow KCsFe(CN)_6Ni + K^+$

Tableau 2-3 : Réactifs utilisés pour le traitement d'effluent MA-FA à la STEL de Marcoule.

Une fois tous les réactifs ajoutés, un flocculant de type polymère anionique est ajouté sous agitation lente. En regroupant les particules en suspensions dans des floccs de plus grande taille, il facilite la sédimentation de la phase liquide.

Le milieu est alors laissé à décanter et une partie du surnageant (typiquement 60%) est pompée et envoyée pour être traitée en tant qu'effluent très faiblement contaminé. Le reste du milieu est remis en suspension et est filtré sur un filtre rotatif à lit poreux.

Un filtre rotatif est un filtre industriel dans lequel un tambour cylindrique revêtu d'une membrane perméable est partiellement immergé dans la suspension à filtrer (Figure 2-7 (a)). La membrane est préalablement recouverte par un gâteau poreux composé d'un sable siliceux appelé la perlite dont l'aspect micrométrique est présenté sur la Figure 2-7 (b). Grâce à un appel d'air depuis l'intérieur du tambour, la suspension est aspirée sur la surface du tambour, et est progressivement

filtrée lors de la rotation du tambour. Avant la fin de la rotation, une lame disposée en contact avec le gâteau racle la surface du tambour pour éliminer les résidus solides obtenus. Cette dernière permet également de racler progressivement la surface du gâteau de perlite afin de l'empêcher d'être colmaté, et de maintenir une perméabilité suffisante pendant toute l'utilisation du filtre.

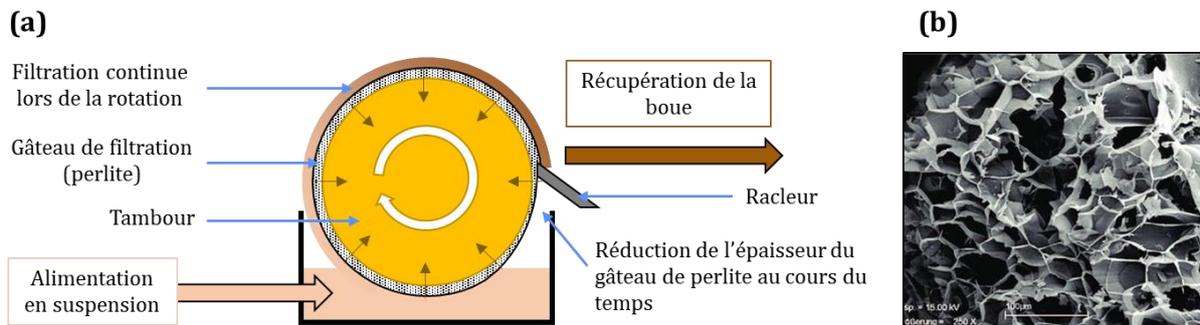


Figure 2-7 : (a) Schéma vue en coupe décrivant le principe d'un filtre rotatif. (b) Image par microscopie électronique de perlite utilisé comme gâteau poreux [33].

L'avancement de la filtration du milieu est déterminé par le temps de contact avec la surface du tambour. La teneur en eau du produit final peut donc être modulée avec la vitesse de rotation du tambour. Le résidu final obtenu est composé d'un mélange de perlite et de suspension en partie filtrée. Il a un aspect pâteux humide et est appelé dans l'industrie « boue de coprécipitation ». En toute rigueur, cette terminologie est inexacte puisque le césium est obtenu par un phénomène d'échange ionique avec le PPF_eNi, et non une coprécipitation.

3 PRESENTATION DES BOUES RADIOACTIVES

3.1 Description

Une boue peut être succinctement décrite comme étant « une suspension de particules solides dans un fluide, généralement aqueux » [34]. Une grande variété de systèmes rentre alors sous cette définition. Pourtant les propriétés peuvent varier drastiquement d'une boue à l'autre. Il est alors nécessaire au préalable de mesurer les propriétés des boues avant toute intervention, comme par exemple :

- Leurs propriétés radiologiques (émission α , β , γ),
- Leurs propriétés chimiques (composition, risque de réaction, ...),
- Leurs propriétés physiques (rhéologie, granulométrie, extrait sec, ...).

En France, il existe principalement trois sources de boues radioactives.

3.2 Type et origine des boues

3.2.1 Boues de coprécipitation

Comme présenté précédemment, les boues de coprécipitation sont les résidus solides humides récupérés après une séparation des phases liquide et solide suite à un traitement par coprécipitation d'un effluent aqueux radioactif. Des analyses chimiques et radiologiques sont effectuées sur les effluents aqueux afin de déterminer la quantité de réactifs à y ajouter.

Comme l'illustre la Figure 2-8, une boue de coprécipitation contient :

- Des particules non browniennes dont les tailles (10-500 μm) induisent la sédimentation naturelle des particules. Il s'agit de particules issues du gâteau de filtration (perlite) et des produits de coprécipitation (BaSO_4),
- Des particules colloïdales dont les petites tailles (10-10 000 nm) permettent de former une suspension hétérogène de particules. Ces particules sont des produits de coprécipitation ou des complexes de type échangeur ionique,
- Un fluide suspensif aqueux particulièrement salin (10-100 g/L de sels) issue majoritairement de la composition initiale de l'effluent traité.

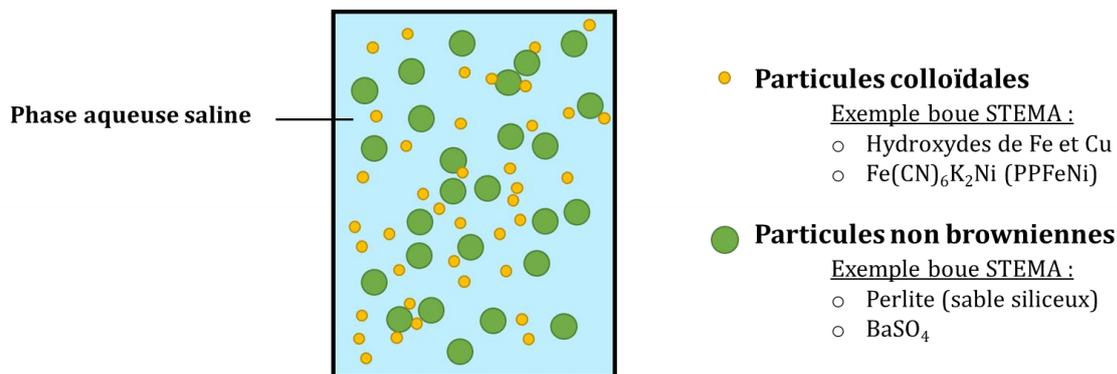


Figure 2-8 : Schéma de la constitution d'une boue de coprécipitation illustrée par l'exemple d'une boue typiquement traitée par l'atelier STEMA. Les radioéléments se trouvent de façon minoritaire dans les différentes particules de la boue STEMA.

3.2.2 Boues historiques (résidus de fond de cuve)

Durant l'histoire du nucléaire, de nombreux effluents radioactifs ont été entreposés dans des cuves dans l'attente d'une solution de traitement définitif. Certaines de ces cuves datent des années 60, et au fil des années les effluents ont eu le temps de vieillir, de s'évaporer, de sédimer ou encore de s'oxyder. Aujourd'hui, un certain nombre de bassins présente dans leur fond des suspensions radioactives : ce sont des **boues historiques**, aussi appelées « résidus de fond de cuve ». Le terme « boue » ici regroupe des matériaux très divers à la fois en termes de teneur en eau, en composition (liquides aqueux ou organiques) ou encore en terme d'historique d'entreposage.

En raison de leur nature radioactive, la reprise de ces boues nécessite des précautions particulières qui demandent une planification minutieuse des procédés utilisés. Malheureusement, plusieurs défis techniques rendent cette tâche compliquée :

- Les boues historiques sont souvent très inhomogènes. Leurs propriétés physico-chimiques et radiologiques peuvent largement varier, même à l'intérieur d'une cuve,
- Dans certains cas, peu ou pas d'informations sur la nature des effluents originaux est disponible. Il faut donc aller effectuer des prélèvements parfois délicats suivant le niveau de radioactivité,
- Des déchets solides technologiques de grandes tailles (cm-m) peuvent se retrouver au fond des cuves, ce qui rend le pompage de la boue ou du résidu très complexe.

3.2.3 Boues de décantation

Les boues de décantation sont des boues de faible fraction massique qui sont entreposées de manière temporaire dans des bassins de décantation. En France, l'immense majorité des boues de décantation est concentrée à l'usine Orano de Malvézi dans l'Aude [35] dont une photographie des bassins de décantation est présentée sur la Figure 2-9. Cette usine a pour objectifs de réceptionner

l'uranium naturel sous forme de concentrés provenant des mines, de réaliser la première étape de conversion du minerai (purification et transformation en UF_4), et d'acheminer le UF_4 vers l'usine Orano de Pierrelatte dans la Drôme. Les effluents qui résultent du procédé de purification de l'uranium sont envoyés vers des bassins de décantation pour un traitement par lagunage. La séparation solide/liquide s'effectue alors par décantation. Le surnageant composé de liquides nitrates est séparé puis transféré vers des bassins de concentration par évaporation naturelle. Les boues de décantation résiduelles sont actuellement entreposées sur le site dans l'attente d'une gestion définitive.



Figure 2-9 : Vue aérienne des bassins de l'usine Orano de Malvesi (source photo : Orano).

3.2.4 Cas des boues de Fukushima

Au-delà de leur production de manière conventionnelle, des déchets radioactifs peuvent être générés suite à un accident nucléaire. Ainsi, suite à l'accident nucléaire de Fukushima Daiichi ayant lieu au Japon en 2011, plus de 1,3 millions de m^3 d'eau contaminée ont été produits [36]. La stratégie est de décontaminer ces effluents avant de les rejeter dans l'océan Pacifique. Pour cela, les eaux contaminées subissent d'abord une étape d'adsorption du césium et du strontium, puis une étape de désalinisation [37]. L'effluent restant passe ensuite dans un système permettant de retirer la plupart des radionucléides restant, à l'exception du tritium. Ce dernier système s'appelle l'*Advanced Liquid Processing System* (ALPS) [38]. La totalité du trajet des eaux contaminées est illustrée dans la Figure 2-10.

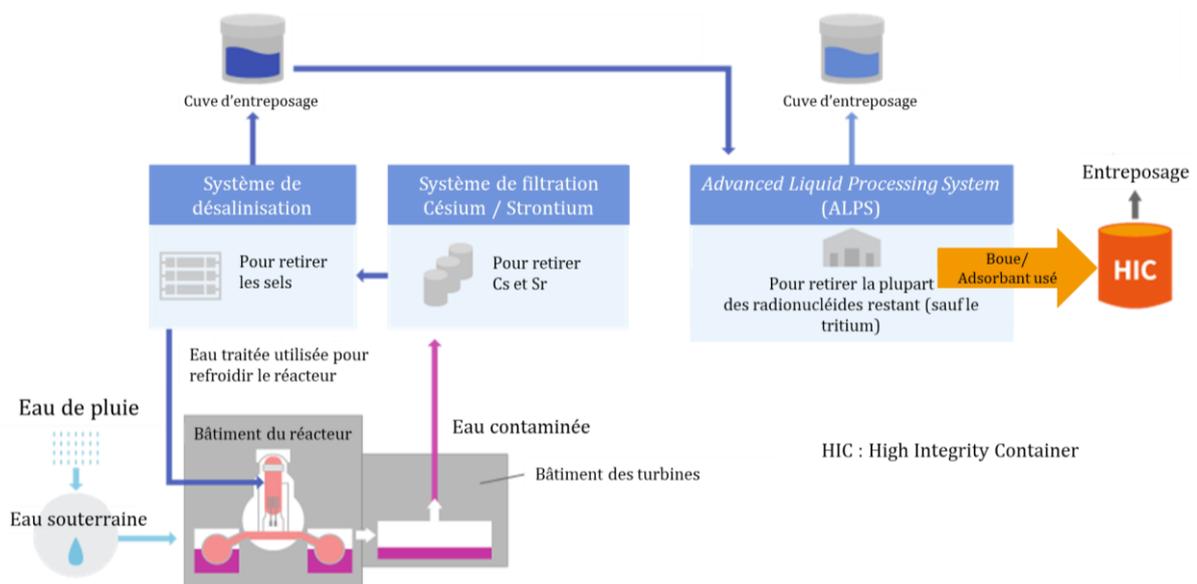


Figure 2-10 : Schéma du principe de gestion des eaux contaminées de Fukushima traduit de [39].

Le principe de l'ALPS est de décontaminer les effluents par deux étapes successives de coprécipitation, suivies par des étapes d'adsorption comme représenté dans la Figure 2-11.

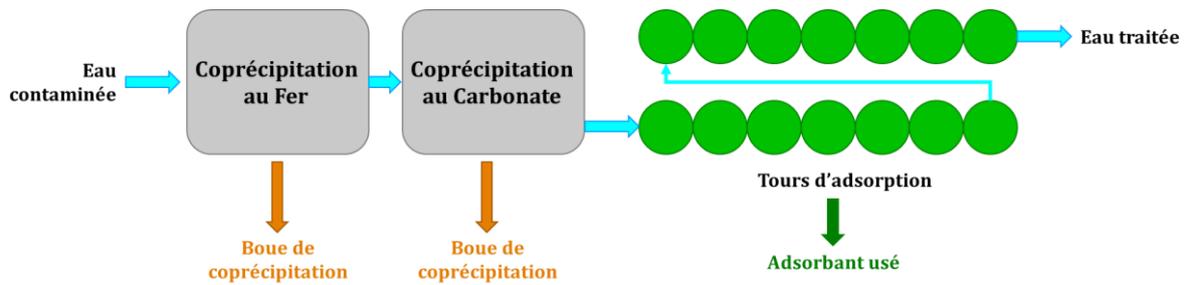


Figure 2-11 : Principe de l'Advanced Liquid Processing System (ALPS) [38].

Les boues de coprécipitation ainsi produites sont actuellement entreposées dans l'attente de la mise en place d'un système de conditionnement. Des essais exploratoires de vitrification sont réalisés sur des simulants non radioactifs [40].

3.3 Reprise des boues

Indifféremment de leurs origines, les boues radioactives ont pour vocation d'être conditionnées dans une matrice d'enrobage adéquate en vue de leur stockage. Lorsqu'une boue est récupérée de sa cuve d'entreposage et convoyée, on dit qu'elle est reprise. Les boues peuvent alors être envoyées vers un atelier de conditionnement de déchet, ou bien vers une cuve neuve plus sûre dans le cas où la première cuve serait vieillissante.

La méthodologie appliquée pour la reprise des boues est similaire sur tous les projets. Dans un premier temps, il est important de cartographier avec précision le contenu des cuves ou bassins, que ce soit par des analyses radiologiques, chimiques ou physiques. Toutefois, bien qu'il soit admis que le comportement rhéologique des boues soit déterminant au bon dimensionnement des méthodes de reprise, la caractérisation mécanique des boues par des études rhéologiques sont encore assez peu répandues.

Dans une deuxième phase un procédé adapté à l'aspect des boues peut être mis en place, tout en respectant les contraintes techniques pouvant être liées aux risques radiologiques et chimiques. La plupart des scénarii de reprise prévoient des stratégies différentes en fonction de l'aspect plus ou moins liquide des boues.

3.3.1 Reprise par voie liquide

La reprise par voie liquide repose sur le principe de mise en suspension des résidus dans un fluide aqueux qui est pompé et transféré pour traitement. Cela permet :

- La reprise des résidus quelle que soit l'épaisseur de dépôt en fond de capacité
- La reprise des résidus sous la forme solide, liquide ou boueux,
- La réalisation d'un assainissement de l'ensemble des parois,
- La maîtrise du risque de dissémination des résidus liquides/boueux.

Cette technique peut aussi être utilisée pour racler les bords en les aspergeant d'eau sous pression et en pompant les effluents résultants. Un des inconvénients de cette technique est la production d'un grand volume d'effluent secondaire radioactif qu'il s'agira de traiter. Ainsi sur Marcoule la reprise d'une cuve contenant 1 m³ de boue a produit plus de 100 m³ d'effluent [34].

3.3.2 Reprise mécanique par aspiration

La reprise mécanique par aspiration consiste à aspirer les résidus en l'état. Ils peuvent ensuite être transférés dans un nouveau réservoir temporaire, après mise en suspension dans un fluide aqueux par un équipement situé au plus près de la capacité à curer.

La reprise mécanique des résidus de fond de capacité par aspiration permet :

- La reprise des résidus quelle que soit l'épaisseur de dépôt,
- La reprise des résidus sous forme sèche ou liquide,
- La maîtrise du risque de dissémination (même si l'empoussièrement reste toutefois plus élevé que lors d'un curage par voie liquide).

Néanmoins, cette technique ne permet pas le nettoyage de l'ensemble des parois de la capacité à curer sans brossage.

Une fois aspirée, la boue est filtrée afin de retirer les objets solides pouvant être présents dans la cuve (briques, déchets technologiques, ...) avant d'être transférée d'abord dans une cuve tampon, puis dans un bassin plus adapté.

3.3.3 Reprise mécanique directe

La reprise mécanique manuelle consiste à récupérer les résidus en l'état par action mécanique simple (pelletage/raclage de résidus sec ou boueux). Cette technique permet :

- La reprise des résidus solides et des déchets technologiques,
- Un déploiement dans des espaces restreints.

Toutefois, la reprise mécanique directe a plusieurs inconvénients :

- La reprise des dépôts de faible épaisseur ou rendus peu accessibles est complexe et chronophage, ce qui entraîne une augmentation de la dose intégrée par les opérateurs,
- Le nettoyage de l'ensemble des parois est compliqué,
- Cela entraîne une plus forte remise en suspension, et donc de plus forts risques de dissémination des boues dans l'environnement.

Parmi ces différentes méthodes, la reprise liquide est celle qui présente le plus d'avantage. Elle est rapide, efficace, ce qui permet de limiter la quantité de radiations reçue par les opérateurs. L'augmentation de la gamme de boues pouvant être reprises par ce moyen-là est donc d'une grande importance.

3.4 **Inventaire des boues en France**

Tout organisme producteur de déchets radioactifs (EDF, Orano, CEA, ...) a une obligation de transparence auprès des autorités de contrôle, en particulier en ce qui concerne les stocks de matières radioactives dont il dispose. Ainsi, l'ANDRA publie régulièrement des rapports présentant l'inventaire des déchets actuellement présents en France [41]. Les volumes de boues radioactives recensés par l'ANDRA en France en 2013 sont présentés sur la Figure 2-12.

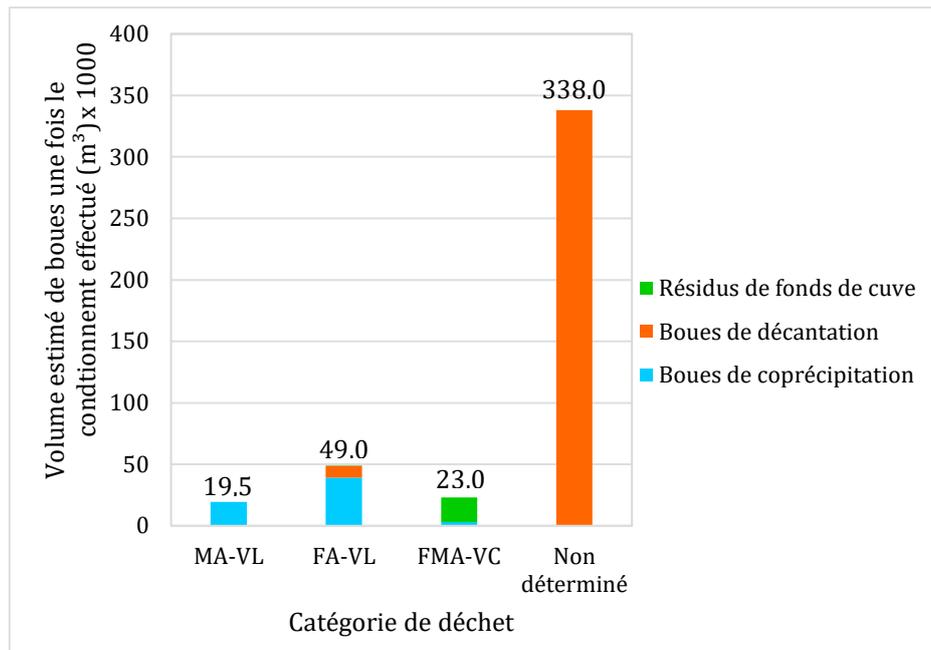


Figure 2-12 : Inventaire du stock de boues radioactives en France (2013) par catégorie de déchet exprimé en volume conditionné (m³) [41].

Les boues de décantation présentes sur le site Orano de Malvési n'ont pas encore été classées radiologiquement en fonction de leur niveau d'activité et de leur période de demi-vie radioactive.

Une partie de ces boues a déjà été conditionnée alors qu'une autre partie est en attente de conditionnement et est entreposée dans des cuves. Enfin, les différentes activités de l'industrie nucléaire produisent chaque année des boues radioactives, et actuellement aucune de ces boues n'a été envoyée en solution de stockage définitif. L'inventaire des boues est donc en augmentation.

4 OBJECTIFS DE LA THESE

Le besoin croissant de reprise des boues en vue de leur conditionnement nécessite l'utilisation de procédés efficaces afin d'éviter toute problématique lors de la récupération des boues. Une des principales difficultés pouvant survenir consiste en un mauvais écoulement de la boue qui peut conduire à l'obstruction des tuyaux ou à l'adhésion des boues sur les parois des cuves. Le succès de l'opération de reprise serait alors compromis ce qui peut avoir d'importantes conséquences sur la sécurité des opérateurs et des installations. Il est donc crucial d'adapter le choix des procédés de reprise utilisés aux propriétés d'écoulement des boues. Il est également important de chercher à faciliter le déplacement des boues par des méthodes autres que la dilution qui présente l'inconvénient majeur d'augmenter le volume total de déchets à traiter.

Le travail présenté dans ce manuscrit se base sur un matériau central à cette thèse qui consiste en un simulant d'une boue de coprécipitation typique de l'atelier STEMA à Marcoule. Cette boue a été produite dans les mêmes conditions que les boues de coprécipitation industrielles, mais sans radioéléments, ce qui permet son étude dans un environnement non nucléaire. Cette boue a été ensuite déclinée en termes de teneur en eau, et de composition chimique via la formulation de boues aux compositions simplifiées.

L'objectif de cette thèse est double. Tout d'abord, les propriétés rhéologiques de cette boue modèle ont été étudiées en utilisant des outils de rhéométrie conventionnels, ainsi qu'en couplant les mesures rhéologiques avec une technique d'imagerie ultrasonore afin d'imager les champs de

vitesse locaux dans l'échantillon sous écoulement. Dans un second temps, un montage expérimental a été mis en place dans le but d'étudier les effets d'ultrasons de puissance sur les propriétés rhéologiques des différentes boues. L'objectif sous-jacent est alors de fluidifier la boue dans le but de faciliter sa reprise.

Dans ce manuscrit, nous commencerons par introduire les bases utiles pour la suite de la thèse dans le chapitre 1. Ensuite, dans le chapitre 2, nous décrirons les différents matériaux étudiés ainsi que l'analyse de leurs propriétés physico-chimiques. Nous introduirons également les dispositifs expérimentaux employés dans le cadre de la thèse. Les chapitres suivants présenteront les résultats expérimentaux acquis. Tout d'abord, le chapitre 3 abordera les différents résultats rhéologiques obtenus sur la boue modèle, ainsi que les données d'imagerie ultrasonore. Celles-ci ont permis de mieux décrire des phénomènes d'hétérogénéité aux voisinage du seuil d'écoulement dans la boue modèle. Ensuite dans le chapitre 4, nous présenterons les résultats issus d'un dispositif expérimental couplant la rhéométrie et l'émission d'ultrasons de puissance qui a pour but de visualiser *in-situ* l'impact de l'application des ultrasons sur les propriétés rhéologiques d'un matériau. Nous présenterons en particulier les effets engendrés par ce dispositif sur la rhéologie de la boue modèle. Enfin, le chapitre 5 résumera les résultats obtenus et présentera quelques perspectives ouvertes par ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] EDF, « Répartition entre les différentes sources d'énergie utilisées pour fournir l'électricité ». <https://www.edf.fr/origine-de-l-electricite-fournie-par-edf#:~:text=Sources d'énergie de l'électricité fournie par EDF en 2022&text=Nucléaire 66%2C6 %25,Pétrole %3A 0%2C7 %25>.
- [2] « Parc nucléaire mondial (production d'électricité) », *Connaissance des Energies*. <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/parc-nucleaire-mondial-production-delectricite>.
- [3] Andra, *Inventaire national des matières et déchets radioactifs*. 2023.
- [4] *Article L542-1-1*. Code de l'environnement ; Partie législative ; Livre V ; Titre IV ; Chapitre II, 2016.
- [5] *Loi n°2006-739*. Programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs (1), 2006.
- [6] E. D. U. Conseil, « L 199/48 », vol. 87, p. 48-56, 2011.
- [7] V. Reynaud, « Lixiviation de Colis de Déchets Nucléaires à Matrice Polymère situés dans un Environnement à faible Teneur en Eau comparativement au Test Standard de Caractérisation », Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI Orsay, 1996.
- [8] ANDRA, « Inventaire national des déchets radioactifs », 2018. [En ligne]. Disponible sur: www.inventaire.andra.fr.
- [9] Efremenkov V, « La gestion des déchets radioactifs des centrales nucléaires », *AIEA Bull.*, vol. 4, p. 37-42, 1989.
- [10] EDF, « Effluents et Déchets », in *Rapport de Sureté de Flamanville 3*, 2023.
- [11] CEA, « Le procédé PUREX », in *Le traitement-recyclage du combustible usé*, 2008, p. 33-86.
- [12] H. Ma, M. Shen, Y. Tong, et X. Wang, « Radioactive Wastewater Treatment Technologies: A Review », *Molecules*, vol. 28, n° 4, 2023, doi: 10.3390/molecules28041935.
- [13] G. E. McCullough, « Concentration of Radioactive Liquid Waste by Evaporation », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, n° 7, p. 1505-1509, 1951, doi: 10.1021/ie50499a017.
- [14] R. D. Ambashta et M. E. T. Sillanpää, « Membrane purification in radioactive waste management: A short review », *J. Environ. Radioact.*, vol. 105, p. 76-84, 2012, doi: 10.1016/j.jenvrad.2011.12.002.
- [15] J. Ayres, « Treatment of Radioactive Waste by Ion Exchange », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, n° 7, p. 1526-1531, 1951.
- [16] P. Sylvester, T. Milner, et J. Jensen, « Radioactive liquid waste treatment at Fukushima Daiichi », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, n° 9, p. 1592-1596, 2013, doi: 10.1002/jctb.4141.
- [17] V. Pacary, « Étude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés », Thèse de Doctorat de l'INPL, 2008.
- [18] A. G. Walton, *The formation and properties of precipitates*, Interscien. 1967.
- [19] A. E. Osmanlioglu, « Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey », *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, n° 1, p. 332-335, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.013.
- [20] H. A. Omar et H. Moloukhia, « Use of activated carbon in removal of some radioisotopes from their waste solutions », *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, n° 2-3, p. 242-246, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.108.

- [21] N. V. Ashley et D. J. W. Roach, « Review of biotechnology applications to nuclear waste treatment », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 49, n° 4, p. 381-394, 1990, doi: 10.1002/jctb.280490409.
- [22] R. V. De Pádua Ferreira *et al.*, « Treatment of radioactive liquid organic waste using bacteria community », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 291, n° 2, p. 811-817, 2012, doi: 10.1007/s10967-011-1564-2.
- [23] IAEA, « Treatment and conditioning of radioactive organic liquids », n° July, p. 1-38, 1992.
- [24] G. A. Bray, « A simple efficient liquid scintillator for counting aqueous solutions in a liquid scintillation counter », *Anal. Biochem.*, vol. 1, n° 4-5, p. 279-285, 1960, doi: 10.1016/0003-2697(60)90025-7.
- [25] J. E. Birkett *et al.*, « Recent developments in the purex process for nuclear fuel reprocessing: Complexant based stripping for uranium/plutonium separation », *Chimia (Aarau).*, vol. 59, n° 12, p. 898-904, 2005, doi: 10.2533/000942905777675327.
- [26] M. Mabrouk, F. Lemont, et J. M. Baronnet, « Incineration of radioactive organic liquid wastes by underwater thermal plasma », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 406, n° 1, 2012, doi: 10.1088/1742-6596/406/1/012002.
- [27] Cyclife, « Traitement de déchets combustibles par incinération ». <https://www.cyclife-edf.com/cyclife/organisation/cyclife-france/nos-solutions/incineration>.
- [28] C. Reeb, « Synthesis and characterization of composite materials based on alkali-activated materials incorporating mineral oils for the management of tritiated oils », Thèse de Doctorat de Centrale Lille, 2023.
- [29] CEA, « Rapport Transparence et Sécurité Nucléaire 2019 », 2019.
- [30] S. C. Lind, J. Underwood, et C. Whittemore, « The solubility of Pure Radium Sulfate », *Anal. Chem.*, vol. 40, n° 3, p. 465-472, 1918, doi: 10.1021/ac60370a709.
- [31] J. Des Ligneris, « Etude des solutions Colloïdales de Ferrocyanure de Nickel », Thèse de Doctorat de l'Université de Clermont-Ferrand, 1969.
- [32] J. Flouret, « Étude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs », Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, 2018.
- [33] J. A. Cecilia, M. A. Autie-Pérez, J. M. Labadie Suarez, E. R. Castellon, et A. I. Moline, « Volcanic Glass and its Uses as Adsorbent », in *Volcanoes - Geological and Geophysical Setting, Theoretical Aspects and Numerical Modeling, Applications to Industry and Their Impact on the Human Health*, .
- [34] CEA, « Séminaire interne sur la reprise et le traitement des boues au CEA », 2021.
- [35] Orano, « Rapport d'information du site Orano Malvésí », p. 1-68, 2020, [En ligne]. Disponible sur: https://www.orano.group/docs/default-source/orano-doc/groupe/publications-reference/rapport-tsn-malvesi-2017.pdf?sfvrsn=324510d2_6.
- [36] C. Zhao *et al.*, « Transport and dispersion of tritium from the radioactive water of the Fukushima Daiichi nuclear plant », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 169, 2021, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112515.
- [37] T. Yamagishi, H. Mimura, et K. Idemitsu, « Difficulties in treatment of contaminated water in Fukushima-1 nuclear power plant and disposal of its secondary waste », *Atomos*, vol. 54, n° 3, p. 166-170, 2012, doi: 10.3327/jaesjb.54.3_166.
- [38] TEPCO, « Status of Contaminated Water Status of Contaminated Water Treatment and Tritium at Fukushima Treatment and Tritium at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Daiichi Nuclear Power Station », 2014.
- [39] TEPCO, « Treatment of Contaminated Water ». <https://www.tepco.co.jp/en/hd/decommission/progress/watermanagement/purification/index-e.html>.

Introduction

- [40] R. Garbil *et al.*, « In-Can vitrification of ALPS slurries from Fukushima Daiichi effluent treatment using DEM&MELT technology », 2022. doi: 10.1051/epjn/2022045.
- [41] ANDRA, « Inventaire national des matières et déchets radioactifs - Catalogue descriptif des Familles », 2015. doi: 10.1484/m.tcc-eb.4.00093.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE SCIENTIFIQUE

SOMMAIRE

1	Rhéologie	23
1.1	<u>Généralités sur la rhéologie</u>	23
1.1.1	Un besoin de mieux comprendre l'écoulement des fluides complexes	23
1.1.2	Mouvement laminaire de cisaillement	24
1.2	<u>Grandeurs usuelles d'écoulement</u>	24
1.2.1	Contrainte de cisaillement.....	24
1.2.2	Déformation de cisaillement	25
1.2.3	Taux de cisaillement	25
1.3	<u>Propriétés des matériaux idéaux</u>	25
1.4	<u>Viscoélasticité</u>	26
1.5	<u>Propriétés d'écoulement des fluides</u>	27
1.5.1	Fluides Newtoniens.....	27
1.5.2	Variation en fonction du taux de cisaillement.....	27
1.5.3	Fluide à seuil.....	28
1.5.4	Variation en fonction du temps (thixotropie)	29
1.5.5	Modélisation.....	29
1.6	<u>Rhéométrie rotative</u>	31
1.6.1	Principe	31
1.6.2	Géométries usuelles	31
1.6.3	Géométries non usuelles	33
2	Etude locale de l'écoulement	33
2.1	<u>Limites de la rhéologie classique</u>	34
2.1.1	Glissement aux parois	34
2.1.2	Bandes de cisaillement.....	36
2.1.3	Fin du régime laminaire	37
2.1.4	Large entrefer en géométrie de Taylor-Couette.....	37
2.2	<u>Description des techniques d'imagerie</u>	37
2.2.1	Imagerie optique (PIV, PTV et confocale)	37
2.2.2	Vélocimétrie Doppler (LDV)	38
2.2.3	Vélocimétrie ultrasonore (USV).....	38
2.2.4	Résonance magnétique (IRM).....	40
2.2.5	Comparaison	41

3	Ultrasons de puissance	42
3.1	<u>Généralité sur les ultrasons</u>	42
3.1.1	Grandeurs usuelles	42
3.1.2	Effets généraux des ultrasons de puissance	42
3.1.3	Applications industrielles des ultrasons de puissance	43
3.2	<u>Génération des ultrasons</u>	44
3.2.1	Techniques de génération des ondes ultrasonores	44
3.2.2	Comportement mécanique d'un transducteur piézo-électrique	45
3.2.3	Comportement électrique d'un transducteur piézo-électrique	46
3.3	<u>Effets des vibrations sur les milieux complexes : des granulaires secs aux gels colloïdaux</u>	47
3.3.1	Effets sur les matériaux granulaires	47
3.3.2	Effets sur les dispersions denses	49
3.3.3	Effets sur les gels colloïdaux	49
4	Ouverture sur les travaux de thèse	53

Dans notre façon d'approcher le monde extérieur, une idée préconçue revient à classer la matière qui nous entoure selon deux catégories : les fluides, et les solides. Pourtant les choses ne sont pas aussi simples, et les objets environnants peuvent présenter des comportements mécaniques plus complexes. C'est dans la logique de comprendre la façon dont les matériaux s'écoulent que la rhéologie est née.

Dans ce premier chapitre, nous allons poser les bases permettant de développer la suite du manuscrit. Dans un premier temps, nous allons présenter la science de la rhéologie, et comment il est possible d'en obtenir des informations capitales sur les propriétés d'écoulement d'un matériau. Pourtant, les expériences classiques de rhéologie peuvent parfois manquer de pertinence au regard de différents phénomènes d'hétérogénéités pouvant être présents dans l'échantillon et qui peuvent avoir pour conséquence de fausser l'interprétation des résultats obtenus. C'est pourquoi plusieurs systèmes couplant des techniques d'imagerie avec des mesures rhéologiques ont été mis au point afin d'observer in situ l'écoulement réel d'un matériau, en déterminant les champs de vitesse lors de leur sollicitation mécanique. La description de ces différentes techniques fera l'objet d'une deuxième partie. Enfin, un des objectifs de cette thèse est d'étudier les effets d'ultrasons de puissance sur la rhéologie de « boues aqueuses ». Cet objectif se base sur des résultats de la littérature qui montrent des interactions intéressantes entre des ultrasons de puissance et la structure de certains fluides complexes. Cette bibliographie fera l'objet d'une troisième partie.

1 RHEOLOGIE

1.1 Généralités sur la rhéologie

1.1.1 Un besoin de mieux comprendre l'écoulement des fluides complexes

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer, c'est-à-dire que ses particules constitutives se déplacent et forment une nouvelle organisation structurale.

On peut définir un solide comme un corps qui possède une forme propre. Lorsqu'il est soumis à une contrainte extérieure, il se déforme. Pour des contraintes suffisamment faibles, la déformation est réversible : c'est ce qu'on appelle l'élasticité linéaire. Face à des contraintes trop élevées, la déformation peut perdre son caractère réversible : c'est ce qu'on appelle la plasticité du matériau.

D'un autre côté, la forme d'un fluide s'adapte à la forme du récipient qui le contient. Celui-ci se déforme alors indéfiniment et de manière non réversible : c'est ce qu'on appelle « l'écoulement » du matériau. La Figure 3-1 illustre de manière simplifiée la différence de comportement d'un solide élastique et d'un fluide visqueux face à une contrainte extérieure.

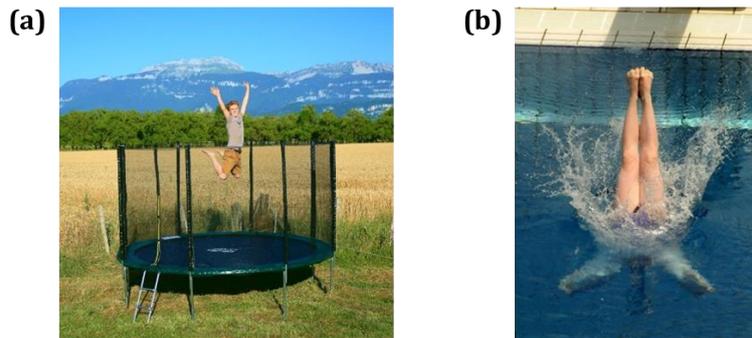


Figure 3-1 : (a) Retour élastique d'un élastomère solide sous le poids d'un humain. (b) Réponse d'un fluide newtonien sous une contrainte similaire.

Cette dichotomie n'est toutefois pas absolue, et une grande majorité des fluides n'appartient à aucune de ces deux familles. Ces matériaux présentent des comportements intermédiaires face à une contrainte extérieure. C'est le cas par exemple des pâtes, des polymères, des boues, des suspensions ou encore des émulsions. Leurs propriétés d'écoulement ne peuvent être expliquées ni par les théories de l'élasticité, ni par la mécanique des fluides. C'est pour combler ce manque que la rhéologie a été créée à partir de 1928. Il s'agit d'une discipline qui traite de l'écoulement et des déformations de matériaux sous contrainte et dont le nom provient du grec ancien « *rhéo* » (couler) et « *logos* » (étude).

Il existe différents modes de sollicitation d'un matériau comme l'illustre la Figure 3-2.

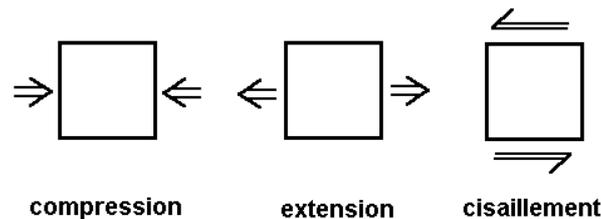


Figure 3-2 : Différents modes de sollicitation d'un matériau en rhéologie.

La compression et l'extension sont deux modes de sollicitation qui sont regroupés dans la **rhéologie élongationnelle**. Dans la littérature, les expériences en compression sont souvent appelées « *squeeze tests* », et celle en extension les « *tack tests* ». Ces expériences sont souvent assez similaires mais ne seront pas développées ici.

Le cisaillement est lui au cœur de la branche de la rhéologie la plus courante, qui est aussi centrale aux travaux présentés dans ce manuscrit : la **rhéologie de cisaillement**.

1.1.2 Mouvement laminaire de cisaillement

Afin d'étudier les propriétés rhéologiques d'un matériau sous cisaillement, le plus naturel est de lui appliquer un mouvement simple appelé « mouvement laminaire de cisaillement ». Pour expliquer de manière intuitive ce mouvement, imaginons un matériau cisailé de manière laminaire dans la direction \vec{x} . Sa composition peut être découpée en une succession de couches adjacentes d'épaisseur infinitésimale qui glissent les unes sur les autres. Le mouvement global qui en résulte est strictement ordonné, stratifié et se produit sans brassage du matériau selon l'axe \vec{z} entre les couches et sans variation de volume. La Figure 3-3 illustre ce type de mouvement pour un échantillon compris entre une plaque immobile et une plaque mobile.

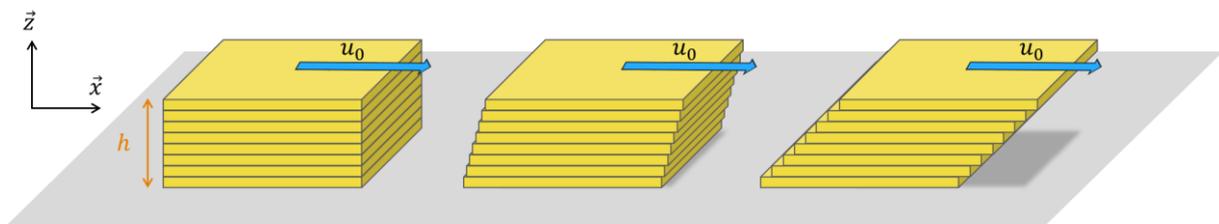


Figure 3-3 : Schéma du principe du mouvement laminaire d'un matériau compris entre une surface immobile (bas) et une surface en translation rectiligne (haut).

Si on regarde deux couches successives dont l'une se déplace relativement par rapport à l'autre, un frottement tangentiel à la surface des couches apparaît. Ces forces tangentielles sont appelées **forces de cisaillement**. Afin d'étudier le comportement des matériaux, plusieurs grandeurs doivent être introduites.

1.2 Grandeurs usuelles d'écoulement

1.2.1 Contrainte de cisaillement

Dans un mouvement de cisaillement, la force de cisaillement \overrightarrow{dF} s'applique dans le sens de l'écoulement \vec{x} sur une certaine surface infinitésimale dS . Il est usuel de rapporter les forces de cisaillement à la surface sur laquelle elles s'appliquent. On définit ainsi la **contrainte de cisaillement** comme :

$$\sigma = \frac{dF}{dS} \quad (1)$$

Où dF représente la projection algébrique de \overrightarrow{dF} sur l'axe orienté parallèlement au mouvement \vec{x} . L'unité du Système International (SI) de la contrainte de cisaillement est le pascal (Pa).

1.2.2 Déformation de cisaillement

La **déformation de cisaillement** est une grandeur adimensionnelle correspondant à l'amplitude de déformation du matériau par rapport à son épaisseur. Elle est généralement notée γ .

Prenons en compte des particules de matière qui se trouvent sur un segment de longueur infinitésimale dz le long d'un axe orthogonal au plan de cisaillement comme illustré sur la Figure 3-4. Si l'on note dx la longueur du segment rapporté sur l'axe tangentiel \vec{x} , alors la déformation de cisaillement est définie par l'équation suivante.

$$\gamma = \frac{dx}{dz} \quad (2)$$

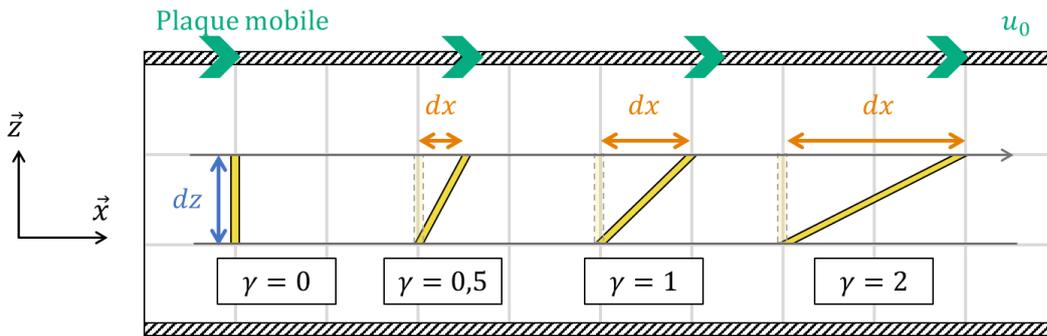


Figure 3-4 : Illustration de la déformation d'un segment dz orthogonal à l'axe de cisaillement.

Dans le cas présenté sur la Figure 3-3, la déformation devient :

$$\gamma = \frac{u_0}{h} \quad (3)$$

Avec u_0 le déplacement de la plaque mobile, et h la distance entre les plaques. En rhéométrie, h est appelé « entrefer ».

1.2.3 Taux de cisaillement

Le **taux de cisaillement** ou gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ est une grandeur qui représente la vitesse de déformation d'un matériau. Il correspond à la dérivée temporelle de la déformation de cisaillement et s'exprime en s^{-1} .

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (4)$$

1.3 Propriétés des matériaux idéaux

Pour revenir à l'illustration faite sur la Figure 3-1, il existe deux types de matériaux qui diffèrent dans leur réponse à une contrainte extérieure. Les solides élastiques sont des matériaux qui se déforment proportionnellement à la contrainte qu'ils subissent, et parallèlement qui présentent une contrainte résultante proportionnelle à la déformation imposée. Leur comportement face au cisaillement peut être représenté par la relation suivante qui est similaire à la loi de Hooke :

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (5)$$

Avec G le module de cisaillement caractéristique du matériau qui s'exprime en Pa.

D'un autre côté, la contrainte résultante de la déformation d'un liquide visqueux est liée à la présence de frottement interne dans le matériau. Lorsque la déformation est rapide, l'intensité des forces de frottement générées est plus grande, ce qui se traduit par une contrainte plus importante. Leur comportement au cisaillement peut être représenté par la loi de Newton :

$$\text{Loi de Newton} \quad \sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

Où η représente la **viscosité** du fluide. Il s'agit d'une grandeur descriptive d'un matériau qui représente sa capacité à résister à l'écoulement. Elle est exprimée en Pa·s.

Pour un matériau, la courbe $\sigma = f(\dot{\gamma})$ est appelée un « rhéogramme » ou « courbe d'écoulement ». La fonction qui relie les deux grandeurs est appelée « fonction d'état » du matériau.

1.4 Viscoélasticité

Même si les lois de Hooke et de Newton permettent de décrire la déformation d'un certain nombre de matériaux du quotidien, la plupart des fluides complexes présentent à la fois des comportements élastiques et visqueux. On dit que ce sont des **fluides viscoélastiques**.

Par analogie à la loi de Hooke, les fluides viscoélastiques suivent la relation :

$$\sigma = G^* \cdot \gamma \quad (7)$$

Avec G^* le module complexe du matériau exprimé en Pa. Cette grandeur G^* possède une partie réelle représentée par le **module de stockage** G' et une partie imaginaire appelée « **module de perte** » G'' de sorte que $G^* = G' + iG''$. Cette notation prend tout son sens lorsqu'un matériau subit une contrainte sinusoïdale d'amplitude σ_0 tel que $\sigma = \sigma_0(\omega) \cdot \cos(\omega t)$ avec ω la fréquence angulaire. La déformation résultante est elle aussi une sinusoïde de même fréquence et potentiellement déphasée selon un angle δ de sorte que $\gamma(t) = \gamma_0(\omega) \cdot \cos(\omega t + \delta)$. Dès lors, G' représente en quelque sorte une « mesure » du caractère élastique du système, et G'' son caractère visqueux.

La tangente du déphasage δ entre σ et γ peut s'écrire sous la forme :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (8)$$

Cette grandeur $\tan(\delta)$ est appelée **facteur de perte**, et est un bon indicateur de la viscoélasticité d'un matériau. Dans une certaine mesure, un matériau pour lequel $\tan(\delta) = 1$, et donc où $G'' = G'$ est dit à la frontière entre un comportement plutôt solide et un comportement plutôt liquide.

Pour des déformations assez « faibles », la structure du matériau reste intacte. Dès lors, le module G^* est constant dans une gamme d'amplitudes de déformation $\gamma_0(\omega)$ suffisamment faible. L'intervalle de déformation où cette règle est respectée $[-\infty; \gamma_{NL}]$ et appelé le « **domaine linéaire** » où γ_{NL} représente l'amplitude minimale du domaine non linéaire.

Au sein d'un matériau, les valeurs des modules G' et G'' dépendent de la fréquence d'oscillation ω et de l'amplitude de déformation γ . Les expériences typiques consistent alors à mesurer l'évolution des modules sous fréquence variable (**balayage en fréquence**), sous amplitude de déformation variable (**balayage en amplitude**), ou à observer simplement les évolutions des modules dans le domaine linéaire au cours du temps pour un matériau qui n'est pas à l'équilibre (**balayage en temps**).

1.5 Propriétés d'écoulement des fluides

1.5.1 Fluides Newtoniens

Les fluides visqueux newtoniens sont les fluides les plus simples. Il s'agit des fluides visqueux idéaux dont le comportement suit la Loi de Newton (6). Dans ces conditions, la courbe d'écoulement d'un fluide newtonien est une droite qui passe par l'origine est dont la pente est égale à la viscosité. Le Tableau 3-1 présente des valeurs de viscosités de fluides newtoniens communs :

Fluide	Viscosité (20°C) (Pa·s)
Air	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Eau	10^{-3}
Huile d'olive	$8.4 \cdot 10^{-2}$
Miel	10

Tableau 3-1 : Exemples de viscosités de fluides communs.

1.5.2 Variation en fonction du taux de cisaillement

Lorsqu'un fluide ne respecte pas la Loi de Newton, on dit qu'il est **non newtonien**. La contrainte n'est alors pas proportionnelle au taux de cisaillement. Le comportement rhéologique d'un fluide non newtonien ne peut être expliqué par une viscosité unique, mais doit être donné par l'ensemble de son rhéogramme. Les fluides non newtoniens peuvent être séparés en deux catégories :

- Les fluides **rhéofluidifiants** présentent une viscosité qui diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. C'est de loin le comportement le plus fréquent, il concerne les polymères de longue chaîne, les pâtes, les colles, les ciments, ou encore les dispersions de particules asymétriques.
- Les fluides **rhéoépaississants** ont une viscosité apparente qui croît avec le taux de cisaillement. C'est un comportement beaucoup moins fréquent qui concerne les dispersions très concentrées, les solutions d'amidon, les sables mouillés compactés ou certaines huiles polymériques.

Il faut noter qu'un même fluide peut présenter à la fois des propriétés rhéofluidifiantes, rhéoépaississantes, ou newtoniennes sur des gammes différentes de taux de cisaillement. C'est le cas par exemple d'une solution aqueuse d'amidon de maïs qui présente un comportement rhéofluidifiant aux faibles taux de cisaillement, et rhéoépaississant aux forts taux comme le montre la Figure 3-5.

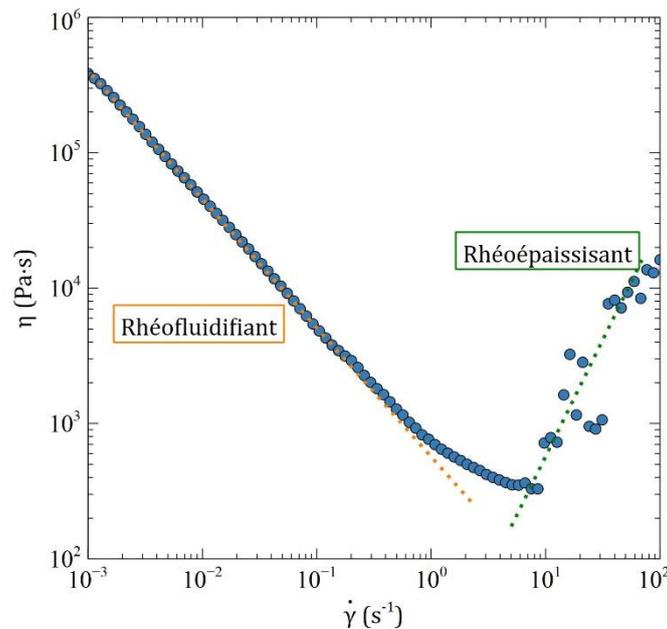


Figure 3-5 : Rhéogramme d'une solution d'amidon de maïs à 52.5 %m. dans de l'eau réalisé sous taux croissant imposé (10^{-3} - 10^2 s^{-1} ; 19 points/décade ; 7 s/point).

1.5.3 Fluide à seuil

La pâte de dentifrice est un fluide. Pourtant, si on ouvre un tube et qu'on le retourne, la pâte ne sort pas naturellement de son contenant. En revanche, en appliquant une pression sur le tube, la pâte s'écoule !

La pâte dentifrice est un exemple quotidien de **fluide à seuil**. Il s'agit de fluides qui ne s'écoulent que lorsqu'ils sont soumis à une contrainte supérieure à un seuil critique σ_c appelé **contrainte seuil**.

La notion même de contrainte seuil fait toujours débat parmi les rhéologues. Certains vont jusqu'à nier son existence [1] expliquant qu'un « fluide à seuil » n'est autre qu'un fluide présentant des viscosités très élevées en deçà d'une certaine contrainte, mais que ces viscosités sont mal mesurées par les équipements actuels. D'autres auteurs, au contraire, défendent l'existence du seuil de contrainte en tant que frontière entre deux régimes de déformation très distincts [2], [3].

Pour expliquer ce phénomène, il faut considérer un fluide à seuil comme un matériau qui présente une structure tridimensionnelle rigide, comme par exemple des particules « emboîtées » entre elles, ou des particules floculées. L'explication la plus communément admise de la notion de seuil est qu'elle représente la contrainte nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les particules, ce qui permet de les séparer et de provoquer l'écoulement du matériau.

Dans tous les cas, la notion de contrainte seuil joue un rôle primordial dans un grand nombre d'applications industrielles, en particulier dès qu'il s'agit de déplacer des fluides de ce type. Afin de pouvoir dimensionner les procédés utilisés, il est ainsi important de pouvoir quantifier le plus précisément possible la force nécessaire à la mise en écoulement du fluide à seuil.

Il est cependant à noter que la détermination d'une valeur précise de contrainte seuil est très dépendante de la méthode utilisée [4], même si l'ordre de grandeur des différentes méthodes reste le même. Une valeur donnée de contrainte seuil doit toujours être accompagnée de la méthode utilisée pour sa détermination.

1.5.4 Variation en fonction du temps (thixotropie)

Les propriétés rhéologiques d'un matériau sont intimement liées à l'organisation de ses particules primaires. Structuration des particules sous la forme d'un réseau tridimensionnel, déstructuration, ... chacun de ces phénomènes possède une cinétique propre qui n'est pas forcément négligeable à l'échelle d'une expérience scientifique. Le nombre de Deborah De est un nombre adimensionnel défini par l'équation (9).

$$De = \tau / t_{obs} \quad (9)$$

Avec τ le temps caractéristique d'un phénomène, et t_{obs} le temps d'observation, autrement dit l'échelle de temps caractéristique d'une expérience. Dès lors que $De > 1$, le phénomène en question ne peut plus être négligé dans l'expérience.

La rhéologie de certains matériaux dépend du temps, ou plutôt de l'historique des traitements antérieurs qu'a pu subir le matériau. Lorsqu'une diminution continue de viscosité avec le temps est observée dans un matériau sous écoulement initialement au repos, et que le matériau récupère en viscosité au fil du temps lorsque l'écoulement est interrompu, alors le matériau est dit **thixotrope** [5]. Un fluide présentant l'effet contraire représenté par une augmentation de la viscosité sous cisaillement est dit **antithixotrope**. Dès lors un matériau thixotrope ou antithixotrope est défini par la présence d'une boucle d'hystérèse sur les rhéogrammes obtenus sous cisaillement croissant et décroissant.

Les résultats expérimentaux d'un matériau thixotrope peuvent présenter une grande variabilité puisque la rhéologie de chaque échantillon dépend de son historique de cisaillement. Un moyen expérimental qui permet de s'affranchir de ce problème est d'appliquer au matériau un **précisaillement**, c'est-à-dire une étape préalable où le matériau est « suffisamment » cisailé afin d'effacer son historique de cisaillement en détruisant sa structure afin de le fluidifier complètement, et donc de partir d'un état répétable expérimentalement.

1.5.5 Modélisation

La fonction d'état d'un matériau, c'est-à-dire la relation entre σ et $\dot{\gamma}$, est classiquement mesurée en appliquant une rampe d'un des deux paramètres et en mesurant l'évolution de l'autre. Aucune équation mathématique ne peut prétendre décrire précisément la fonction d'état d'un matériau, mais plusieurs modèles ont été proposés afin de s'approcher au plus du comportement du fluide.

Le premier modèle proposé est la **loi de puissance**, ou **modèle d'Ostwald** [6] :

$$\text{Modèle d'Ostwald} \quad \sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (10)$$

Où n est un exposant qui traduit l'écart avec le comportement newtonien pour lequel $n = 1$, et K un coefficient qui devient la viscosité η dans le cas newtonien. Lorsque le fluide est rhéofluidifiant, $n < 1$ et lorsqu'il est rhéoépaississant, $n > 1$ comme l'illustre la Figure 3-6.

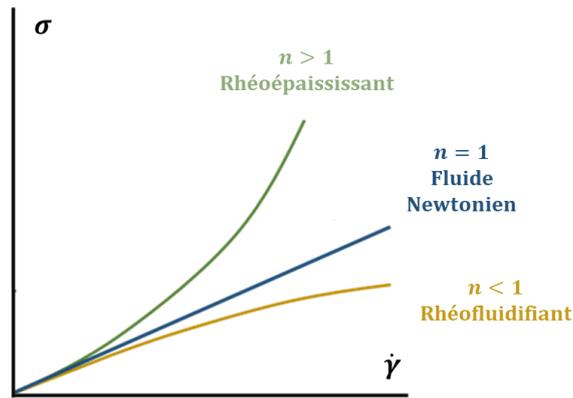


Figure 3-6 : Rhéogrammes types de fluides suivant le modèle d'Ostwald en fonction de n .

Ce modèle est une bonne première approche, mais ne prend pas en compte la notion de contrainte seuil.

Le **modèle de Bingham** [7] est le premier modèle qui prend en compte cette dernière. Celui-ci est défini sur deux intervalles :

$$\begin{array}{ll} \text{Modèle de} & \sigma < \sigma_c : \dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1} \\ \text{Bingham} & \sigma > \sigma_c : \sigma = \sigma_c + \alpha \cdot \dot{\gamma} \end{array} \quad (11)$$

Avec σ_c la contrainte seuil et α un coefficient appelé « viscosité plastique »

Enfin le **modèle d'Hershel-Bulkley** est particulièrement utilisé pour les fluides à seuil. Il consiste en une combinaison des modèles d'Ostwald et de Bingham et s'exprime sous la forme :

$$\begin{array}{ll} \text{Modèle} & \sigma < \sigma_c : \dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1} \\ \text{d'Hershel-Bulkley} & \sigma > \sigma_c : \sigma = \sigma_c + K \cdot \dot{\gamma}^n \end{array} \quad (12)$$

n est une grandeur sans dimension appelée « indice d'écoulement » (ou "flow index" en anglais) et K est nommé « indice de consistance » ("consistency index" en anglais) et s'exprime en $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$. Les rhéogrammes typiques de fluides d'Hershel-Bulkley sont représentés sur la Figure 3-7.

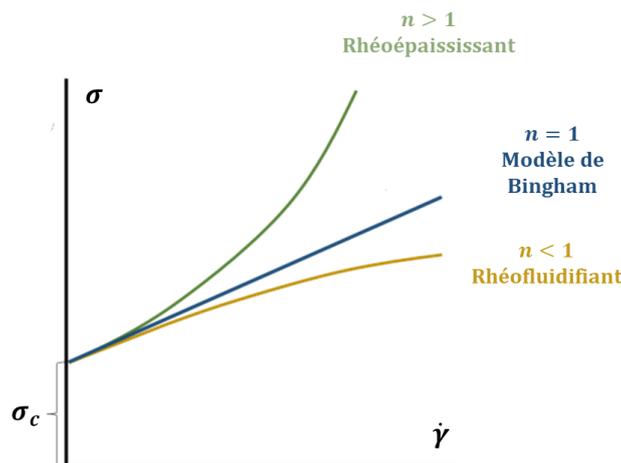


Figure 3-7 : Rhéogrammes types de fluides suivant le modèle d'Hershel-Bulkley en fonction de n .

Il existe de nombreux autres modèles mathématiques dont la description et l'application à des boues de forage sont discutées dans la littérature [8].

1.6 Rhéométrie rotative

1.6.1 Principe

Les rhéomètres rotatifs sont des instruments qui mesurent les propriétés rhéologiques des matériaux. Le fluide est placé dans une géométrie qui est composée d'une partie mobile et d'une partie statique. Il existe deux types de rhéomètres rotatifs selon que le moteur est piloté en contrainte ou en déplacement. Dans tous les cas il est possible d'appliquer l'autre grandeur avec un asservissement approprié.

Typiquement le rotor applique un couple Γ sur le matériau. Un capteur mesure alors l'angle de rotation $\theta(t)$ engendré par le couple, ce qui peut être retranscrit en vitesse angulaire $\Omega(t) = \dot{\theta}$. Sous réserve d'un certain nombre d'hypothèses qui seront détaillées dans la suite, la contrainte de cisaillement et la déformation de cisaillement sont calculées à partir de **constantes géométriques** selon les relations suivantes :

$$\sigma = K_{\sigma} \cdot \Gamma \quad (13)$$

$$\gamma = K_{\gamma} \cdot \theta \quad (14)$$

$$\dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}} \cdot \Omega \quad (15)$$

Avec K_{σ} et $K_{\dot{\gamma}}$ les constantes géométriques exprimées respectivement en m^{-2} et en rad^{-1} . Ces constantes sont calculées pour des géométries conventionnelles, et déterminées par calibration pour des géométries non conventionnelles [9].

Les rhéomètres rotatifs disposent en général d'un capteur mesurant la **force normale** F_N , c'est-à-dire la force qu'exerce l'échantillon sur le rotor dans l'axe de rotation de la géométrie rotative.

1.6.2 Géométries usuelles

Les géométries les plus courantes en rhéologie rotative sont le plan-plan, le cône-plan, et les cylindres coaxiaux. Celles-ci sont représentées sur la Figure 3-8.

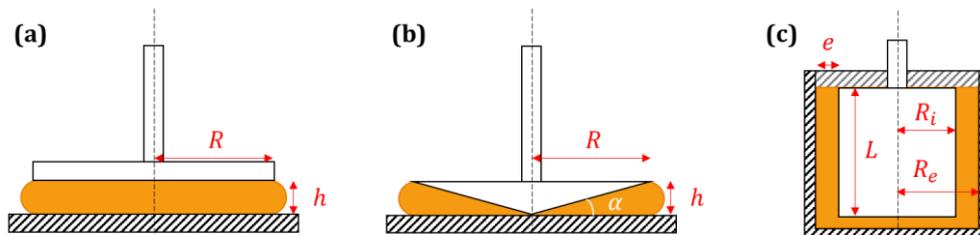


Figure 3-8 : Schéma des différentes géométries usuelles : **(a)** Plan-plan ; **(b)** Cône-plan ; **(c)** Taylor-Couette. Les stators sont représentés en hachuré, les rotors en blanc non hachuré, et l'échantillon en orange.

Pour ces géométries, les constantes géométriques peuvent être calculées mathématiquement. Ainsi pour la **géométrie plan-plan**, les relations permettant de calculer σ et $\dot{\gamma}$ prennent la forme :

$$\sigma = \frac{2}{\pi R^3} \cdot \Gamma \quad (16)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R}{h} \cdot \Omega \quad (17)$$

Avec R le rayon du rotor, et h l'entrefer. En réalité, le cisaillement appliqué par une géométrie plan-plan n'est pas homogène. En effet, le fluide situé au centre de la géométrie n'est, en pratique,

pas cisailé, là où les parties du matériau situées sur le bord de la géométrie subissent un cisaillement maximal. C'est pour surmonter ce problème que la **géométrie cône-plan** a été créée. Celle-ci ressemble beaucoup à la géométrie plan-plan, à ceci près que le disque supérieur est remplacé par un cône dont le bout est légèrement tronqué pour éviter les frottements avec la surface inférieure. Le sommet fictif tombe exactement sur le disque inférieur. L'angle du cône α , qui est représenté sur la Figure 3-8 (b), permet de compenser exactement la variation du taux de cisaillement selon le rayon. Dès lors que l'angle α est très petit ($\leq 5^\circ$), les relations permettant de calculer σ et $\dot{\gamma}$ sont :

$$\sigma = \frac{3}{2\pi R^3} \cdot \Gamma \quad (18)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\alpha} \cdot \Omega \quad (19)$$

Enfin, la géométrie des cylindres coaxiaux, souvent appelée géométrie de « Taylor-Couette », est formée de deux cylindres coaxiaux de rayons $R_i < R_e$ et de hauteur L en contact avec le matériau. La géométrie rotative est couramment appelée *bob*, et la géométrie statique : *cup*. L'échantillon est inséré dans l'entrefer séparant les cylindres $e = R_e - R_i$. Les relations décrivant σ et $\dot{\gamma}$ sont alors :

$$\sigma = \frac{R_i^2 + R_e^2}{4\pi L R_i^2 R_e^2} \cdot \Gamma \quad (20)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R_i^2 + R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \cdot \Omega \quad (21)$$

Le Tableau 3-2 résume les avantages et inconvénients de chaque géométrie. Il revient à l'opérateur d'en tenir compte dans le choix de la géométrie qu'il va utiliser.

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Cône-plan	<ul style="list-style-type: none"> • Déformation homogène • Fonctionne pour les matériaux très visqueux • Peut utiliser des « petits » volumes d'échantillon 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne fonctionne pas en présence de « grosses » particules dans l'échantillon • Evaporation importante • Présence d'un ménisque : contribution de la tension de surface sur F_N et σ • Ejection du matériau à haut $\dot{\gamma}$
Plan-plan	<ul style="list-style-type: none"> • Facilité pour modifier l'entrefer • Fonctionne pour les matériaux très visqueux • Peut utiliser des « petits » volumes d'échantillon 	<ul style="list-style-type: none"> • Déformation non-homogène • Evaporation importante • Présence d'un ménisque : contribution de la tension de surface sur F_N et σ • Ejection du matériau à haut $\dot{\gamma}$
Taylor-Couette	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'éjection à haut $\dot{\gamma}$ • Evaporation limitée 	<ul style="list-style-type: none"> • Besoin de plus de volume d'échantillon • Déformation non-homogène lorsque $e/R_i > 0.15$

Tableau 3-2 : Comparatifs des géométries conventionnelles d'un rhéomètre rotatif.

1.6.3 Géométries non usuelles

Dans certains cas pratiques, l'utilisation d'une géométrie usuelle n'est pas souhaitable. Ainsi, certains matériaux présentent une organisation structurale dont la taille est du même ordre de grandeur que les distances d'entrefer accessibles avec des géométries usuelles. Dès lors, la structure peut être partiellement détruite lorsque l'échantillon est placé dans l'entrefer. D'autres types de fluides peuvent présenter une séparation de phase pendant l'expérience, tel que la sédimentation du milieu. Pour résoudre ces problèmes, des géométries aux formes plus complexes ont été mises au point.

Parmi ces géométries, la géométrie à pôle souvent appelée « **Vane** » (Figure 3-9 (a)) est populaire en particulier pour sa capacité à pouvoir mesurer les propriétés rhéologiques d'échantillons qui présenteraient d'importants effets de glissement sur les parois. La description de ce phénomène fera l'objet de la prochaine partie. Les géométries Vane sont composées d'un certain nombre de lames verticales réparties régulièrement autour d'un axe de rotation. Elles permettent notamment d'être introduites dans l'échantillon en engendrant un minimum de perturbation [10].

Les géométries **Double Hélice** (Figure 3-9 (b) et Figure 3-9 (c)) permettent notamment de générer un écoulement vertical qui permet d'homogénéiser l'échantillon pendant la mesure, et donc de réaliser des mesures longues sur des échantillons qui sédimentent.

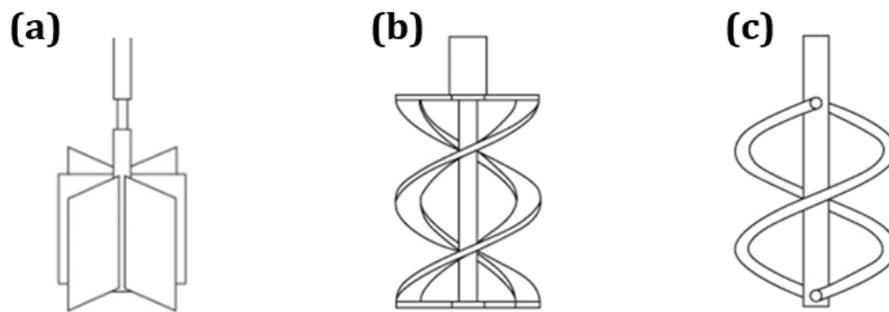


Figure 3-9 : Exemples de géométries non usuelles vue de côté. **(a)** Géométrie Vane à six pâles. **(b)** et **(c)** Exemples de doubles hélices. Source images : Anton Paar.

A cause de leurs formes complexes, la détermination mathématique des constantes géométriques pour ces géométries non usuelles est très difficile. Dans ce cas, les constantes sont déterminées par calibration sur un fluide étalon. [9].

2 ÉTUDE LOCALE DE L'ÉCOULEMENT

L'utilisation d'un rhéomètre est une étape incontournable pour obtenir les propriétés rhéologiques précises d'un fluide. Les données obtenues sont toutefois relatives à l'ensemble de l'échantillon et des phénomènes locaux ayant lieu à l'intérieur de l'échantillon peuvent passer inaperçus.

Dans cette partie, nous allons tout d'abord évoquer ces limites de la rhéologie classique avant de décrire, dans un second temps, des techniques expérimentales qui ont été mises au point afin d'imager localement les champs de vitesse dans un échantillon sous cisaillement.

2.1 Limites de la rhéologie classique

Lors d'une mesure classique de rhéologie, plusieurs hypothèses sont réalisées :

- L'absence de gradient de température au sein de l'échantillon,
- L'incompressibilité du fluide étudié,
- L'écoulement est stationnaire et sans inertie,
- L'écoulement est homogène, à la fois en cisaillement et en microstructure.

Ces hypothèses ne sont toutefois pas toujours avérées. Plusieurs phénomènes sont en effet capables d'invalider ces suppositions, entraînant une différence entre les données rhéologiques mesurées et les véritables propriétés rhéologiques du matériau.

2.1.1 Glissement aux parois

La première limitation des expériences de rhéologie classique arrive lorsque l'écoulement n'est pas homogène dans l'entrefer. Le glissement aux parois représente l'exemple le plus extrême de localisation de la déformation [11], [12]. Ce phénomène a été observé dans un très grand nombre de systèmes [13]–[17]. Il a été formalisé pour la première fois par Bingham qui définissait le glissement comme un manque d'adhésion entre le matériau et la surface de cisaillement, ce qui a pour conséquence l'existence d'une couche de liquide, dite « couche de lubrification », entre la surface de cisaillement et le volume de la suspension [7].

De nos jours, deux types de glissement peuvent être définis en fonction de l'épaisseur de cette couche de liquide. On parle de vrai glissement (« *true slip* ») lorsque cette épaisseur est de l'ordre de l'échelle moléculaire, et de glissement apparent (« *apparent slip* ») lorsque la vitesse varie sur un espace fini, même petit devant l'épaisseur de l'échantillon [13]. La Figure 3-10 illustre ces deux types de glissement dans le cas d'un échantillon compris entre deux plaques. Il faut noter que le glissement n'est pas toujours symétrique : le matériau peut en effet glisser uniquement sur l'une des parois de la géométrie.

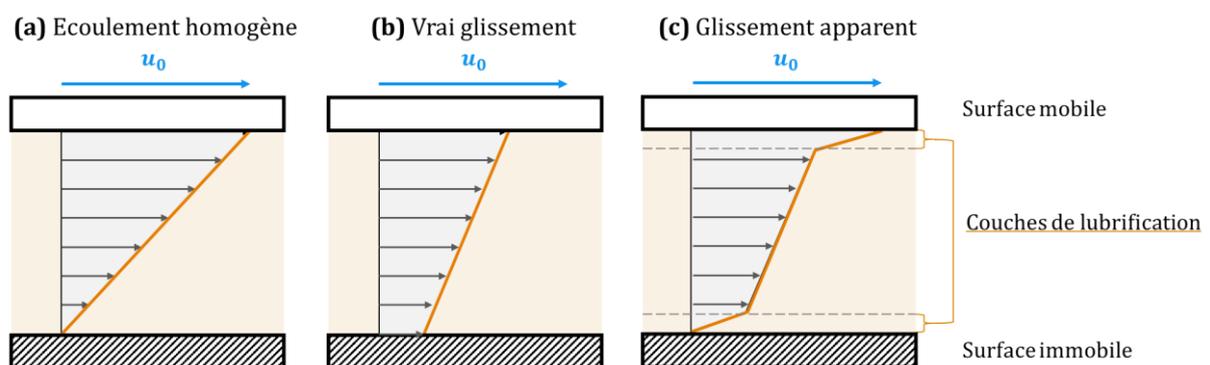


Figure 3-10 : Evolution de la vitesse d'un fluide compris entre une surface mobile se déplaçant à une vitesse u_0 (blanc) et une surface immobile (hachuré) dans les cas (a) d'un écoulement homogène, (b) d'un vrai glissement aux deux parois, et (c) d'un glissement apparent aux deux parois.

Lorsqu'un échantillon sous cisaillement glisse au niveau d'une paroi, la déformation du matériau est localisée dans les fines couches de lubrification et en partie dans le volume de l'échantillon. Dans ce cas, le cœur du matériau subit une déformation différente de la déformation appliquée par le rhéomètre. Les données mesurées par le rhéomètre sont alors distinctes des véritables propriétés du matériau.

Il est possible que le cisaillement soit uniquement localisé dans les couches de lubrification. Dans ce cas, le volume de l'échantillon n'est pas cisailé, mais se déplace d'un seul bloc dans l'entrefer. Dans ce cas, on dit que l'écoulement dans l'entrefer est de type « bouchon », par analogie avec un bouchon d'une bouteille de vin.

Les glissements importants peuvent être directement détectés à partir des données du rhéomètre. Une signature caractéristique du glissement dans les suspensions concentrées est un décrochage de la courbe d'écoulement aux faibles taux de cisaillement comme présenté sur la Figure 3-11 pour un microgel [12].

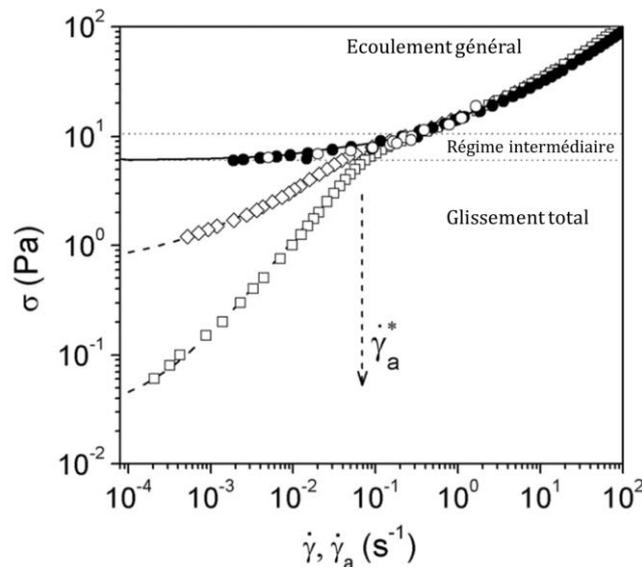


Figure 3-11 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de microgel en géométrie plan-plan. Mesure réalisée avec 3 types de surface pour la géométrie : rugueuse (marqueurs ronds noirs), lisse hydrophobe (marqueurs losanges blancs) et lisse hydrophile (marqueurs carrés blancs). Pour les surfaces lisses, un changement de comportement est observé autour d'un taux critique noté $\dot{\gamma}_a^*$. Figure tirée de [12], elle-même tracée à partir des données de [18].

Dans cet exemple, lorsque le gel est cisailé avec une surface rugueuse, il présente un comportement typique de fluide d'Herschel-Bulkley (marqueurs ronds noirs). En revanche, lorsqu'il est cisailé avec des surfaces lisses (marqueurs losanges et carrés blancs), le glissement devient possible et le comportement mesuré avec le rhéomètre est drastiquement modifié. Aux hauts taux de cisaillement, l'intégralité du gel s'écoule en l'absence de glissement aux parois pour toutes les rugosités utilisées. Aux faibles taux de cisaillement en revanche, un décrochage typique du glissement aux parois est observé et l'écoulement dans l'entrefer est de type bouchon. Entre ces deux régions se trouve un régime intermédiaire où le glissement est partiel.

Dans le cas de dispersions de particules rigides, plusieurs mécanismes ont été proposés afin d'expliquer l'origine du glissement et l'apparition d'une couche de lubrification. Une première explication affirme qu'il y a une absence de particules dans une région de l'ordre de la taille de particule près des parois liée au fait que les particules ne peuvent traverser les parois [19]. D'autre part, pour des géométries de type Taylor-Couette ou analogue, il est également possible que les particules s'éloignent de l'outil de mesure sous l'effet de la force centrifuge induite par la rotation de la géométrie rotative, créant ainsi une couche de lubrification appauvrie en particule [20], [21]. Enfin, une autre raison prend en compte les interactions répulsives entre les parois et les particules qui seraient également responsables de l'apparition d'une couche dépourvue en particule proche de la parois [22].

2.1.2 Bandes de cisaillement

L'apparition de bandes de cisaillement est un autre exemple d'hétérogénéité du cisaillement dans l'entrefer [23]. Dans ce cas, l'entrefer se divise en plusieurs régions où l'échantillon est cisailé à des taux différents comme illustré par la Figure 3-12. Les données mesurées par le rhéomètre ne représentent alors qu'une moyenne sur l'épaisseur du fluide.

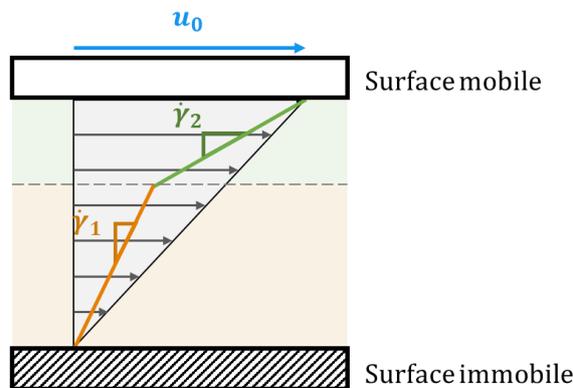


Figure 3-12 : Profil de vitesse d'un fluide compris entre une surface mobile se déplaçant à une vitesse u_0 (blanc) et une surface immobile (hachurée) en présence de deux bandes de cisaillement. Localement, le fluide est alors cisailé à deux taux de cisaillement $\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$.

L'apparition de bandes de cisaillement est souvent due à des instabilités structurales du matériau. On peut par exemple retrouver des bandes de cisaillement dans des solutions de micelles géantes [24]–[28] ou des solutions de polymères [29]. Dans ces cas, les courbes d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ comportent une palier de contrainte dans une gamme intermédiaire de $\dot{\gamma}$, et de chaque côté de cette zone, le fluide s'écoule avec deux viscosités différentes comme illustré par la Figure 3-13.

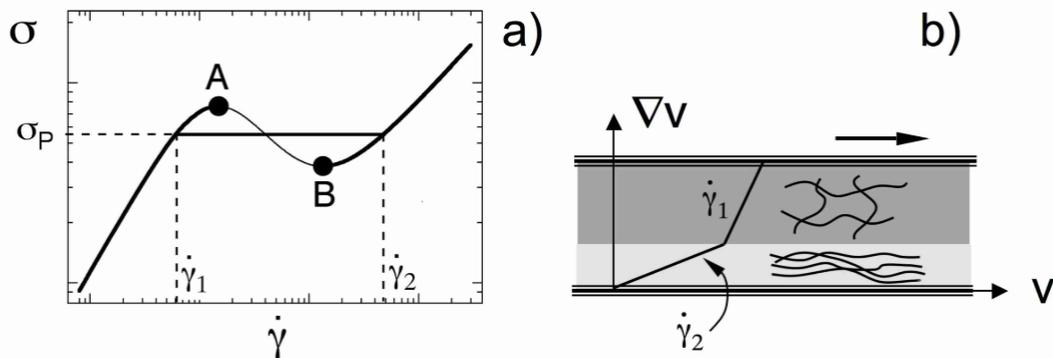


Figure 3-13 : (a) Courbe d'écoulement type d'un système micelle géante composée de deux branches stables séparées par un région instable AB. En régime permanent, cette zone instable se caractérise par un palier de contrainte où $\sigma = \sigma_p$ qui s'étend sur un intervalle de taux $[\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2]$. (b) Schéma du comportement des micelles géantes dans l'entrefer présentant deux bandes de cisaillement. Figure tirée de [28].

Dans les fluides à seuil thixotropes, les bandes de cisaillement découlent également d'instabilités dans la structure dès lors que le matériau est cisailé en deçà d'un taux critique $\dot{\gamma}_c$. Le matériau présente alors une zone au repos et une zone qui s'écoule à $\dot{\gamma}_c$ [30]–[32].

Des bandes de cisaillement peuvent aussi apparaître de manière transitoire dans les fluides à seuil [33], et ce sur des périodes qui peuvent être très longues [34]. Dès lors, les mesures rhéologiques obtenues classiquement par un rhéomètre ne reflètent par la complexité locale de l'écoulement des fluides complexes.

2.1.3 Fin du régime laminaire

Lorsqu'un matériau est cisailé trop violemment, l'écoulement peut quitter le régime laminaire et devenir turbulent. L'apparition de phénomènes chaotiques complexifie alors l'interprétation des données rhéométriques. Afin de garantir un régime laminaire, le nombre adimensionnel de Reynolds Re doit rester inférieur à un nombre appelé Reynolds critique Re_c . Dans le cas d'un écoulement Couette, la vitesse moyenne du fluide est $u_0/2$ et la distance moyenne typique du système est $e/2$. Le nombre de Reynolds est alors défini par :

$$Re = \frac{\rho \cdot (u_0/2) \cdot (e/2)}{\eta} = \frac{\rho \cdot u_0 \cdot e}{4 \cdot \eta} \quad (22)$$

Avec ρ la densité du fluide cisailé, u_0 la vitesse du plan en mouvement, et e la distance de l'entrefer. Bottin et al. ont trouvé que le nombre de Reynolds maximal du régime laminaire pour un écoulement de cisaillement plan vaut $Re_c = 325$ pour de l'eau [35]. Au-delà de cette valeur critique, le système entre dans un régime intermédiaire entre laminaire et turbulent.

Dans le cas d'un écoulement en géométrie cylindriques de Taylor-Couette, l'instabilité de « Taylor-Couette » [36], [37] se manifeste pour des nombres de Reynold supérieurs à une valeur critique [38]. Dans ce cas, l'écoulement n'est plus homogène au sein de l'échantillon et des échanges de matière ont lieu entre les différentes couches d'échantillon dans l'entrefer. Les données mesurées par le rhéomètre ne peuvent donc plus rendre compte de l'écoulement local réel dans le fluide.

2.1.4 Large entrefer en géométrie de Taylor-Couette

En géométrie de Taylor-Couette, le calcul des constantes géométriques suppose que l'entrefer est « petit » par rapport aux rayons de la géométrie. Il peut ainsi être supposé que la contrainte (σ) et le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) sont constants dans le volume de l'échantillon, et peuvent être définis par leurs moyennes énoncées par les équations (20) et (21). Cette hypothèse n'est plus valide si l'entrefer est trop large (typiquement $e/R_i > 0.15$), et le cisaillement ne peut plus être considéré constant dans l'entrefer.

2.2 Description des techniques d'imagerie

Ainsi, les mesures de rhéologie classiques ne permettent pas de repérer directement la présence d'un certain nombre de phénomènes qui peuvent fausser les résultats s'ils sont omis dans l'interprétation finale. La seule manière de lever ces incertitudes est de visualiser directement l'écoulement dans l'entrefer pendant la mesure rhéométrique. Pour ce faire, plusieurs méthodes ont été développées au fil des années. L'objet de cette partie est de faire une rapide énumération des différentes techniques, de leurs principes et de leurs avantages et inconvénients [24].

2.2.1 Imagerie optique (PIV, PTV et confocale)

La vélocimétrie par image de particules (**Particle Imaging Velocimetry, PIV**) est une technique optique qui permet de mesurer les champs de vitesse dans un écoulement en utilisant des particules comme traceurs. Une nappe laser illumine l'écoulement et deux images successives sont capturées pendant une courte durée. Ces images sont ensuite comparées pour mesurer les distances de déplacement des particules qui, ramenées au temps entre les deux images, donnent les champs de vitesse dans l'échantillon. Cette technique peut alors être couplée à un rhéomètre commercial et permettre d'imager les champs de vitesse au sein de l'échantillon sous cisaillement.

La vélocimétrie par suivie de particules (**Particle Tracking Velocimetry, PTV**) est une technique assez similaire à la PIV à la différence près que ce sont les mouvements de particules individuelles qui sont suivis au cours du temps, permettant ainsi de mesurer des trajectoires de particules complètes sur des durées plus longues. Il est à noter que la PIV et PTV imagent l'échantillon dans un plan. Dans le cas où l'écoulement est stationnaire, il est possible de modifier la hauteur du système afin d'imager plusieurs plans, et donc d'obtenir une imagerie tridimensionnelle. La Figure 3-14 illustre ce principe. Il est alors possible d'appliquer ces techniques à un fluide compris dans un entrefer de rhéomètre, indépendamment de la géométrie utilisée : plan-plan [18], cône-plan [39], Taylor-Couette [40], ou encore géométrie de type *Vane* [41].

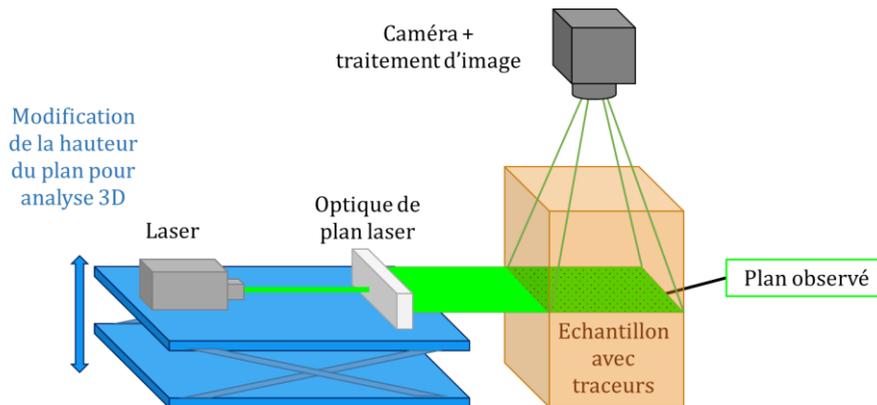


Figure 3-14 : Schéma représentant le fonctionnement d'une PIV dans un échantillon.

Une autre technique optique permettant d'imager l'écoulement dans un entrefer utilise le principe de **microscopie confocale**. Contrairement à la PIV et à la PTV qui utilisent un plan laser, le laser est ici focalisé en un point de l'échantillon. En jouant sur un système de diaphragme confocal, il est possible de bloquer la lumière provenant de points en dehors du plan focal, et donc d'obtenir une image uniquement du plan focal. En déplaçant ce plan, on peut obtenir une cartographie 3D de l'échantillon. Il est alors possible d'imager un échantillon sous cisaillement en couplant cette technique avec un rhéomètre commercial [19], [21], [42], [43].

L'utilisation de ces techniques optiques est toutefois restreinte aux matériaux transparents qui doivent êtreensemencés par des particules de petite taille.

2.2.2 Vélocimétrie Doppler (LDV)

La vélocimétrie par effet Doppler Laser (**Laser Doppler Velocimetry, LDV**) est une technique basée sur l'effet Doppler pour mesurer la vitesse de particules [44]. Lorsqu'un laser est dirigé vers un milieu contenant des particules en mouvement, l'onde diffusée est légèrement décalée en fréquence. L'onde diffusée peut être mesurée directement (LDV homodyne), ou elle peut être combinée à un signal incident de référence (LDV hétérodyne). Dans les deux cas, la variation de fréquence du signal est proportionnelle à la vitesse des particules dans la zone en contact avec le laser. La taille de cette zone est déterminée par la largeur du faisceau laser, qui est typiquement de 50-100 μm . La zone de diffusion peut être déplacée à l'intérieur d'un échantillon sous cisaillement afin d'obtenir une cartographie des champs de vitesse dans l'entrefer d'un rhéomètre [17].

2.2.3 Vélocimétrie ultrasonore (USV)

La vélocimétrie ultrasonore (**Ultrasonic Speckle Velocimetry, USV**) est une technique non intrusive d'imagerie qui utilise des ultrasons pour mesurer les champs de vitesse dans un

échantillon. Contrairement aux techniques décrites jusqu'à maintenant, l'USV peut fonctionner sur des matériaux optiquement non transparents. Cette méthode repose sur l'interaction entre les impulsions ultrasonores et les particules en suspension dans un fluide, et est parfois appelée UIV (*Ultrasonic Imaging Velocimetry*) ou UVP (*Ultrasonic Velocity Profilometry*). Elle est conceptuellement similaire aux échographies utilisées en médecine, théorisées pour la première fois par Dussik en 1941 [45]. Les ultrasons utilisés ont une fréquence élevée ($f > 1$ MHz) et une faible puissance. Ils sont alors considérés comme des ultrasons de diagnostic par opposition aux ultrasons de puissance [46].

Un échantillon reçoit des ultrasons sous la forme d'impulsions émises à partir d'un transducteur qui fait également office de récepteur ultrasonore [47]. Lorsque ces ondes entrent en contact avec une interface entre deux milieux, une partie de l'onde est réfléchiée. En mesurant le temps de vol de cette onde et en connaissant la vitesse du son dans le milieu, il est possible de calculer la distance parcourue par l'onde, et donc de déterminer la position de l'interface. Dans le cas de l'USV, les ondes ultrasonores sont rétrodiffusées par des interfaces internes au fluide, généralement une interface solide/liquide entre une particule et le milieu qui la suspend. Dans certains cas, les matériaux diffusent naturellement les ultrasons, ne nécessitant donc pas d'être ensemencés [48].

Un dispositif USV peut être facilement intégré à un rhéomètre équipé d'une géométrie de type Taylor-Couette. Les ultrasons sont générés par un transducteur immergé dans un fluide permettant la transmission des ondes vers le matériau étudié. Il s'agit typiquement d'eau. La Figure 3-15 illustre le principe général d'un dispositif USV couplé à un rhéomètre ainsi que le signal électrique alimentant le transducteur lors d'une acquisition. Ce signal électrique est ensuite converti en pression acoustique par le transducteur. Une séquence consiste à envoyer plusieurs impulsions rapides avec les transducteurs. Plusieurs séquences sont réalisées afin d'observer l'évolution de l'écoulement dans le temps : cela constitue une acquisition (Figure 3-15 (b)).

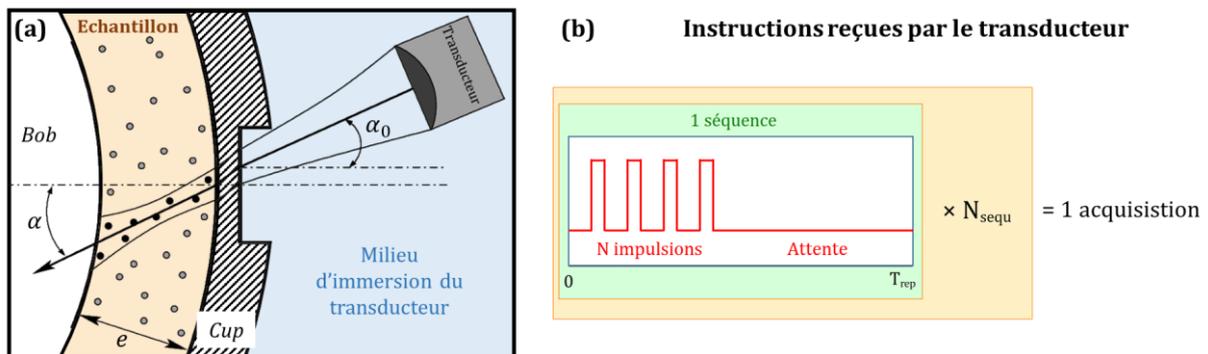


Figure 3-15 : (a) Montage USV sur une géométrie Taylor-Couette vue du dessus. La géométrie cylindrique est représentée en blanc non hachurée (*bob*) et en hachuré (*cup*). L'échantillon (orange) comporte des particules qui permettent de réfléchir les ondes ultrasonores envoyés depuis le transducteur. Ce dernier est immergé dans un fluide pour permettre la bonne transmission des ultrasons (généralement de l'eau). Schéma adapté de [48]. (b) Signal électrique reçu par le transducteur au cours du temps : description d'un protocole d'acquisition.

Un algorithme de traitement permet d'obtenir le champ de vitesse du fluide dans l'entrefer [49]. De plus, l'utilisation d'une colonne de transducteurs superposés permet d'obtenir une résolution selon la hauteur de la cellule, offrant ainsi la possibilité de générer une image en 2D de l'écoulement.

Il peut être noté que l'écho des ondes ultrasonores sur la géométrie rotative doit être retiré du signal reçu par l'échantillon. Une géométrie Taylor-Couette présente l'avantage notable de

produire un écho fixe pendant la mesure et indépendant de l'orientation de la géométrie. Il est plus complexe d'utiliser d'autres géométries qui produisent alors un bruit significatif qui gêne la mesure des champs de vitesse.

2.2.4 Résonance magnétique (IRM)

L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM, ou **Magnetic Resonance Imaging, MRI**) est une technique souvent associée à l'imagerie de diagnostic médical. Pourtant, l'IRM du proton, qui est le type d'IRM le plus largement répandu, peut être utilisée pour mesurer toute une gamme de paramètres, comme la densité en hydrogène, le temps de relaxation, la vitesse, l'accélération, ou encore les coefficients de diffusion [50].

L'IRM repose sur les principes de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), exploitant le spin des noyaux atomiques. Bien que l'explication détaillée du mécanisme de la RMN implique des phénomènes quantiques, on peut la simplifier en expliquant que, sous l'influence d'un champ magnétique puissant, les spins des noyaux atomiques ont tendance à s'aligner dans la direction de ce champ. Lorsqu'un second champ magnétique oscillant est appliqué à son tour, les spins des atomes effectuent une rotation, souvent de 90° ou 180° , en réponse à une fréquence propre du système. Cette rotation provoque un mouvement de précession des spins (voir Figure 3-16), et la fréquence d'oscillation révèle ainsi des informations sur l'environnement atomique du noyau.

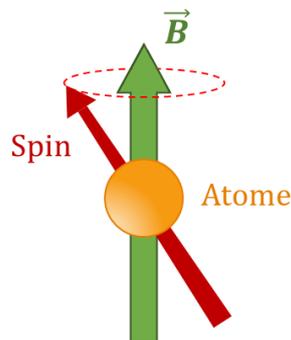


Figure 3-16 : Illustration du mouvement de précession du spin d'un atome sous l'application d'un champ magnétique oscillant \vec{B} à une fréquence spécifique (fréquence de Larmor) Figure inspirée par la littérature [51].

Lorsque le champ oscillant cesse, les spins retrouvent en moyenne leur alignement initial dans la direction du champ magnétique constant. Ils émettent alors un rayonnement électromagnétique mesurable. L'amplitude de ce signal dépend de la puissance du champ magnétique. Par conséquent, en appliquant un gradient de champ magnétique plutôt qu'un champ uniforme, l'amplitude de relaxation mesurée permet de déterminer la position des atomes lors de leur relaxation.

Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir une cartographie 2D précise de la position des atomes. En réalisant une séquence de plusieurs acquisitions et en corrélant les signaux, il devient possible de convertir ces positions en informations de vitesse [52]. En plaçant une cuve de rhéomètre dans une RMN, il est alors possible d'imager l'écoulement : c'est la rhéo-IRM. En pratique, les échantillons présents dans la cuve de la RMN ne peuvent être mis en écoulement par un rhéomètre commercial car celui-ci est gêné par la présence du champ magnétique intense généré par la RMN [12]. Les expériences de vélocimétrie sont donc réalisées sous rotation constante, et les mesures de contrainte sont faites hors de la RMN sur des expériences parallèles utilisant un rhéomètre commercial.

Cette technique a notamment permis de détecter des changements structuraux dus au cisaillement, comme de l'alignement de particules [53] ou de la déstructuration [54], mais aussi la coexistence de phases liquides et solides dans un échantillon [55]. De plus, l'écoulement de géométries complexes comme des géométries de type *Vane* a pu être imagé grâce à cette technique [41], [56].

2.2.5 Comparaison

Les différentes techniques décrites précédemment permettent toutes d'obtenir des vitesses de particules dans un matériau en cisaillement dans un rhéomètre. Chaque méthode présente ses conditions, ses avantages et inconvénients, qui sont résumés dans le Tableau 3-3.

Rhéologie -	PIV/PTV	confocale	LDV	USV	MRI
Type de mesure	Optique 2D / 3D	Optique 2D / 3D	Diffusion de la lumière 0D	Ultrason 1D / 2D	Résonance magnétique 1D / 2D
Résolution spatiale	1-10 μm	1-10 μm	50-100 μm	30-100 μm	50-100 μm
Résolution temporelle	10^{-3} - 10^{-1} s	10^{-3} - 10^{-1} s	10-100 s	10^{-3} - 10^{-1} s	1-10 s
Fonctionne dans les matériaux turbides	Non	Non	Non	Oui	Oui
A besoin d'ensemencement ou de fluorescence	Oui	Oui	Parfois	Parfois	Non
Complexité d'installation	Facile	Moyenne	Moyenne	Facile	Difficile Pas de rhéomètre
Géométrie	Toutes	Cône-plan Plan-plan	Taylor-Couette	Taylor-Couette	Taylor-Couette
Coût	Faible	Moyen	Faible	Faible (1D) Moyen (2D)	Elevé

Tableau 3-3 : Récapitulatif des possibilités de chaque techniques d'imagerie de l'écoulement.

3 ULTRASONS DE PUISSANCE

3.1 Généralité sur les ultrasons

3.1.1 Grandeurs usuelles

Les ultrasons sont des ondes mécaniques et élastiques qui se propagent dans un support matériel. Ils se distinguent par leur gamme de fréquence qui dépasse la limite audible de l'oreille humaine, qui est de l'ordre de 16 kHz. Une onde ultrasonore peut être décrite par plusieurs grandeurs physiques, tels que :

- La **fréquence** f en Hz. Les ultrasons peuvent être dits de Basse Fréquence (16 kHz – 100 kHz), Haute Fréquence (100 kHz-1 MHz), ou Très Haute Fréquence (>1MHz)
- La **longueur d'onde** λ en m
- La vitesse de propagation, ou **célérité** c en m/s
- La **puissance acoustique** P_{ac} en W qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise vers le milieu par unité de temps. Cette puissance est souvent rapportée à une surface à travers laquelle l'onde se propage, ce qui définit l'**intensité ultrasonore** exprimée en W/m^2

Les ultrasons peuvent être séparés en deux catégories en fonction de leurs effets sur le milieu [46]. On parle d'**ultrasons de diagnostic** lorsque la propagation des ondes n'a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière. Ils n'induisent pas de modifications du milieu dans lequel ils se propagent. Ce sont des ondes ultrasonores de ce type qui font l'objet de la technique d'imagerie USV décrite en partie 2.2.3. Ils sont en général associés à des très hautes fréquences, et à des intensités ultrasonores faibles ($< 100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

En revanche, lorsque la puissance acoustique est suffisante pour induire des phénomènes physiques non linéaires dans le milieu, ou des transformations chimiques, on parle alors d'**ultrasons de puissance**.

3.1.2 Effets généraux des ultrasons de puissance

Dans un milieu continu quelconque, les ultrasons de puissance peuvent affecter le milieu de propagation selon 3 mécanismes illustrés sur la Figure 3-17.

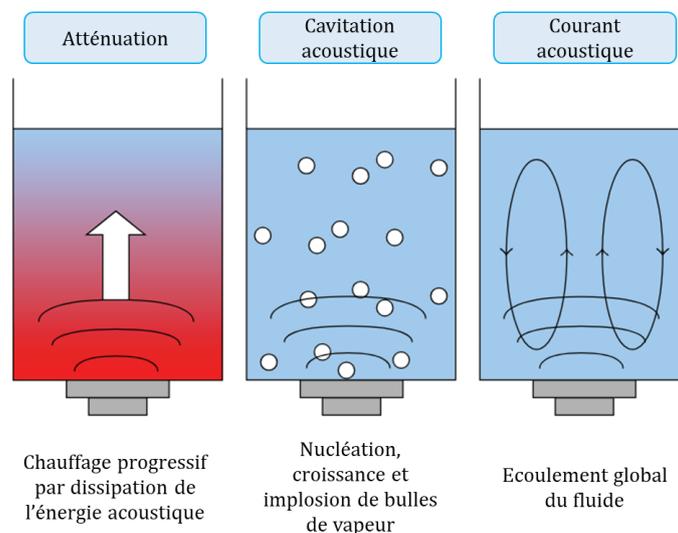


Figure 3-17 : Différents modes d'actions des ultrasons sur un liquide continu. Illustration inspirées de [57].

Dans un premier temps, lors de leur propagation dans un milieu, les ondes sonores perdent une partie de leur énergie sous forme de chaleur en raison de frottements visqueux. Cette atténuation se traduit par une diminution de l'intensité acoustique en fonction de la distance parcourue [58], et par une augmentation de la température. Ce phénomène, négligeable à petite échelle, devient fondamental dans la compréhension de systèmes à grande échelle, comme l'analyse des signaux de sonars sous-marins, ou l'analyse des couches géologiques par échographie ultrasonore.

Lorsqu'une onde acoustique rencontre une interface entre deux milieux, une partie de l'onde est réfléchiée et réfractée. Cela entraîne le transfert d'une certaine quantité de mouvement à l'interface, exerçant ainsi une force stationnaire sur l'obstacle. Cette force est connue sous le nom de « pression de radiation ». Cette pression peut générer des mouvements de convection importants appelés « **courants acoustiques** » ou « courants de Rayleigh » [59].

Enfin, les effets les plus significatifs de la propagation des ultrasons sont dues à la **cavitation acoustique**. Ce phénomène se caractérise par la formation, la croissance, et l'implosion de bulles de vapeur dans un liquide [60]. Lors de cette dernière phase, des conditions extrêmes de température (de l'ordre de 10^3 K) et de pression (de l'ordre de $10^2 - 10^3$ bar) sont atteintes à l'intérieur de la bulle [61]. Cela provoque des effets physiques dans le milieu de propagation, comme des ondes de choc ou l'apparition de microjets. En plus de cet effet physique, la cavitation acoustique a un effet chimique sur le milieu, car les molécules constitutives du milieu de propagation peuvent être elle-même fragmentées en radicaux libres oxydants sous l'effet des conditions extrêmes.

3.1.3 Applications industrielles des ultrasons de puissance

Les ultrasons de puissance sont couramment utilisés dans de nombreux domaines de manière plus ou moins empirique [62]. La principale application est le nettoyage de surface grâce à des bains à ultrasons dans l'industrie. Ceux-ci utilisent des transducteurs de puissance souvent vissés ou collés à la paroi extérieure d'une cuve. Les ultrasons se propagent alors dans de l'eau contenue dans la cuve, puis désagrègent et détachent des particules en surface par des mécanismes de cisaillement, voire de cavitation [63].

Industriellement, les ultrasons peuvent aussi être utilisés pour faciliter les procédés de filtration [64]. En effet lors du fonctionnement d'une membrane filtrante, une couche de filtrat apparait à sa surface, limitant ainsi le procédé. Pour l'éliminer, il est généralement nécessaire d'interrompre le procédé et de procéder à une phase de nettoyage. L'application d'ultrasons sur la membrane permet d'accélérer cette phase, mais peut endommager la membrane [65], [66]. D'autre part, il est possible de limiter le dépôt de la couche de filtrat, mais aussi d'améliorer le flux de permutation sans abimer la membrane [67]-[69].

L'apparition de bulles de cavitation sur les parois, et la présence de courants acoustiques améliorent la convection proche des surfaces. De ce fait, les ultrasons de puissance peuvent être utilisés pour améliorer l'échange thermique dans un système, et donc améliorer l'efficacité d'échangeurs thermiques [57], [70]

Dans l'industrie agroalimentaire et cosmétique, la sonication permet de modifier temporairement ou définitivement la texture de produits alimentaires [71]-[73]. Elle permet par exemple d'améliorer l'extraction de produits naturels par fragmentation, érosion et déstructuration des cellules et agglomérats [74], [75]. Elle permet également de stériliser le lait à des températures plus basses en inactivant des agents pathogènes et enzymes [76]. Les ultrasons entrent aussi dans le fonctionnement de la découpe assistée par ultrasons, qui est particulièrement utilisée dans

l'industrie agroalimentaire pour couper des aliments de façon nette, même lorsqu'ils sont collants ou fragiles. Une lame coupante est mis à vibrer grâce à un émetteur à ultrasons ce qui permet d'améliorer les performance de découpe en promulguant à la lame une grande accélération mécanique et en réduisant l'adhérence du produit sur les parois latérales de la lame [77].

Les ultrasons de puissance sont aussi au cœur d'une sous-discipline de la chimie : la sonochimie [46], [61]. Ces travaux exploitent principalement l'effet chimique de la cavitation acoustique qui, en particulier à haute fréquence ultrasonore [78], produit des radicaux libres. Ainsi dans un milieu aqueux, les conditions extrêmes générées lors de l'implosion des bulles de cavitation peuvent fragmenter les molécules d'eau sous la forme de radicaux $\cdot\text{OH}$ ou $\cdot\text{H}$. Ces radicaux peuvent se recombinaison pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), un composé très oxydant et réactif [79]. Il est alors possible d'augmenter l'activité chimique de molécules, d'ions ou de particules solides, et donc de faciliter certaines réactions chimiques [80].

3.2 Génération des ultrasons

3.2.1 Techniques de génération des ondes ultrasonores

La création d'une onde ultrasonore nécessite un appareil capable de convertir une énergie primaire (électrique, magnétique ou mécanique) en énergie acoustique. Ces éléments sont appelés **transducteurs**, ou parfois sonotrodes. Il existe trois grands types de transducteurs [46], [62], [79] :

- Les **sifflets acoustiques** utilisent l'énergie mécanique issue des turbulences d'un fluide en écoulement pour produire des ultrasons. Il s'agit de la production historique d'ultrasons utilisée dès 1883 par Galton afin de déterminer la limite d'audibilité de l'oreille humaine [81]. La principale application des sifflets acoustiques sont des sifflets pour la chasse. Ce procédé n'est toutefois pas utilisé industriellement.
- Les **transducteurs magnétostrictifs** sont basés sur la magnétostriction [82] qui est un phénomène ayant lieu dans les matériaux ferromagnétiques qui se déforment sous l'effet d'un champ magnétique oscillant. Un transducteur magnétostrictif est typiquement composé d'un solénoïde servant à générer un champ magnétique variable à l'intérieur d'un barreau en alliage ferromagnétique comme présenté sur la Figure 3-18. Les matériaux ferromagnétiques peuvent être en fer, en nickel, en alliages aluminium-fer ou nickel-cobalt, mais le matériau le plus courant est un alliage de fer et de terres rares (Tb et Dy) [83]. Cette technique reste limitée aux fréquences ne dépassant pas 70 kHz. L'application majeure actuelle est le sonar.

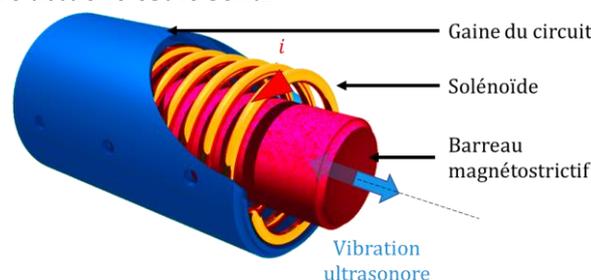


Figure 3-18 : Principe d'un transducteur magnétostrictif alimenté par un courant i .

- Les **transducteurs piézo-électriques** sont les plus utilisés pour la production d'ultrasons. Ils se basent sur les propriétés piézo-électriques de certains matériaux qui, lorsqu'ils sont soumis à une déformation, créent une différence de potentiel électrique

entre leurs faces [84]. Dans le contexte de génération d'ondes ultrasonores, c'est l'effet inverse qui est exploité. En effet, l'application d'une tension alternative entre les deux faces d'un cristal induit des phases successives de compression et de détente, entraînant un mouvement oscillant comme illustré sur la Figure 3-19.

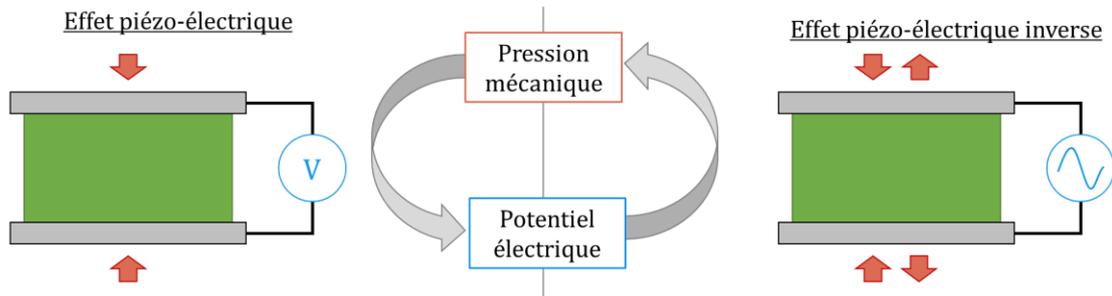


Figure 3-19 : La piézo-électricité est un phénomène réversible. On parle d'effet piézo-électrique pour la conversion d'une pression en potentiel électrique, et d'effet piézo-électrique inverse pour la conversion d'un potentiel électrique en pression.

Le titanate zirconate de plomb (PZT) est le matériau piézo-électrique le plus largement utilisé dans une plage de fréquences allant de 20 kHz à plusieurs MHz. Un tel transducteur est accompagné d'un générateur de fréquence et d'un amplificateur dans un montage classique. La modulation de la puissance électrique délivrée permet de contrôler l'amplitude de la vibration, qui se situe généralement à l'échelle du micromètre en terme de déformation de la céramique.

3.2.2 Comportement mécanique d'un transducteur piézo-électrique

Sous effet piézo-électrique inverse, un matériau piézo-électrique peut produire une onde de pression à une fréquence donnée, lorsqu'un courant électrique oscillant à cette même fréquence est appliqué au matériau. Par conséquent, selon ses dimensions, un matériau piézo-électrique développe des modes de résonance où les effets de déformation sont amplifiés. Chaque géométrie dispose de plusieurs modes de résonance [85], [86] à des fréquences particulières, mais les dispositifs de génération d'ultrasons sont en général conçus majoritairement pour favoriser une propagation longitudinale. Le transducteur peut alors être assimilé à un piston oscillant comme illustré par la Figure 3-20.

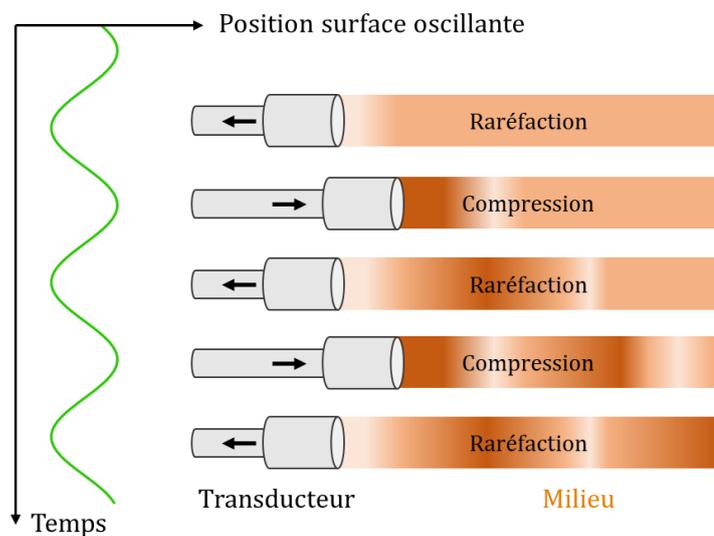


Figure 3-20 : Transmission de l'onde de pression par le transducteur. Celui-ci agit comme un piston oscillant.

Chaque transducteur ultrasonore possède une fréquence optimale d'utilisation qui est déterminée par sa géométrie spécifique. Lorsque les ondes de pression émises par le transducteur se superposent de manière constructive, elles renforcent l'énergie transmise. Cependant, plusieurs facteurs peuvent légèrement décaler cette fréquence optimale, comme la température [87], les caractéristiques acoustiques du milieu [88], l'usure du transducteur [89] ou encore le confinement. Cette fréquence est communément désignée comme la **fréquence de résonance** du système, noté f_r .

3.2.3 Comportement électrique d'un transducteur piézo-électrique

Sur le plan électrique, un transducteur ultrasonore peut être modélisé comme un dipôle présentant à la fois une composante résistive et une composante inductive. Lorsqu'il est soumis à un courant sinusoïdal $I^* = I_0 \cdot \exp(i\omega t)$, la tension aux bornes du transducteur s'écrit $U_T^* = U_{T_0} \cdot \exp(i(\omega t + \varphi))$ avec φ la phase entre le courant et la tension. L'impédance électrique complexe du transducteur Z_T^* est définie conformément à la loi d'Ohm:

$$Z_T^* = \frac{U_T^*}{I^*} \quad (23)$$

Lorsque le transducteur fonctionne à sa résonance, l'impédance électrique Z_T^* devient purement réelle, ce qui signifie que le courant et la tension sont en phase. De plus, l'impédance atteint une valeur minimale. En revanche lorsque le transducteur est utilisé à sa **fréquence d'antirésonance**, les ondes de pression se superposent de manière destructive, entraînant une diminution de l'efficacité du transducteur. Dans cette configuration, l'impédance électrique Z_T^* atteint une valeur maximale, tout en conservant la phase entre le courant et la tension. La Figure 3-21 illustre l'évolution de l'impédance et de la phase en fonction de la fréquence pour un transducteur piézo-électrique.

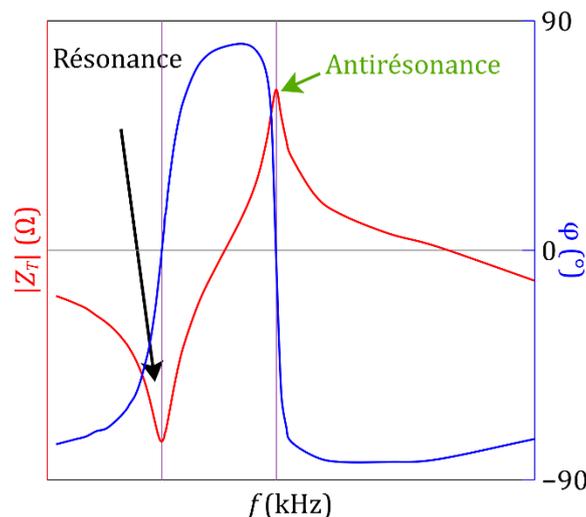


Figure 3-21 : Evolution du module de l'impédance électrique du transducteur et de la phase en fonction de la fréquence. Données expérimentales (voir chapitre 2 ,Figure 4-25).

Un transducteur n'est pas en tant que tel un composant électrique classique. Pour faciliter la compréhension de son comportement électrique un circuit équivalent comprenant des composants électriques usuels a été établi [90]. Celui-ci est représenté sur la Figure 3-22 (a) et permet notamment de retranscrire la fonction de transfert du transducteur sous une équation complète dont la forme ne fait pas l'objet de ce manuscrit.

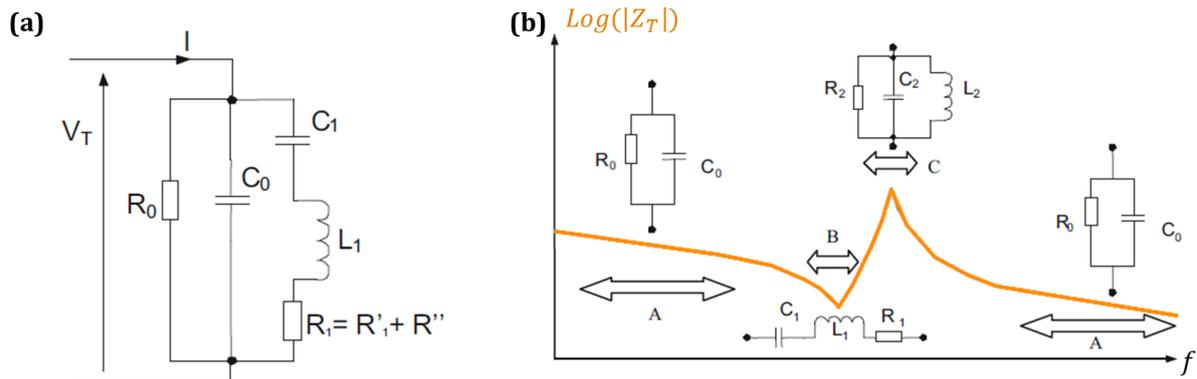


Figure 3-22 : (a) Circuit électrique équivalent d'un transducteur soumis à une tension V_T oscillant à une fréquence f selon le modèle de Butterworth-Van-Dyke (BVD) [90]. (b) Simplification du circuit équivalent sur 4 gammes de fréquences, et évolution du module de l'impédance du transducteur $|Z_T|$ en fonction de la fréquence. L'allure de la courbe est bien similaire aux mesures expérimentales présentées sur la Figure 3-21. Schéma tiré de [91].

3.3 Effets des vibrations sur les milieux complexes : des granulaires secs aux gels colloïdaux

Une onde ultrasonore peut avoir des effets physiques sur le milieu dans lequel elle se propage. Ces effets peuvent être de caractère différent en fonction de la nature du milieu. Dans cette partie, nous passons en revue les effets des vibrations mécaniques sur différents matériaux pertinents pour ce travail de thèse, allant des matériaux granulaires secs aux gels colloïdaux en passant par les dispersions rhéoépaississantes.

3.3.1 Effets sur les matériaux granulaires

Les matériaux granulaires sont des matériaux composés de particules non-Browniennes, appelées aussi « grains ». Ces grains sont des particules distinctes qui ne forment pas de liaisons covalentes interparticulaires, et dont la taille est supérieure au micron. L'écoulement des milieux granulaires joue un rôle crucial dans l'industrie à divers stades, que ce soit lors de la conception, de la préparation, de la production ou de l'utilisation de matériaux variés. Parmi ces matériaux, on trouve le béton frais, le ciment ou le mortier, les herbicides, les boues de forage, les produits alimentaires, ou encore des pâtes pharmaceutiques et cosmétiques. Les écoulements de matières naturelles comme les coulées de lave, les avalanches, les glissements de terrain, et les coulées de débris sont également concernés [92].

Malgré de nombreuses études menées sur ces systèmes, aucune loi universelle ne permet encore de complètement modéliser l'écoulement complexe des milieux granulaires [93]. Plusieurs notions sont encore débattues dans la description de l'écoulement, comme la présence d'une contrainte seuil [94], [95], de localisation de cisaillement [96], de rhéoépaississant [97] ou encore de migration de particules [98].

Le comportement des milieux granulaires est modifié sous l'effet de vibrations mécaniques qui a pu être comparé à celui de l'agitation thermique dans les systèmes Browniens [99], [100]. Hanotin *et al.* se sont intéressés aux effets des vibrations sur les propriétés rhéologiques de milieux granulaires [101], [102]. Pour cela, ils ont utilisé un dispositif expérimental représenté Figure 3-23 (a) qui comprend un pot vibrant à une fréquence comprise en 10 et 80 Hz, et un rhéomètre équipé d'une géométrie à pâles. Comme le montre la Figure 3-23 (b), la viscosité en

régime stationnaire d'une suspension granulaire de billes de verre sèches de diamètre 100 μm est sensiblement modifiée par une contrainte de vibration σ_v . La contrainte de vibration σ_v est définie par la relation suivante.

$$\sigma_v = \frac{1}{2} \cdot \rho a^2 (2\pi f)^2 \quad (24)$$

Avec ρ la densité du fluide, a l'amplitude des vibration et f la fréquence des vibrations.

En l'absence de l'application de vibrations, le système n'est mis en mouvement qu'à partir d'une contrainte de cisaillement $\sigma > \sigma_c$ où σ_c qui représente alors une contrainte de cisaillement seuil. Lors de l'application d'une contrainte de vibration σ_v , le milieu peut être fluidifié à des contraintes inférieures au seuil d'écoulement. Dans ce cas, à faible contrainte de cisaillement σ , la viscosité diminue lorsque σ_v augmente et atteint un plateau newtonien. A haute contrainte de cisaillement, le milieu granulaire présente la même viscosité quelle que soit l'amplitude des vibrations.

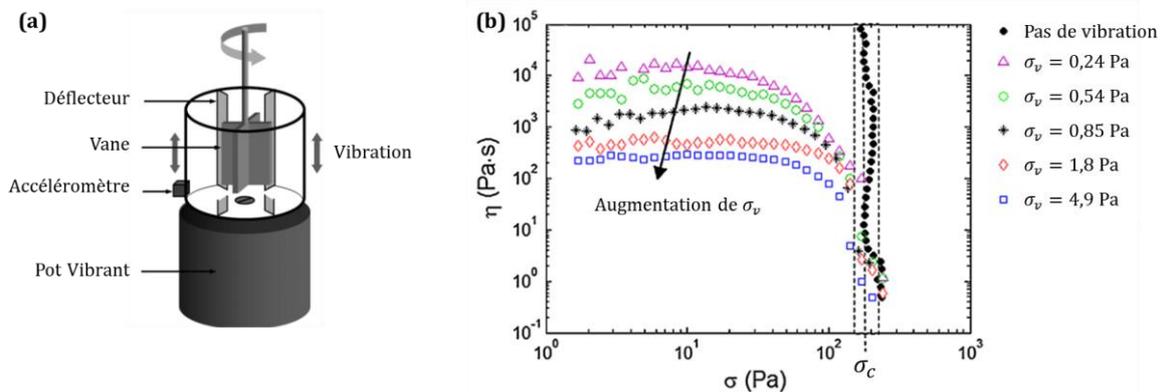


Figure 3-23 : (a) Schéma du dispositif expérimental couplant rhéologie et application de vibrations de basse fréquence [102].

(b) Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour différentes contraintes de vibration σ_v dans un milieu composé de billes de verre sèches de 100 μm ($\Phi_v = 62\%$). Courbes obtenues à contrainte imposée de 1 à 10^3 Pa sauf la courbe en l'absence de vibration qui a été mesurée à taux imposé de 10^{-3} à $4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. Schéma tiré de [101].

De leur côté, Garat *et al.* [103], [104] ont montré qu'un milieu granulaire humide composé de particules de silice dans un fluide newtonien ne possède plus de contrainte seuil sous vibration. Ils ont aussi mesuré que le milieu fluidifié atteint un plateau pseudo-newtonien.

Dans ces expériences, le milieu granulaire est fluidifié dans sa totalité. D'autres travaux se sont eux intéressés à une fluidification localisée d'un milieu granulaire [105]. Pour cela, ils ont utilisé un transducteur piézoélectrique positionné au fond d'un empilement granulaire comme illustré par la Figure 3-24 (a). Celui-ci émet des impulsions ultrasonores focalisées sur une région de taille réduite, mais à différentes pression P_{US} . A l'aide de mesures de PIV, la surface du milieu qui est fluidifié est calculée. Un exemple est représenté sur la Figure 3-24 (b).

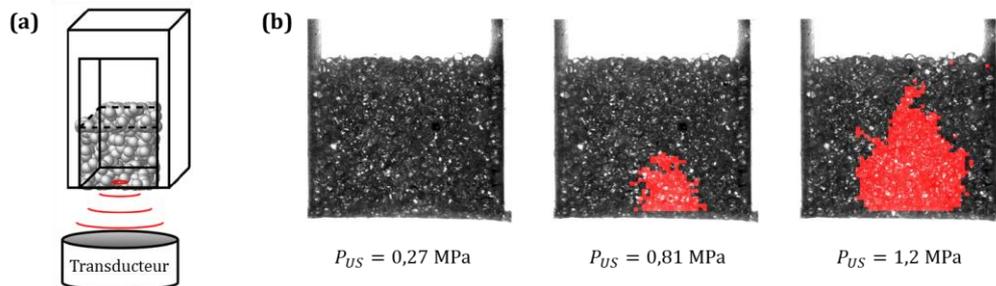


Figure 3-24 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé par Lidon *et al.* (b) Vue en coupe de l'arrangement granulaire. La surface rouge représente la surface totale fluidifiée par des ultrasons de pression P_{US} . Figures tirées de [106].

3.3.2 Effets sur les dispersions denses

Une des caractéristiques typiques des dispersions denses de particules est leur augmentation en viscosité à partir d'un certain taux de cisaillement : le rhéoépaississement. Un des exemples les plus connus est une dispersion d'amidon de maïs dans de l'eau, dont la courbe d'écoulement a déjà été présentée en Figure 3-5. D'un point de vue microscopique, le cisaillement induit dans ces systèmes un changement de comportement entre les particules qui devient frictionnel [107], [108]. La contrainte est alors transmise à travers des chaînes de particules formées par le cisaillement. Ces chaînes sont fragiles, et se cassent et se reforment constamment [109]–[111].

Afin de moduler les propriétés rhéoépaississantes d'une suspension de silice dans du dipropylène glycol, Sehgal *et al.* ont utilisé le montage expérimental illustré en Figure 3-25 (a) [112]. Celui-ci couple la rhéologie de cisaillement en géométrie plan-plan et l'application d'ultrasons par un transducteur piézo-électrique. Les ultrasons sont ainsi émis perpendiculairement au plan de cisaillement dans lequel les chaînes de particules se forment. Le transducteur vibre à une fréquence de résonance $f_r = 1,15$ MHz, et l'amplitude de la tension varie entre 0 et un maximum selon une fréquence de 0,2 Hz. La Figure 3-25 (b) montre l'effet des ultrasons sur la viscosité relative η_r de la suspension lorsqu'elle subit un taux de cisaillement qui assure un état initial rhéoépaissi. La viscosité relative est une grandeur adimensionnelle définie comme le rapport de la viscosité de la suspension sur la viscosité du solvant.

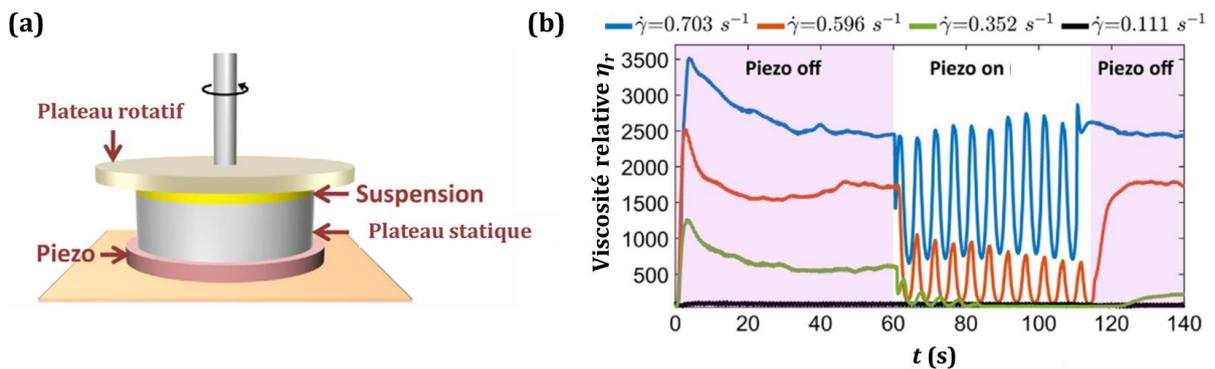


Figure 3-25 : (a) Montage expérimental. La géométrie rotative est reliée à un rhéomètre commercial et la géométrie statique est collée à la céramique piézo-électrique. (b) Evolution de la viscosité relative η_r d'une suspension de silice ($\Phi = 0,53$) cisailée à différents $\dot{\gamma}$. La viscosité relative est définie comme le rapport entre la viscosité de la suspension sur la viscosité du solvant. Les ultrasons sont appliqués pendant 60 s. Figures tirées et traduites de [112].

Il est alors conclu que les ondes acoustiques permettent de casser les chaînes de particules formées par cisaillement, et donc de moduler le caractère rhéoépaississant d'un matériau.

3.3.3 Effets sur les gels colloïdaux

Les gels colloïdaux sont des types de matériaux mous typiquement formés à partir de l'agrégation de nanoparticules attractives via des interactions de Van der Waals. Ces nanoparticules forment alors une structure tridimensionnelle qui soutient le matériau et lui confère des propriétés élastiques [113]. Il peut être considéré que les particules unitaires forment des agrégats, qui peuvent eux-mêmes s'agréger entre eux formant ainsi une structure fractale à plusieurs échelles [114]. Le réseau de particules est pourtant assez fragile, et des contraintes extérieures relativement faibles suffisent en général à casser la structure et mettre en écoulement le matériau. Les gels colloïdaux sont alors des solides mous viscoélastiques qui peuvent facilement passer d'un état solide à un état liquide où les agrégats sont dispersés.

Afin d'observer l'effet des ultrasons sur la structure de gels colloïdaux, une cellule de diffraction des rayons X au très petits angles (*Ultra Small Angle X-ray Scattering*, USAXS) a été développée par Pignon *et al* [115]. Cette cellule a initialement été pensée pour observer l'organisation d'une suspension de laponite pendant son ultrafiltration en flux croisés. Elle est composée d'une lame vibrante à $f_r = 20$ kHz qui permet d'appliquer des ultrasons à un matériau remplissant un tube et d'observer simultanément la structure du matériau en USAXS sur la ligne ID02 de l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) à Grenoble. Ce dispositif, qui est illustré en Figure 3-26, a été utilisé sur plusieurs matériaux, comme par exemple des dispersions de laponite [68], d'amidon [69], ou des suspensions de nanocristaux de cellulose [116].

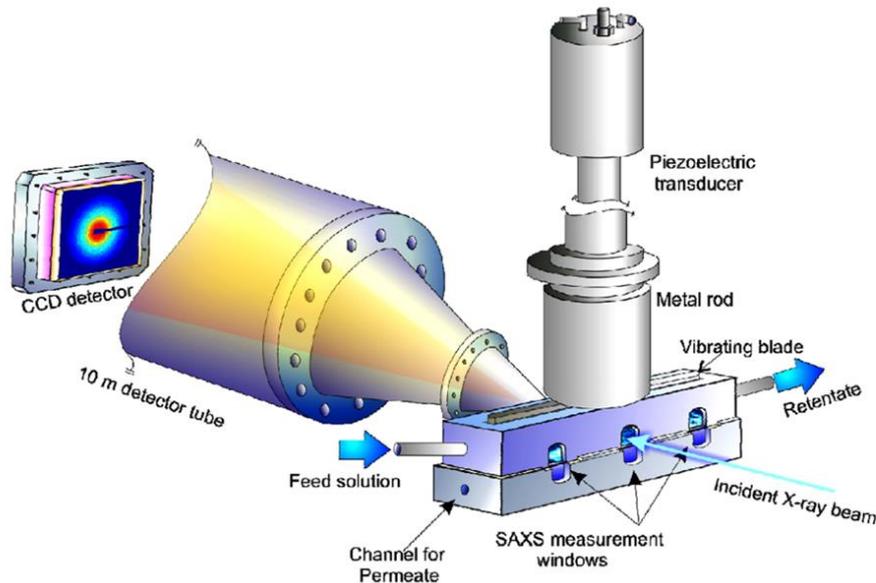


Figure 3-26 : Dispositif expérimental permettant de faire des mesures d'USAXS sur un échantillon sous ultrasons. Figure tirée de [68]

Gibaud *et al* [117] ont utilisé cette cellule sans l'outil de filtration pour observer l'évolution de la structure d'un gel de noir de carbone sous ultrasons. Les résultats de USAXS ont alors montré un effet net des ultrasons sur sa structure comme l'illustre qualitativement la Figure 3-27.

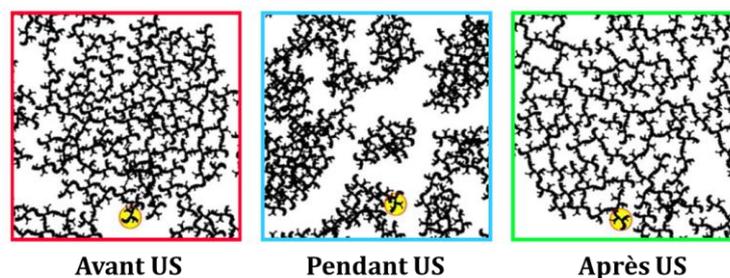


Figure 3-27 : Description qualitative de la structure d'un gel de noir de carbone ($\Phi_m = 0,03$) avant (rouge), pendant (bleu) et après (vert) application d'ultrasons déduite des résultats USAXS. Le cercle jaune décrit le volume effectif occupé par un agrégat de noir de carbone d'un diamètre de 300 nm là où les points noirs représentent les particules unitaires de noir de carbone.

Figure tirée de [117].

D'après les auteurs, les ultrasons sont responsables de la fracturation du réseau de gel dans le volume de l'échantillon en créant des fissures dont la largeur est de l'ordre du micromètre. Ces fissures se remplissent de solvant, et induisent une perte d'élasticité du matériau, et le système se stabilise en un réseau de gel moins dense qu'initialement. Lorsque les ultrasons sont arrêtés, le

degré de structuration du système augmente à nouveau et, en fonction de l'intensité des ultrasons, retrouve totalement ou partiellement son élasticité initiale. Dans certains cas, l'application d'un champ ultrasonore pourrait ainsi modifier le réseau de manière non réversible.

Ces expériences ont été mises en parallèle avec des résultats obtenus à partir d'un dispositif couplant la rhéométrie et l'application d'ultrasons de puissance. Le dispositif est constitué d'un rhéomètre commercial à contrainte imposée équipé d'une géométrie cône-plan ou plan-plan et dont la partie statique est constituée d'un transducteur plan. Les transducteurs étudiés vibrent entre 20 et 500 kHz. La Figure 3-28 illustre le dispositif utilisé par l'équipe de l'ENS de Lyon.

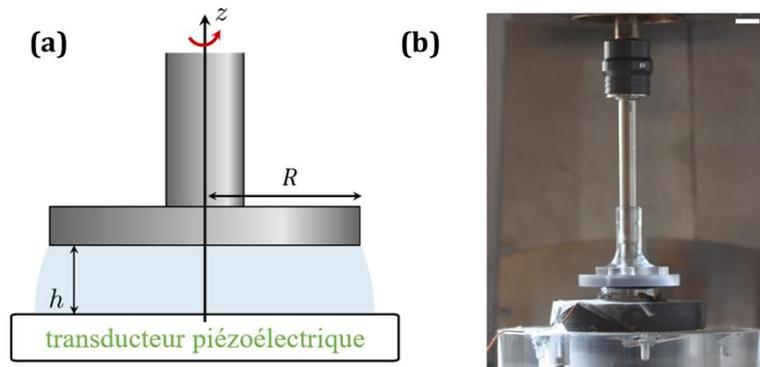


Figure 3-28 : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé par l'équipe de l'ENS de Lyon. Le plan fixe a été remplacé par un transducteur piézo-électrique. (b) Photographie du dispositif. La barre d'échelle en haut à droite équivaut à 1 cm. Figures tirées de [118].

A l'aide de ce dispositif, l'équipe a étudié l'influence des ultrasons sur des gels de carbopol [105], de noirs de carbone [105], [117]–[119], de calcite [117], de silice [117], [118], et des suspensions de nanocristaux de cellulose [118].

Un premier type d'expériences consiste à suivre l'évolution au cours du temps des modules viscoélastiques dans le domaine linéaire du matériau. Sous application des ultrasons, une diminution du module G' est observée, comme le montre la Figure 3-29 pour plusieurs matériaux. La diminution est d'autant plus importante que l'intensité ultrasonore est élevée. Le matériau perd alors en élasticité sous l'effet des ultrasons. Ce « ramollissement » est attribué à la déstructuration des agrégats observée pour un gel de noir de carbone au moyen des expériences d'USAXS. De plus, la Figure 3-29 (a) montre une augmentation du module G'' sous ultrasons pour un gel de noir de carbone. Pour les auteurs, les microfissures s'ouvrent et se ferment constamment, et l'augmentation de G'' peut être interprétée par la nucléation et la prolifération des microfissures, augmentant ainsi la dissipation visqueuse au sein de l'échantillon. Lorsque les ultrasons sont stoppés, le modules G'' retrouve son niveau initial, là où le module G' ne montre qu'une récupération partielle.

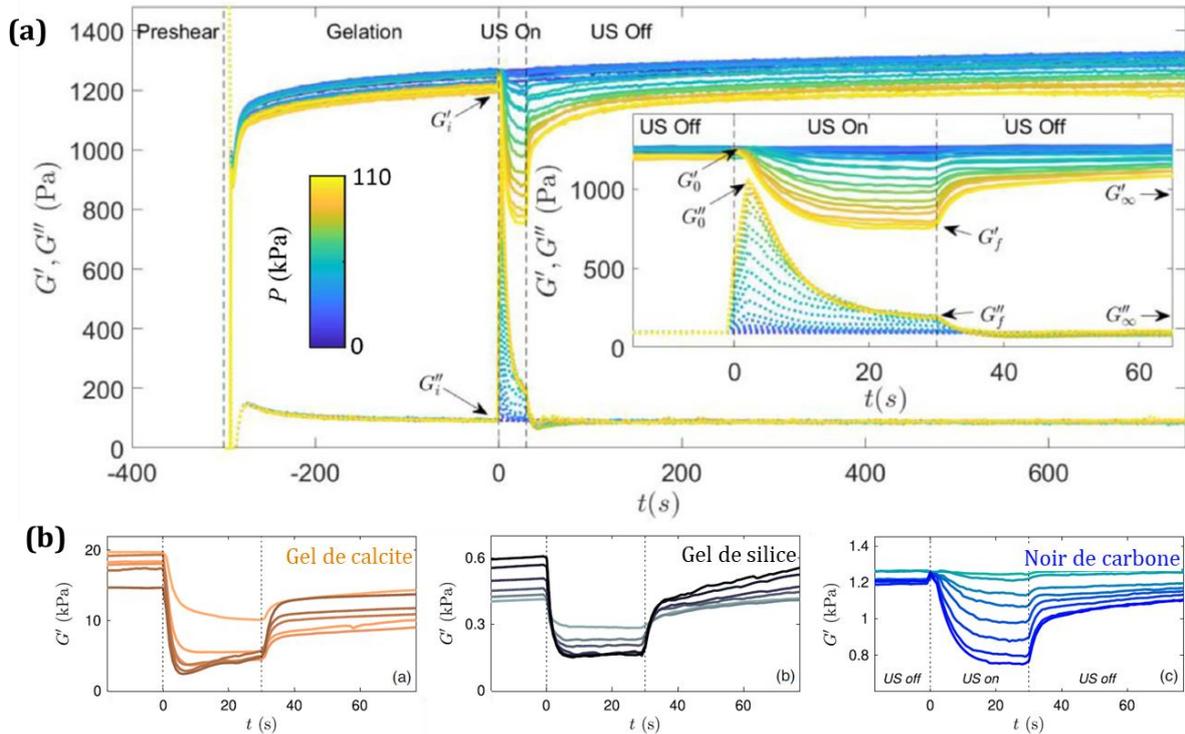


Figure 3-29 : Effet des ultrasons sur les modules viscoélastiques de gels modèles. **(a)** Evolution de G' (trait continu) et G'' (trait discontinu) pour un gel de noir de carbone. Figure tirée de [119] **(b)** Evolution de G' pour trois gels modèles, les courbes les plus sombres ont été mesurées à des pressions acoustiques plus grandes. Figure tirée de [117]

Un autre type d'expériences réalisé par l'équipe de l'ENS de Lyon consiste à appliquer les ultrasons de puissance pendant l'acquisition d'une courbe d'écoulement à taux de cisaillement décroissant. La Figure 3-30 présente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différentes valeurs de puissance acoustique sur des suspensions de noir de carbone directement après un précisaillement. Ces résultats ont été obtenus avec une géométrie cône-plan.

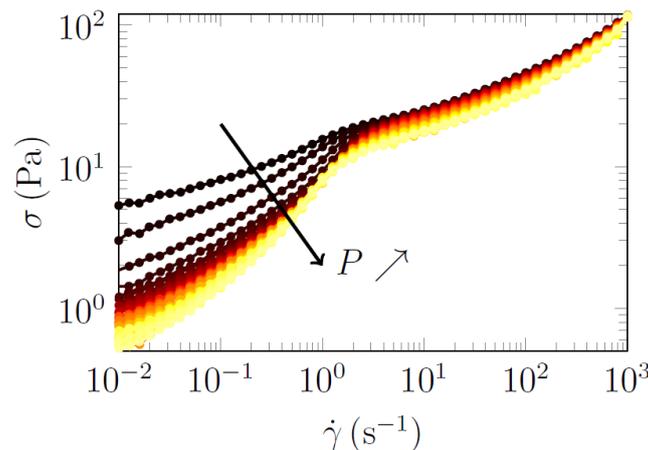


Figure 3-30 : Figure tirée de [105] représentant des courbes d'écoulement d'un gel de noir de carbone soumis à des pressions acoustiques P variant de $P = 0 \text{ kPa}$ (courbe sombre) à $P = 110 \text{ kPa}$ (courbe jaune).

On remarque que pour tout $\dot{\gamma}$, la contrainte mesurée diminue lorsque la pression acoustique imposée augmente. De plus, pour des taux de cisaillement inférieurs à 1 s^{-1} , l'émission d'ultrasons

diminue nettement les contraintes mesurées. Cela peut s'expliquer par un glissement aux parois qui est d'autant plus marqué que l'intensité ultrasonore est élevée.

Un dernier résultat notable obtenu sur ce même système colloïdal est l'évolution des modules viscoélastiques lors d'un protocole de balayage en amplitude sous ultrasons. Les résultats montrent là encore un impact non négligeable des ultrasons sur l'évolution des modules (diminution de G' et une augmentation de G'' dans le domaine linéaire) et sur les déformations critiques que sont la sortie du domaine linéaire et celle relative à un seuil d'écoulement lorsque $G'=G''$. Celle-ci diminue lorsque la puissance ultrasonore augmente ce qui indique une fluidification plus facile du gel sous ultrasons.

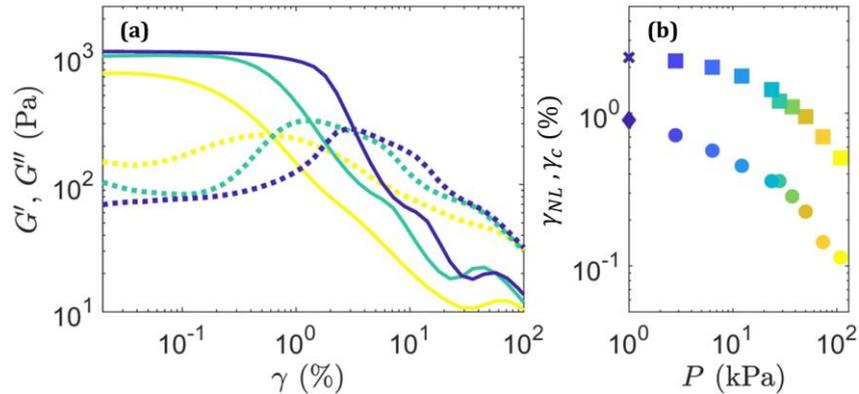


Figure 3-31 : Balayage en amplitude sous ultrasons tirées de [119]. **(a)** Module de stockage G' (traits continus) et module de perte G'' (traits pointillés) mesurés à $f = 1$ Hz en fonction de la déformation γ pour différentes pression acoustiques : $P = 0$ kPa (bleu), $P = 30$ kPa (vert) et $P = 110$ kPa (jaune). **(b)** Evolution de la déformation maximale du domaine linéaire γ_{NL} (marqueurs ronds) et de la déformation seuil γ_c (marqueurs carré et croix) définie comme la déformation au point de croisement $G' = G''$.

4 OUVERTURE SUR LES TRAVAUX DE THESE

Dans le cadre de nos travaux de thèse, un des objectifs est de reproduire au CEA de Marcoule le dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance présenté sur la Figure 3-28. Dans le chapitre suivant, notre dispositif sera décrit ainsi que des résultats obtenus sur un gel modèle de noir de carbone. L'objectif est alors de valider notre dispositif expérimental en retrouvant les résultats publiés dans la littérature [117], [119]. Nous pourrons alors étudier l'influence des ultrasons de puissance sur une boue modèle qui simule une boue de coprécipitation, mais aussi chercher à séparer les rôles des différents constituants de la boue en utilisant notre dispositif sur des boues simplifiées spécialement formulées. Ces derniers résultats feront l'objet du Chapitre 4.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. A. Barnes et K. Walters, « The yield stress myth? », *Rheol. Acta*, vol. 24, n° 4, p. 323-326, 1985, doi: 10.1007/BF01333960.
- [2] D. Bonn, M. M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, et S. Manneville, « Yield stress materials in soft condensed matter », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 89, n° 3, p. 1-44, 2017, doi: 10.1103/RevModPhys.89.035005.
- [3] P. Moller, A. Fall, V. Chikkadi, D. Derks, et D. Bonn, « An attempt to categorize yield stress fluid behaviour », *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, n° 1909, p. 5139-5155, 2009, doi: 10.1098/rsta.2009.0194.
- [4] H. A. Barnes, « The yield stress - a review or “παντα ρει” - everything flows? », *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 81, n° March 1998, p. 133-178, 1999.
- [5] J. Mewis et N. J. Wagner, « Thixotropy », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 147-148, n° C, p. 214-227, 2009, doi: 10.1016/j.cis.2008.09.005.
- [6] W. Ostwald, « Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I », *Kolloid-Zeitschrift*, p. 99-117, 1925.
- [7] E. C. Bingham, *Fluidity and Plasticity*. 1922.
- [8] O. E. Agwu *et al.*, « A critical review of drilling mud rheological models », *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 203, n° March, p. 108659, 2021, doi: 10.1016/j.petrol.2021.108659.
- [9] A. Aït-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A. S. Chrissemant, et M. Bousmina, « Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the couette analogy », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 80, n° 6, p. 1166-1174, 2002, doi: 10.1002/cjce.5450800618.
- [10] H. A. Barnes et Q. D. Nguyen, « Rotating vane rheometry-a review », *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 98, n° 1, p. 1-14, 2001, doi: 10.1016/S0377-0257(01)00095-7.
- [11] H. A. Barnes, « A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure », *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 56, n° 3, p. 221-251, 1995, doi: 10.1016/0377-0257(94)01282-M.
- [12] M. Cloitre et R. T. Bonnecaze, « A review on wall slip in high solid dispersions », *Rheol. Acta*, vol. 56, n° 3, p. 283-305, 2017, doi: 10.1007/s00397-017-1002-7.
- [13] S. P. Meeker, R. T. Bonnecaze, et M. Cloitre, « Slip and flow in pastes of soft particles: Direct observation and rheology », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 48, n° 6, p. 1295-1320, 2004, doi: 10.1122/1.1795171.
- [14] K. Aral, B et M. Kalyon, D, « Effects of temperature and surface roughness on time-dependent development of wall slip in steady torsional flow of concentrated suspensions », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 38, n° 4, p. 957-972, 1994.
- [15] R. Buscall, J. I. McGowan, et A. J. Morton-Jones, « The rheology of concentrated dispersions of weakly attracting colloidal particles with and without wall slip », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 37, n° 4, p. 621-641, 1993, doi: 10.1122/1.550387.
- [16] H. M. Princen, « Rheology of foams and highly concentrated emulsions. II. experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 105, n° 1, p. 150-171, 1985, doi: 10.1016/0021-9797(85)90358-3.
- [17] J. B. Salmon, L. Bécu, S. Manneville, et A. Colin, « Towards local rheology of emulsions under Couette flow using dynamic light scattering », *Eur. Phys. J. E*, vol. 10, n° 3, p. 209-221, 2003, doi: 10.1140/epje/i2002-10110-5.

- [18] J. R. Seth, C. Locatelli-Champagne, F. Monti, R. T. Bonnecaze, et M. Cloitre, « How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces? », *Soft Matter*, vol. 8, n° 1, p. 140-148, 2012, doi: 10.1039/c1sm06074k.
- [19] P. Ballesta, R. Besseling, L. Isa, G. Petekidis, et W. C. K. Poon, « Slip and flow of hard-sphere colloidal glasses », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 25, p. 2-5, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.258301.
- [20] D. Leighton et A. Acrivos, « The Shear-Induced Migration of Particles in Concentrated Suspensions », *J. Fluid Mech.*, vol. 181, p. 415-439, 1987, doi: 10.1017/S0022112087002155.
- [21] R. Besseling, L. Isa, P. Ballesta, G. Petekidis, M. E. Cates, et W. C. K. Poon, « Shear banding and flow-concentration coupling in colloidal glasses », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, n° 26, p. 1-4, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.268301.
- [22] M. Korhonen, M. Mohtaschemi, A. Puisto, X. Illa, et M. J. Alava, « Apparent wall slip in non-Brownian hard-sphere suspensions », *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, n° 5, 2015, doi: 10.1140/epje/i2015-15046-y.
- [23] T. Divoux, M. A. Fardin, S. Manneville, et S. Lerouge, « Shear Banding of Complex Fluids », *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 48, p. 81-103, 2016, doi: 10.1146/annurev-fluid-122414-034416.
- [24] S. Manneville, « Recent experimental probes of shear banding », *Rheol. Acta*, vol. 47, n° 3, p. 301-318, 2008, doi: 10.1007/s00397-007-0246-z.
- [25] J.-F. Berret, D. C. Roux, et G. Porte, « Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear », *J. Phys. II*, vol. 4, n° 8, p. 1261-1279, 1994, doi: 10.1051/jp2:1994198.
- [26] N. A. Spenley, « Nonlinear rheology of micelles », PhD thesis from Churchill College, 1994.
- [27] M. E. Cates et S. M. Fielding, *Rheology of giant micelles*, vol. 55, n° 7-8. 2006.
- [28] S. Lerouge et J.-F. Berret, « Shear-Induced Transitions and Instabilities in Surfactant Wormlike Micelles », p. 1-71, 2009, doi: 10.1007/12_2009_13.
- [29] S. Manneville, A. Colin, G. Waton, et F. Schosseler, « Wall slip, shear banding, and instability in the flow of a triblock copolymer micellar solution », *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 75, n° 6, p. 1-11, 2007, doi: 10.1103/PhysRevE.75.061502.
- [30] P. C. F. Møller, J. Mewis, et D. Bonn, « Yield stress and thixotropy: On the difficulty of measuring yield stresses in practice », *Soft Matter*, vol. 2, n° 4, p. 274-283, 2006, doi: 10.1039/b517840a.
- [31] P. C. F. Møller, S. Rodts, M. A. J. Michels, et D. Bonn, « Shear banding and yield stress in soft glassy materials », *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 77, n° 4, p. 1-5, 2008, doi: 10.1103/PhysRevE.77.041507.
- [32] P. Coussot et G. Ovarlez, « Physical origin of shear-banding in jammed systems », *Eur. Phys. J. E*, vol. 33, n° 3, p. 183-188, 2010, doi: 10.1140/epje/i2010-10660-9.
- [33] G. Ovarlez, S. Cohen-Addad, K. Krishan, J. Goyon, et P. Coussot, « On the existence of a simple yield stress fluid behavior », *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 193, p. 68-79, 2013, doi: 10.1016/j.jnnfm.2012.06.009.
- [34] T. Divoux, D. Tamarii, C. Barentin, et S. Manneville, « Transient shear banding in a simple yield stress fluid », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, n° 20, p. 1-4, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.208301.
- [35] S. Bottin, F. Daviaud, P. Manneville, et O. Dauchot, « Discontinuous transition to spatio-temporal intermittency in the plane Couette flow », *Fluid Mech. its Appl.*, vol. 46, p. 117-120, 1998, doi: 10.1007/978-94-011-5118-4_28.

- [36] I. Taylor, G. « Stability of a Viscous Liquid contained between Two Rotating Cylinders », *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, vol. 223, n° 605-6015, p. 289-343, 1923, doi: 10.1002/zamm.19590391204.
- [37] Lord Rayleigh, « On the Dynamics of Revolving Fluids », vol. 93, n° 648, p. 148-154, 1917.
- [38] M. A. Fardin, C. Perge, et N. Taberlet, « “The hydrogen atom of fluid dynamics”-introduction to the Taylor-Couette flow for soft matter scientists », *Soft Matter*, vol. 10, n° 20, p. 3523-3535, 2014, doi: 10.1039/c3sm52828f.
- [39] C. J. Dimitriou et G. H. McKinley, « A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: A thixotropic yield stress fluid », *Soft Matter*, vol. 10, n° 35, p. 6619-6644, 2014, doi: 10.1039/c4sm00578c.
- [40] S. Koch, T. Schneider, et W. Küter, « The velocity field of dilute cationic surfactant solutions in a Couette-viscometer », *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 78, n° 1, p. 47-59, 1998, doi: 10.1016/S0377-0257(98)00058-5.
- [41] E. F. Medina-Bañuelos, B. M. Marín-Santibáñez, J. Pérez-González, et D. M. Kalyon, « Rheo-PIV analysis of the vane in cup flow of a viscoplastic microgel », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 63, n° 6, p. 905-915, 2019, doi: 10.1122/1.5118900.
- [42] R. Besseling, L. Isa, E. R. Weeks, et W. C. K. Poon, « Quantitative imaging of colloidal flows », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 146, n° 1-2, p. 1-17, 2009, doi: 10.1016/j.cis.2008.09.008.
- [43] P. Jop, V. Mansard, P. Chaudhuri, L. Bocquet, et A. Colin, « Microscale rheology of a soft glassy material close to yielding », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 14, p. 1-5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.148301.
- [44] Y. Yeh et H. Z. Cummins, « Localized fluid flow measurements with an HeNe laser spectrometer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, n° 10, p. 176-178, 1964, doi: 10.1063/1.1753925.
- [45] K. T. Dussik, « Über die Möglichkeit, hochfrequente mechanische Schwingungen als diagnostisches Hilfsmittel zu verwerten », 1941.
- [46] C. Pétrier, N. Gondrexon, et P. Boldo, « Ultrasons et sonochimie », in *Techniques de l'Ingénieur - Procédés chimie - bio - agro | Chimie verte*, vol. 33, n° 0, 2008.
- [47] L. Sandrin, S. Catheline, M. Tanter, X. Hennequin, et M. Fink, « Time-resolved pulsed elastography with ultrafast ultrasonic imaging », *Ultrason. Imaging*, vol. 21, n° 4, 1999, doi: <https://doi.org/10.1177/016173469902100402>.
- [48] S. Manneville, L. Bécu, et A. Colin, « High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids », *Eur. Phys. Journal Applied Phys.*, vol. 28, p. 361-373, 2004, doi: 10.1051/epjap.
- [49] T. Gallot, C. Perge, V. Grenard, M. A. Fardin, N. Taberlet, et S. Manneville, « Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry: Principle and illustration », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, n° 4, 2013, doi: 10.1063/1.4801462.
- [50] P. T. Callaghan, « Rheo-NMR: Nuclear magnetic resonance and the rheology of complex fluids », *Reports Prog. Phys.*, vol. 62, n° 4, p. 599-668, 1999, doi: 10.1088/0034-4885/62/4/003.
- [51] M. H. Levitt, *Spin dynamics : Basics of nuclear magnetic resonance*, 2^e éd. 2008.
- [52] D. Bonn, S. Rodts, M. Groeninck, S. Rafai, N. Shahidzadeh-Bonn, et P. Coussot, « Some applications of magnetic resonance imaging in fluid mechanics: Complex flows and complex fluids », *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 40, n° January, p. 209-233, 2008, doi: 10.1146/annurev.fluid.40.111406.102211.

- [53] T. Brox, B. Dougalss, P. Galvosas, et J. Brown, « Observations of the influence of Taylor-Couette geometry on the onset of shear-banding in surfactant wormlike micelles », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 60, n° 5, p. 973-982, 2016.
- [54] T. Nikolaeva *et al.*, « Networks of micronized fat crystals grown under static conditions », *Food Funct.*, vol. 9, n° 4, p. 2102-2111, 2018, doi: 10.1039/c8fo00148k.
- [55] P. Coussot *et al.*, « Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 21, p. 2183011-2183014, 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.218301.
- [56] G. Ovarlez, F. Mahaut, F. Bertrand, et X. Chateau, « Flows and heterogeneities with a vane tool: Magnetic resonance imaging measurements », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 55, n° 2, p. 197-223, 2011, doi: 10.1122/1.3526349.
- [57] M. Legay, N. Gondrexon, S. Le Person, P. Boldo, et A. Bontemps, « Enhancement of heat transfer by ultrasound: Review and recent advances », *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2011, 2011, doi: 10.1155/2011/670108.
- [58] S. Saito, « Ultrasound Field and Bubbles », *Sonochemistry Acoust. Bubble*, p. 11-39, 2015, doi: 10.1016/B978-0-12-801530-8.00002-5.
- [59] Lord Rayleigh, « On the Circulation of Air observed in Kundt's Tubes, and on some Allied Acoustical Problems », *Philos. Trans.*, 1883.
- [60] S. Kentish et M. Ashokkumar, « The Physical and Chemical Effects of Ultrasound », in *Ultrasound Technologies for Food Bioprocessing*, 2011, p. 1-12.
- [61] B. J. P. Lorimer et T. J. Mason, « The Physical Aspects », in *Sonochemistry*, vol. 3, n° 3, 1987, p. 239-274.
- [62] Y. Yao, Y. Pan, et S. Liu, « Power ultrasound and its applications: A state-of-the-art review », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 62, n° June 2019, 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104722.
- [63] G. L. Chahine, A. Kapahi, J. K. Choi, et C. T. Hsiao, « Modeling of surface cleaning by cavitation bubble dynamics and collapse », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 29, p. 528-549, 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.04.026.
- [64] H. M. Kyllönen, P. Pirkonen, et M. Nyström, « Membrane filtration enhanced by ultrasound: A review », *Desalination*, vol. 181, n° 1-3, p. 319-335, 2005, doi: 10.1016/j.desal.2005.06.003.
- [65] J. Li, R. D. Sanderson, et E. P. Jacobs, « Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent », *J. Memb. Sci.*, vol. 205, n° 1-2, p. 247-257, 2002, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00121-7.
- [66] M. O. Lamminen, H. W. Walker, et L. K. Weavers, « Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes », *J. Memb. Sci.*, vol. 237, n° 1-2, p. 213-223, 2004, doi: 10.1016/j.memsci.2004.02.031.
- [67] N. Hengl *et al.*, « A new way to apply ultrasound in cross-flow ultrafiltration: Application to colloidal suspensions », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, n° 3, p. 1018-1025, 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.11.008.
- [68] Y. Jin *et al.*, « Effects of ultrasound on colloidal organization at nanometer length scale during cross-flow ultrafiltration probed by in-situ SAXS », *J. Memb. Sci.*, vol. 453, p. 624-635, 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.12.001.
- [69] Y. Jin *et al.*, « Ultrasonic assisted cross-flow ultrafiltration of starch and cellulose nanocrystals suspensions: Characterization at multi-scales », *Carbohydr. Polym.*, vol. 124, p. 66-76, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.01.073.

- [70] N. Gondrexon, Y. Rousselet, M. Legay, P. Boldo, S. Le Person, et A. Bontemps, « Intensification of heat transfer process: Improvement of shell-and-tube heat exchanger performances by means of ultrasound », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, n° 9, p. 936-942, 2010, doi: 10.1016/j.cep.2010.06.007.
- [71] O. Gursoy, Y. Yilmaz, O. Gokce, et K. Ertan, « Effect of ultrasound power on physicochemical and rheological properties of yoghurt drink produced with thermosonicated milk », *Emirates J. Food Agric.*, vol. 28, n° 4, p. 235-241, 2016, doi: 10.9755/ejfa.2015-09-719.
- [72] A. Vercet et P. L. Buesa, « The effects of manothermosonication on tomato endopolygalacturonase β -subunit », *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 214, n° 4, p. 310-312, 2002, doi: 10.1007/s00217-001-0453-2.
- [73] F. Chemat, Zill-E-Huma, et M. K. Khan, « Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, n° 4, p. 813-835, 2011, doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.023.
- [74] F. Chemat, N. Rombaut, A. G. Sicaire, A. Meullemiestre, A. S. Fabiano-Tixier, et M. Abert-Vian, « Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, p. 540-560, 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.035.
- [75] M. H. Ahmad-Qasem, J. Cánovas, E. Barraón-Catalán, V. Micol, J. A. Cárcel, et J. V. García-Pérez, « Kinetic and compositional study of phenolic extraction from olive leaves (var. Serrana) by using power ultrasound », *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 17, p. 120-129, 2013, doi: 10.1016/j.ifset.2012.11.008.
- [76] M. Villamiel et P. De Jong, « Influence of high-intensity ultrasound and heat treatment in continuous flow on fat, proteins, and native enzymes of milk », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, n° 2, p. 472-478, 2000, doi: 10.1021/jf990181s.
- [77] S. Roustel, « Découpe des produits alimentaires », *Agroalimentaire*, vol. 33, n° 0, 2002, doi: 10.51257/a-v1-f1230.
- [78] G. Chatel, « La sonochimie, un domaine d'innovation sous-exploité ? », in *Responsabilité & Environnement N° 103 - Juillet 2021 - Les ondes non ionisantes électromagnétiques et acoustiques : nouveaux savoirs, nouveaux enjeux*, 2021, p. 48-52.
- [79] A. Barchouchi, « Réactivité sonochimique à l'interface solide-liquide », 2020.
- [80] R. Pflieger, T. Chave, M. Viroth, et S. I. Nikitenko, « Activating Molecules , Ions , and Solid Particles with Acoustic Cavitation », 2019.
- [81] F. Galton, *Inquiries into human faculty and its development*. 1883.
- [82] J. P. Joule, « XVII. On the effects of magnetism upon the dimensions of iron and steel bars », *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 30, n° 199, p. 76-87, 1847.
- [83] P. Yang, S. Peng, X. B. Wu, J. G. Wan, et J. S. Zhu, « Magnetolectric study in Terfenol-D/PFNT laminate composite », *Integr. Ferroelectr.*, vol. 99, n° 1, p. 86-92, 2008, doi: 10.1080/10584580802107742.
- [84] J. Curie et P. Curie, « Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées [Development by compression of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces] », *Bull. la Société minéralogique Fr.*, vol. 3, n° 4, p. 90-93, 1880, [En ligne]. Disponible sur: https://www.persee.fr/doc/bulmi_0150-9640_1880_num_3_4_1564.
- [85] S. Sherrit et B. K. Mukherjee, « Characterization of Piezoelectric Materials for Transducers », 2007, [En ligne]. Disponible sur: <http://arxiv.org/abs/0711.2657>.

- [86] B. Kar, H. Basaeri, S. Roundy, et U. Wallrabe, « Complex piezoelectric material parameters of hard PZT determined from a single disc transducer », *Smart Mater. Struct.*, vol. 32, n° 8, 2023, doi: 10.1088/1361-665X/acdd39.
- [87] P. Schweitzer, E. Tisserand, A. Hamed, J. Andréa, et F. Coutard, « Feedback sine wave driver design for ultrasonic transducers », *Eur. Phys. Journal Applied Phys.*, vol. 47, n° 12703, 2009, doi: 10.1051/epjap.
- [88] F. Coutard, « Modélisation et optimisation de structures électroniques pour le conditionnement de transducteurs piézoélectriques », 2007.
- [89] P. Gerber, C. Kügeler, U. Ellerkmann, P. Schorn, U. Böttger, et R. Waser, « Effects of ferroelectric fatigue on the piezoelectric properties (d_{33}) of tetragonal lead zirconate titanate thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 11, p. 1-2, 2005, doi: 10.1063/1.1886259.
- [90] K. S. Van Dyke, « The piezo-electric resonator and its equivalent network », *Proc. Inst. Radio Eng.*, vol. 16, n° 6, p. 742-764, 1928, doi: 10.1109/JRPROC.1928.221466.
- [91] Y. Kuang, Y. Jin, S. Cochran, et Z. Huang, « Resonance tracking and vibration stabilization for high power ultrasonic transducers », *Ultrasonics*, vol. 54, n° 1, p. 187-194, 2014, doi: 10.1016/j.ultras.2013.07.001.
- [92] P. Coussot et C. Ancey, « Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes », *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 59, n° 4, p. 4445-4457, 1999.
- [93] A. Ramos-Fernandez, J. A. Gallego-Juarez, et F. Montoya-Vitini, « Automatic system for dynamic control of resonance in high power and high Q ultrasonic transducers », *Ultrasonics*, vol. 23, n° 4, p. 151-156, 1985, doi: 10.1016/0041-624X(85)90023-X.
- [94] G. Ovarlez, F. Bertrand, et S. Rodts, « Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 50, n° 3, p. 259-292, 2006.
- [95] A. Fall, F. Bertrand, G. Ovarlez, et D. Bonn, « Yield stress and shear banding in granular suspensions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, n° 17, p. 1-4, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.178301.
- [96] J. F. Brady et J. F. Morris, *Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion*, vol. 348. 1997.
- [97] A. Fall, N. Huang, F. Bertrand, G. Ovarlez, et D. Bonn, « Shear thickening of cornstarch suspensions as a reentrant jamming transition », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 1, p. 1-4, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.018301.
- [98] J. F. Morris, « Curvilinear flows of noncolloidal suspensions: The role of normal stresses », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, n° 5, p. 1213-1237, 1999.
- [99] G. D'Anna et G. Gremaud, « The jamming route to the glass state in weakly perturbed granular media », *Nature*, vol. 413, n° 6854, p. 407-409, 2001, doi: 10.1038/35096540.
- [100] G. D'Anna, P. Mayor, A. Barrat, et V. Loreto, « Observing Brownian motion and measuring temperatures in vibration-fluidized granular matter », *New J. Phys.*, vol. 7, p. 909-912, 2005, doi: 10.1088/1367-2630/7/1/028.
- [101] C. Hanotin, S. Kiesgen De Richter, P. Marchal, L. J. Michot, et C. Baravian, « Vibration-induced liquefaction of granular suspensions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 19, p. 1-5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.198301.

- [102] C. Hanotin, P. Marchal, L. J. Michot, C. Baravian, et S. Kiesgen De Richter, « Dynamics of vibrated granular suspensions probed by mechanical spectroscopy and diffusing wave spectroscopy measurements », *Soft Matter*, vol. 9, n° 39, p. 9352-9360, 2013, doi: 10.1039/c3sm51570b.
- [103] C. Garat, « Rhéologie des suspensions de silice concentrées », Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux, 2022.
- [104] C. Garat, S. Kiesgen de Richter, P. Lidon, A. Colin, et G. Ovarlez, « Using good vibrations: Melting and controlled shear jamming of dense granular suspensions », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 66, n° 2, p. 237-256, 2022, doi: 10.1122/8.0000376.
- [105] P. Lidon, « Effet d'ultrasons de puissance sur les matériaux mous : vers des matériaux "acousto-rhéologiques" », Thèse de Doctorat de l'ENS de Lyon, 2016.
- [106] P. Lidon, N. Taberlet, et S. Manneville, « Grains unchained: Local fluidization of a granular packing by focused ultrasound », *Soft Matter*, vol. 12, n° 8, p. 2315-2324, 2016, doi: 10.1039/c5sm02060c.
- [107] N. Fernandez *et al.*, « Microscopic mechanism for shear thickening of non-brownian suspensions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, n° 10, p. 1-5, 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.111.108301.
- [108] E. Brown et H. M. Jaeger, « Shear thickening in concentrated suspensions: Phenomenology, mechanisms and relations to jamming », *Reports Prog. Phys.*, vol. 77, n° 4, 2014, doi: 10.1088/0034-4885/77/4/046602.
- [109] M. E. Cates, J. P. Wittmer, J. P. Bouchaud, et P. Claudin, « Jamming, force chains, and fragile matter », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 9, p. 1841-1844, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.1841.
- [110] M. Wyart et M. E. Cates, « Discontinuous shear thickening without inertia in dense non-brownian suspensions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, n° 9, p. 1-5, 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.098302.
- [111] R. Mari, R. Seto, J. F. Morris, et M. M. Denn, « Shear thickening, frictionless and frictional rheologies », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, 2014.
- [112] P. Sehgal, M. Ramaswamy, I. Cohen, et B. J. Kirby, « Using Acoustic Perturbations to Dynamically Tune Shear Thickening in Colloidal Suspensions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 123, n° 12, p. 128001, 2019, doi: 10.1103/PhysRevLett.123.128001.
- [113] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. 1999.
- [114] L.-V. Bouthier et T. Gibaud, « Three length-scales colloidal gels: The clusters of clusters versus the interpenetrating clusters approach », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 67, n° 3, p. 621-633, 2023, doi: 10.1122/8.0000595.
- [115] F. Pignon, M. Abyan, C. David, A. Magnin, et M. Sztucki, « In situ characterization by SAXS of concentration polarization layers during cross-flow ultrafiltration of laponite dispersions », *Langmuir*, vol. 28, n° 2, p. 1083-1094, 2012, doi: 10.1021/la201492z.
- [116] F. Pignon *et al.*, « Orthotropic organization of a cellulose nanocrystal suspension realized via the combined action of frontal ultrafiltration and ultrasound as revealed by in situ SAXS », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 659, n° October 2023, p. 914-925, 2024, doi: 10.1016/j.jcis.2023.12.164.
- [117] T. Gibaud *et al.*, « Rheoacoustic gels: Tuning mechanical and flow properties of colloidal gels with ultrasonic vibrations », *Phys. Rev. X*, vol. 10, n° 1, p. 1-21, 2020, doi: 10.1103/PhysRevX.10.011028.

- [118] N. Dagès, « Matériaux rhéo-acoustiques Noémie Dagès », Thèse de Doctorat de l'ENS de Lyon, 2021.
- [119] N. Dagès, P. Lidon, G. Jung, F. Pignon, S. Manneville, et T. Gibaud, « Mechanics and structure of carbon black gels under high-power ultrasound », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 65, n° 3, p. 477-490, 2021, doi: 10.1122/8.0000187.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX UTILISES ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

SOMMAIRE

1	Matériaux.....	65
1.1	<u>Production de la boue STEMA</u>	<u>65</u>
1.1.1	Description du protocole	65
1.1.2	Protocole de modification de l'extrait sec.....	66
1.2	<u>Analyse de la boue STEMA.....</u>	<u>67</u>
1.2.1	Aspect global et sédimentation	67
1.2.2	Composition du fluide suspensé	70
1.2.3	Calcul de la fraction volumique	71
1.2.4	Détermination du taux de perlite	72
1.2.5	Analyse de la structure cristallographique.....	73
1.3	<u>Production des boues simplifiées</u>	<u>74</u>
1.3.1	Simplification de la boue STEMA.....	74
1.3.2	Formulation de F.....	75
1.3.3	Formulation de C.....	76
1.3.4	Formulation de FC.....	76
1.3.5	Formulation de P.....	77
1.3.6	Augmentation de l'extrait sec des boues simplifiées.....	77
1.3.7	Ajouts de particules non-Browniennes.....	78
1.4	<u>Analyse des boues simplifiées</u>	<u>78</u>
1.4.1	Aspect global et masse volumique	78
1.4.2	Composition des fluides suspensé	79
1.4.3	Analyse cristallographique.....	80
2	Dispositifs de mesure rhéologique.....	82
2.1	<u>Montage de rhéologie classique.....</u>	<u>82</u>
2.2	<u>Montage d'imagerie ultrasonore couplée à la rhéométrie.....</u>	<u>83</u>
2.2.1	Description du dispositif USV.....	83
2.2.2	Mesure de la vitesse du son dans la boue STEMA	85
2.2.3	Grandeurs d'analyse de l'écoulement.....	86
2.3	<u>Implémentation d'un montage couplant rhéologie et ultrasons de puissance</u>	<u>87</u>
2.3.1	Description du dispositif	87

Chapitre 2 : Matériaux utilisés et dispositifs expérimentaux

2.3.2	Observations expérimentales et évolution du dispositif	88
2.3.3	Montage avec supervision de l'impédance du transducteur	89
2.3.4	Caractérisation de la déformation sur la surface du transducteur	93
2.3.5	Effets de la fréquence électrique sur la déformation	95
2.3.6	Effets de la tension électrique d'entrée sur la déformation	97
2.3.7	Mesure de l'élévation de température du transducteur	99
<u>2.4</u>	<u>Vérification du montage couplant rhéologie et ultrasons de puissance sur un gel de noir de carbone</u>	<u>101</u>
2.4.1	Préparation d'un gel de noir de carbone	101
2.4.2	Effets des ultrasons sur des courbes d'écoulement	101
2.4.3	Comparaison avec les effets de la température	102
2.4.4	Effets des ultrasons sur des balayages en amplitude	104
2.4.5	Validation du dispositifs et précautions à prendre	106

L'objectif de ce chapitre est de décrire les différents matériaux qui ont été utilisés dans ce travail de thèse. Dans un second temps, les principaux dispositifs expérimentaux utilisés seront décrits.

1 MATERIAUX

Le travail de cette thèse est centré sur une boue modèle dont la production a été sous-traitée à une entreprise extérieure : la « **boue STEMA** ». Cette boue n'est pas radioactive, mais a été conçue pour s'approcher de la composition d'une boue de coprécipitation produite à l'atelier STEMA de Marcoule. Le premier objectif de cette partie a été de caractériser la boue STEMA reçue par le sous-traitant. Dans un second temps, nous nous sommes basés sur la composition complexe de la boue STEMA pour produire des boues à la composition simplifiée.

1.1 Production de la boue STEMA

1.1.1 Description du protocole

La boue STEMA est produite à l'échelle pilote par une société extérieure, et a pour but de simuler la composition des boues industrielles radioactives. La production de la boue STEMA suit un cahier des charges décrit en ANNEXE 1, et donc les différentes étapes sont :

- Reproduction d'un effluent liquide,
- Traitement de l'effluent par ajout d'agents coprécipitants et d'échangeurs ioniques,
- Réduction de la teneur en eau par filtration du milieu.

Dans notre cas, la composition de l'effluent liquide initial se base sur les concentrations moyennes en ions mesurées dans les effluents liquides radioactifs traités pendant l'année 2010 à la STEL de Marcoule. Celui-ci comprend divers ions, majoritairement des ions sodium Na^+ , nitrates NO_3^- et sulfates SO_4^{2-} . De manière globale, l'effluent comprend une concentration en sels solubles d'environ 24 g/L.

Une fois l'effluent liquide reconstitué, des agents coprécipitants et des échangeurs ioniques sont ajoutés au milieu. Ceux-ci apportent une phase solide au milieu dont les composants peuvent être regroupés en deux catégories en fonction de leur taille : des particules colloïdales (hydroxydes de fer, hydroxydes de cuivre, PPF_{FeNi}) qui peuvent former des agrégats gélifiés en solution, et des particules non browniennes (BaSO_4) qui peuvent sédimenter.

La concentration en phase solide de la suspension est alors augmentée afin d'obtenir une boue. Pour cela, la sédimentation du milieu est dans un premier temps accélérée par ajout d'un flocculant polymérique à base de polyacrylamide. Une partie du surnageant est alors retirée par pompage, et le milieu restant est filtré à l'aide d'un filtre rotatif préalablement recouvert par une couche d'un sable siliceux poreux appelé « perlite ». Le filtre rotatif utilisé pour cette opération est présenté sur la Figure 4-1.



Figure 4-1 : Photographie du filtre rotatif utilisé pour la production de la boue STEMA.

En raclant le milieu filtré qui se forme à l'extérieur du tambour, une partie de gâteau de perlite se détache et se retrouve mélangée à la boue. La vitesse de rotation du filtre rotatif est ajustée afin d'obtenir le niveau de filtration souhaité, et donc la teneur en eau visée dans la boue finale.

La boue ainsi produite présente alors un extrait sec, i.e. une fraction massique résiduelle après séchage, de **250 g/kg**.

Une description plus détaillée de la production de la boue STEMA est présentée en ANNEXE 2.

1.1.2 Protocole de modification de l'extrait sec

A partir de la boue STEMA à 250 g/kg obtenue à l'échelle pilote, des modifications de l'extrait sec ont été faites à l'échelle laboratoire. Deux protocoles différents ont pu être appliqués : un pour augmenter l'extrait sec de la boue, l'autre pour le réduire (Figure 4-2).

Pour augmenter son extrait sec, la boue est centrifugée à 4 500 tours par minute (*rpm*) pendant un temps suffisamment long. Le surnageant est ensuite retiré, et la boue concentrée qui se trouve au fond du tube est récupérée. La boue finale est ensuite homogénéisée avec un agitateur rotatif pendant plusieurs heures.

Pour diminuer son extrait sec, la boue est diluée soit dans de l'eau distillée, soit dans du surnageant récupéré lors d'une étape de centrifugation préalable. Diluer avec du surnageant permet de conserver la même force ionique dans le système. La boue est ensuite homogénéisée avec un agitateur rotatif pendant plusieurs heures.

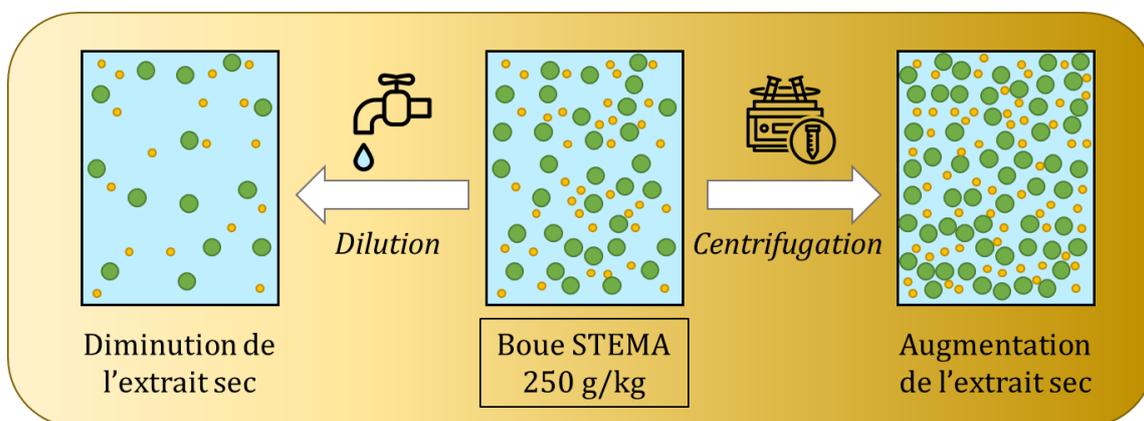


Figure 4-2 : Principe des protocoles de modification de l'extrait sec de la boue STEMA.

1.2 Analyse de la boue STEMA

1.2.1 Aspect global et sédimentation

La boue STEMA 250 g/kg a un aspect de gel marron (Figure 4-3 (a)). Lorsqu'elle est laissée au repos pendant plusieurs semaines, une fine couche de surnageant apparaît à la surface de la boue. Afin de quantifier la sédimentation de la boue, une analyse de transmission de la lumière a été faite à l'aide d'un Turbiscan commercialisé par Formulacion Inc. La description de cet appareil est présentée en ANNEXE 3.

Le principe de l'expérience consiste à mesurer l'évolution de la transmission d'un laser ($\lambda = 880 \text{ nm}$) à travers un échantillon de boue de 51,5 mm de hauteur en réalisant des « scans » sur toute la hauteur de l'échantillon. L'évolution de la transmission pendant 64 heures est présentée sur la Figure 4-3 (b).

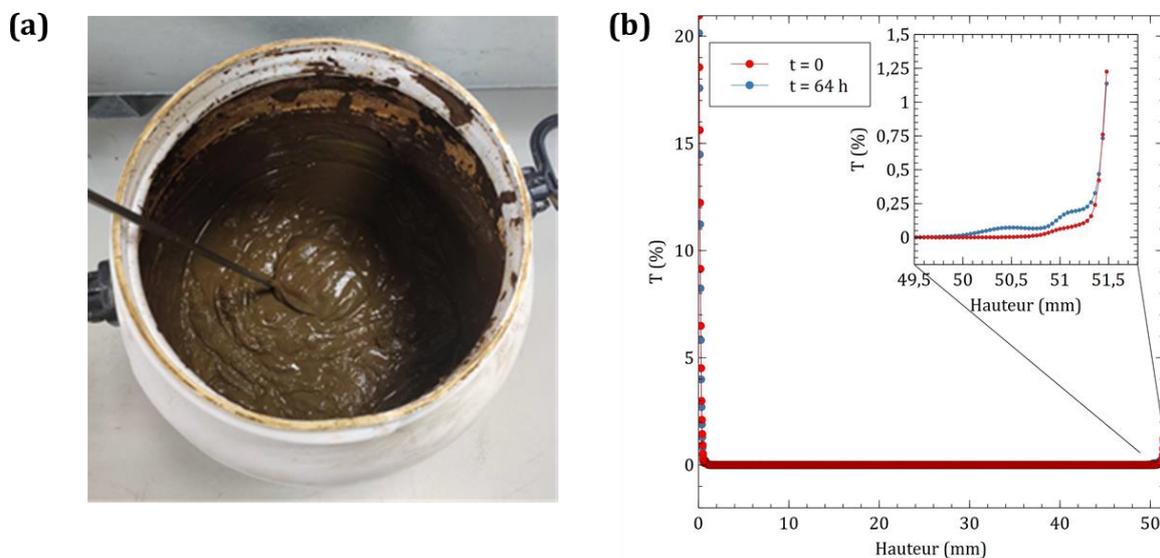


Figure 4-3 : (a) Photographie de la boue STEMA à 250 g/kg dans son fût d'entreposage. (b) Évolution temporelle sur 64 heures de la transmission d'un échantillon de boue STEMA 250 g/kg selon la hauteur de l'échantillon.

Dans un échantillon qui sédimente, la transmittance en haut de l'échantillon diminue au cours du temps et on observe l'apparition d'un front de sédimentation qui se propage vers le bas de l'échantillon. Ce n'est pas le cas ici puisque sur 64h, seule une légère augmentation de 0,25 % de la transmission a été observée sur les 1,5 premiers millimètres d'un échantillon de 51,5 mm de hauteur

Par ailleurs, aucune observation visuelle n'a pu nous faire suspecter une sédimentation interne des grosses particules. Nous en concluons que la sédimentation est négligeable à des échelles de temps de l'ordre de plusieurs jours.

La distribution en taille des particules de la boue STEMA 250 g/kg a été mesurée par granulométrie laser en voie humide à l'aide d'un granulomètre MALVERN Mastersizer 3000. La boue est mélangée sous agitation à de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le taux d'obscurité du milieu soit en accord avec les spécifications par l'instrument. La mesure a été répétée 5 fois et des mesures avec et sans application d'ultrasons sont effectuées (outil de sonication intégré au granulomètre, puissance annoncée : 40 W max., fréquence : 40 kHz). Les ultrasons ont pour effet de casser les agglomérats et les floccs, et d'estimer plus précisément la taille des particules

primaires. Plusieurs acquisitions sont réalisées sous ultrasons jusqu'à ce que la distribution en taille de particule n'évolue plus. Ces résultats sont montrés sur la Figure 4-4.

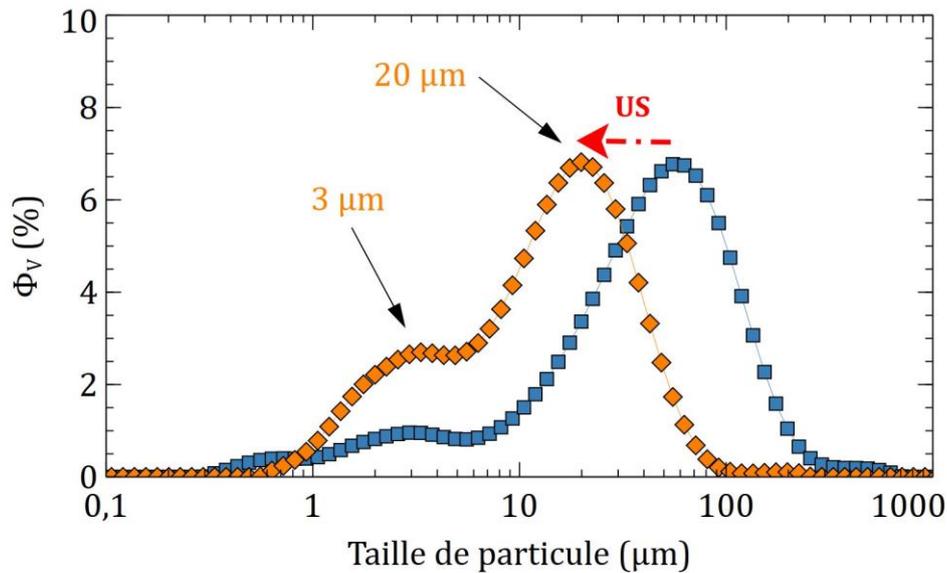


Figure 4-4 : Distribution en taille de particule de la boue STEMA 250 g/kg exprimée en pourcentage volumique de particules et mesurée par diffraction laser en voie humide. Contrairement à la courbe bleue, la courbe orange a été obtenue après application d'ultrasons (40 W ; 40 kHz) pendant un temps suffisant pour atteindre une distribution de taille stationnaire.

On observe alors que la distribution de taille de particule comprend deux pics principaux : un centré sur 3 μm , et l'autre centré sur 20 μm . La taille des particules primaires maximale mesurée approche les 100 μm .

La granulométrie par diffraction laser pose deux limitations. D'une part, les particules colloïdales ne sont pas détectables précisément par cette technique. D'autre part, les tailles de particules obtenues sont exprimées comme des diamètres de particules équivalentes de forme sphérique. Les formes des différentes particules ne sont donc pas prises en compte dans ces résultats.

Afin de compléter cette analyse, un échantillon de boue STEMA 250 g/kg a été séché à l'étuve à 76°C afin d'évaporer l'eau sans dégrader les composés. La boue sèche est alors observée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB ; FEI Inspect S50) équipé d'une sonde EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) qui permet d'estimer la composition élémentaire des particules observées.

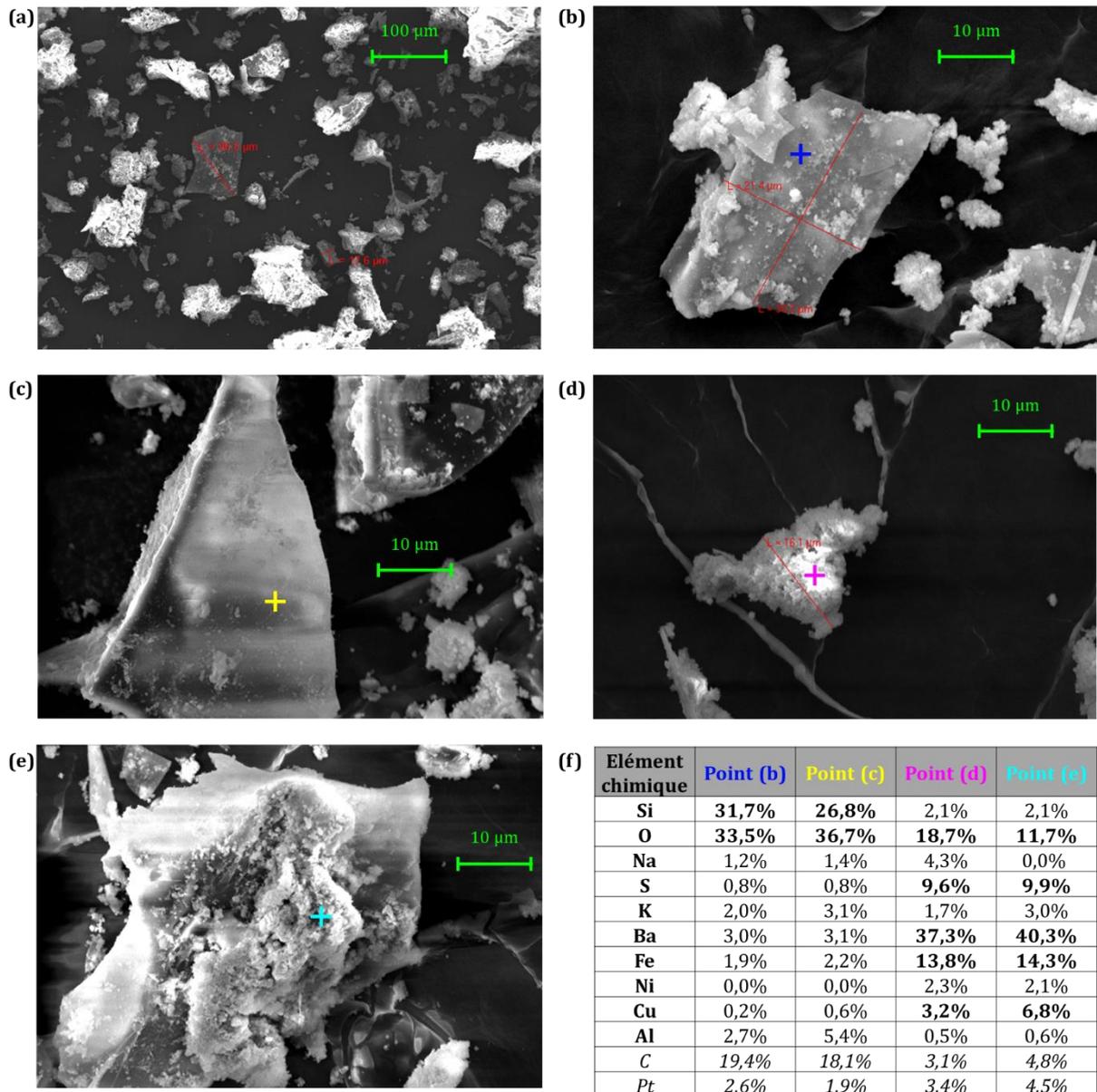


Figure 4-5 : (a), (b), (c), (d), (e) : Photographies obtenues par MEB de la boue STEMA séchée à l'étuve selon 2 grossissements. Des annotations en rouge relèvent les tailles de certaines particules. (f) Résultats d'analyses EDX réalisées au niveau des points symbolisés par les croix bleue, jaune, magenta et cyan respectivement présentes sur les photographies (b), (c), (d) et (e). Tous les résultats sont exprimés en pourcentage massique.

Le photographie de la Figure 4-5 (a) illustre bien la large distribution en taille de particules observée par granulométrie laser avec des particules atteignant la centaine de microns, et d'autres beaucoup plus petites. Les autres clichés MEB de la Figure 4-5(b-e) montrent clairement que les particules ne sont pas sphériques, mais ont des formes beaucoup plus complexes. Nous pouvons observer deux types de particules : des grosses particules de 10 à 100 µm qui présentent des angles abrupts et des surfaces planes, et des particules submicroniques formants des agrégats.

Les mesures ponctuelles MEB-EDS réalisées au niveau des différentes particules sont présentées sur la Figure 4-5 (f). La présence d'atomes de carbone C et platine Pt peut être attribuée à la préparation des échantillons qui ont été placés sous forme de poudre sur un ruban adhésif conducteur au carbone, puis métallisés avec du platine afin d'augmenter leur conductivité électrique et permettre sa détection au MEB. Les mesures réalisées au niveau des plus grosses

particules font apparaître des taux importants d'atomes de silicium Si et d'oxygène O. En comparant avec les réactifs présents dans la boue STEMA, ces grosses particules peuvent être attribuées à la perlite, dont la composition a été déterminée par Spectroscopie de Fluorescence X (FX ; Bruker S8 TIGER) et est présentée dans le Tableau 4-1. Une description de la technique de FX est présentée en ANNEXE 4.

Composition élémentaire de la perlite	
Elément chimique	Fraction massique (%)
Si	36,1
Al	7,0
K	4,2
Na	3,0
Fe	0,7
Ca	0,7
Ba	0,3
Cl	0,2
<i>Somme</i>	52,2

Tableau 4-1 : Composition élémentaire de la perlite utilisée pour la fabrication de la boue STEMA. Résultats obtenus par FX à partir d'une perle de verre incorporant la perlite. La part d'atomes de O n'est pas quantifiée car caché par la matrice vitreuse de la perle.

Les analyses des points présentés sur les Figure 4-5 (d) et (e) indiquent quant à elles des quantités élevées d'atomes de baryum Ba, de fer Fe, de soufre S et d'oxygène O, mais aussi des quantités non négligeables de potassium K, de nickel Ni et de cuivre Cu. Ces particules peuvent alors être attribuées à des mélanges de BaSO₄ d'hydroxydes de fer, d'hydroxydes de cuivre, et de PPFNi.

1.2.2 Composition du fluide suspensé

Pour récupérer le fluide aqueux dans lequel les différentes particules sont en suspension, les boues sont centrifugées jusqu'à obtenir une délimitation claire entre un sédiment et un surnageant. Le surnageant est récupéré à la pipette et est filtré sur seringue avec un filtre 0,2 µm PVDF Acrodisc LC. Visuellement le surnageant est transparent et incolore.

Les concentrations des principaux ions sont ensuite déterminées par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*; Thermo Scientific iCAP 6000 Series) et par Chromatographie Ionique (Figure 4-6). Les descriptions de ces techniques sont présentées en ANNEXE 5 et en ANNEXE 6.

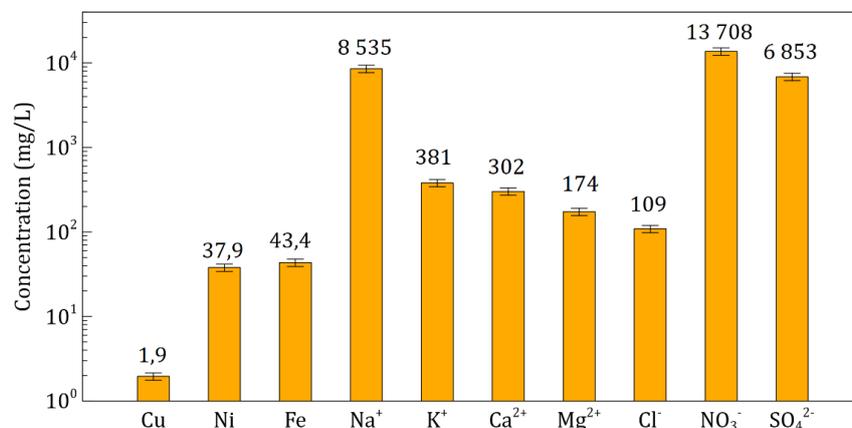


Figure 4-6 : Composition du fluide suspensé de la boue STEMA 250 g/kg mesurée par ICP-AES pour Cu, Ni, Fe et Na, par chromatographie ionique pour Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻. Ces techniques ont une incertitude typique de 10% représentée par les barres d'erreurs.

Nous pouvons remarquer que le fluide suspensif de la boue STEMA 250 g/kg est majoritairement composé d'ions sodium Na^+ , nitrates NO_3^- et sulfates SO_4^{2-} . Au total, il comprend une concentration en sels de 30 ± 3 g/L.

Le pH de la solution est mesuré sous agitation par un pH-mètre Consort C931. Le pH du fluide suspensif est alors $\text{pH} = 6,85$.

La Force Ionique F_I est une grandeur relative à la concentration molaire d'ions en solution et qui est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Elle est définie par la formule suivante [1] :

$$F_I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i C_i z_i^2 \quad (25)$$

Où C_i représente la concentration molaire du constituant i , et z_i sa charge.

Ici, la force ionique du fluide suspensif de la boue STEMA 250 g/kg vaut $F_I = 0,46$ mol/L.

1.2.3 Calcul de la fraction volumique

La rhéologie des suspensions dépend de nombreux facteurs et en particulier de la fraction volumique et des interactions entre les particules colloïdales. La fraction volumique en particules insolubles $\Phi_{v,insoluble}$ dans la boue STEMA, est calculée à partir de la formule 2 :

$$\Phi_{v,insoluble} = \Phi_{m,insoluble} \times \frac{\rho_{boue}}{\rho_{insoluble}} \quad (26)$$

Avec $\Phi_{m,insoluble}$ la fraction massique des particules insolubles dans la boue, et ρ_{boue} et $\rho_{insoluble}$ les densités respectives de la boue et des particules insolubles.

Il est important de différencier la fraction massique d'insoluble de l'extrait sec. Dans la boue STEMA à 250 g/kg, tous les sels contenus dans le fluide suspensif sont présents dans des concentrations largement inférieures à leurs limites de solubilité [2]. Cela indique que la fraction insoluble de la boue STEMA à 250 g/kg est uniquement constituée de particules colloïdales et non-browniennes. Il est possible d'obtenir la fraction insoluble par lavage et filtration de la boue. L'extrait sec, quant à lui, est obtenu par séchage de la boue. Il comprend donc également les sels solubles contenus dans la boue (Figure 4-7).

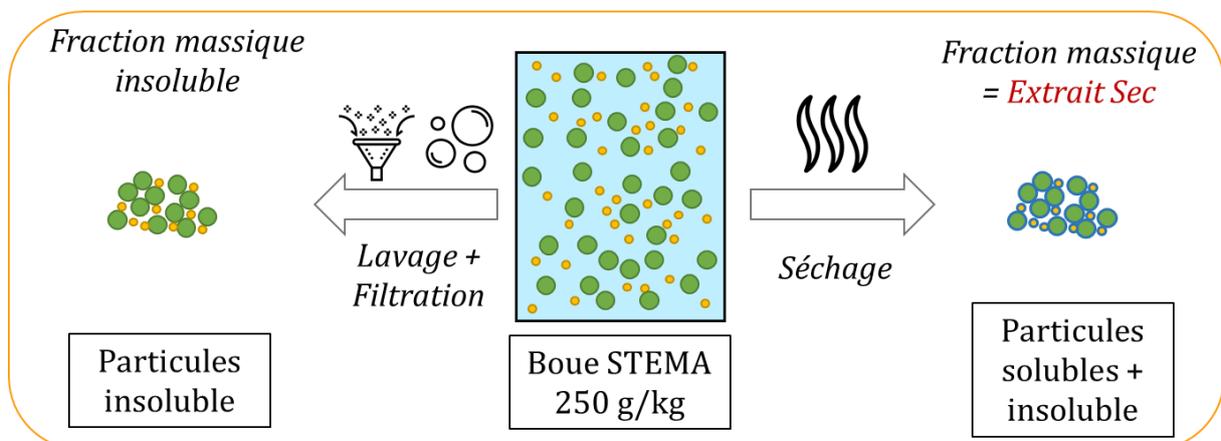


Figure 4-7 : Principe des protocoles d'obtention de la fraction insoluble et de la fraction sèche de la boue. L'extrait sec est la fraction massique de la boue après séchage.

Afin de mesurer $\Phi_{m,insoluble}$, un échantillon de masse connue de boue STEMA à 250 g/kg est mélangé à un grand volume d'eau déminéralisée (environ 10 fois le volume de boue) et est ensuite filtré sur un filtre Büchner dont la masse est connue. L'opération est réalisée 2 fois afin de retirer un maximum de sels solubles. En fin de filtration, le filtre contenant la boue est mis dans une étuve à 50 °C jusqu'à ce que la masse de l'ensemble ne varie plus. La masse de la boue séchée dépourvue des sels solubles est ainsi déterminée. Le rapport entre cette masse et la masse initiale donne $\Phi_{m,insoluble} = 22,1 \%$.

La densité de la fraction insoluble ainsi obtenue est mesurée à l'aide d'un pycnomètre Hélium (Micromeritics AccuPyc II 1340) et vaut $\rho_{insoluble} = 2,88$.

La masse volumique de la boue est déterminée en mesurant la masse de boue STEMA à 250 g/kg dans un volume connu à l'aide d'une éprouvette graduée. La répétabilité de la mesure est testée en réalisant 3 mesures différentes. La valeur moyenne est alors $\rho_{boue} = 1,25$.

A partir de ces données, la fraction volumique en particules solides dans la boue STEMA à 250 g/kg peut être calculée et vaut $\Phi_{v,insoluble} = 9,6 \%$.

1.2.4 Détermination du taux de perlite

Contrairement aux autres réactifs, la perlite n'est pas ajoutée de manière contrôlée. De la perlite se retrouve dans la boue car le support de filtration poreux du filtre rotatif est progressivement raclé lors du fonctionnement du filtre rotatif dans le but d'éviter le colmatage du filtre. Pour déterminer le taux de perlite dans la boue, et le comparer au cahier des charges qui impose une fraction massique de perlite comprise entre 60 et 120 g/kg, des analyses élémentaires sont réalisées par FX.

La composition élémentaire de la perlite a déjà été détaillée dans le Tableau 4-1. Celle de la boue STEMA est rapportée dans le Tableau 4-2.

Composition élémentaire de la partie sèche de la boue STEMA	
Élément chimique	Fraction massique (%)
Ba	18,3
Si	12,4
Fe	11,1
S	4,8
Na	4,5
K	2,9
Cu	2,8
Al	2,3
Ni	1,6
P	0,9
Ca	0,7
Cl	0,5
Mn	0,2
<i>Somme</i>	63,0

Tableau 4-2 : Composition élémentaire de la boue STEMA obtenue par FX à partir d'une perle de verre incorporant de la boue STEMA séchée à l'étuve.

Parmi les différents réactifs entrant en jeu dans la production de la boue STEMA, seule la perlite comprend du silicium. En se basant sur les fractions massiques d'atomes de silicium Si dans la boue et dans la perlite, le taux massique de perlite dans la boue sèche peut être calculé et vaut

$\Phi_{m,perlite} = \Phi_{m,si \text{ dans STEMA}} / \Phi_{m,si \text{ dans perlite}} = 0,341$. Cela veut dire que dans la boue STEMA à 250 g/kg, il y a un taux de perlite de $250 \times 0,341 = 85,2 \text{ g/kg}$.

De leur côté, l'entreprise à qui a été sous-traitée la production de la boue STEMA a estimé le taux de perlite en mesurant la variation en masse du gâteau de perlite lors de la filtration, et a obtenu une valeur proche de 83,4 g/kg.

Le taux de perlite rentre donc bien dans le cahier des charges de la boue STEMA.

1.2.5 Analyse de la structure cristallographique

Dans le but d'obtenir des informations sur la composition de la boue STEMA, un échantillon a été séché à l'étuve, broyé, et analysé en Diffraction des Rayons-X (DRX). Il s'agit d'une technique d'analyse de la matière qui permet en particulier d'identifier les espèces cristallines dans un échantillon. La description de cette technique est faite en ANNEXE 7.

Un second échantillon de boue STEMA a été lavé plusieurs fois dans des grandes quantités d'eau distillée afin d'en retirer sa fraction soluble. La boue lavée a ensuite également été séchée à l'étuve, puis broyée afin d'obtenir une poudre homogène. La Figure 4-8 présente les deux diffractogrammes ainsi obtenus.

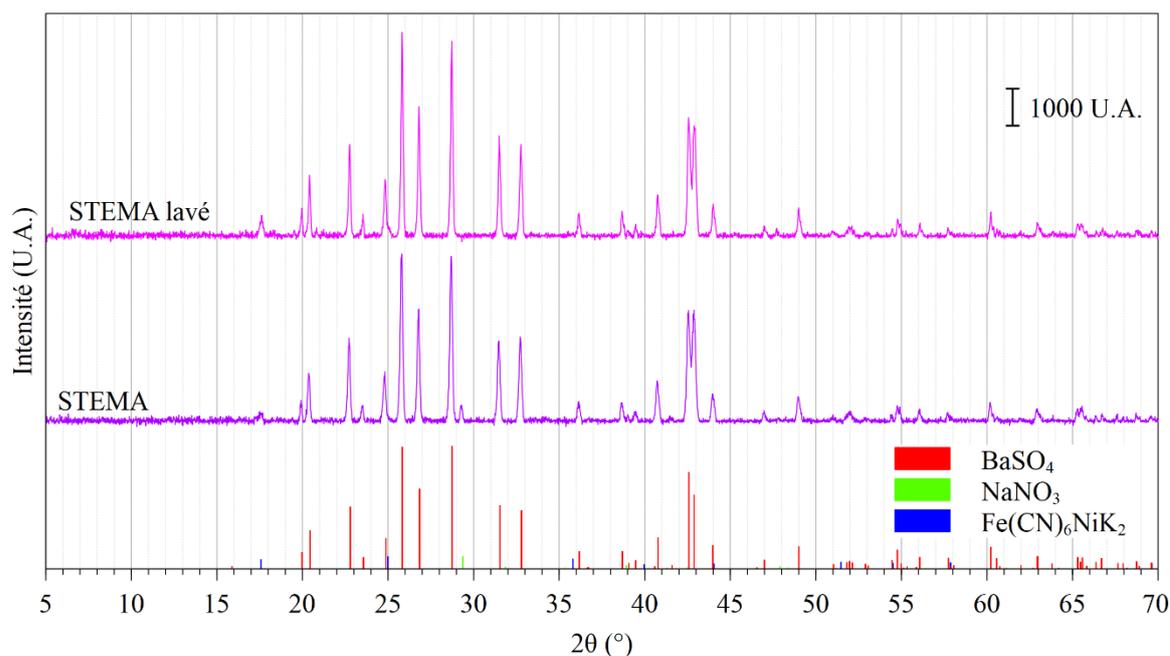


Figure 4-8 : Diffractogrammes de la boue STEMA séchée et lavée (haut) ou uniquement séchée (bas). Les données sont tracées en fonction de l'angle 2θ et d'une intensité exprimée en unité arbitraire. Les pics de référence tirés des bases de données DRX du BaSO₄ (rouge), NaNO₃ (vert) et Fe(CN)₆NiK₂ (bleu) sont présentés. Une barre d'échelle longue de 1000 Unité Arbitraire est représentée et servira de références avec les autres diffractogrammes présentés dans ce manuscrit.

Nous avons alors observé la présence de BaSO₄ et de PPFen (Fe(CN)₆NiK₂) dans les deux échantillons de boue STEMA. En revanche, la présence de nitrate de sodium NaNO₃ n'a été mesurée que dans la boue séchée non lavée. Cela signifie que l'étape de lavage a été efficace pour retirer les sels solubles de l'échantillon.

La présence des autres espèces attendues comme les hydroxydes de fer ou de cuivre ne ressort pas dans ces diffractogrammes. Cela est sûrement dû à leur faible concentration dans la boue STEMA, et au signal du BaSO₄ qui domine les autres signaux.

1.3 Production des boues simplifiées

1.3.1 Simplification de la boue STEMA

Nous avons vu que la composition de la boue STEMA est très complexe puisqu'elle comprend des particules de diverses tailles et de composition variée pouvant former un réseau gélifié ou non, en suspension dans un fluide aqueux fortement salin. Par conséquent, il est utile de simplifier cette composition afin de mieux comprendre l'influence des différents constituants sur l'apparence et sur les propriétés rhéologiques de la boue STEMA. Il existe un grand nombre de stratégies de simplification de la boue STEMA, tel que la modification de la force ionique du milieu, la modification des concentrations en particules gélifiantes ou encore la modification de la concentration en particules non-browniennes. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de simplifier la boue selon les critères mentionnés sur la Figure 4-9.

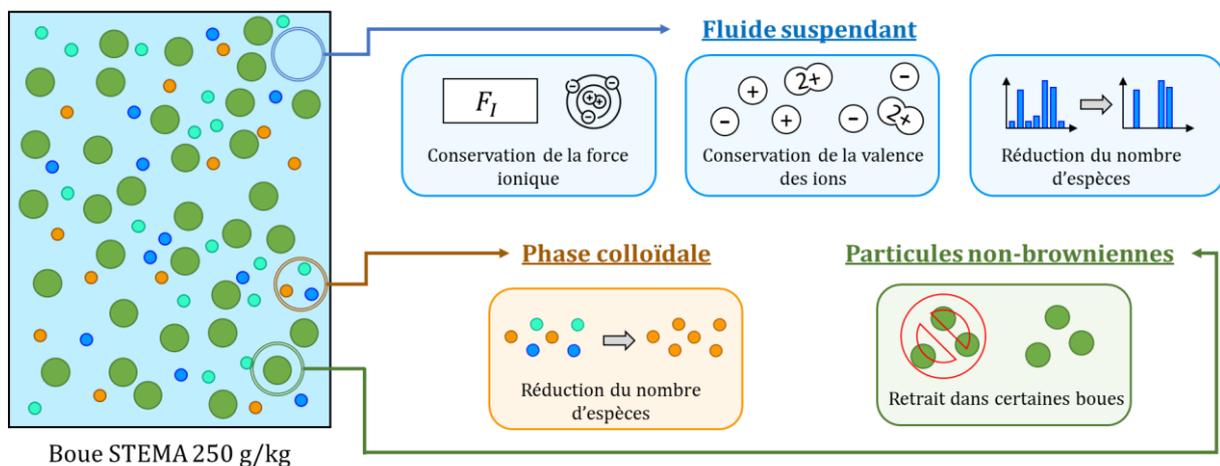


Figure 4-9 : Description des règles de simplification sélectionnées.

En effet, nous voulons que le fluide suspendant garde la même force ionique car la présence d'ion en solution peut favoriser l'agrégation de particules chargées par écrantage des charges de surface et réduction de la répulsion électrostatique. La capacité des ions à écranter les charges dépend de leur charge électronique et de leur valence, que nous cherchons donc à maintenir constantes dans les boues simplifiées. Enfin, le nombre de sels présents dans le fluide suspendant est réduit aux ions majoritaires (Na^+ , NO_3^- et SO_4^{2-}) par souci de simplification.

La boue STEMA comprend 3 types de particules colloïdales :

- Des hydroxydes de fer, formés par d'ions Fe(II) en milieu basique,
- Des hydroxydes de cuivre, formés par d'ions Cu(II) en milieu basique,
- Du PPF eNi , formé par réaction entre $\text{Fe(CN)}_6\text{K}_4$ et Ni(II) .

Trois boues simplifiées sont alors formulées en réduisant leur phase colloïdale à une seule de ces trois espèces, et sont respectivement nommées « F », « C », et « P ». De plus, une 4^{ème} boue nommée « FC » est formulée de sorte à contenir une phase colloïdale mixte d'hydroxydes de fer et de cuivre selon des proportions similaires à la boue STEMA. L'objectif est alors d'observer si les atomes de fer et de cuivre interagissent entre eux. En se basant sur le cahier des charges de la boue STEMA qui est présenté en ANNEXE 1, un ratio molaire entre les atomes de fer et de cuivre de 4,4 est pris en compte dans la formulation de cette 4^{ème} boue simplifiée. A partir de ces boues, des particules de perlite et de BaSO_4 sont ajoutées afin de mettre en évidence le rôle des particules non-browniennes sur les propriétés rhéologiques et la sensibilité aux ultrasons de ces boues.

La description du protocole d'ajout de particule sera présentée dans un paragraphe suivant. Ces nouvelles boues sont alors nommées F-P, C-P et P-P en fonction de la boue de base utilisée. Le Tableau 4-3 récapitule les compositions des différentes boues simplifiées.

Composition de la phase colloïdale		Présence de particules non-browniennes (BaSO ₄ et perlite)	
		Non 	Oui 
Hydroxyde de Fer		F	F-P
Hydroxyde de Cuivre		C	C-P
PPFeNi		P	P-P
Hydroxyde de Fer et Hydroxyde de Cuivre	 	FC	
Hydroxyde de Fer, Hydroxyde de Cuivre et PPFeNi	  		STEMA

Tableau 4-3 : Synthèse des différentes boues simplifiées selon leur composition en phase colloïdale gélifiante et la présence de particules non-browniennes. Les pastilles orange, bleue et turquoise symbolisent respectivement la présence d'hydroxyde de fer, d'hydroxyde de cuivre, et de PPFeNi. La boue STEMA est rappelée pour référence.

1.3.2 Formulation de F

Pour formuler ces boues, les réactifs formant la phase colloïdale sont introduits sous forme ionique. Les contre-ions ainsi introduits sont sélectionnés pour former le fluide suspensé à la force ionique souhaitée. Des ions divalents (SO₄²⁻) sont ainsi introduits, tout comme des anions monovalents (NO₃⁻ ou Cl⁻) et des cations monovalents (Na⁺) selon les mêmes proportions que le fluide suspensé de la boue STEMA.

Le fluide suspensé de la boue F est ainsi constitué des ions majoritaires du fluide suspensé de la boue STEMA : Na⁺, NO₃⁻ et SO₄²⁻. On obtient alors un fluide suspensé dont la composition finale est détaillée dans le Tableau 4-4.

Ion	C _m (g/L)	M (g/mol)	C (mol/L)	F ₁ (mol/L)
Na ⁺	9,0	23	0,391	0,454
NO ₃ ⁻	14,0	62	0,226	
SO ₄ ²⁻	7,0	96	0,073	

Tableau 4-4 : Constitution du fluide suspensé souhaitée pour la boue simplifiée F.

Pour cela, les réactifs listés dans le Tableau 4-5 sont pesés dans des fioles distinctes, mélangés à de l'eau distillée, agités jusqu'à ce qu'ils soient complètement dissous, puis mélangés entre eux.

Contrairement à la boue STEMA qui n'introduit que des ions Fe(II), nous décidons d'ajouter de façon équimolaire des ions Fe(II) et Fe(III) afin de prendre en compte l'oxydation naturel en contact avec l'air des ions Fe(II) en Fe(III).

Réactifs	C (mol/L)	M _{anhydre} (g/mol)	C _m (g/L)	Nbr H ₂ O	M _{réelle} (g/mol)	m à peser pour 1 L (g/L)	Couleur de la solution
FeSO ₄	0,073	151,8	11,072	7	277,8	20,260	Rouge-rouille
Fe(NO ₃) ₃	0,075	241,8	18,203	9	403,8	30,397	Vert pâle
NaOH	0,391	40,0	15,652	0	40,0	15,652	Transparent

Tableau 4-5 : Réactifs utilisés pour la formulation de la boue simplifiée F.

Les différentes fioles sont mélangées dans l'ordre suivant :

- Mélange des solutions de FeSO_4 et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, le milieu devient marron,
- Ajout de la solution de NaOH , le milieu devient immédiatement noir opaque.

1.3.3 Formulation de C

Pour la formulation du fluide suspendant de la boue C, les ions Na^+ , Cl^- et SO_4^{2-} ont été utilisés. Les concentrations ajoutées, détaillées dans le Tableau 4-6, reprennent les concentrations respectives de Na^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} du fluide suspendant de la boue STEMMA. Les ions nitrates NO_3^- sont remplacés par des ions chlorures Cl^- , ions monovalents également, et présents dans la composition de la boue STEMMA.

Ion	C_m (g/L)	M (g/mol)	C (mol/L)	F_1 (mol/L)
Na^+	9,0	23	0,391	0,454
Cl^-	8,0	35,5	0,226	
SO_4^{2-}	7,0	96	0,073	

Tableau 4-6 : Constitution du fluide suspendant souhaité pour la boue simplifiée C.

Les concentrations des réactifs utilisés sont listées dans le Tableau 4-7.

Réactifs	C (mol/L)	M_{anhydre} (g/mol)	C_m (g/L)	Nbr H_2O	$M_{\text{réelle}}$ (g/mol)	m à peser pour 1 L (g/L)	Couleur de la solution
CuSO_4	0,073	159,5	11,634	7	285,5	20,821	Bleu clair
CuCl_2	0,113	134,4	15,179	0	134,4	15,179	Bleu clair
NaOH	0,391	40,0	15,652	0	40,0	15,652	Transparent

Tableau 4-7 : Réactifs utilisés pour la formulation de la boue simplifiée C.

Les différentes fioles sont mélangées dans l'ordre suivant :

- Mélange des solutions de CuSO_4 et de CuCl_2 , le milieu reste bleu clair,
- Ajout de la solution de NaOH , le milieu devient immédiatement bleu foncé, mais devient noir opaque en l'espace de 24h.

1.3.4 Formulation de FC

Le fluide suspendant de la boue FC reprend les mêmes concentrations en ions que celui de la boue F déjà présentée dans le Tableau 4-4. Les réactifs utilisés sont détaillés dans le Tableau 4-8.

Réactifs	C (mol/L)	M_{anhydre} (g/mol)	C_m (g/L)	Nbr H_2O	$M_{\text{réelle}}$ (g/mol)	m à peser pour 1 L (g/L)	Couleur de la solution
FeSO_4	0,045	151,8	6,900	7	277,8	12,626	Rouge-rouille
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0,075	126,7	9,540	9	288,7	21,733	Vert pâle
CuSO_4	0,027	159,5	4,383	5	249,5	6,856	Bleu clair
NaOH	0,391	40,0	15,652	0	40,0	15,652	Transparent

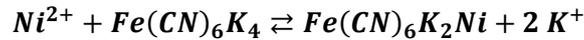
Tableau 4-8 : Réactifs utilisés pour la formulation de la boue simplifiée FC.

Les différentes fioles sont mélangées dans l'ordre suivant :

- Mélange des solutions de FeSO_4 et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, le milieu devient marron,
- Ajout de la solution de CuSO_4 , la couleur du milieu tourne au marron foncé,
- Ajout de la solution de NaOH , le milieu final est noir opaque.

1.3.5 Formulation de P

La réaction chimique qui permet de former le PPFeni ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_2\text{Ni}$) est :



Pour que le fluide suspensé de la boue P ait la même concentration en cation monovalent que toutes les autres boues, une quantité réduite d'ions sodium Na^+ a été introduite afin d'équilibrer les ions potassium K^+ générés par la réaction. La composition du fluide suspensé est détaillée dans le Tableau 4-9.

Ion	C_m (g/L)	M (g/mol)	C (mol/L)	F_i (mol/L)
Na^+	5,6	23	0,245	0,454
K^+	5,7	39,1	0,146	
NO_3^-	14,0	62	0,226	
SO_4^{2-}	7,0	96	0,073	

Tableau 4-9 : Constitution du fluide suspensé souhaité pour la boue simplifiée P.

Les deux réactifs du PPFeni sont introduits en conditions stœchiométriques (Tableau 4-10).

Réactifs	C (mol/L)	M_{anhydre} (g/mol)	C_m (g/L)	Nbr H_2O	$M_{\text{réelle}}$ (g/mol)	m à peser pour 1 L (g/L)	Couleur de la solution
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$	0,073	368,3	26,858	3	422,3	30,796	Jaune
NiSO_4	0,073	154,7	11,279	6	262,7	19,154	Bleu
NaNO_3	0,226	85,0	19,194	0	85,0	19,194	Transparent
NaOH	0,020	40,0	0,787	0	40,0	0,787	Transparent

Tableau 4-10 : Réactifs utilisés pour la formulation de la boue simplifiée P.

Les différentes fioles sont mélangées dans l'ordre suivant :

- Mélange des solutions de NaOH et de NaNO_3 , le milieu reste transparent,
- Ajout de la solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, le milieu devient jaune,
- Ajout de la solution de NiSO_4 , des floccs de couleur turquoise sont immédiatement formés.

1.3.6 Augmentation de l'extrait sec des boues simplifiées

A ce stade, les matériaux sont encore très dilués, la sédimentation est importante, et leurs extraits secs sont encore loin de celle de la boue STEMA à 250 g/kg. Pour favoriser les interactions particules-particules nécessaires à la formation d'un gel, les quatre suspensions sont centrifugées à 4500 rpm afin de retirer une partie du fluide suspensé tout en maintenant la force ionique du milieu suspensé constante. Le Tableau 4-11 résume l'évolution lors de la centrifugation des extraits secs des boues qui seront utilisées dans le Chapitre 4 pour les expériences de rhéologie sous ultrasons de puissance.

Boue	Avant centrifugation			Après centrifugation
	C_m réactif (g/L)	Densité	ES (g/kg)	ES (g/kg)
F	66,3	1,066	62,2	219,5
C	51,6	1,052	49,1	223,6
FC	56,9	1,057	53,8	221,4
P	69,9	1,070	65,3	146,2

Tableau 4-11 : Évolution des extraits secs (ES) des boues par centrifugation.

1.3.7 Ajouts de particules non-Browniennes

Afin de formuler les boues simplifiées contenant les particules non-Browniennes F-P, C-P et P-P, du sulfate de $BaSO_4$ et de la perlite sont respectivement ajoutées à des échantillons de F, C et P. Les quantités de particules ajoutées sont choisies de sorte que la fraction volumique de ces particules dans les boues finales soit $\Phi_{v,particules\ non-Browniennes} = 5\%$. De plus, nous nous fixons un rapport massique $m_{perlite}/m_{BaSO_4} = 0,5$.

La perlite utilisée est la même que celle utilisée pour la production de la boue STEMA. Sa densité a été mesurée avec un pycnomètre Hélium et vaut $\rho_{perlite} = 2,074$.

Le $BaSO_4$ introduit est un composé commercial de chez Alfa Aesar, de pureté 97%. La taille des particules annoncée par le fabricant est comprise entre 1 et 4 μm . La densité indiquée par le fabricant et vaut $\rho_{BaSO_4} = 4,5$.

Les extraits secs des deux composants ont été mesurés afin de vérifier l'absence d'eau dans les réactifs : $ES_{perlite} = 997,4\text{ g/kg}$ et $ES_{BaSO_4} = 999,7\text{ g/kg}$. La perlite et le $BaSO_4$ peuvent donc être considérés comme étant anhydres.

Le Tableau 4-12 détaille les masses de perlite et de $BaSO_4$ entrant en jeu dans la formulation de F-P, C-P et P-P, ainsi que l'extrait sec final de ces trois boues.

Boue	Boue de base	ES de base (g/kg)	V de base (mL)	V particule (mL)	m ajout perlite (g)	m ajout $BaSO_4$ (g)	ES final (g/kg)
F-P	F	219,5	50	2,63	2,8400	5,6790	<u>305,0</u>
C-P	C	223,6	63	3,31	3,5930	7,1642	<u>323,0</u>
P-P	P	146,2	88	4,63	5,0048	10,0234	<u>237,1</u>

Tableau 4-12 : Masses de perlite et de $BaSO_4$ ajoutées aux boues F, C et P pour former respectivement F-P, C-P et P-P. Évolution des extraits secs.

1.4 Analyse des boues simplifiées

1.4.1 Aspect global et masse volumique

Pour donner une idée de l'apparence des boues simplifiées, la Figure 4-10 présente des photographies des quatre boues à différents extraits secs.

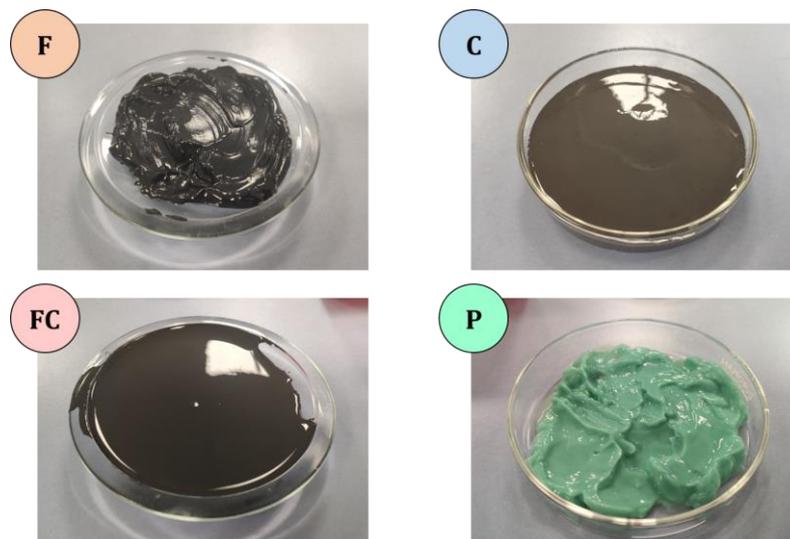


Figure 4-10 : Photographie des boues F, C, FC et P à différents extraits secs : F : 254,8 g/kg ; C : 139,5 g/kg ; FC : 170,9 g/kg ; 131,4 g/kg.

Les échantillons présentés sur la Figure 4-10 ont été mis à l'étuve à 60 °C jusqu'à stabilisation de leur masse. Les poudres sont ensuite broyées, et leurs densités sont mesurées à l'aide d'un pycnomètre Hélium. Cet appareil mesure le volume accessible par de l'hélium gazeux dans une cellule fermée comprenant l'échantillon sous forme de poudre. Les mesures sont répétées 5 fois, et les résultats sont moyennés. Le Tableau 4-13 présente les densités ainsi mesurées.

Boue	ES avant séchage (g/kg)	ρ
F	254,8	3,967
C	139,5	4,730
FC	170,9	3,730
P	131,4	2,190

Tableau 4-13 : Densités des boues séchées mesurées avec un pycnomètre Hélium.

1.4.2 Composition des fluides suspendant

La composition ionique des fluides suspendant qui ont été récupérés par centrifugation des suspensions F, C, FC et P a été mesurée par chromatographie ionique. Ces résultats sont recensés sur la Figure 4-11.

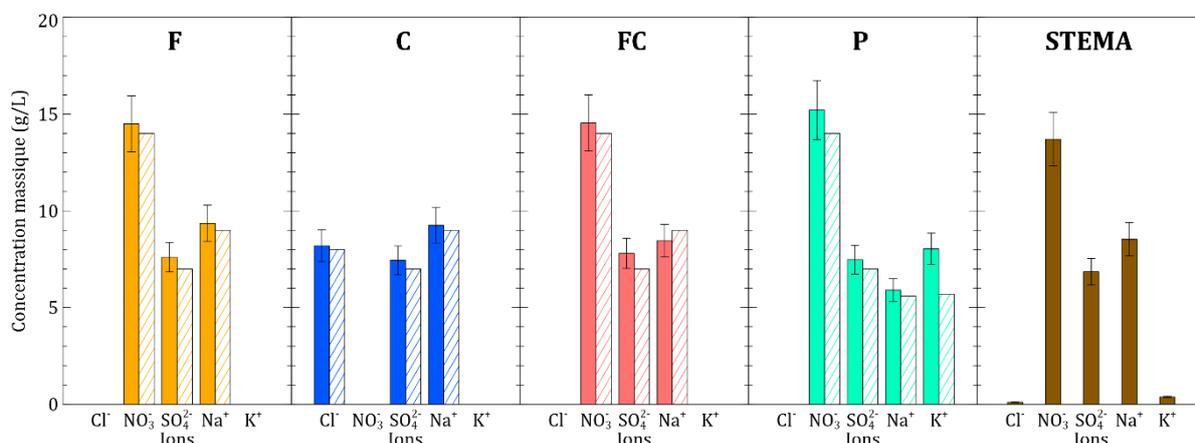


Figure 4-11 : Concentrations massiques en ions mesurées par chromatographie ionique des fluides suspendant pour les boues simplifiées F, C, FC et P (barre pleine). La barre d'erreur indique l'incertitude de la technique qui est de 10%. Les barres hachurées représentent les concentrations attendues. La composition du fluide suspendant de la boue STEMA 250 g/kg est rappelée pour comparaison.

Dans l'ensemble, les concentrations mesurées par chromatographie ionique sont égales aux concentrations attendues à l'incertitude de mesure près. Seule la concentration en ions potassium K⁺ dans le fluide suspendant de la boue P est plus grande que prévue. Cela signifie qu'en plus de relargage de deux ions potassium lors de la transformation de FeNi(CN)₆K₂ en Fe(CN)₆K₄, le complexe continue de relâcher des ions K⁺. Cela est peut-être dû à la basicité du fluide suspendant qui stabilise la présence d'espèces FeNi(CN)₆K⁻ en solution.

1.4.3 Analyse cristallographique

Des échantillons de boues simplifiées ont été séchés à l'étuve à 60°C avant d'être analysés par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 4-12.

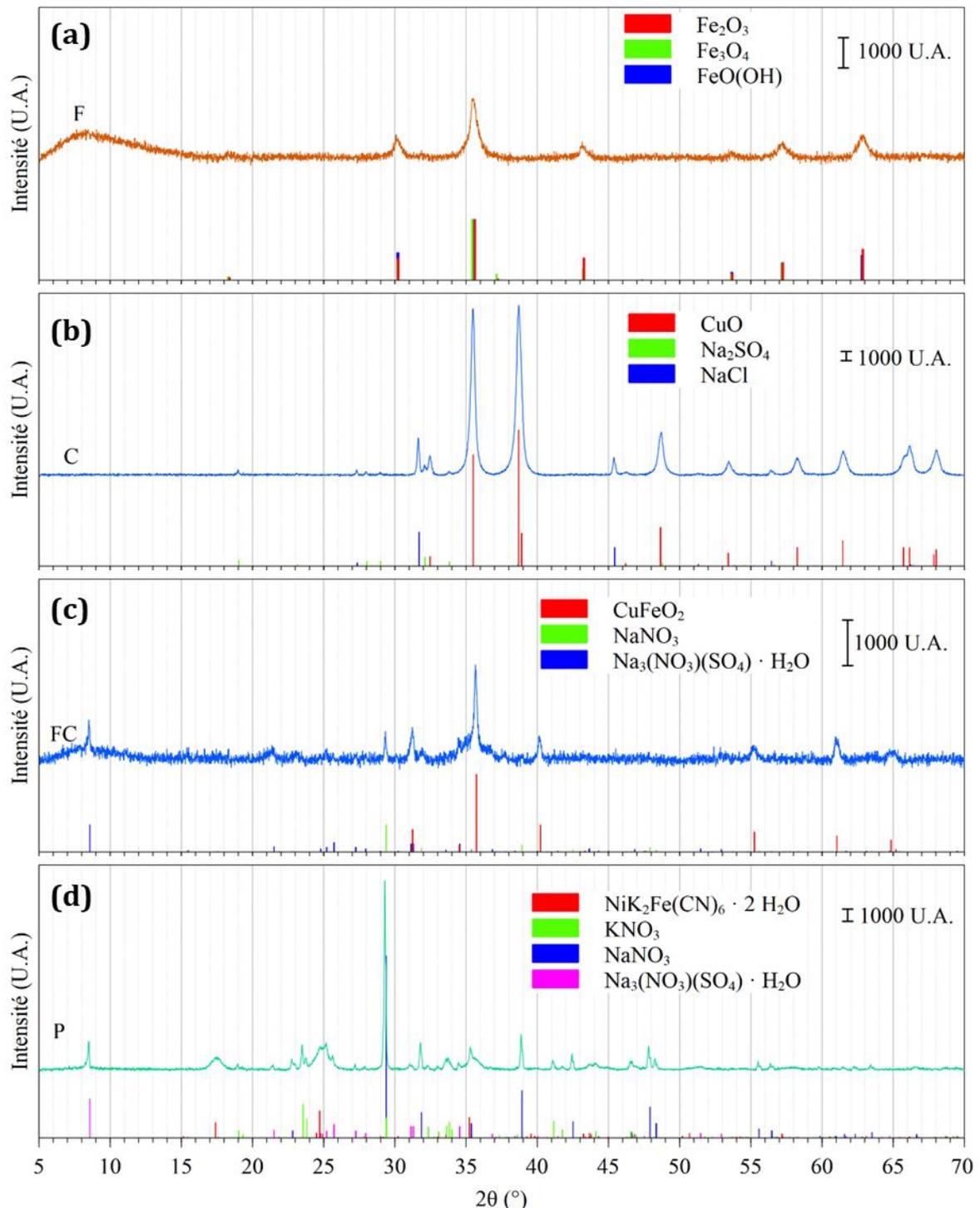
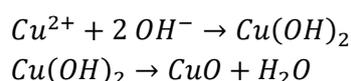


Figure 4-12 : Diffractogramme des boues simplifiées séchées : (a) : F ; (b) : C ; (c) : FC et (d) : P.

Les seules espèces visibles dans le diffractogramme de la boue F séchée (Figure 4-12 (a)) sont des constituants de type oxyde de fer. Malheureusement plusieurs structures différentes d'oxyde de fer ressortent aux mêmes angles en DRX. Le diffractogramme de la boue F séchée ne permet donc pas de déterminer si la phase colloïdale est composée d'hématite (oxyde de fer(III) Fe_2O_3), de

magnétite (oxyde de fer (II,III) Fe_3O_4), ou de goethite (oxyhydroxyde de fer (III) $FeO(OH)$). Cela dit, ces composées ont des couleurs connues dans la littérature, ce qui leur vaut d'ailleurs d'être utilisés en tant que pigments [3]. L'hématite est ainsi rouge, la magnétite noire et la goethite jaune. En se basant sur la couleur de la boue F, nous pouvons partir du principe que la phase colloïdale est principalement composée de magnétite (oxyde de fer (II,III) Fe_3O_4), mais les autres formes sont peut être présentes de façon minoritaire.

Pour la boue C, la DRX a permis d'identifier la présence d'oxyde de cuivre CuO (Figure 4-12 (b)). En se basant également sur le changement de couleur observé lors de la mise en contact des réactifs, les réactions chimiques mises en jeu dans la production de la boue C sont probablement les suivantes :



En effet, la littérature nous indique que les hydroxydes de cuivre $Cu(OH)_2$ sont de couleur bleue foncé, et que l'oxyde de cuivre CuO est de couleur noire. L'analyse du diffractogramme de la boue C met également en évidence les sels présents dans le fluide suspendant qui cristallisent sous forme de sulfate de sodium Na_2SO_4 et de chlorure de sodium $NaCl$.

Pour la boue FC (Figure 4-12 (c)), nous pouvons noter que le diffractogramme obtenus n'est pas égale à la superposition des diffractogramme des boues F et C. En effet, la DRX a permis de mettre en évidence de la delafossite $CuFeO_2$. Les ions fer et cuivre réagissent donc entre eux pour former une nouvelle espèce.

Dans la formulation de la boue FC, les ions fer ont été ajoutés en excès par rapport aux ions cuivre. Pourtant, aucune espèce ferreuse autre que la delafossite n'apparaît sur le diffractogramme de la boue FC. Il est possible que ces espèces soient amorphes, et donc invisibles à la mesure de DRX.

Enfin, les sels du fluide suspendant apparaissent ici sous la forme de nitrate de sodium $NaNO_3$, et de $Na_3(NO_3)(SO_4)$.

Pour finir, le diffractogramme de la boue P (Figure 4-12 (d)) met en évidence la présence du produit de réaction souhaitée : le $NiK_2Fe(CN)_6$. Parmi les réactifs permettant d'obtenir cette espèce, les ions nickel Ni^{2+} en excès peuvent réagir en milieu alcalin pour donner de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$. Or, aucun pic correspondant à $K_4Fe(CN)_6$ ou $Ni(OH)_2$ n'est présent dans ce diffractogramme, ce qui nous permet de vérifier que la réaction produisant le $NiK_2Fe(CN)_6$ est effectivement totale. Les sels du fluide suspendant sortent eux sous les formes KNO_3 , $NaNO_3$, et $Na_3(NO_3)(SO_4)$.

Pour résumer, l'analyse des boues simplifiées par DRX nous a permis d'identifier la constitution de leur phase colloïdale. La boue C semble ainsi constituée de CuO , et la boue P de $NiK_2Fe(CN)_6$ comme prévu. La composition de la boue F n'a pas pu être déterminée directement par DRX, mais en se basant sur la couleur de la boue nous pouvons supposer qu'elle est composée, au moins en grande partie, de Fe_3O_4 . Enfin, l'analyse de la boue FC a mis en évidence des interactions entre les différents réactifs de coprécipitation puisqu'une espèce mixte en fer et en cuivre a été identifiée. Nous ne pouvons donc pas nous baser sur les compositions des boues simplifiées pour identifier les formes chimiques présentes dans la boue STEMA, des interactions entre les différents réactifs sont à suspecter.

2 DISPOSITIFS DE MESURE RHEOLOGIQUE

Pendant cette thèse, trois dispositifs expérimentaux différents ont été utilisés pour réaliser des mesures rhéologiques sur des échantillons de boues. Les trois dispositifs ont en commun d'utiliser un rhéomètre commercial à contrainte imposée, mais là où le premier dispositif utilise simplement ce rhéomètre avec les géométries qui lui sont associées, le deuxième dispositif couple la mesure avec l'émission d'ultrasons de diagnostic afin d'imager l'entrefer par vélocimétrie ultrasonore. Enfin, le troisième dispositif couple la mesure rhéologique à l'émission d'ultrasons de puissance afin de quantifier les variations des propriétés rhéologiques induites par les ultrasons. L'objectif de cette partie est de décrire ces trois montages expérimentaux.

2.1 Montage de rhéologie classique

Les expériences de rhéologie en cisaillement sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif à contrainte imposée (Anton Paar MCR 302) dont une photographie est présentée sur la Figure 4-13 (a). La température est régulée par effet Peltier et est, sauf indication contraire, fixée à 25 °C pour toutes les expériences.

Des géométries en acier inoxydable commercialisées par la société Anton Paar sont utilisées. La géométrie plan-plan est montrée sur la Figure 4-13 (b) et est composée d'une partie rotative à la surface lisse et de diamètre 40 mm (PP-40). Le diamètre de la partie statique (I-PP40/SS), de même diamètre que la partie rotative et possède une rigole permettant de récupérer l'excès de matériau.

Les géométries de type « *cup and bob* » sont des géométries qui sont constituées d'une « *cup* », c'est-à-dire d'un récipient creux en tant que géométrie statique, et d'un « *bob* », qui est une géométrie rotative immergée dans l'échantillon. Pendant cette thèse, trois géométries de ce type ont été utilisées sur le rhéomètre Anton Paar MCR 302. Une photographie de celles-ci est visible sur la Figure 4-13 (c).



Figure 4-13 : (a) Photographie d'un rhéomètre rotatif Anton Paar MCR 302 (Photo tirée du site du fabricant). (b) Géométrie plan-plan composée d'un partie statique I-PP40/SS (gauche) et d'une partie rotative PP-40 (droite). (c) Géométries rotatives utilisées en mode « *bob and cup* » avec de gauche à droite : Cylindre Taylor-Couette CC27 ; « *Vane* » à 6 pâles ST20-6V ; et Ruban en double hélice ST24-2HR. Tout à droite : partie statique CC27. Les graduations de la règle sont de 1 cm.

Les dimensions des trois géométries « *cup and bob* » sont présentées sur la Figure 4-14. Les échantillons sont prélevés à la seringue graduée ce qui permet de garantir un volume constant entre les différentes expériences et de minimiser les potentiels effets de bord. Les volumes d'échantillon sont présentés sur la Figure 4-14 et permettent de recouvrir les géométries par un couche d'environ 1 à 2 mm d'épaisseur.

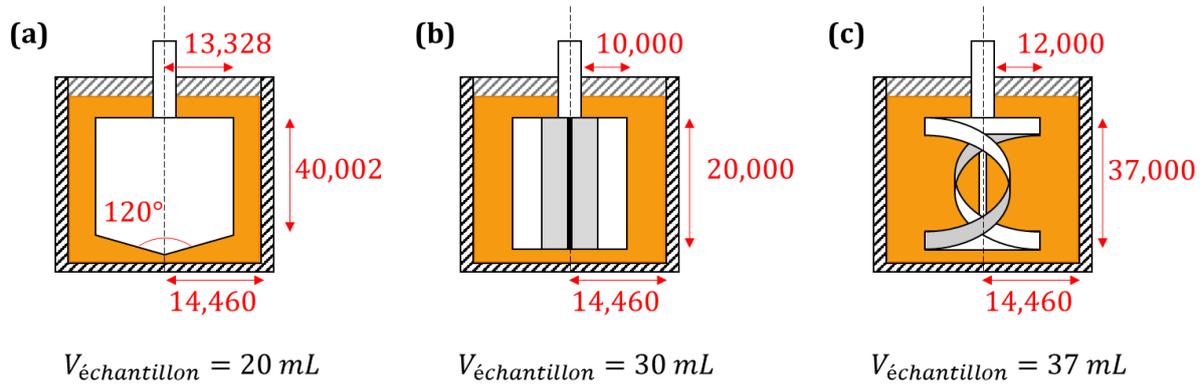


Figure 4-14 : Schémas représentant les dimensions des géométries de type Taylor-Couette (cylindres concentriques) (a), « Vane » (ou géométrie à pales) (b) et Double Hélice (c) ainsi que les volumes d'échantillon nécessaires.

Lorsque les échantillons le permettent, le volume d'échantillon est prélevé à l'aide d'une seringue et est versé directement dans la partie statique. La partie rotative est alors abaissée à la hauteur souhaitée. Pour toute les géométries « *cup and bob* », la distance entre le point le plus bas de la partie rotative et le fond de la cuve est fixée à 1 millimètre.

Pour les géométries plan-plan et les cylindres concentriques de type Taylor-Couette, les constantes géométriques sont calculées à partir de leurs dimensions. Pour la géométrie à pales (« Vane » en anglais) et pour la géométrie « Double Hélice », ces constantes sont déterminées expérimentalement à partir d'une huile étalon selon une méthode dite « analogie de Couette » et présentée dans la littérature [4]. Les constantes géométriques des différentes géométries sont listées dans le Tableau 4-14.

Constante géométrique	Taylor-Couette	« Vane »	Double Hélice
K_σ (m ⁻³)	18 830	65 130	32 795
K_γ (rad ⁻¹)	12,290	3,000	3,209
Méthode de détermination	Calcul	Calibration	Calibration

Tableau 4-14 : Constantes géométriques des géométries de type « *bob and cup* ».

2.2 Montage d'imagerie ultrasonore couplée à la rhéométrie

Les expériences d'imagerie ultrasonore (« *Ultrasonic Speckle Velocimetry* », USV) ont été réalisées dans les locaux de l'ENS de Lyon à l'aide d'un dispositif décrit dans la littérature [5]. L'appareil utilisé consiste en un scanner à ultrasons couplé à un rhéomètre commercial. Il est dérivé d'une technique de vélocimétrie ultrasonore unidimensionnelle développée dans les années 2000 [6]. La technique d'imagerie d'écoulement de fluides complexes sous cisaillement par USV a déjà fait l'objet d'une brève description dans le chapitre 1.

2.2.1 Description du dispositif USV

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre à contrainte imposée muni d'un palier magnétique à air (TA Instruments ARG2). Il est équipé d'une géométrie de type « Taylor-Couette » à cylindres coaxiaux fabriquée sur mesure en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le rayon de la partie rotative est $R_i = 23$ mm et le rayon de la partie statique est $R_e = 25$ mm laissant un entrefer de $e = R_e - R_i = 2$ mm entre les deux cylindres. La hauteur de la partie rotative est $L = 60$ mm, et sa surface inférieure est plate. La distance entre la géométrie et le fond de la cellule est fixée à 1 mm. Toutes

les surfaces de la géométrie sont sablées, ce qui donne une rugosité de quelques microns. La géométrie statique est fixée au fond d'une grande cuve remplie d'eau dont la température est régulée à $25 \pm 0,1$ °C et qui permet également la transmission des ultrasons entre la barrette ultrasonore et la cellule. L'épaisseur de la partie statique est de 5 mm, sauf dans une région rectangulaire qui a été usinée pour atteindre une épaisseur minimale de 1 mm afin de réduire l'atténuation des ultrasons lors de leur passage à travers la paroi de la partie statique. Le dispositif est présenté sur la Figure 4-15.

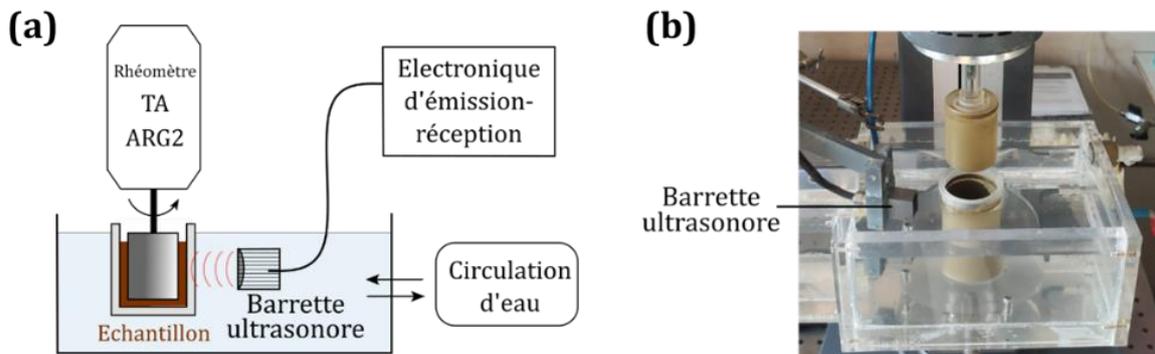


Figure 4-15 : (a) Schéma du dispositif USV. (b) Photographie du dispositif USV où la partie rotative de la géométrie de Taylor-Couette est relevée, et la cellule est remplie de boue STEMA.

Les ultrasons de diagnostic sont émis par une barrette ultrasonore composée de 128 canaux indépendants empilés dans le sens vertical et espacés de $50 \mu\text{m}$. Chaque canal fonctionne à la fois en émission et en transmission, et est constitué d'un transducteur piézoélectrique de largeur $200 \mu\text{m}$. Le réseau de transducteurs est connecté à un scanner ultrasonore au cahier des charges spécifique (Rack OPEN 128, Lecoer Electronique). L'électronique ultrasonore émet des impulsions avec une fréquence centrale de $f = 15 \text{ MHz}$ et enregistre le signal rétrodiffusé le long de la propagation de l'impulsion par les particules non browniennes dans l'échantillon cisailé. Le signal produit par la barrette est une onde ultrasonore plane. La région d'intérêt correspond ainsi à une tranche de l'échantillon de hauteur 32 mm dans la direction verticale \vec{z} et de profondeur $e = 2 \text{ mm}$ dans la direction radiale \vec{r} .

Les signaux ultrasonores générés sont rétrodiffusés tout au long de leurs propagation et en particulier au niveau de diffuseurs présents dans l'échantillon comme présenté sur la Figure 4-16. Lorsque la microstructure de l'échantillon ne permet pas une rétrodiffusion efficace du signal, des microsphères de verre peuvent être ajoutées à l'échantillon et servir d'agents diffuseur du signal acoustique. Dans le cas de la boue STEMA, le signal est naturellement rétrodiffusé au niveau des particules non-Browniennes.

La superposition des signaux rétrodiffusés est captée par les 128 transducteurs. Cela conduit à un signal ultrasonore brut qu'il est alors nécessaire d'interpréter afin d'en déduire des vitesses des particules au sein de l'échantillon et, en supposant que ces particules suivent passivement l'écoulement, le champ de vitesse $v(z, r, t)$ dans le matériau. Les descriptions de l'algorithme de corrélation ainsi que de la méthode de calibration dans de l'eau sont présentées en détail dans l'article de Gallot *et al* [5].

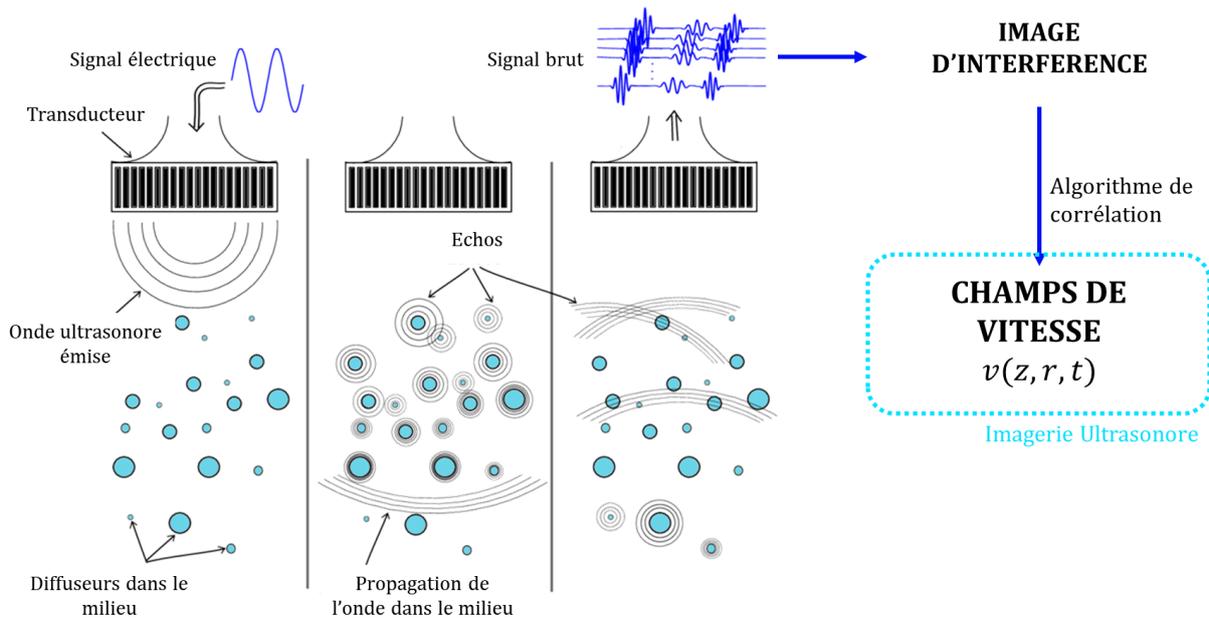


Figure 4-16 : Schéma du principe de la technique d'imagerie ultrasonore USV utilisée. Image adaptée de [7].

Lorsque la concentration en diffuseurs est trop élevée dans un échantillon, la mesure peut être perturbée par la diffusion multiple. Ce phénomène survient lorsqu'un signal est rétrodiffusé plusieurs fois d'affilée par des particules différentes. Il s'agit là d'une limitation importante à toute technique d'imagerie.

2.2.2 Mesure de la vitesse du son dans la boue STEMA

Pour pouvoir convertir le temps de vol d'une onde ultrasonore en distance séparant une particule diffusante et le transducteur, il est nécessaire de connaître la vitesse de propagation du son au sein de l'échantillon. Cette dernière a été mesurée expérimentalement grâce au dispositif présenté sur la Figure 4-17. Celui-ci comprend une cuve remplie de boue STEMA dans laquelle sont immergés deux transducteurs ultrasonores fixés l'un en face de l'autre. Une impulsion ultrasonore est générée par un des deux transducteurs, et le signal reçu par l'autre est mesuré avec un oscilloscope. Le temps de vol de l'onde est ainsi déterminé pour différentes distances séparant les deux transducteurs d'où l'on déduit facilement la vitesse de propagation du son dans le milieu.

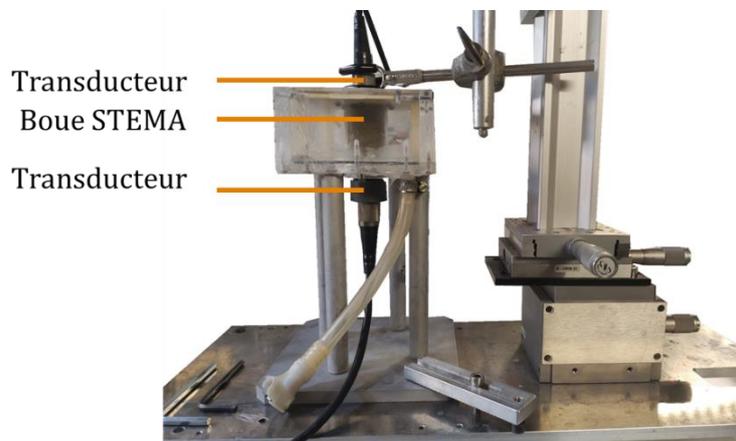


Figure 4-17 : Photographie du montage permettant de mesurer la vitesses du son dans la boue STEMA.

A une température de 25°C, la vitesse du son dans la boue STEMA mesurée vaut $1\,431 \pm 5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.2.3 Grandeurs d'analyse de l'écoulement

La vélocimétrie ultrasonore nous permet d'obtenir des champs de vitesses $v(z, r, t)$ définis finement dans la zone imagée de l'échantillon. Afin d'analyser la nature de l'écoulement, nous établissons plusieurs grandeurs qui seront utilisées dans la suite de ce manuscrit.

Pour chaque hauteur z_0 et pour chaque temps t_0 , nous avons estimé la vitesse du fluide au niveau de la surface de la géométrie rotative v_1 par prolongement de la régression linéaire de $v(z_0, r, t_0)$ pour r compris entre 0,2 et 1 mm à $r = 0$ (Figure 4-18 (a)). Les points les plus proches de la surface du *bob* ne sont pas pris en compte dans la régression car les vitesses très proches d'une paroi en mouvement peuvent être sous-estimées en raison de la combinaison de légères imperfections dans la forme cylindrique du bob et de la procédure utilisée pour l'annulation de l'écho. [5].

De la même façon, la vitesse du fluide au niveau de la géométrie statique v_2 est estimée par prolongement de la régression linéaire entre 1,2 et 2 mm à $r = 2$ mm (Figure 4-18 (b)).

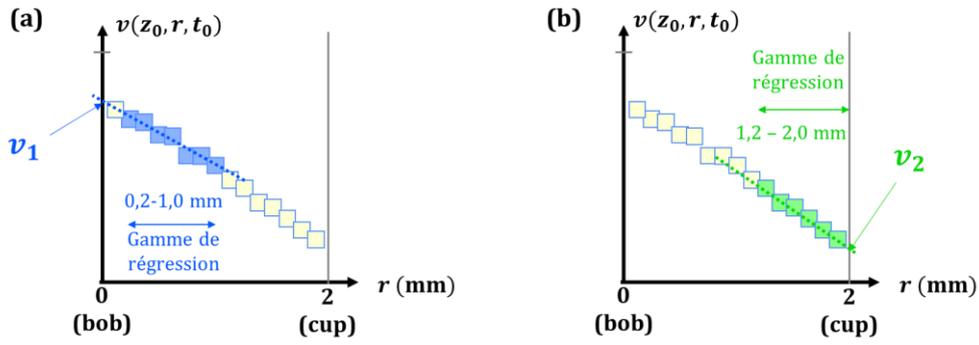


Figure 4-18 : (a) et (b) Méthode de détermination des vitesses du fluide aux surfaces des parois de la géométries, respectivement au niveau de la géométrie rotative v_1 et de la géométrie statique v_2 .

Pour pouvoir comparer le glissement au niveau du *bob* et de la *cup*, nous introduisons deux grandeurs adimensionnelles V_{bob} et V_{cup} . Elles correspondent aux taux de glissement relatif niveau de la paroi respectivement de la géométrie rotative et statique, et sont définies par les équations suivantes :

$$V_{bob} = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \quad (27)$$

$$V_{cup} = \frac{v_2}{v_0} \quad (28)$$

Avec v_0 la vitesse de la paroi du *bob* défini par $v_0 = R_i \Omega$ avec R_i le rayon du *bob*, et Ω la vitesse de rotation angulaire du *bob*.

Par analogie à la détermination du taux de cisaillement par la formule $\dot{\gamma} = \frac{R_i^2 + R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \cdot \frac{v_0}{R_i}$, nous déterminons un taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ par la formule :

$$\dot{\gamma}_{eff} = \frac{R_i^2 + R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \cdot \frac{v_1 - v_2}{R_i} \quad (29)$$

Le taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ correspond au cisaillement réellement subi dans le volume du matériau. Pour calculer un taux effectif dans toute la zone imagée par les ultrasons, le champ de vitesse $v(z, r, t)$ est moyenné sur z pour donner un champ $v(r, t)$.

2.3 Implémentation d'un montage couplant rhéologie et ultrasons de puissance

2.3.1 Description du dispositif

Un montage incorporant un transducteur piézoélectrique plan sur un rhéomètre commercial a été mis en place dans les laboratoires du CEA de Marcoule. Le principe du montage s'inspire d'un montage développé à l'ENS de Lyon et décrit dans la bibliographie [8], [9]. Le principe du dispositif est illustré sur la Figure 4-19. Le montage créé sur Marcoule est composé :

- D'un **rhéomètre** commercial à contrainte imposée (MCR 302, Anton Paar) équipé d'une géométrie rotative de type plan-plan,
- D'un **transducteur piézoélectrique** (40 kHz 90-4050, NPC) utilisé en tant que partie statique d'une géométrie plan-plan,
- D'un **Générateur Basse Fréquence** (GBF) (DG821 25 MHz, Rigol) qui permet de générer un premier signal électrique,
- D'un **amplificateur de puissance** (High Speed Bipolar Amplifier DC-1MHz HSA 42014, NF) qui permet d'amplifier le signal électrique et d'alimenter le transducteur avec une puissance suffisante.

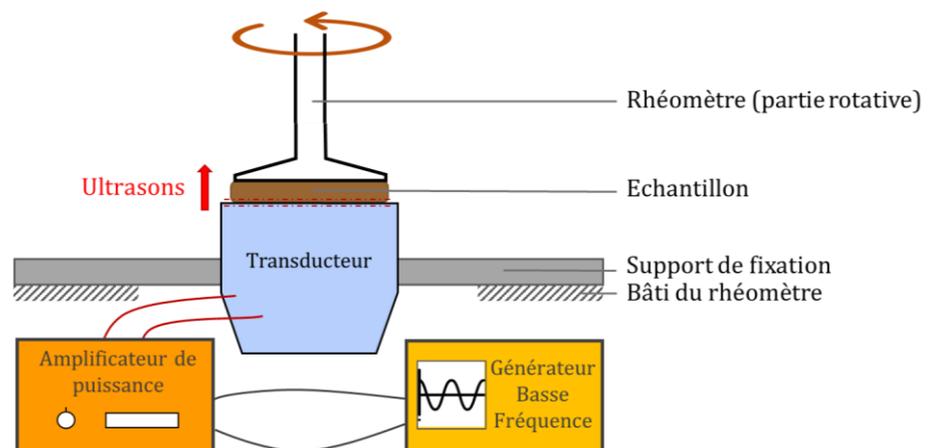


Figure 4-19 : Schéma de principe du montage couplant rhéologie et ultrasons de puissance.

Le GBF génère un signal électrique sinusoïdal à une fréquence f et peut fournir une tension pic à pic maximale de $15 V_{pp}$. L'amplificateur de puissance augmente l'amplitude du signal selon un gain G compris entre 1 et 50, mais qui est fixé à 10 pour toutes les expériences. L'amplificateur de puissance peut ainsi délivrer une tension maximale de $U_{max} = 150 V_{pp}$. Cette tension est alors délivrée au transducteur qui transforme l'énergie électrique en énergie acoustique.

Il est important que le transducteur soit solidement fixé au rhéomètre et qu'il soit le plus horizontal possible. Dans ce but, un support de fixation a été usiné en acier inoxydable et s'adapte sur le rhéomètre. Un schéma ainsi qu'une photographie sont disponibles sur la Figure 4-20.

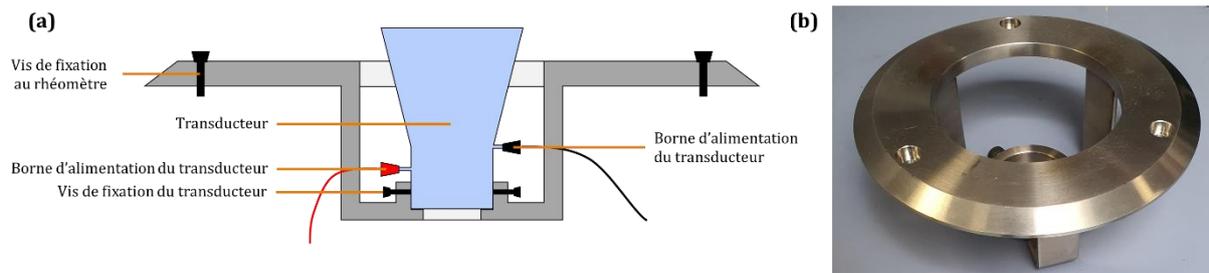


Figure 4-20 : (a) Schéma vu de côté du support de fixation (gris foncé) permettant de monter le transducteur sur le rhéomètre. (b) Photographie du support de fixation.

Le transducteur piézoélectrique est commercialisé par la société NPC principalement pour des applications de nettoyage par ultrasons. Sa fréquence de résonance est annoncée à 40 kHz. Il est composé de deux anneaux en céramique piézoélectrique montés dos à dos et séparés par une électrode commune. L'ensemble est assemblé en compression entre un pavillon et une contre-masse comme illustré sur la Figure 4-21. Sa surface supérieure qui sert de géométrie statique pour la mesure rhéologique est faite en acier, et sablée selon une rugosité de quelques microns, et a un diamètre de 45 mm. Il a été livré avec un trou de vis en son centre de diamètre 12 mm que nous avons comblé avec de la résine époxy.

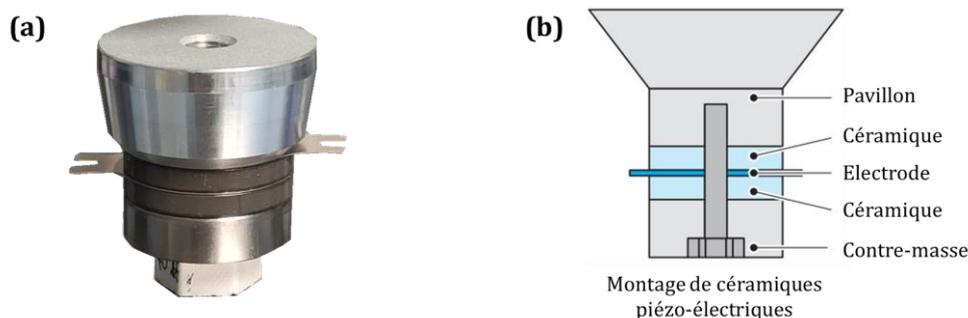


Figure 4-21 : (a) Photographie du transducteur 40 kHz dont le trou central n'est pas encore comblé avec de la résine époxy. (b) Schéma tiré de [10] représentant un transducteur piézoélectrique assemblé en « triplet ».

2.3.2 Observations expérimentales et évolution du dispositif

En observant l'effet des ultrasons sur des grains de sable placés à la surface du transducteur, il a été constaté que la puissance des ultrasons était réduite lorsque le transducteur était monté sur le rhéomètre plutôt que simplement posé sur la paillasse. Nous avons alors remarqué que le support de fixation en acier était en réalité relié au potentiel électrique de la terre du rhéomètre. Ce potentiel nul est alors transmis au culot du transducteur, et court-circuite le potentiel électrique reçu par le transducteur.

Un embout de fixation a donc été fabriqué sur mesure par impression 3D en acide polylactique (PLA). Celui-ci est placé entre le support de fixation et le transducteur afin d'isoler électriquement les deux pièces entre elles. Cela a permis de résoudre la perte de puissance observée lorsque le transducteur est fixé sur le rhéomètre.

Un second problème électrique a alors été observé en présence de deux conditions : l'utilisation d'une géométrie rotative conductrice électriquement, et la mise en place d'un échantillon conducteur de courant. Lorsqu'un échantillon conducteur électrique, comme de l'eau ou un gel de noir de carbone, est placé sur le transducteur, et que la géométrie rotative PP-40 est abaissée en

contact avec l'échantillon, la puissance reçue par le transducteur est réduite de manière analogue au premier problème de court-circuit observé. Ce problème a été résolu en fabriquant une géométrie rotative plan-plan qui ne conduit par le courant. Celle-ci est composée d'une tige en acier commerciale Anton Paar qui peut être montée sur le rhéomètre, et d'un embout en plastique spécifiquement usiné et vissé sur la tige. Il est alors possible de jouer sur la rugosité de la surface inférieure de l'embout. Un embout lisse et un embout sablé avec une rugosité de l'ordre de quelques microns ont ainsi été usinés. Le diamètre des embouts est de 40 mm.

Enfin, une plaque anti-coulée a été imprimée en 3D en PLA et placée autour de la surface du transducteur afin d'empêcher l'échantillon cisailé de couler sur le câblage électrique. Cette plaque est donc trouée en son centre selon un diamètre légèrement supérieur au diamètre du transducteur afin qu'elle ne soit pas en contact direct, et ainsi éviter qu'elle n'absorbe une partie de l'énergie vibratoire. La Figure 4-22 illustre le montage final du dispositif expérimental.

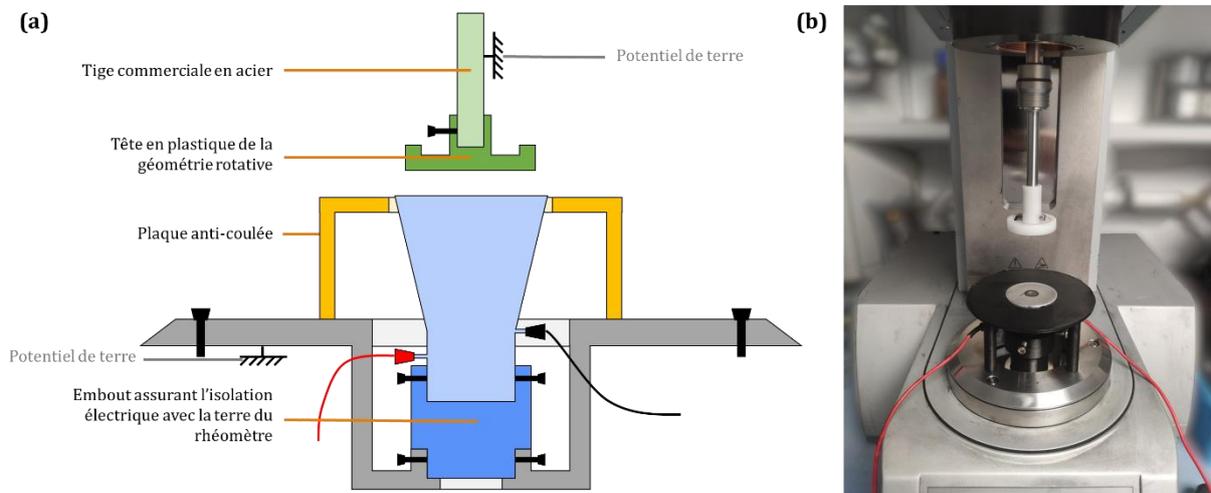


Figure 4-22 : (a) Schéma du dispositif expérimental final. Les couleurs symbolisent les différents éléments constituant le dispositif. (b) Photographie du dispositif complet. L'embout de la géométrie équipé est celui de 40 mm de diamètre et de surface rugueuse.

2.3.3 Montage avec supervision de l'impédance du transducteur

D'un point de vue électrique, le transducteur est un dipôle possédant une impédance électrique complexe Z_T qui varie en fonction de la fréquence d'oscillation du courant électrique f . Lorsque le signal électrique oscille à la fréquence de résonance du transducteur, Z_T devient purement réel et présente une valeur minimale.

Or, même si la fréquence de résonance du transducteur est annoncée par le fabricant à 40 kHz, celle-ci peut légèrement varier sous l'effet de la température, de la force exercée sur le transducteur ou de la surface recouverte et du confinement. Afin de maximiser l'amplitude de vibration de la surface du transducteur, un montage permettant de détecter la fréquence à laquelle le système résonne est mis en place. Ce montage ajoute au dispositif décrit plus tôt une résistance électrique de valeur ohmique R ainsi qu'un oscilloscope comme l'illustre la Figure 4-23. L'oscilloscope permet alors de visualiser la tension aux bornes de la résistance et de la comparer à la tension émise par l'amplificateur de puissance. La fréquence est ajustée de façon à ce que les deux signaux soient en phase, ce qui coïncide à la fréquence où l'amplitude de la tension aux bornes de la résistance U_R est maximale.

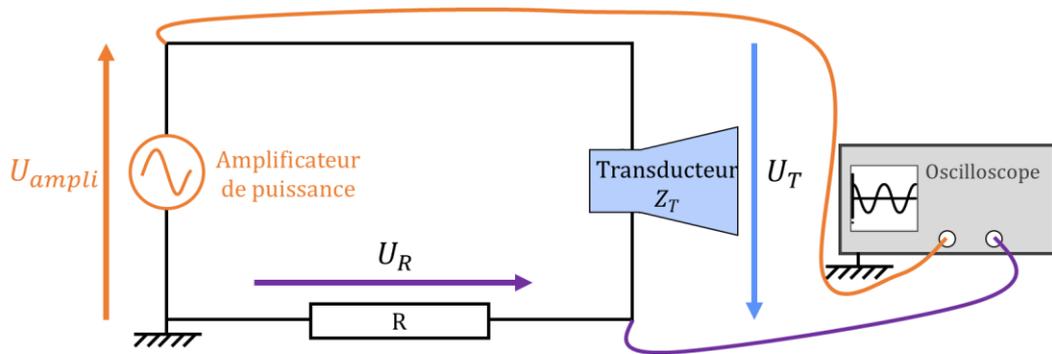


Figure 4-23 : Schéma du dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance avec supervision de l'impédance du transducteur.

La Figure 4-24 présente une photographie du dispositif final utilisé.

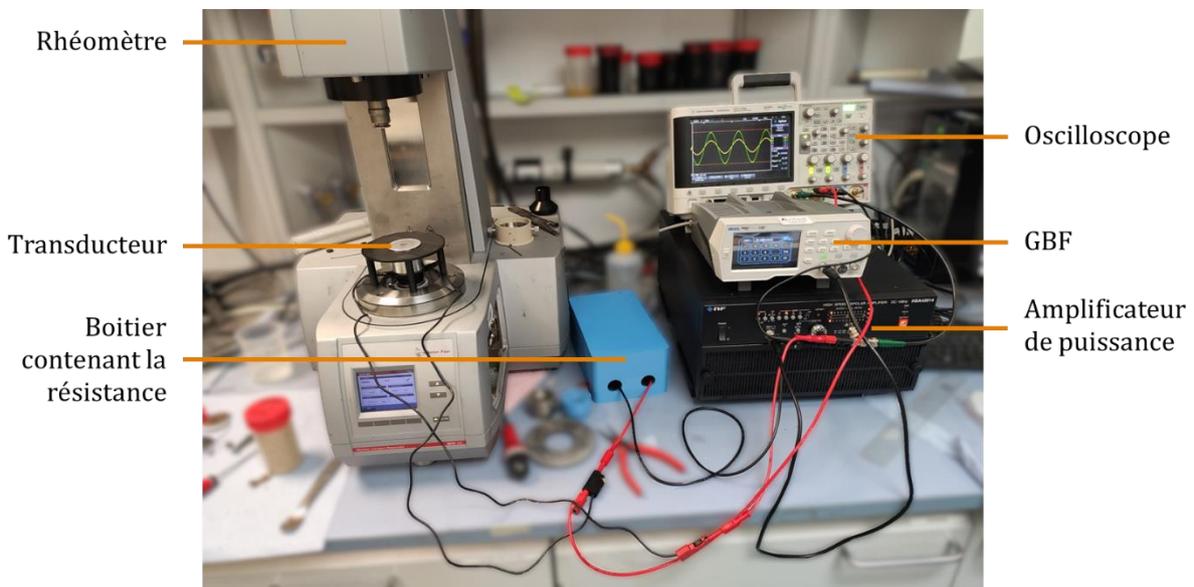


Figure 4-24 : Photographie du dispositif complet couplant rhéologie et ultrasons de puissance.

La valeur ohmique de la résistance a été choisie pour être faible par rapport au module de l'impédance du transducteur $|Z_T|$ afin que l'amplitude de la tension aux bornes du transducteur soit proche de celle en sortie de l'amplificateur de puissance. Dans le montage présenté sur la Figure 4-23, le module de l'impédance du transducteur peut être calculé par la formule :

$$|Z_T| = R \frac{U_{ampli} - U_R}{U_R} \quad (30)$$

En utilisant une résistance de précision de valeur connue $R = 100 \Omega$, nous avons mesuré le module de l'impédance du transducteur $|Z_T|$ ainsi que le déphasage φ entre les tensions aux bornes de l'amplificateur et de la résistance pour $U_{ampli} = 5 V_{pp}$. Les résultats obtenus en faisant varier la fréquence électrique f en l'absence d'échantillon sur le transducteur, et en présence d'un échantillon de boue STEMA à 250 g/kg renfermé dans un entrefer de 1 mm sont présentés sur la Figure 4-25.

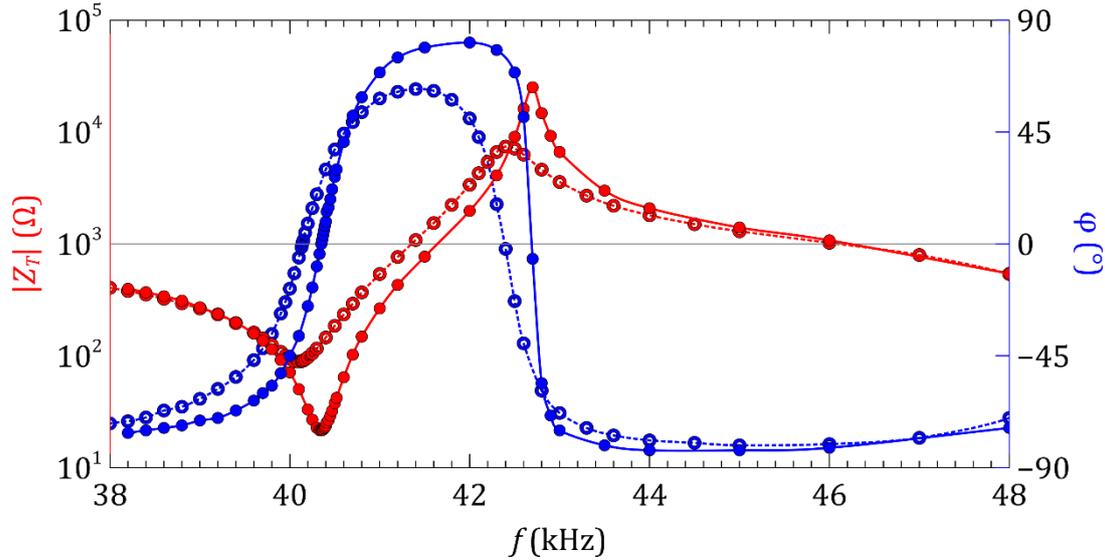


Figure 4-25 : Évolution du module de l'impédance électrique $|Z_T|$ en fonction de la fréquence f lorsque le transducteur est monté sur le rhéomètre en absence d'échantillon (marqueurs pleins, traits continus) ou en présence d'un échantillon de boue STEMA (marqueurs creux, traits pointillés, rotor diamètre 40 mm rugueux abaissé, entrefer $h = 1$ mm). $U_{ampli} = 5$ V_{pp}, la température mesurée sur la surface latérale du transducteur varie entre 25,5 et 26 °C.

Une première observation importante est que l'impédance du transducteur varie selon qu'un échantillon est chargé ou non dans l'entrefer. Les modes de résonance du transducteur sont donc modifiés par la charge appliquée à la surface du transducteur. Ainsi à la fréquence de résonance, nous mesurons $|Z_T| = 21,6 \Omega$ en l'absence d'échantillon, et $|Z_T| = 90,7 \Omega$ en présence de boue STEMA. Par ailleurs, la valeur de la fréquence de résonance diminue avec la charge du transducteur en passant de 40,35 à 40,15 kHz dans ces conditions de température.

Pour les expériences de rhéologie, l'objectif est de maximiser *in situ* la puissance acoustique délivrée par le transducteur P_T , et donc d'optimiser la puissance électrique reçue par celui-ci. Il faut aussi que la résistance électrique soit suffisamment robuste pour ne pas être détruite par le passage du courant alimentant le transducteur. Par loi des mailles, nous avons :

$$U_{ampli} = U_R + U_T$$

Avec U_R et U_T respectivement les tensions traversant la résistance et le transducteur. Lorsque le transducteur est à sa résonance, son impédance est réelle. En appliquant la loi d'Ohm, nous avons alors :

$$U_{ampli} = RI + |Z_T|I$$

D'où :

$$I = \frac{U_{ampli}}{R + |Z_T|}$$

La puissance électrique passant dans la résistance P_R peut s'écrire sous la forme :

$$P_R = RI^2 = R \left(\frac{U_{ampli}}{R + |Z_T|} \right)^2$$

De même, la puissance électrique consommée par le transducteur s'écrit :

$$P_T = |Z_T|I^2 = |Z_T| \left(\frac{U_{ampli}}{R + |Z_T|} \right)^2$$

Pour calculer la puissance électrique P_R que doit être capable d'endurer la résistance, nous nous mettons dans les conditions où P_R est maximisée afin d'englober tous les cas possibles. Nous considérons alors le cas où la tension fournie par l'amplificateur de puissance est réglée à son maximum ($U_{ampli} = 150 V_{pp} = \frac{150}{2\sqrt{2}} = 53 V_{rms}$) et l'impédance électrique est minimale, ce qui équivaut à un transducteur sans échantillon ($|Z_T| = 20 \Omega < 21,6 \Omega$). Nous calculons alors les puissances P_T et P_R pour une gamme de valeurs de R (Figure 4-26).

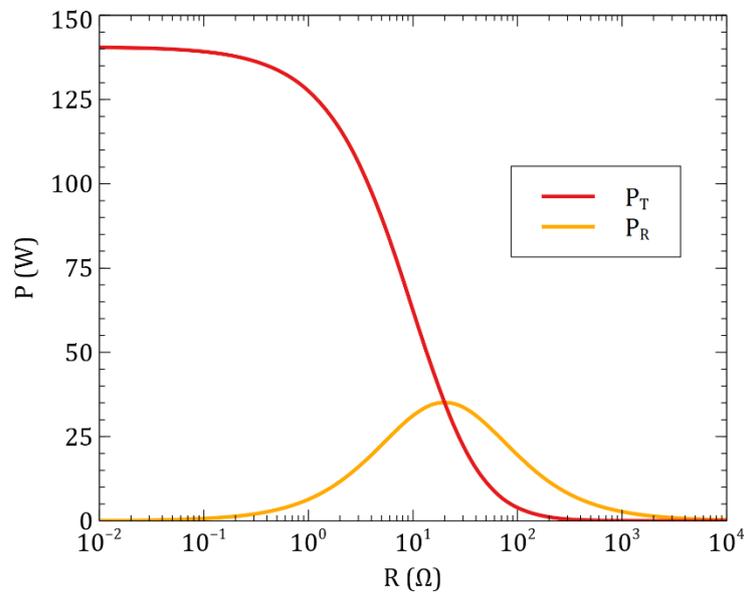


Figure 4-26 : Calcul des puissances électriques P_T et P_R consommées respectivement par le transducteur et la résistance dans le cas où $U_{ampli} = 150 V_{pp}$ et en l'absence d'échantillon sur le transducteur ($|Z_T| = 20 \Omega$) en fonction de la valeur ohmique R de la résistance.

Il faut donc utiliser une valeur ohmique basse afin de maximiser la puissance du transducteur P_T . Toutefois, si R est trop faible, alors le signal U_R mesuré par l'oscilloscope perd en précision. Nous avons donc choisi d'utiliser une résistance dont la valeur ohmique annoncée par le fabricant est $R = 0,1 \Omega$ et qui peut endurer une puissance électrique atteignant 5 W dont une photographie est présentée sur la Figure 4-27.

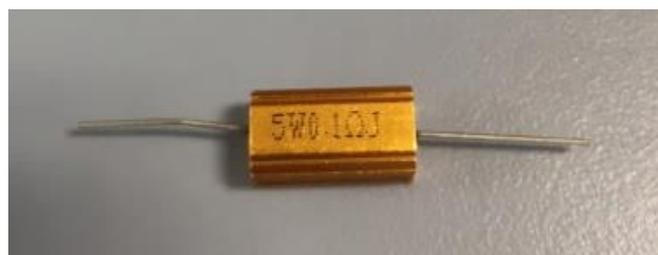


Figure 4-27 : Photographie de la résistance électrique utilisée pour le suivi de la fréquence de résonance du transducteur pendant les expériences de couplage rhéologie et ultrasons de puissance.

En réalité, le comportement de la résistance n'est pas idéal lorsqu'elle est alimentée par un courant alternatif de haute fréquence. L'inductance électrique la résistance $Z_R \neq R$, et s'exprime alors sous la forme complexe :

$$Z_R = R + iL\omega - i \frac{1}{\omega C} \quad (31)$$

Avec L et C respectivement l'inductance et la capacité de la résistance. Nous avons alors cherché à déterminer la valeur de $|Z_R|$.

Nous savons que lorsque le transducteur est alimenté à sa fréquence de résonance, son impédance Z_T est minimale, et le courant n'est pas déphasé lors de son passage dans le transducteur. Nous avons donc branché la résistance en série avec l'amplificateur de puissance et le transducteur (Figure 4-23), et nous avons fixé la fréquence de sorte à maximiser l'amplitude de la tension aux bornes de la résistance U_R . A ce stade, l'impédance Z_T est donc minimale, ce qui signifie que le déphasage $\varphi = 42^\circ$ mesuré entre les tensions aux bornes de la résistance et de l'amplificateur ne peut être attribué qu'au comportement non idéal de la résistance puisque le transducteur se trouve à sa résonance. Nous pouvons donc calculer $|Z_R|$ par la formule suivante.

$$|Z_R| = R \cdot \sqrt{1 + (\tan(\varphi))^2} \quad (32)$$

A l'aide d'un ohmmètre, nous avons mesuré en courant continu que $R = 0,10 \Omega$. Nous en avons déduit que pour $f = f_r \approx 40 \text{ kHz}$, la résistance présente un effet résistif $|Z_R| = 0,1345 \Omega$, et induit un déphasage $\varphi = 42^\circ$.

2.3.4 Caractérisation de la déformation sur la surface du transducteur

La puissance acoustique émise par le transducteur se traduit à travers l'amplitude de déformation de la surface du transducteur. Cette amplitude peut être déterminée par vibrométrie laser (vibromètre laser, Polytec OVF-505). Il s'agit d'une technique permettant de mesurer l'amplitude de la vibration d'une surface en relevant par interférométrie la variation de la fréquence d'un faisceau laser réfléchi sur la surface vibrante [11]. La Figure 4-28 présente le montage utilisé à l'ENS de Lyon qui permet d'obtenir le maximum d'informations sur les amplitudes de déformation du transducteur, en observant notamment l'évolution de l'amplitude avec la fréquence et la tension électrique appliquées aux bornes du transducteur.

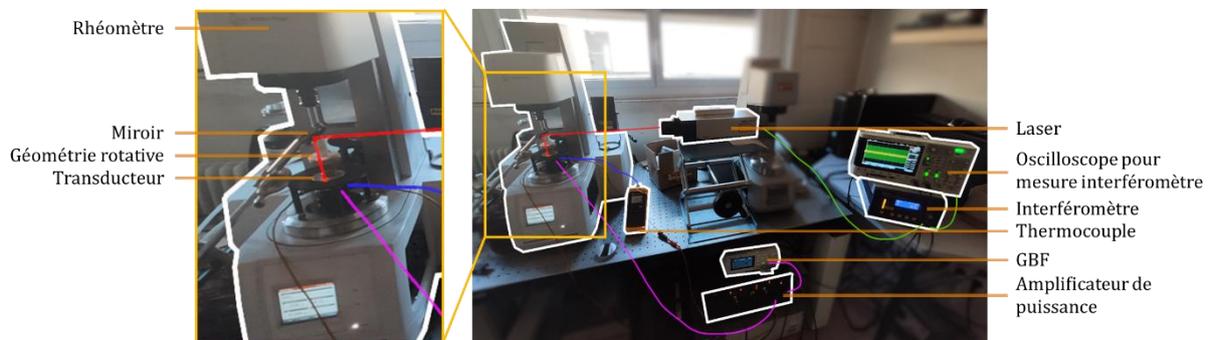


Figure 4-28 : Photographie illustrée du montage permettant de mesurer l'amplitude de déformation du transducteur à l'aide d'un vibromètre laser. Le trait rouge symbolise la trajectoire du faisceau laser. Les traits verts et violet symbolisent respectivement les liens électriques entre les composants qui constituent respectivement le dispositif de vibromètre laser, et le dispositif d'alimentation électrique du transducteur. Le trait bleu représente le fil du thermocouple pour une mesure de la température sur le côté du transducteur.

Le faisceau laser est tout d'abord déplacé le long du diamètre de la surface du transducteur afin d'observer la répartition spatiale de la déformation produite. La fréquence électrique est ajustée à la fréquence de résonance du système. La mesure est rendue impossible au centre du transducteur dans la région couverte d'époxy car la réflexion du laser sur la surface n'est pas suffisante pour obtenir un signal du vibromètre laser. Une seconde mesure a donc été faite en collant une bande adhésive réfléchissante sur le transducteur. Les résultats obtenus ainsi qu'une photographie du transducteur sont présentés sur la Figure 4-29.

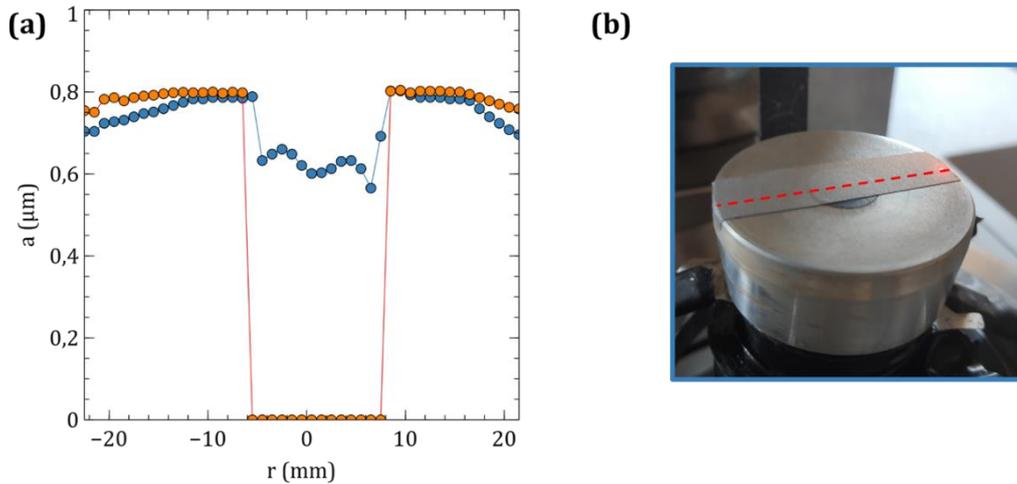


Figure 4-29 : (a) Amplitude de déformation a mesurée à $f = f_r$ et $U_{ampli} = 10 \text{ V}$ dans le diamètre du transducteur en fonction de la distance par rapport au centre du transducteur $r = 0 \text{ mm}$. La mesure a été faite directement sur le transducteur (orange, $f_r = 40,29 \text{ kHz}$) ou sur une bande adhésive réfléchissante (bleu, $f_r = 40,26 \text{ kHz}$). (b) Photographie du transducteur avec la bande adhésive réfléchissante. Le trait en pointillé représente la trajectoire du laser le long de la mesure.

Chaque point de mesure représenté sur la Figure 4-29 est espacé d'un pas $\Delta r = 1 \text{ mm}$. Les résultats ne sont pas parfaitement symétriques autour de la position centrale $r = 0$. Nous avons alors attribuée à chaque valeur $a(r_0)$ avec $2r_0 \geq \Delta r$ une surface $S(r_0)$ d'expression :

$$S(r_0) = \frac{\pi \left(r_0 + \frac{\Delta r}{2}\right)^2 - \pi \left(r_0 - \frac{\Delta r}{2}\right)^2}{2} \quad (33)$$

$S(r_0)$ qui représente la surface d'un demi-anneau de rayon interne $r_0 - \frac{\Delta r}{2}$ et d'épaisseur dr . En pondérant les amplitudes mesurées par les surfaces qu'elles concernent, nous avons calculé l'amplitude moyenne sur la surface du transducteur. Les moyennes obtenues sont présentées dans le Tableau 4-15.

	Mesure directe	Mesure sur bande réfléchissante
Amplitude maximale	0,804 μm	0,803 μm
Moyenne sur toute la surface	Mesure pas possible	0,741 μm
Moyenne uniquement sur la partie métallique	0,785 μm	0,751 μm
Moyenne uniquement sur la partie époxy	Mesure pas possible	0,648 μm
Moyenne bordure extérieure	0,757 μm	0,692 μm

Tableau 4-15 : Valeurs moyennes des amplitudes de déformation sur les différentes parties du transducteur dans les conditions de la Figure 4-29.

En se basant sur la partie métallique, l'amplitude mesurée en présence de la bande réfléchissante semble être inférieure d'environ 4 % à la valeur sans bande réfléchissante. D'après les mesures faites sur la bande adhésive, l'amplitude peut varier de +8,4 % par rapport à la moyenne pondérée

sur la surface, à -12,6 %. Les parties les moins déformées sont la partie époxy et le bord du transducteur (-6,6 % par rapport à la moyenne).

2.3.5 Effets de la fréquence électrique sur la déformation

Dans un deuxième temps, l'évolution de l'amplitude de déformation en fonction de la fréquence électrique a été étudiée en plusieurs points du transducteur. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4-30.

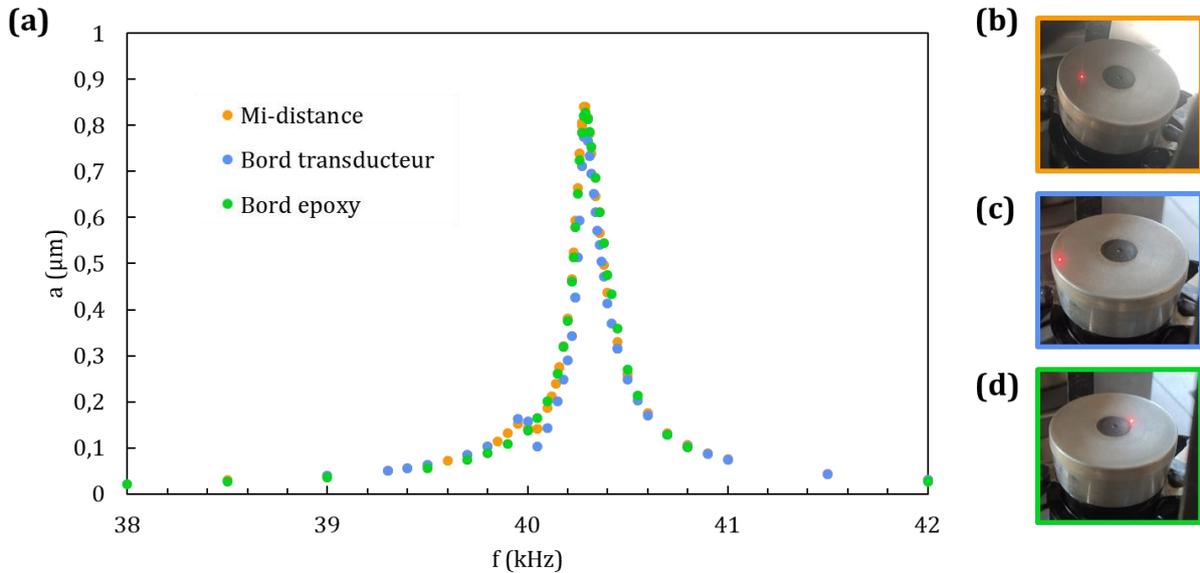


Figure 4-30 : (a) Évolution de l'amplitude de déformation a en fonction de la fréquence f en 3 points du transducteur pour $U_{ampli} = 10 \text{ V}$. (b), (c) et (d) Photographies représentant les positions du laser ayant permis d'obtenir les résultats de (a). Les couleurs des contours des photographies correspondent aux couleurs des marqueurs dans (a).

Nous pouvons voir que l'amplitude de déformation varie peu sur la surface du transducteur. De plus, l'amplitude est très dépendante de la fréquence d'excitation du transducteur puisqu'une variation de la fréquence de 0,1 kHz fait diminuer l'amplitude d'environ 50 %. Il est donc très important de se placer à la fréquence de résonance du transducteur pour optimiser l'amplitude des vibrations.

De plus, comme déjà évoqué ci-dessus, la présence d'un échantillon à la surface du transducteur modifie les modes de résonance donc la variation de l'amplitude de vibration du transducteur avec la fréquence. La Figure 4-31 présente l'évolution de l'amplitude (i) à vide, (ii) en présence d'une couche d'eau déposée en surface du transducteur et (iii) en présence d'eau au sein l'entrefer. Pour cela, l'amplitude a été mesurée sur la bordure extérieure du transducteur de sorte que la géométrie rotative de 40 mm de diamètre ne bloque pas le faisceau laser.

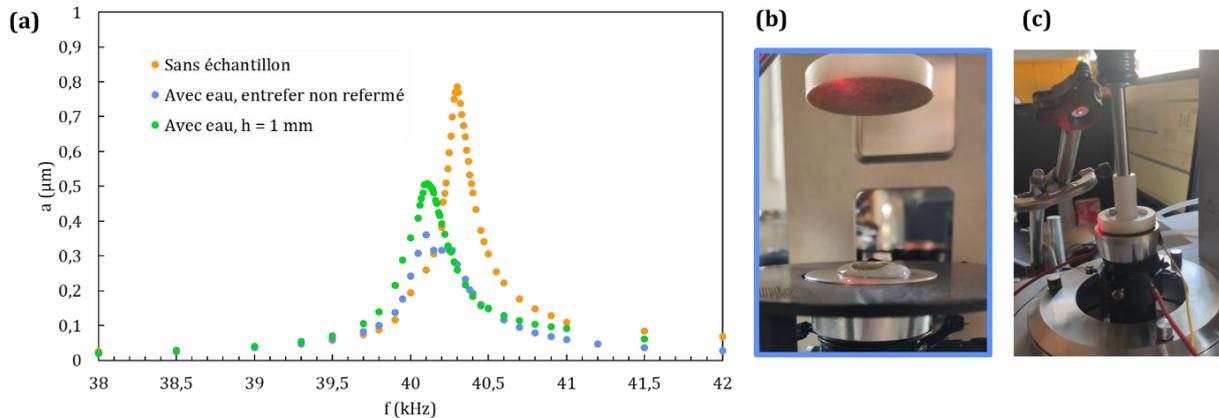


Figure 4-31 : (a) Évolution de l'amplitude de déformation a en fonction de la fréquence f en absence d'échantillon sur le transducteur (orange), en présence d'eau sur le transducteur mais en absence de plan supérieur (bleu ; photographie (b)) et en présence d'eau au sein de l'entrefer de la géométrie plan-plan (vert ; géométrie rotative 40 mm rugueuse ; $h = 1 \text{ mm}$; photographie (c)) ; $U_{\text{ampli}} = 10 \text{ V}$. (b) Photographie du système lors de la mesure en présence d'eau sans que l'entrefer soit refermé. (c) Photographie représentant l'emplacement du faisceau laser lors des mesures à entrefer refermé (absence d'échantillon ici).

Lorsque l'eau n'était pas confinée dans l'entrefer et que la fréquence était comprise entre 40,15 et 40,25 kHz, nous avons observé que la surface de l'eau vibrait sous l'effet des ultrasons. Cela est peut-être en lien avec l'allure de la courbe bleue de la Figure 4-31 (a) qui présente un pic tronqué dans cet intervalle de fréquence. En présence d'eau confinée, nous constatons un décalage de la fréquence de résonance et une diminution d'environ 40% de l'amplitude maximale par rapport à l'amplitude maximale mesurée sans échantillon.

Les mêmes expériences ont été réalisées en présence de boue STEMA. La boue STEMA confinée dans un entrefer de 1 mm a également été cisailée à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ et la fréquence de résonance et l'amplitude de déformation ont été enregistrées. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-32.

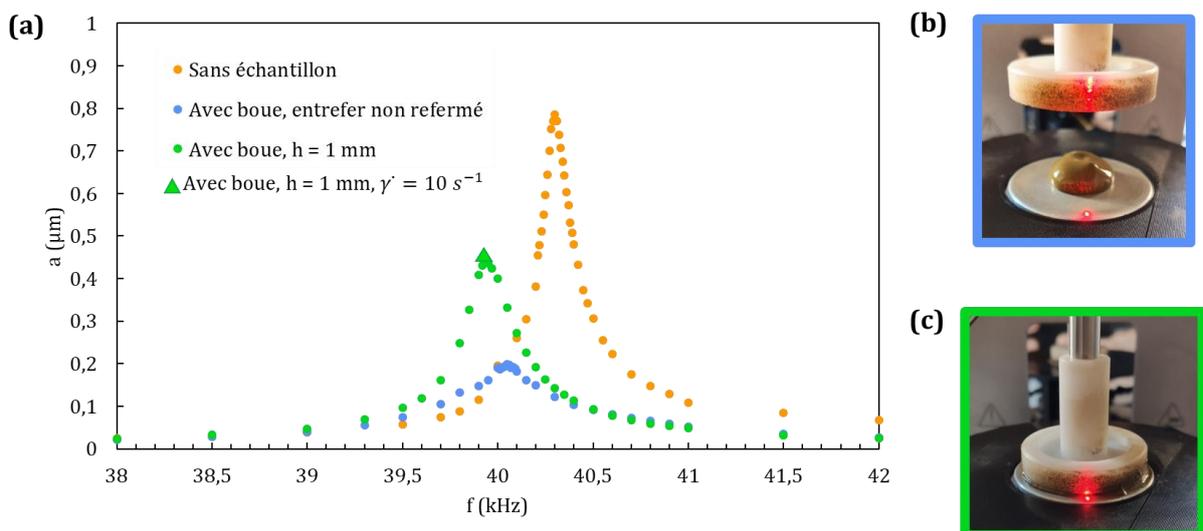


Figure 4-32 : (a) Évolution de l'amplitude de déformation a en fonction de la fréquence f en absence d'échantillon sur le transducteur (orange), en présence de boue STEMA sur le transducteur mais en absence de plan supérieur (bleu ; photographie (b)) et en présence de boue STEMA avec l'entrefer refermé (vert ; géométrie rotative 40 mm rugueuse ; $h = 1 \text{ mm}$, photographie (c)). Échantillon de boue cisailée à 10 s^{-1} (triangle vert) ; $U_{\text{ampli}} = 10 \text{ V}$. (b) et (c) Photographies des systèmes respectivement associés aux courbes bleue et verte de la figure (a).

Lorsque la boue STEMA n'était pas confinée dans l'entrefer, aucune vibration n'a été observée à l'œil nu pendant l'expérience. A partir des résultats de la Figure 4-31 (a) et de la Figure 4-32 (a), nous pouvons voir que la présence d'un échantillon à la surface du transducteur engendre une diminution de l'amplitude de déplacement ainsi que de la fréquence de résonance. Lorsque l'échantillon est confiné dans l'entrefer, la diminution de l'amplitude est moins marquée mais celle de la fréquence de résonance est amplifiée. L'effet de la nature de l'échantillon, ainsi que la mise en écoulement de l'échantillon semblent avoir peu d'effet sur la vibration de la surface. On peut dire que l'amplitude diminue d'environ 40-50 % lorsqu'un échantillon est confiné dans l'entrefer de la géométrie plan-plan par rapport à la mesure à vide.

2.3.6 Effets de la tension électrique d'entrée sur la déformation

La Figure 4-33 (a) représente l'évolution de l'amplitude de déformation à une fréquence fixe $f = 40$ kHz pour des amplitude de tension alimentant le transducteur U_{ampli} croissantes. Les points sont mesurés à la suite sans extinction du transducteur, et la tension est maintenue constante sur chaque point pendant environ dix secondes avant de passer au point suivant. Pour cette série de mesures, l'évolution de la température du transducteur est suivie avec un thermocouple collé sur le côté du transducteur (Figure 4-33 (b,c)).

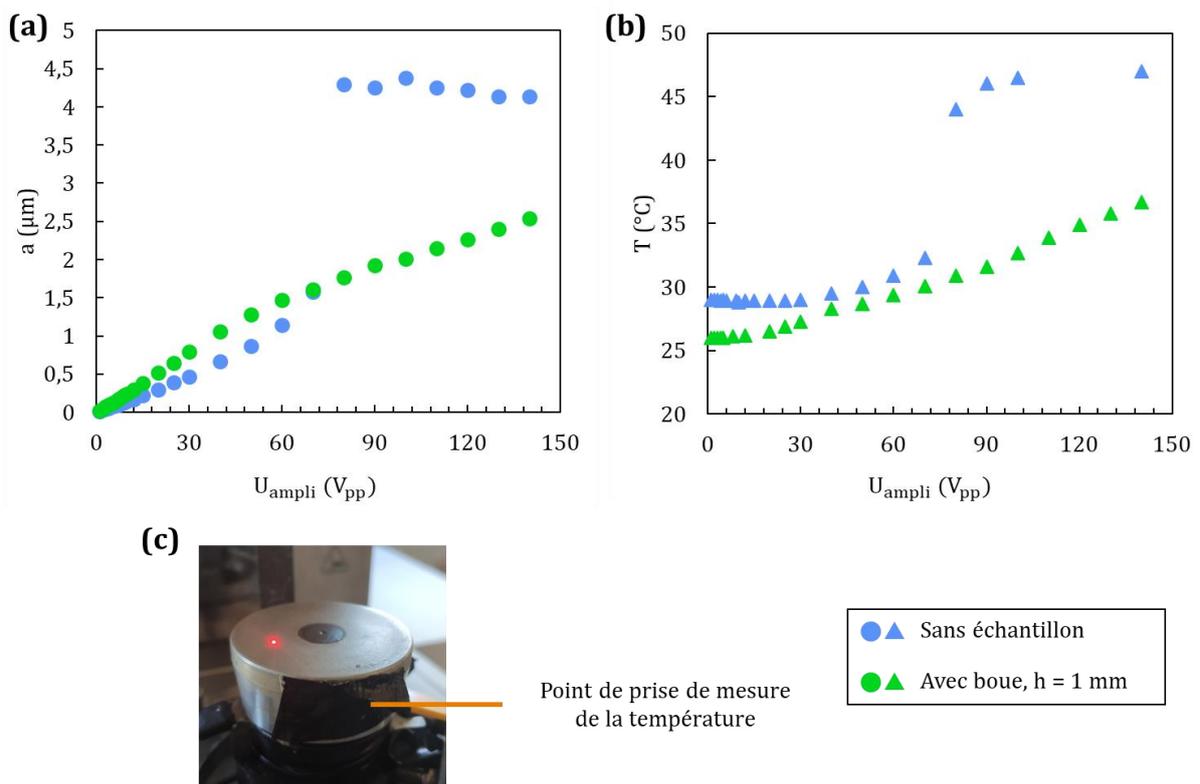


Figure 4-33 : (a) et (b) Évolution de l'amplitude et de la température du transducteur à $f = 40$ kHz et à vide. Le temps de mesure par point est d'environ 10 s et les points sont obtenus par paliers croissants successifs en tension. Le système n'atteint pas toujours un état stationnaire. (c) Photographie montrant le point de prise de mesure avec un thermocouple fixé par du ruban adhésif isolant électriquement.

En l'absence d'échantillon, deux régimes de comportement distincts peuvent être observés. Pour des tensions inférieures à une tension critique U_c qui est ici aux alentours de 75 V_{pp} , l'amplitude de déformation évolue plutôt linéairement avec la tension d'entrée. En revanche pour $U_{ampli} > U_c$, la tension atteint brutalement une amplitude palier aux alentours de 4,5 μm (pour le cas sans échantillon). La température du système évolue peu avec la tension pour $U_{ampli} < U_c$, là où à plus

forte tension, des températures dépassant 45 °C sont atteintes en moins de 10 secondes. Les ultrasons sont alors rapidement coupés pour ne pas endommager le matériel.

En présence d'un échantillon de boue STEMA, les amplitudes mesurées augmentent de manière continue lors de la montée en tension U_{ampli} . Nous observons aussi que dans les premiers temps de l'expérience pour les tensions les plus faibles, les amplitudes de déformation mesurées en présence d'un échantillon sont plus élevées qu'en l'absence d'échantillon.

Cette différence peut être expliquée grâce à la Figure 4-32 où nous avons vu que la fréquence de résonance en présence de boue STEMA se situe aux alentours de 40 kHz, et est supérieure à 40 kHz en l'absence d'échantillon. Au début de l'expérience, l'impédance électrique du transducteur $|Z_T|$ est donc plus élevée avec la boue STEMA, ce qui explique les amplitudes de déformation plus importantes qui ont été mesurées. En revanche, pendant l'expérience, la température de transducteur a augmenté (Figure 4-33 (b)) ce qui a eu pour effet de diminuer la fréquence de résonance au cours du temps. En effet, l'augmentation en température a pour effet de diminuer les vitesses de propagation de l'onde ultrasonore dans les matériaux du transducteur, en particulier dans la céramique piézoélectrique [12]. La variation des dimensions du transducteur par dilatation thermique étant négligeable, la variation des vitesses se traduit par un décalage de la fréquence de résonance.

En présence d'un échantillon de boue STEMA, le système à $f = 40$ kHz s'est donc éloigné de sa position de résonance, là où celui disposant pas d'échantillon s'en est rapproché. Cela explique alors le saut de d'amplitude de déformation observé en l'absence d'échantillon puisque le système se trouve alors probablement à sa résonance.

Pour compléter ces observations, nous avons étudié les effets d'une montée, suivie d'une descente en tension sur la fréquence de résonance et la température du système (Figure 4-34).

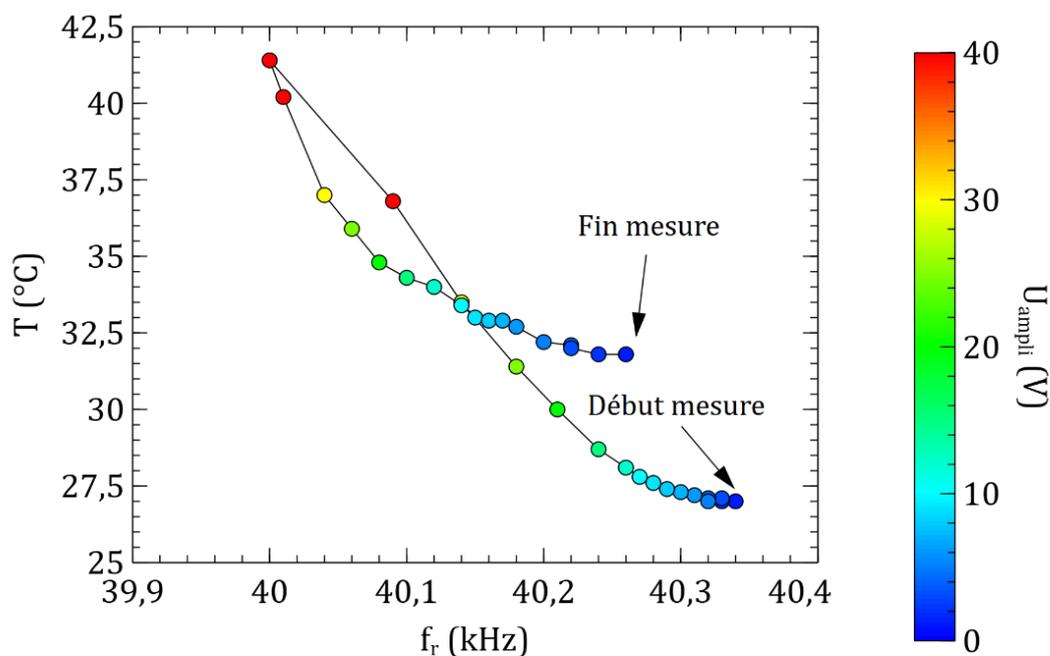


Figure 4-34 : Évolution de la température et de la fréquence de résonance f_r du système pour différentes tensions. La tension est variée de manière croissante jusqu'à 40 V_{pp} , puis décroissante. Le temps de mesure par point est d'environ 10 secondes.

Plusieurs observations peuvent être faites à partir de ces résultats. Tout d'abord, les températures et fréquences de résonance relevées ne se superposent pas entre la montée et la descente en

tension, et présentent donc une boucle d'hystérèse. Cela peut signifier qu'en chaque point le système n'a pas le temps d'atteindre un état stationnaire. Nous remarquons comme précédemment que l'augmentation en tension d'entrée est accompagnée d'une augmentation de la température du système et d'une diminution de sa fréquence de résonance.

Enfin, la dernière expérience a consisté à observer les amplitudes maximales pouvant être atteintes en présence d'un échantillon de boue STEMA confiné dans l'entrefer. Pour cela, le système a rapidement été allumé à une certaine tension U_{ampli} , puis la fréquence fixée à la résonance. L'amplitude de déformation a alors été mesurée le plus rapidement possible en moins de 5 secondes. La Figure 4-35 représente les résultats obtenus.

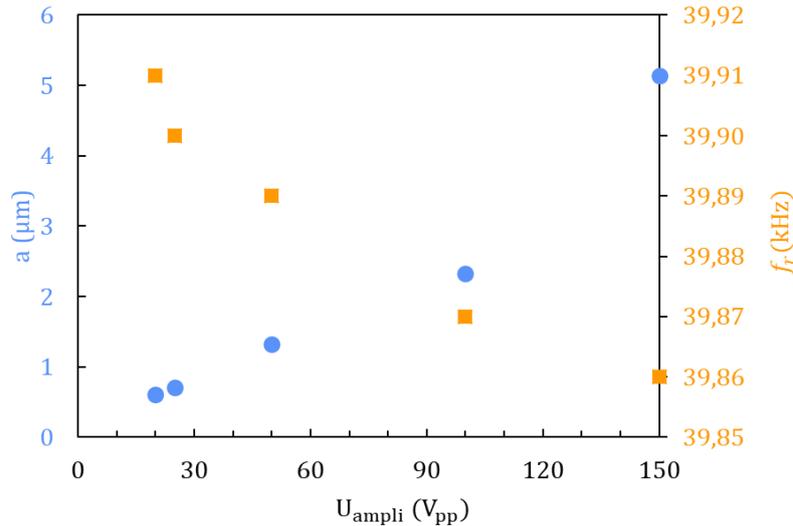


Figure 4-35 : Évolution de l'amplitude (marqueurs ronds bleus) et de la fréquence (marqueurs carrés orange) à la résonance en présence d'un échantillon de boue STEMA confiné dans un entrefer $h = 1 \text{ mm}$ en fonction de la tension d'entrée. Le système est laissé refroidir entre chaque mesure.

La situation décrite ici regroupe les meilleures conditions pour maximiser l'amplitude de déformation en présence d'un échantillon. Une amplitude de déformation de 5 μm peut être atteinte, ce qui représente seulement 0,5 % d'une distance d'entrefer de 1 mm. Cela reste donc une variation négligeable pour le calcul des constantes géométriques.

La pression acoustique P_{ac} peut être calculée par $P_{ac} = \rho c(2\pi f)a$ avec ρ la densité de l'échantillon, et c la vitesse du son dans l'échantillon. Dans le cas où la surface du transducteur vibre selon une amplitude de 5 μm en présence de boue STEMA, P_{ac} peut atteindre 2300 kPa, soit plus de 10 fois plus que les pressions acoustiques rapportées pour le dispositif développé précédemment à l'ENS de Lyon [8], [9].

2.3.7 Mesure de l'élévation de température du transducteur

La Figure 4-36 représente l'évolution de la température mesurée cette fois ci directement sur la surface du transducteur et en l'absence d'échantillon pour une fréquence $f = 40 \text{ kHz}$ et pendant des durées plus longues.

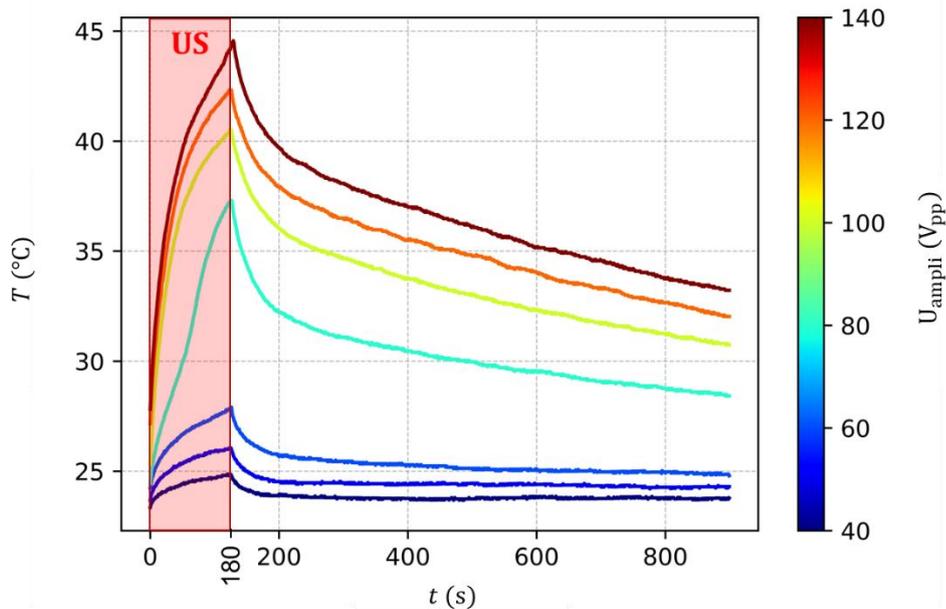


Figure 4-36 : Évolution de la température mesurée sur la surface du transducteur au cours du temps lors de l'application d'ultrasons pendant 180 s à différentes tensions électriques U_{ampli} et pour une fréquence $f = 40$ kHz.

La température en surface du transducteur augmente de façon non négligeable pendant l'application des ultrasons. Les températures atteintes au cœur du transducteur ne sont pas mesurables, mais sont probablement encore plus élevées. D'après la littérature, l'échauffement des transducteurs de puissance est dû à diverses pertes dans le transducteur qui peuvent être de nature diélectriques, mécaniques et piézoélectriques [13].

Dès lors, l'amplitude de vibration générée par le dispositif peut difficilement être considérée comme constante au cours du temps. L'application d'un couple tension/fréquence engendre une augmentation de la température en lien avec l'amplitude de vibration du transducteur. Lorsque le système est à sa fréquence de résonance, l'échauffement a pour effet de diminuer la fréquence de résonance, et donc de réduire l'amplitude de déformation. Dans l'industrie, des systèmes permettant d'ajuster automatiquement la fréquence à la résonance ont été développés [14], [15], mais n'ont pas été utilisés dans le cadre de cette thèse.

Pour conclure, la complexité des interactions entre différents paramètres comme la tension d'entrée, la température ambiante, la présence d'un échantillon, mais surtout le lien permanent entre la température du système et sa fréquence de résonance ne permettent pas d'émettre simplement une déformation d'amplitude stationnaire. Il n'est donc pas possible pour nous de lier simplement la tension d'entrée à une puissance acoustique émise. C'est pourquoi, dans la suite, nous avons choisi de paramétrer simplement le niveau de la sollicitation acoustique par la tension U_{ampli} délivrée par l'amplificateur de puissance ou par la puissance électrique consommée par le transducteur P_T .

2.4 Vérification du montage couplant rhéologie et ultrasons de puissance sur un gel de noir de carbone

Des expériences rhéologiques sous ultrasons de puissance ont été réalisées dans la littérature avec un montage similaire [8], [9]. Ces résultats ont été obtenus sur des matériaux modèles, dont un gel de noir de carbone, et ont déjà été discutés dans le chapitre 1. Dans cette partie, nous proposons de reproduire ces expériences afin de valider notre montage expérimental.

2.4.1 Préparation d'un gel de noir de carbone

Une suspension est préparée en dispersant une poudre de noir de carbone (CABOT Vulcan XC72R) à 6 % en masse dans une huile minérale commerciale Korasilon® M50 de viscosité à 25 °C égale à $\eta = 45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. La dispersion est homogénéisée à l'aide d'un agitateur rotatif (Heidolph Reax 2 inlc., environ 100 rpm, $t > 24 \text{ h}$).

La consistance du gel a été caractérisée par une courbe d'écoulement en géométrie plan-plan commercial qui n'est pas présentée dans ce manuscrit. Un modèle rhéologique de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_c + K \cdot \dot{\gamma}^n$ a pu être appliqué sur le rhéogramme selon les paramètres $\sigma_c = 17,4 \text{ Pa}$, $K = 7,65 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$, et $n = 0,40$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la littérature.

Lorsqu'elles sont en suspension dans une huile minérale, les particules de noir de carbone sont connues pour former des agrégats via des forces d'attraction de type Van der Waals [16]. Les gels colloïdaux ainsi formés sont très sensibles à leur historique de cisaillement [17]. Afin d'assurer un état initial reproductible, les gels subissent la même étape de pré-cisaillement que dans la littérature qui consiste en deux intervalles successifs à $\dot{\gamma} = -1\,000 \text{ s}^{-1}$ pendant 200 s puis $\dot{\gamma} = +1\,000 \text{ s}^{-1}$ pendant 200 s.

Afin de valider notre dispositif expérimental, nous avons réalisé dans un premier temps des courbes d'écoulement sous ultrasons afin de retrouver des résultats présentés dans la littérature. Ensuite, nous avons regardé l'effet des ultrasons sur des balayages en amplitude. En parallèle, nous avons étudié l'effet de l'élévation de température due à l'échauffement du transducteur sur les données rhéologiques obtenues.

2.4.2 Effets des ultrasons sur des courbes d'écoulement

Des mesures en écoulement, et des balayages en déformation ont été réalisés. Pour les essais en écoulement, le gradient de cisaillement a été imposé de manière décroissante directement à partir d'un état fluidifié du gel. Les ultrasons sont allumés au début de la courbe d'écoulement à une tension U_{ampli} et une fréquence fixée $f = 40 \text{ kHz}$ fixée. La Figure 4-37 présente les résultats obtenus pour une géométrie rotative lisse et une géométrie rugueuse d'entrefer $h = 1 \text{ mm}$ pour différentes tensions U_{ampli} .

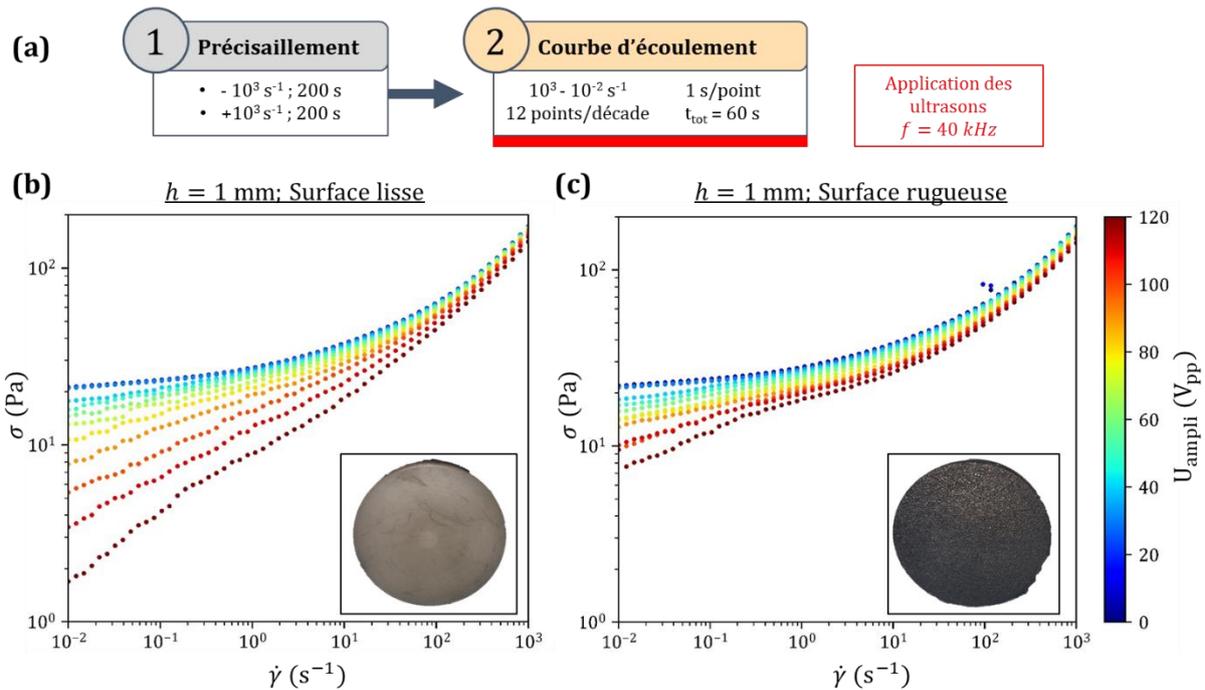


Figure 4-37 (a) Protocole rhéologique pour la mesure de courbes d'écoulement sous ultrasons. Les conditions d'application des ultrasons sont indiquées en rouge. (b) et (c) Courbes d'écoulement obtenues à différentes tensions U_{ampli} comprises entre $0 V_{pp}$ et $120 V_{pp}$. L'état de surface des géométries rotatives utilisées est respectivement lisse et rugueuse, et leurs photographies sont représentées dans les encarts. L'entrefer est fixé à $h = 1 \text{ mm}$, le diamètre des géométries rotatives est de 40 mm , et la fréquence ultrasonore est $f = 40 \text{ kHz}$.

Sur la Figure 4-37 (b), nous observons que pour tous les taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ la contrainte de cisaillement mesurée diminue lorsque l'amplitude de la tension électrique U_{ampli} augmente. A haut taux de cisaillement, cette diminution est relativement faible, mais est nettement amplifiée aux faibles gradients de cisaillement. En augmentant la tension électrique, le comportement du matériau s'éloigne d'un fluide d'Herschel-Bulkley pour se rapprocher de plus en plus d'un fluide newtonien. On observe aussi que l'effet des ultrasons sur la rhéologie est moins important lorsqu'un plan rugueux est utilisé.

2.4.3 Comparaison avec les effets de la température

Nous avons vu dans la partie précédente que le transducteur s'échauffe de manière non négligeable sous l'effet de la tension électrique. Or, la température est connue pour avoir un effet important sur les propriétés rhéologiques d'un matériau. Avant de poursuivre l'interprétation des résultats, il est donc essentiel de savoir si les effets observés ici sont dus au champ ultrasonore, ou bien s'ils sont uniquement causés par l'élévation de température.

Le protocole de mesure des courbes d'écoulement décrit sur la Figure 4-38 (a) a été répété pour différentes températures comprises entre 25°C et 55°C . La géométrie utilisée est une géométrie plan-plan commerciale en acier, et la température est régulée par effet Peltier au niveau du plateau inférieur de la géométrie. Lors de l'étape de précisaillement, le système se trouve à température ambiante. Dès le début du balayage en temps, la température est régulée et le plateau inférieur met environ une minute à atteindre sa température de consigne. Pendant cette étape, nous avons observé une chute du module G' , suivie par une augmentation de G'' dans les premières minutes du balayage en temps. Cela peut être attribué à des artefacts de mesure liés à la rapide variation de la température dans le système, mais aussi à une dilatation thermique

hétérogène des pièces de la géométrie qui n'est pas immédiatement compensé par le rhéomètre dans le calcul des constantes géométriques. Finalement à partir de 400 secondes, les modules viscoélastiques ont retrouvé quasiment leurs valeurs initiales, ce qui nous permet de conclure que la température est homogène et stationnaire dans l'échantillon au début de la courbe d'écoulement, mais aussi que les modules viscoélastiques du gel de noir de carbone varient relativement peu en fonction de la température.

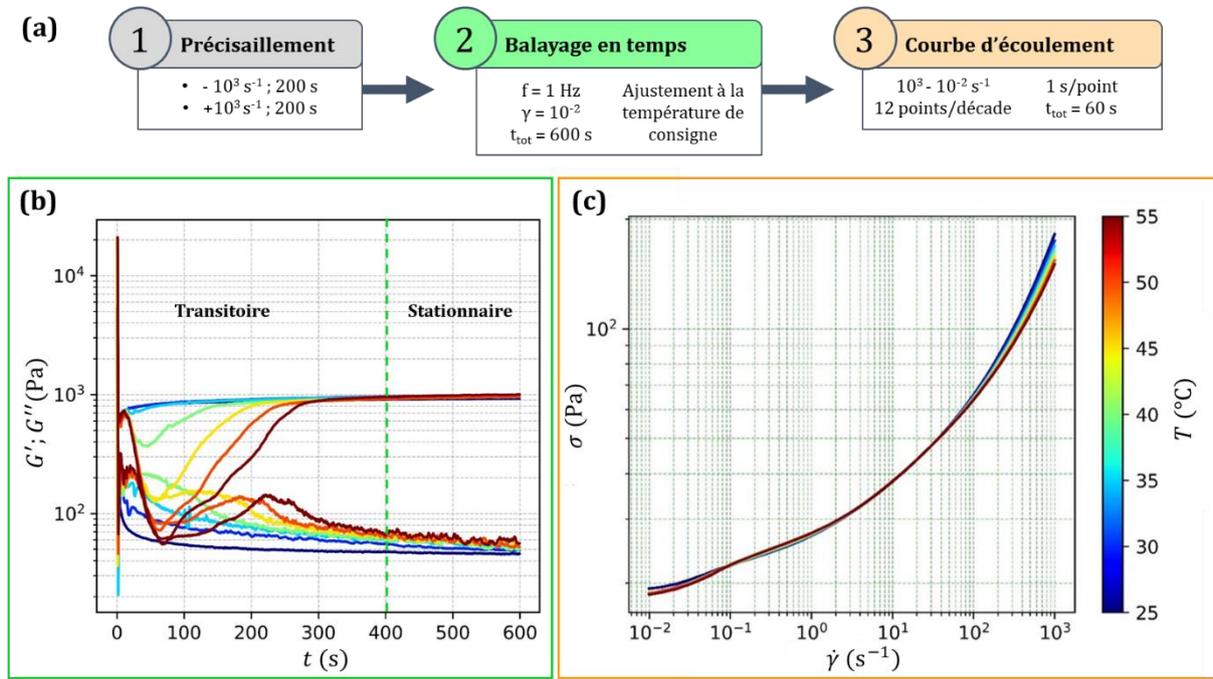


Figure 4-38 : (a) Protocole rhéologique pour la mesure de courbes d'écoulement à différentes températures. (b) Évolution des modules viscoélastiques au cours du temps pendant l'étape de balayage en temps. (c) Courbes d'écoulements mesurés sur le gel de noir de carbone à différentes températures. L'entrefer est fixé à $h = 1 \text{ mm}$ et la géométrie rotative est lisse et a un diamètre de 40 mm.

La Figure 4-38 (c) montre que la température influe peu sur les courbes d'écoulement du gel de noir de carbone. Par comparaison avec la Figure 4-37 (b), nous pouvons conclure que les variations observées dans les courbes d'écoulement sous ultrasons de puissance ne peuvent pas être attribuées uniquement à l'augmentation de température causée par l'échauffement du transducteur. Comme rapporté dans les travaux précédents [8], [9], les ultrasons induisent donc bien des modifications significatives dans les propriétés rhéologiques des gels de noir de carbone, indépendamment de l'élévation thermique engendrée.

Cependant, l'allure des courbes d'écoulement mesurées ici sous ultrasons, notamment l'écart à un comportement de type Herschel-Bulkley via un décrochement vers les faibles contraintes pour des taux de cisaillement de l'ordre de 0.1 s^{-1} à 1 s^{-1} , sont évocateurs d'effets de glissement aux parois. Les expériences ci-dessus ne permettent donc pas de déterminer si les ultrasons agissent dans le volume de l'échantillon, ou alors au niveau des bords de la géométrie en favorisant le glissement. C'est pourquoi nous avons fait varier l'épaisseur de l'entrefer sur la Figure 4-39. Une géométrie rotative rugueuse a été utilisée afin de se placer dans des conditions défavorables à l'apparition de glissement. Le protocole est le même que celui décrit sur la Figure 4-37 (a).

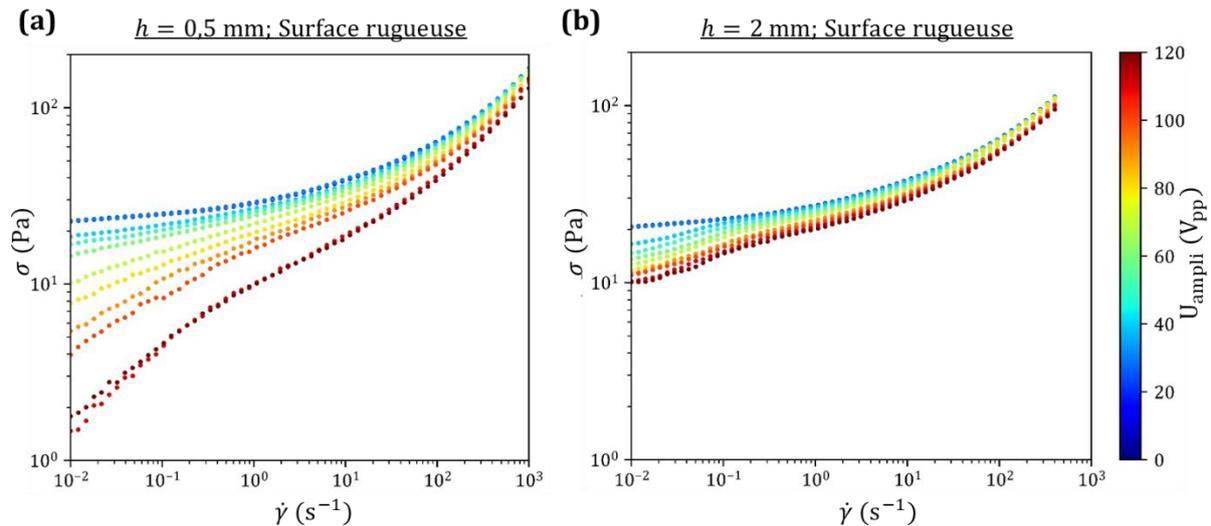


Figure 4-39 : (a) et (b) Courbes d'écoulement obtenues à différentes tensions U_{ampli} comprises entre 0 V_{pp} et 120 V_{pp} . L'épaisseur de l'entrefer est respectivement réglée à $h = 0,5$ mm et $h = 2$ mm. Pour $h = 2$ mm, le précisaillement et la courbe d'écoulement ne dépassent pas 400 s^{-1} pour ne pas éjecter l'échantillon par force centrifuge. Une géométrie rotative rugueuse de 40 mm de diamètre a été utilisée, et la fréquence des ultrasons est $f = 40$ kHz.

Nous pouvons noter que les courbes d'écoulement divergent progressivement de la courbe réalisée à $U_{ampli} = 0$ V_{pp} lors de l'augmentation de U_{ampli} en particulier aux faibles taux de cisaillement. Cet effet est nettement plus marqué pour $h = 0,5$ mm (Figure 4-39 (a)) que pour $h = 2$ mm (Figure 4-39 (b)). Cela pourrait traduire une favorisation du glissement au parois lors de l'émission d'ultrasons de plus en plus intense.

Aux hauts taux de cisaillement, l'augmentation de U_{ampli} diminue la contrainte mesurée de façon légèrement plus marqué lors la distance de l'entrefer est réduite. De manière globale, ces résultats sont proches de ceux observés dans la littérature [18], mais sont plus marqués. Cela suggère que les puissances acoustiques atteintes par notre dispositif sont effectivement plus élevées que celles atteintes lors des travaux précédents.

2.4.4 Effets des ultrasons sur des balayages en amplitude

La deuxième expérience reproduite avec notre dispositif est un balayage en amplitude sous ultrasons de puissance à différentes tensions électriques. La Figure 4-40 présente le protocole rhéologique utilisé ainsi que l'évolution des modules viscoélastiques en fonction de l'amplitude de la déformation de cisaillement γ . Les ultrasons sont allumés 30 secondes avant le début du balayage en amplitude. En effet, à l'allumage des ultrasons, les modules G' et G'' varient fortement dans les premiers instants, ce qui pourrait perturber l'interprétation du balayage en amplitude. Les travaux précédents sur le même matériau [8], [9] montrent qu'un état stationnaire est atteint sous ultrasons au bout d'une dizaine de secondes.

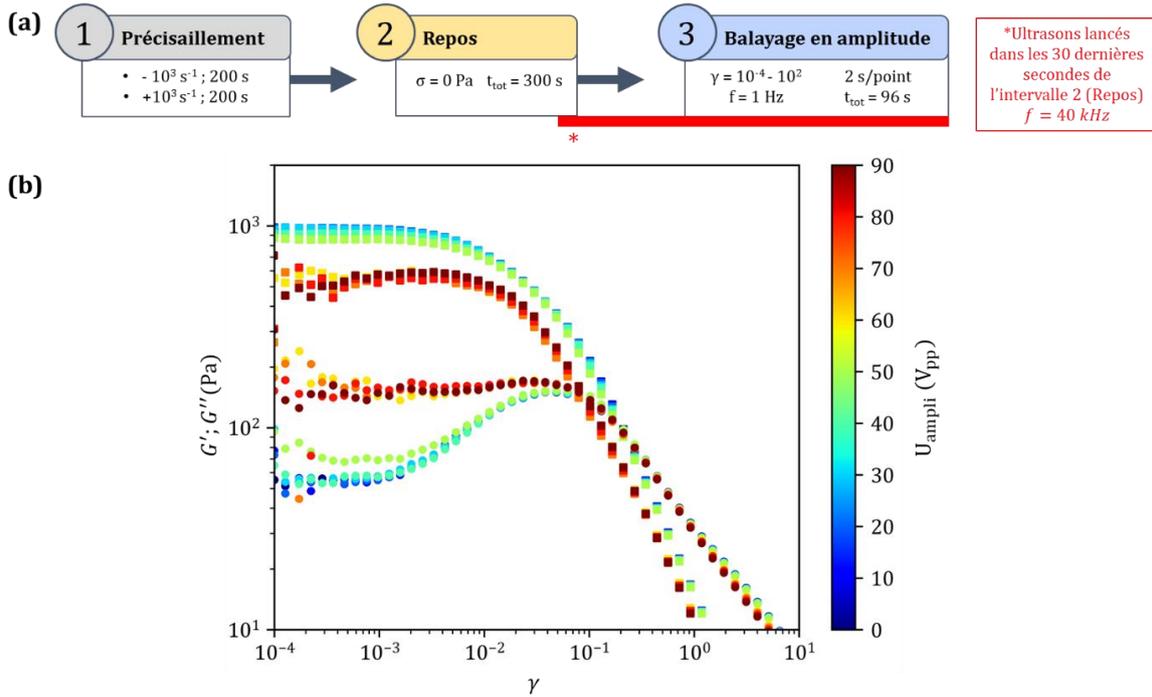


Figure 4-40 : (a) Protocole rhéologique pour le balayage en amplitude. Le transducteur est allumé 30 s avant la fin de l'étape de repos, et est gardé allumé pendant tout l'intervalle de balayage en amplitude. (b) Évolution de G' (marqueurs carrés) et G'' (marqueurs ronds) en fonction de la déformation pour différentes tensions U_{ampli} comprises entre 0 V_{pp} et 120 V_{pp} . La fréquence des ultrasons est de $f = 40 \text{ kHz}$, une géométrie rotative rugueuse de 40 mm et un entrefer de 1 mm d'épaisseur ont été utilisés.

A partir des données de la Figure 4-40 (b), plusieurs paramètres ont pu être déterminés. La Figure 4-41 représente ainsi les valeurs des modules viscoélastiques G'_{DL} et G''_{DL} , et du facteur de perte $\tan(\delta)_{DL}$ dans le domaine linéaire moyenné sur l'intervalle $\gamma \in [7 \cdot 10^{-4}; 2 \cdot 10^{-3}]$, la valeur de la déformation au début du régime non linéaire γ_{NL} , définie par $G'(\gamma_{NL}) = 0,90 \times G'_{DL}$, ainsi que les valeurs des amplitudes de la déformation γ_C et de la contrainte σ_C au seuil de fluidification du gel, i.e., tel que $G'(\gamma_C) = G''(\gamma_C)$.

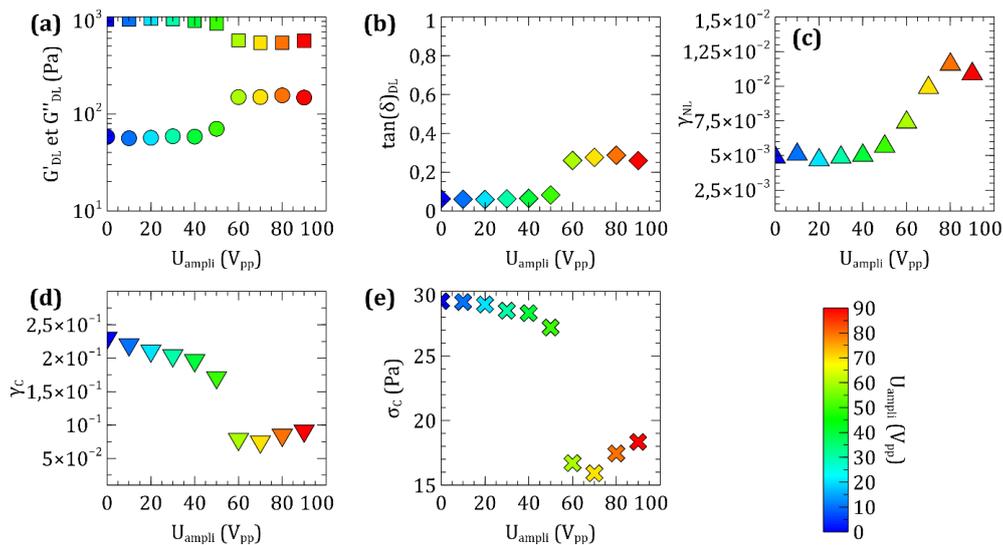


Figure 4-41 : Évolution des paramètres issus de l'analyse des résultats présentés sur la Figure 4-40 (b) en fonction de U_{ampli} . Pour toutes les figures, le code couleur des marqueurs correspond à l'amplitude de la tension U_{ampli} . (a) Évolution des modules viscoélastiques dans le domaine linéaire G'_{DL} (marqueurs carrés) et G''_{DL} (marqueurs ronds) calculés en moyennant les modules entre $\gamma \in [7 \cdot 10^{-4}; 2 \cdot 10^{-3}]$. (b) Évolution de $\tan(\delta)_{DL} = G''_{DL}/G'_{DL}$. (c) Évolution de la déformation au début du domaine non linéaire γ_{NL} calculée au point où $G'(\gamma_{NL}) = 0,90 \times G'_{DL}$. (d) et (e) Evolutions respectives des amplitudes de la déformation γ_C et de la contrainte de cisaillement σ_C au point où $G'(\gamma_C) = G''(\gamma_C)$.

Les effets des ultrasons sur tous les paramètres décrits ici sont modestes pour des tensions inférieures ou égales à $50 V_{pp}$, mais deviennent nettement plus prononcés à partir de $60 V_{pp}$. La valeur de G' dans le domaine linéaire diminue ainsi sous ultrasons là où G'' augmente. G'' reste toutefois inférieure à G' sur tout le domaine linéaire, atteignant un facteur de perte aux tensions maximales aux alentours de 0,35. L'application d'ultrasons semble allonger le domaine linéaire comme le traduit l'augmentation de γ_{NL} en fonction de U_{ampli} . De plus, au point de croisement de G' et G'' , l'amplitude de la déformation γ_C et la contrainte seuil σ_C nécessaires pour atteindre la fluidification du gel diminuent tous les deux d'environ un facteur 2 sous ultrasons. Ces deux tendances sont cohérentes avec les références [8], [9] : elles indiquent que la mise en écoulement du gel est facilitée par l'application d'ultrasons de puissance.

Par ailleurs, un autre effet notable des ultrasons est la disparition du maximum du module G'' sous ultrasons pour $U_{ampli} > 40 V_{pp}$. En effet, la « bosse » typiquement observée en début du régime non linéaire et attribuable à un excès de dissipation visqueuse est gommée à haute tension. Cela suggère alors que les ultrasons agissent bien majoritairement dans le volume du gel, et pas uniquement au niveau des surfaces de la géométrie.

Comme le montre la Figure 1-31, les mêmes tendances sont rapportées dans la littérature [8], [9]. Seule la déformation de fin du domaine linéaire γ_{NL} est décroissante en fonction de la pression acoustique dans la référence [8], [9], là où une tendance inverse a été mesurée expérimentalement dans le cadre de cette thèse. Il est possible qu'aux fortes puissances acoustiques, pour lesquelles la température du système évolue significativement, un état stationnaire ne soit pas complètement atteint dans nos expériences même après 30 s d'application des ultrasons (cf. Figure 4-38 (b)) et que les modules viscoélastiques évoluent dans le domaine linéaire sous l'effet de l'élévation de température perturbant ainsi la mesure de γ_{NL} qui est beaucoup plus sensible que celle de γ_C .

2.4.5 Validation du dispositifs et précautions à prendre

Que ce soit à travers la mesure des amplitudes de déformation à la surface du transducteur, ou à travers la comparaison avec les travaux antérieurs, notre montage couplant la rhéologie et les ultrasons de puissance est opérationnel et validé. Par rapport aux dispositifs existants, notre montage peut fournir des amplitudes de vibrations nettement supérieures, mais présente un échauffement important à pleine puissance. Cet échauffement pose deux problèmes majeurs. Premièrement, une chauffe excessive du transducteur empêche de maintenir une température constante durant l'expérience de rhéologie, ce qui affecte la précision des mesures en créant des gradients de température au sein de l'échantillon et des artefacts de mesures des grandeurs rhéologiques. Deuxièmement, l'échauffement réduit la fréquence de résonance du système, rendant délicate l'estimation de l'amplitude des vibrations du transducteur, ainsi que le maintien du système à la résonance par suivi du courant grâce à un dispositif comportant une résistance électrique et un oscilloscope.

Pour éviter ces problèmes, aucune tension électrique ayant une amplitude supérieure à $100 V_{pp}$ n'a été utilisée pour alimenter le transducteur lors des expériences de rhéologie sous ultrasons sur nos différentes boues d'intérêt que nous discuterons dans le chapitre 4. De plus, la température a été constamment surveillée par un thermocouple attaché au transducteur pour détecter toute augmentation brusque.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] G. N. Lewis et M. Randall, « The activity coefficient of strong electrolytes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 43, n° 5, p. 1112-1154, 1921, doi: 10.1021/ja01438a014.
- [2] D. Lide, « Aqueous Solubility of Inorganic Compounds at Various Temperatures », *CRC Handb. Chem. Phys.*, p. 1-6, 2005, [En ligne]. Disponible sur: papers2://publication/uuid/55E853FE-9E62-4EEC-97D7-AFAB12AA3361.
- [3] Natural Pigments, « Names For Iron Oxide Earth Pigments ». <https://www.naturalpigments.eu/artist-materials/iron-oxide-earth-pigments>.
- [4] A. Aït-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A. S. Chrissemant, et M. Bousmina, « Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the couette analogy », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 80, n° 6, p. 1166-1174, 2002, doi: 10.1002/cjce.5450800618.
- [5] T. Gallot, C. Perge, V. Grenard, M. A. Fardin, N. Taberlet, et S. Manneville, « Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry: Principle and illustration », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, n° 4, 2013, doi: 10.1063/1.4801462.
- [6] S. Manneville, L. Bécu, et A. Colin, « High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids », *Eur. Phys. Journal Applied Phys.*, vol. 28, p. 361-373, 2004, doi: 10.1051/epjap.
- [7] T. Szasz, « Advanced beamforming techniques in ultrasound imaging and the associated inverse problems », Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, 2016.
- [8] T. Gibaud *et al.*, « Rheoacoustic gels: Tuning mechanical and flow properties of colloidal gels with ultrasonic vibrations », *Phys. Rev. X*, vol. 10, n° 1, p. 1-21, 2020, doi: 10.1103/PhysRevX.10.011028.
- [9] N. Dagès, P. Lidon, G. Jung, F. Pignon, S. Manneville, et T. Gibaud, « Mechanics and structure of carbon black gels under high-power ultrasound », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 65, n° 3, p. 477-490, 2021, doi: 10.1122/8.0000187.
- [10] C. Pétrier, N. Gondrexon, et P. Boldo, « Ultrasons et sonochimie », in *Techniques de l'Ingénieur - Procédés chimie - bio - agro | Chimie verte*, vol. 33, n° 0, 2008.
- [11] S. J. Rothberg *et al.*, « An international review of laser Doppler vibrometry: Making light work of vibration measurement », *Opt. Lasers Eng.*, vol. 99, n° 0, p. 11-22, 2017, doi: 10.1016/j.optlaseng.2016.10.023.
- [12] V. Upadhye et S. Agashe, « Effect of Temperature and Pressure Variations on the Resonant Frequency of Piezoelectric Material », *Meas. Control (United Kingdom)*, vol. 49, n° 9, p. 286-292, 2016, doi: 10.1177/0020294016663974.
- [13] K. Uchino et S. Hirose, « Loss Mechanisms in Piezoelectrics : How to Measure Different Losses Separately », *IEEE Trans. Ultrason.*, vol. 48, n° 1, p. 307-321, 2001.
- [14] A. Ramos-Fernandez, J. A. Gallego-Juarez, et F. Montoya-Vitini, « Automatic system for dynamic control of resonance in high power and high Q ultrasonic transducers », *Ultrasonics*, vol. 23, n° 4, p. 151-156, 1985, doi: 10.1016/0041-624X(85)90023-X.
- [15] Y. Kuang, Y. Jin, S. Cochran, et Z. Huang, « Resonance tracking and vibration stabilization for high power ultrasonic transducers », *Ultrasonics*, vol. 54, n° 1, p. 187-194, 2014, doi: 10.1016/j.ultras.2013.07.001.
- [16] P. A. Hartley et G. D. Parfitt, « Dispersion of Powders in Liquids. 1. The Contribution of the van der Waals Force to the Cohesiveness of Carbon Black Powders », *Langmuir*, vol. 1, n° 6, p. 651-657, 1985, doi: 10.1021/la00066a003.

- [17] G. Ovarlez, L. Tocquer, F. Bertrand, et P. Coussot, « Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions », *Soft Matter*, vol. 9, n° 23, p. 5540-5549, 2013, doi: 10.1039/c3sm27650c.
- [18] P. Lidon, « Effet d’ultrasons de puissance sur les matériaux mous : vers des matériaux “acousto-rhéologiques” », Thèse de Doctorat de l’ENS de Lyon, 2016.

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION RHEOLOGIQUE GLOBALE ET LOCALE DE LA BOUE MODELE

SOMMAIRE

1	Caractérisation de la Boue modèle.....	110
1.1	Résistance au séchage.....	110
1.2	Courbes d'écoulement.....	111
1.3	Effet de l'extrait sec sur les propriétés viscoélastiques linéaires et non-linéaires..	113
1.4	Réduction de la viscosité sous cisaillement prolongé.....	115
2	Imagerie Ultrasonore de l'Écoulement de la Boue modèle.....	117
2.1	Écoulement sous taux de cisaillement constant.....	117
2.2	Démarrage de l'écoulement sous contrainte.....	121
2.2.1	Protocoles.....	121
2.2.2	Effet de la contrainte sur la mise en écoulement de la boue.....	122
2.2.3	Acquisition ultrasonore rapide pendant un pic de taux de cisaillement.....	126
3	Conclusion du chapitre.....	129

L'objectif de cette partie est de discuter de résultats de rhéologie acquis sur la boue STEMA. Un dispositif de rhéologie classique a été utilisé à ce propos, puis les mesures ont été complétées par un dispositif d'imagerie ultrasonore afin de comprendre les écoulements complexes observés localement sur cette boue industrielle simulée.

1 CARACTERISATION DE LA BOUE MODELE

Des expériences rhéologiques de trois types ont été réalisées sur la boue STEMA : des courbes d'écoulement, des balayages en fréquence et des balayages en amplitude de déformation. L'objectif est d'une part de présenter des données quantitatives sur le comportement rhéologique de la boue STEMA, mais aussi d'étudier l'influence de la géométrie utilisée, d'analyser l'effet de l'extrait sec de la boue sur la réponse du matériau à une déformation, et enfin d'estimer la thixotropie de ce système complexe. Dans cette partie, nous utiliserons les dénominations « Couette », « Vane » et « Double Hélice » pour désigner les trois géométries de type « cup and bob » introduites au chapitre précédent.

1.1 Résistance au séchage

Un phénomène non négligeable pouvant altérer nos expériences de rhéologie est le séchage de l'échantillon en contact avec l'air [1], [2]. Pour commencer, nous avons vérifié l'importance qu'a le séchage pendant les expériences rhéométriques.

L'évolution des modules viscoélastiques de la boue STEMA a donc été suivie au cours du temps par application d'un cisaillement oscillatoire dans le domaine linéaire de la boue à l'aide d'une géométrie plan-plan et d'une géométrie Couette (Figure 5-1). L'efficacité d'un piège à solvant a été testée en géométrie plan-plan.

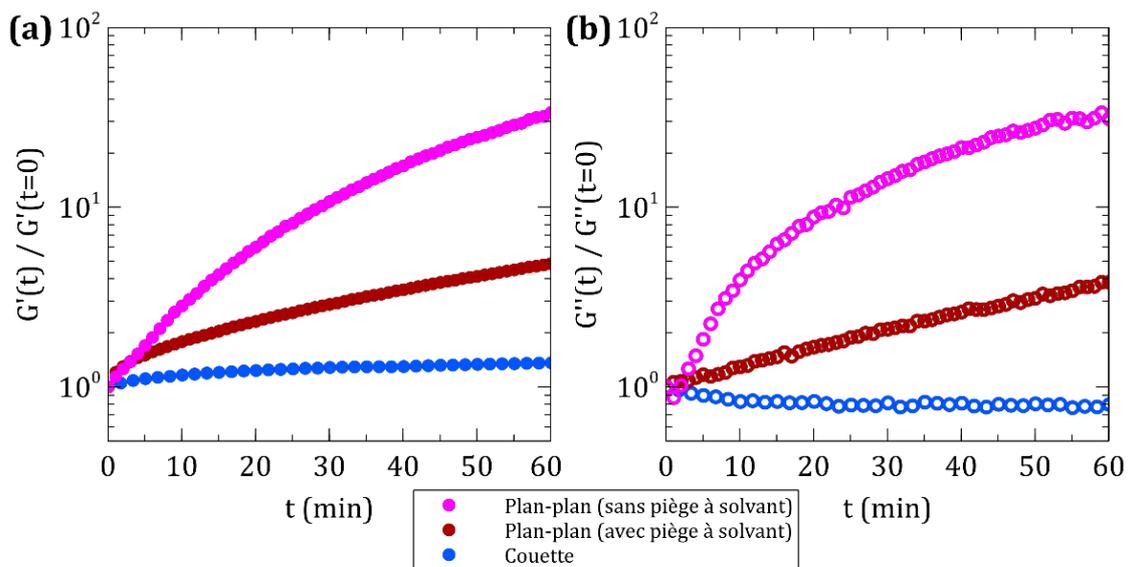


Figure 5-1 : Evolutions temporelles des modules viscoélastiques G' ((a)) et G'' ((b)) normalisés par rapport à leur valeur à $t = 0$. La mesure est répétée en géométrie plan-plan sans piège à solvant (courbe magenta, $h = 1 \text{ mm}$), en géométrie plan-plan avec piège à solvant (courbe rouge, $h = 1 \text{ mm}$) et en géométrie Couette (courbe bleue). L'échantillon a subi au préalable une étape de précisaillement de 60 s à $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$.

Nous constatons que les modules viscoélastiques mesurés en géométrie Couette évoluent relativement peu pendant les 60 minutes de la mesure par comparaison avec la géométrie plan-plan : une augmentation de G' d'environ 35 % ainsi qu'une diminution de G'' de l'ordre de 20 % sont relevées. Dans cette géométrie où le volume important d'échantillon garantit une influence négligeable du séchage sur une durée de l'ordre de quelques heures, l'augmentation de G' peut être attribuée à une structuration du matériau dans le temps, dont le réseau gélifié s'organise de manière plus dense et plus stable. En parallèle, la diminution de G'' peut indiquer qu'une partie du fluide suspendant se retrouve piégée par le réseau gélifié, et ne contribue alors plus à la dissipation visqueuse au sein de la boue. Cette consolidation spontanée du matériau au repos est

qualifiée de « vieillissement » (« *aging* » en anglais) dans la littérature et est couramment observée dans les gels et les verres colloïdaux [3].

En géométrie plan-plan (courbe magenta), les modules augmentent très nettement au cours du temps, ce qui traduit un important séchage dû au faible volume d'échantillon utilisé et à la grande surface libre relative, par comparaison à la géométrie Couette. La fraction volumique de la boue augmente donc au cours du temps, ce qui explique l'augmentation commune de G' et de G'' . Le fait que la présence d'un piège à solvant ralentisse l'augmentation des modules apporte une indication supplémentaire que cette augmentation est bien due au séchage de l'échantillon.

Dans la suite de ce manuscrit, nous avons utilisé des géométries de type « *cup and bob* » pour limiter au maximum le séchage de nos échantillons. Lorsque cela n'est pas possible, comme dans le chapitre 4 où nous utilisons un dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance nécessitant une géométrie plan-plan, nous avons mis en place un piège à solvant. Dans ce cas, de l'eau est également placée dans une rigole située au-dessus de la géométrie rotative afin de saturer l'atmosphère environnante en eau et de ralentir l'évaporation du solvant.

1.2 Courbes d'écoulement

Une mesure classique permettant de quantifier facilement les propriétés rhéologiques d'un matériau est la courbe d'écoulement. Pour cela, nous avons réalisés deux types de mesures soit en imposant le taux de cisaillement, soit en imposant la contrainte de cisaillement. La Figure 5-2 présente les protocoles rhéologiques utilisés.

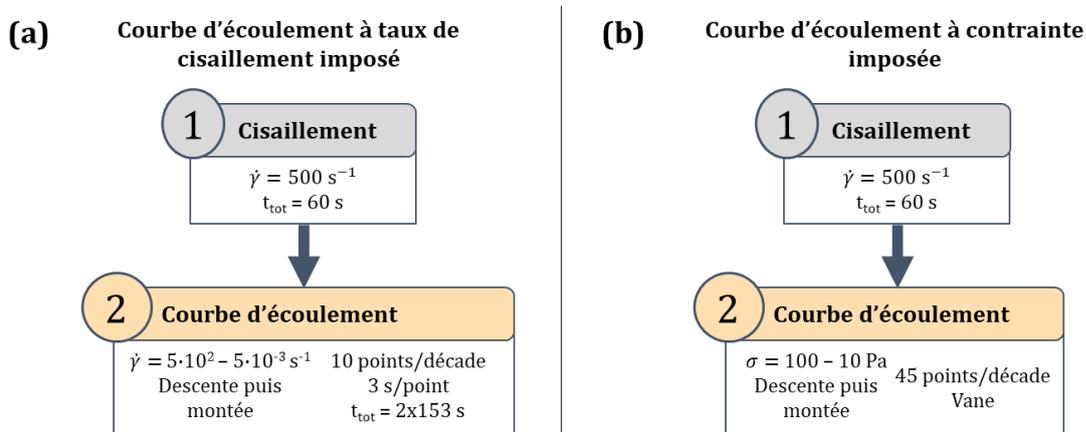


Figure 5-2 : (a) Protocole rhéologique utilisé pour obtenir les résultats présentés sur la Figure 5-3 (a). (b) Protocole rhéologique utilisé pour obtenir les résultats présentés sur la Figure 5-3 (b).

A partir de ces protocoles, nous voulons voir l'effet de l'utilisation de la géométrie Couette et Vane sur les résultats d'une courbe contrôlée en taux de cisaillement Figure 5-3 (a). De plus, la Figure 5-3 (b) présente l'effet du temps d'acquisition de la courbe d'écoulement sur les résultats pour une courbe à contrainte imposée.

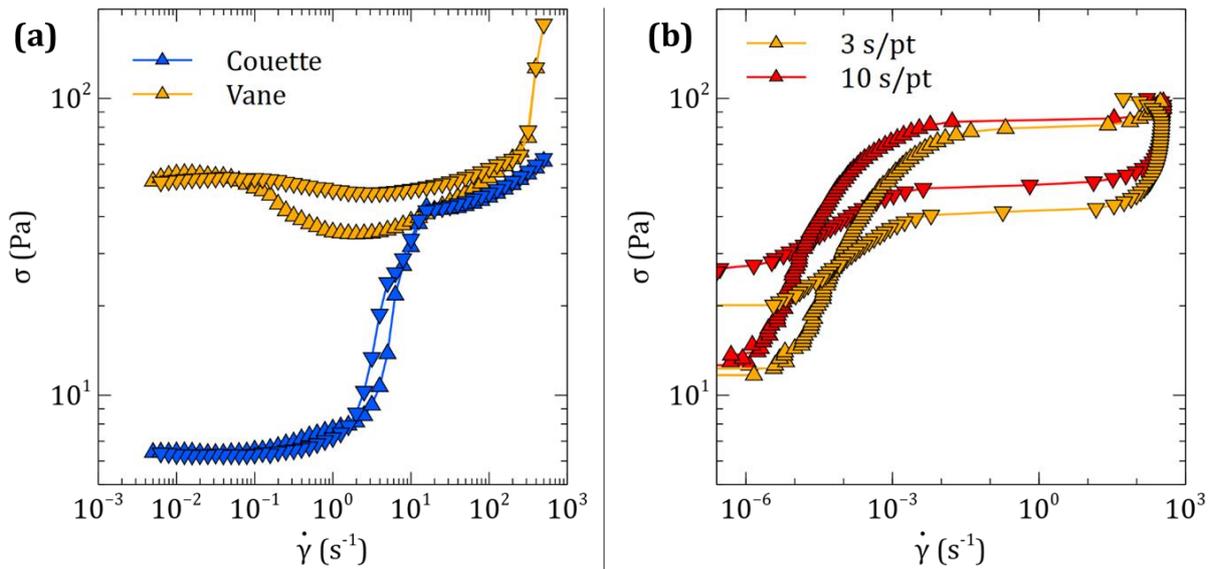


Figure 5-3 : (a) Courbes d'écoulement à taux de cisaillement imposé obtenues en géométrie Couette (bleu) et Vane (orange) à partir du protocole décrit sur la Figure 5-2 (a). (b) Courbes d'écoulement à contrainte de cisaillement imposée obtenues à deux temps d'attente par point de mesure différents : 3 s/pt (orange) ou 10 s/pt (rouge) à partir du protocole décrit sur la Figure 5-2 (b). Pour les deux figures, les mesures à paramètre imposé ($\dot{\gamma}$ ou σ) décroissant sont représentées par un triangle vers le bas, celles à paramètres croissant par un triangle vers le haut.

La Figure 5-3 (a) montre des résultats très différents entre les géométries Couette et Vane. Pour $\dot{\gamma} > 10 s^{-1}$, les contraintes mesurées sont assez proches entre les deux géométries, mêmes si des contraintes plus faibles sont mesurées en géométrie Couette. En revanche, pour $\dot{\gamma} < 10 s^{-1}$, les allures des courbes sont très différentes. La courbe d'écoulement mesurée en Couette présente une cassure avec une chute de la contrainte mesurée dans la gamme des taux de cisaillement intermédiaires. Ce type de comportement est typique de la présence de glissement aux parois [4], [5]. De son côté, la géométrie Vane est conçue pour réduire drastiquement le glissement aux parois. On peut constater que les courbes d'écoulement mesurées en Vane ne présentent pas de décrochement autour de $10 s^{-1}$. En revanche, elles présentent une hystérèse plus importante qu'en Couette ainsi qu'une partie décroissante pour des taux de cisaillement compris entre $0,1 s^{-1}$ et $1 s^{-1}$. Cette partie décroissante suggère la présence d'un écoulement instable associée à de possibles hétérogénéités comme des bandes de cisaillement [6]. Enfin, aux très hauts gradients de cisaillement ($\dot{\gamma} > 300 s^{-1}$), les contraintes mesurées en Vane semblent diverger, ce qui peut indiquer la présence d'écoulements instables ou turbulents.

Les courbes d'écoulement contrôlées en contrainte présentent quant à elles des allures différentes. Dans les premiers temps de la descente en contrainte, le taux de cisaillement mesuré augmente légèrement, ce qui indique que le système est en train de se déstructurer et que l'échantillon est encore dans un régime transitoire depuis son précisaillement à un taux inférieur. Ensuite, les valeurs de gradients diminuent d'abord légèrement, puis en l'espace de quelques secondes, diminuent d'un facteur quatre.

La contrainte appliquée n'est donc pas suffisante pour maintenir le système en écoulement : il s'agit d'une contrainte seuil que l'on peut appeler « dynamique », car relative à un état initialement fluidifié de la matière [7]. Celle-ci dépend nettement du temps d'acquisition puisqu'elle passe d'environ 40 Pa (3s/pt) à 51 Pa (10 s/pt). Aux contraintes inférieures, des très faibles taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < 10^{-3} s^{-1}$) sont enregistrés par le rhéomètre. Ces valeurs peuvent être attribuées à un glissement total ou partiel de l'échantillon aux parois de la géométrie.

Lorsque la contrainte est augmentée, un second plateau de contrainte apparaît et représente la contrainte minimale nécessaire à remettre l'échantillon en écoulement. Cette contrainte seuil est dite « statique » car le système se remet en mouvement à partir d'un état de type solide. La contrainte seuil statique est plus élevée que la contrainte dynamique car le système a besoin d'un surplus d'énergie pour casser la structure reformée et consolidée pendant le temps où elle subit des taux de cisaillement négligeables ($\dot{\gamma} < 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Cette observation est cohérente avec le « vieillissement » au repos évoqué ci-dessus. Lorsque l'on augmente le temps de mesure de 3 s à 10 s par point, la valeur de la contrainte seuil dynamique se rapproche de la valeur de la contrainte seuil statique. Cette dernière varie seulement de 77 Pa (3s/pt) à 84 Pa (10 s/pt). De telles variations des contraintes seuils indiquent que le système n'a pas atteint un état stationnaire pendant ces courbes d'écoulement et sont caractéristiques du comportement « thixotrope » de la boue [8].

1.3 Effet de l'extrait sec sur les propriétés viscoélastiques linéaires et non-linéaires

L'objectif de cette partie est de présenter les propriétés viscoélastiques de la boue STEMA à travers des balayages en fréquence et des balayages en amplitude. Ces expériences ont été reproduites pour plusieurs Extraits Secs (ES) compris entre 100 et 350 g/kg.

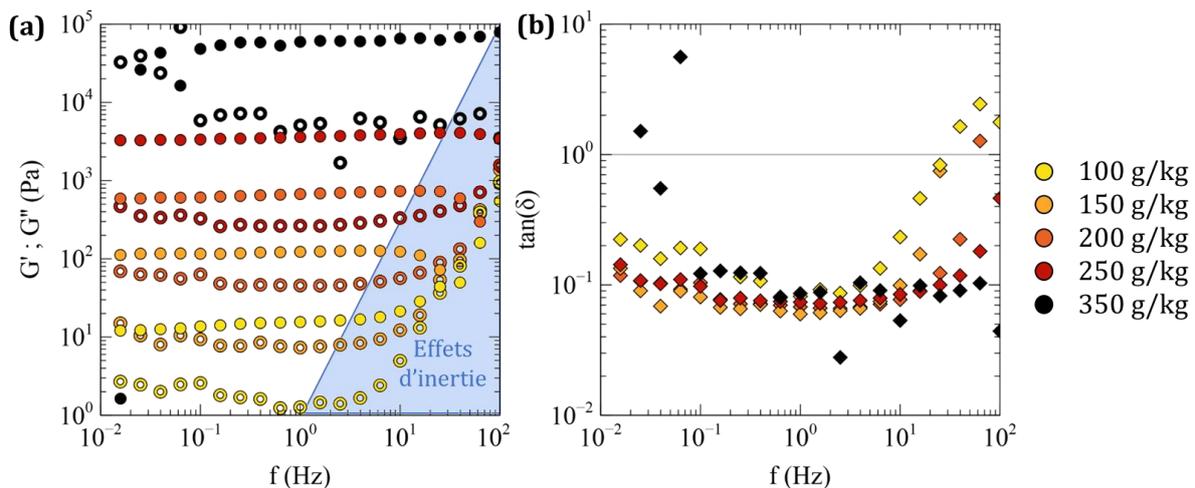


Figure 5-4 : Evolution des modules viscoélastiques G' (symboles pleins) et G'' (symboles creux) **(a)** et du facteur de perte $\tan(\delta)$ **(b)** mesurés à différents ES de la boue STEMA en géométrie Couette à $\dot{\gamma} = 2 \cdot 10^{-4}$ sous fréquence décroissante de 100 Hz à 0,01 Hz. Les échantillons ont au préalable subi une étape de pré-cisaillement de 60 s à $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ suivie d'un balayage en temps de 300 s ($\dot{\gamma} = 5 \cdot 10^{-1}$, $f = 1 \text{ Hz}$).

La Figure 5-4 présente l'effet de la fréquence d'oscillation sur les modules viscoélastiques de la boue STEMA. Aux hautes fréquences, les modules G' et G'' mesurés augmentent grandement selon une pente proche de 2. Ce comportement est typique de l'apparition de phénomènes d'inertie liés à la géométrie Couette [9]. En-deçà de ce domaine inertiel, les modules viscoélastiques sont relativement constants avec la fréquence. Pour ES = 150 g/kg, les valeurs de G'' deviennent bruitées, ce qui est sûrement dû à la faible viscosité de l'échantillon. En effet, les valeurs de couples mesurées sont alors proches de la limite de détection du rhéomètre, ce qui réduit la précision de la mesure. Pour un ES = 350 g/kg, les valeurs des modules sont également bruitées, probablement à cause de la présence d'hétérogénéités dans cet échantillon très pâteux. De plus, au-delà de cet extrait sec, il devient compliqué expérimentalement d'insérer de façon homogène l'échantillon dans la géométrie « cup » du rhéomètre. C'est pourquoi les extraits secs étudiés dans ce

manuscrit sont réduits à la gamme [100-350 g/kg]. La fraction massique de particule dans les boues Φ_m a été calculée pour les différents extraits sec en prenant en compte la fraction massique de sels solubles. Cela permet alors de convertir l'extrait sec des boues en fraction massique.

La Figure 5-4 (b) montre également que les facteurs de pertes mesurés sont relativement similaires pour tous les extraits secs. Le comportement viscoélastique de la boue STEMA est donc conservé dans cette gamme d'extrait sec : seul le module du matériau $|G^*|$ varie, ce qui suggère que la microstructure de la boue reste similaire dans la gamme d'extraits secs explorée.

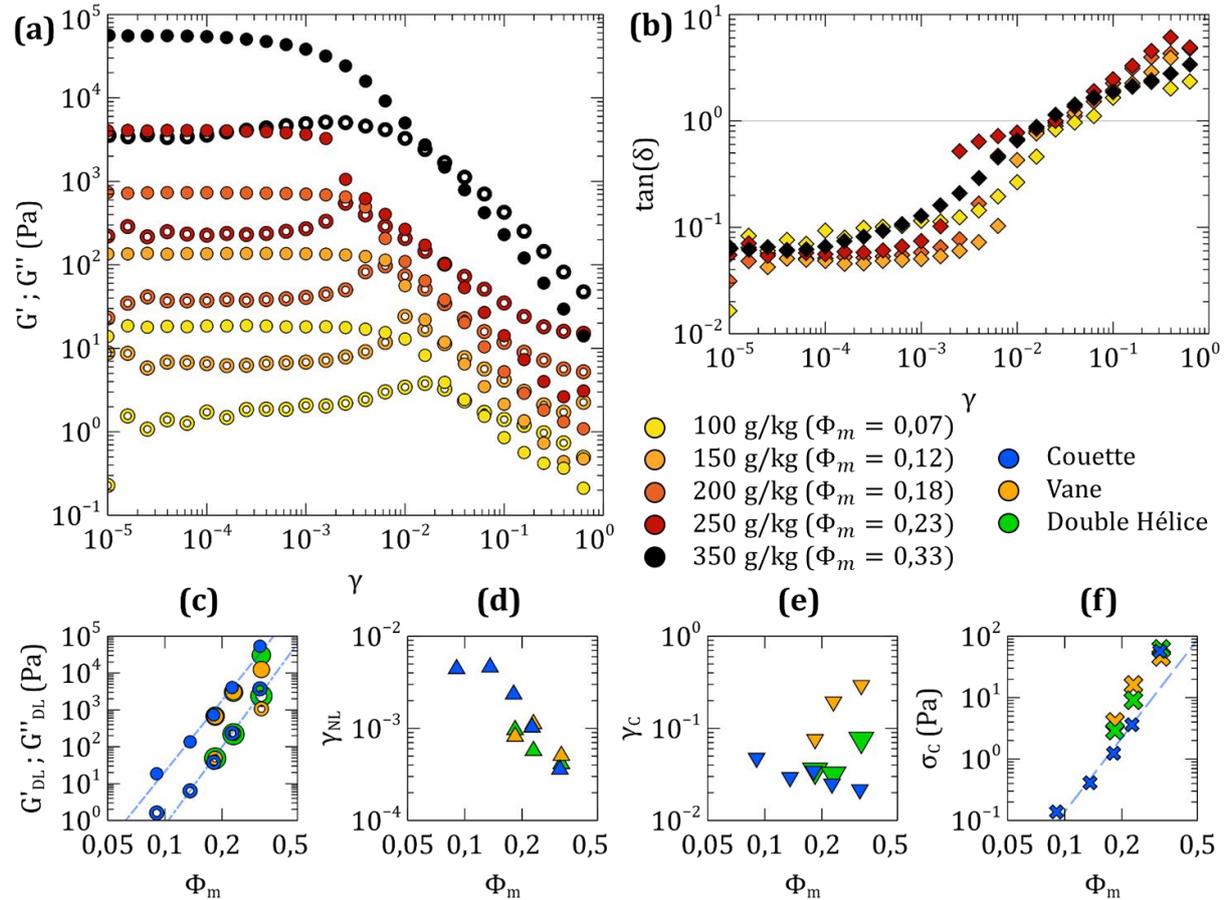


Figure 5-5 : Evolution des modules viscoélastiques **(a)** et du facteur de perte $\tan(\delta)$ **(b)** mesurés à différents ES de la boue STEMA en géométrie Couette à $f = 1$ Hz sous amplitude de déformation γ croissante entre 10^{-5} et 10^0 . **(c)** Modules dans le domaine linéaire G'_{DL} (marqueurs pleins) et G''_{DL} (marqueurs creux) calculés en moyennant G' et G'' sur $\gamma \in [7 \cdot 10^{-5}; 3 \cdot 10^{-4}]$ en fonction de la fraction massique de solide Φ_m . Les traits bleus représentent des régressions en loi de puissance de type $G''' = A \cdot (\Phi_m)^B$ sur les résultats obtenus en géométrie Couette. Pour G' : $B = 5,3$ et pour G'' : $B = 6,2$. **(d)** Amplitude de la déformation au début du domaine non-linéaire γ_{NL} calculé où $G'(\gamma_{NL}) = 0,9 \times G'_{DL}$ en fonction de Φ_m . **(e)** et **(f)** Amplitudes des déformation et contrainte critiques γ_c et σ_c au point où $G' = G''$ en fonction de Φ_m . Le trait représentent des régression en loi de puissance de type $G''' = A \cdot (\Phi_m)^B$ sur les résultats obtenus en géométrie Couette avec $B = 4,0$.

L'effet de l'amplitude de déformation à fréquence constante $f = 1$ Hz est présenté sur la Figure 5-5 pour différentes géométries et différents extraits sec de la boue STEMA. Pour la présentation des données complètes d'évolution des modules et du facteur de perte avec l'amplitude de déformation γ (Figure 5-5 (a) et (b)), seules les valeurs obtenues en Couette sont présentées ici, mais les valeurs obtenues en Vane et en Double Hélice sont présentées en ANNEXE 8. Nous observons d'ailleurs que les grandeurs liées aux modules mesurés dans le domaine linéaire G'_{DL} et G''_{DL} évoluent avec la fraction volumique solide Φ_m selon une loi de puissance dans la gamme d'extraits secs [100-350 g/kg], ce qui est un résultat typique pour les gels colloïdaux [10]. Les

valeurs des modules dans le domaine linéaire sont similaires pour les trois géométries utilisées, ce qui valide la calibration des géométries Vane et Double Hélice.

La gamme de déformation du domaine linéaire de la boue STEMA semble se réduire lorsque l'extrait sec augmente pour les trois géométries (Figure 5-5 (d)). Le domaine linéaire s'étend ainsi jusqu'à une amplitude de déformation γ_{NL} comprise entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ en fonction de la géométrie et de l'extrait sec de la boue. Cela justifie l'utilisation d'une amplitude de déformation $\gamma = 3 \cdot 10^{-4}$ pour s'assurer de rester dans le régime linéaire lors des balayages en temps de la Figure 5-1.

L'amplitude de contrainte seuil σ_c mesurée au point où $G'(\sigma_c) = G''(\sigma_c)$ évolue elle aussi avec l'extrait sec de la boue selon une loi de puissance dans la gamme [100-350 g/kg] (Figure 5-5 (f)). Une relation similaire a été observée dans la littérature sur des pâtes de ciment [11]. De plus, les caractéristiques non-linéaires dépendent de la géométrie. Ainsi, les valeurs de σ_c mesurées en géométrie Vane sont notablement plus grandes qu'en géométrie Couette. Par ailleurs, nous observons que l'amplitude de contrainte seuil $\sigma_c = 16$ Pa mesurée en géométrie Vane à 250 g/kg est significativement plus faible que les valeurs de contrainte seuil obtenues sous cisaillement sur la Figure 5-3. Cette différence illustre la forte dépendance des estimations d'une contrainte seuil à la méthode de mesure [12]. Enfin, l'amplitude de la déformation critique au point de croisement des modules dépend également de la géométrie utilisé : en géométrie Couette, γ_c diminue légèrement avec l'extrait sec, alors qu'elle augmente modérément en Double Hélice, et qu'elle augmente encore plus nettement en géométrie Vane (Figure 5-5 (e)). Cela peut s'expliquer par le fait que les géométries non conventionnelles comme la Double Hélice ou la Vane ne permettent pas d'imposer un cisaillement homogène dans l'échantillon. En particulier, le champ de vitesse de l'échantillon est ainsi principalement localisé sur certaines parties de la géométrie, comme l'extérieur du ruban hélicoïdal pour la géométrie Double Hélice, et le bout des pâles pour la géométrie Vane [13]. Pour illustrer ce point plus en profondeur, des modélisations des champs de vitesse générés par ces géométries ont été réalisées à partir de scans 3D des géométries, et sont présentées en ANNEXE 9.

1.4 Réduction de la viscosité sous cisaillement prolongé

Pour finir, la thixotropie de la boue STEMA à 250 g/kg a déjà été abordée sur la Figure 5-3, mais est développée plus en détail dans cette partie. Le protocole appliqué ici à la boue est décrit sur la Figure 5-6 et consiste en un long cisaillement constant à 200 s^{-1} entrecoupé de courbes d'écoulement.

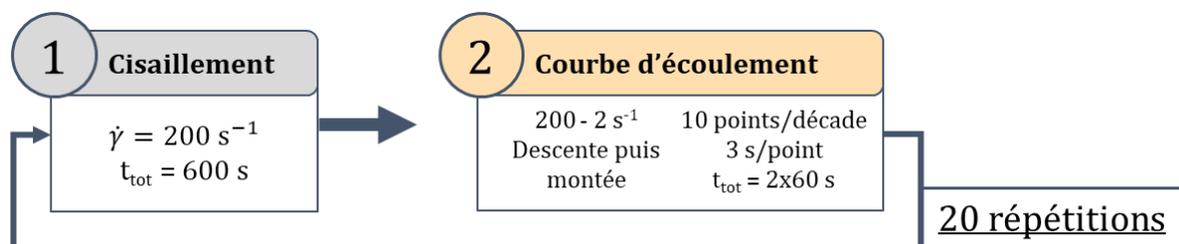


Figure 5-6 Protocole appliqué à la boue STEMA en géométrie Couette. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-7.

Les résultats obtenus à partir de ce protocole sont présentés sur la Figure 5-7.

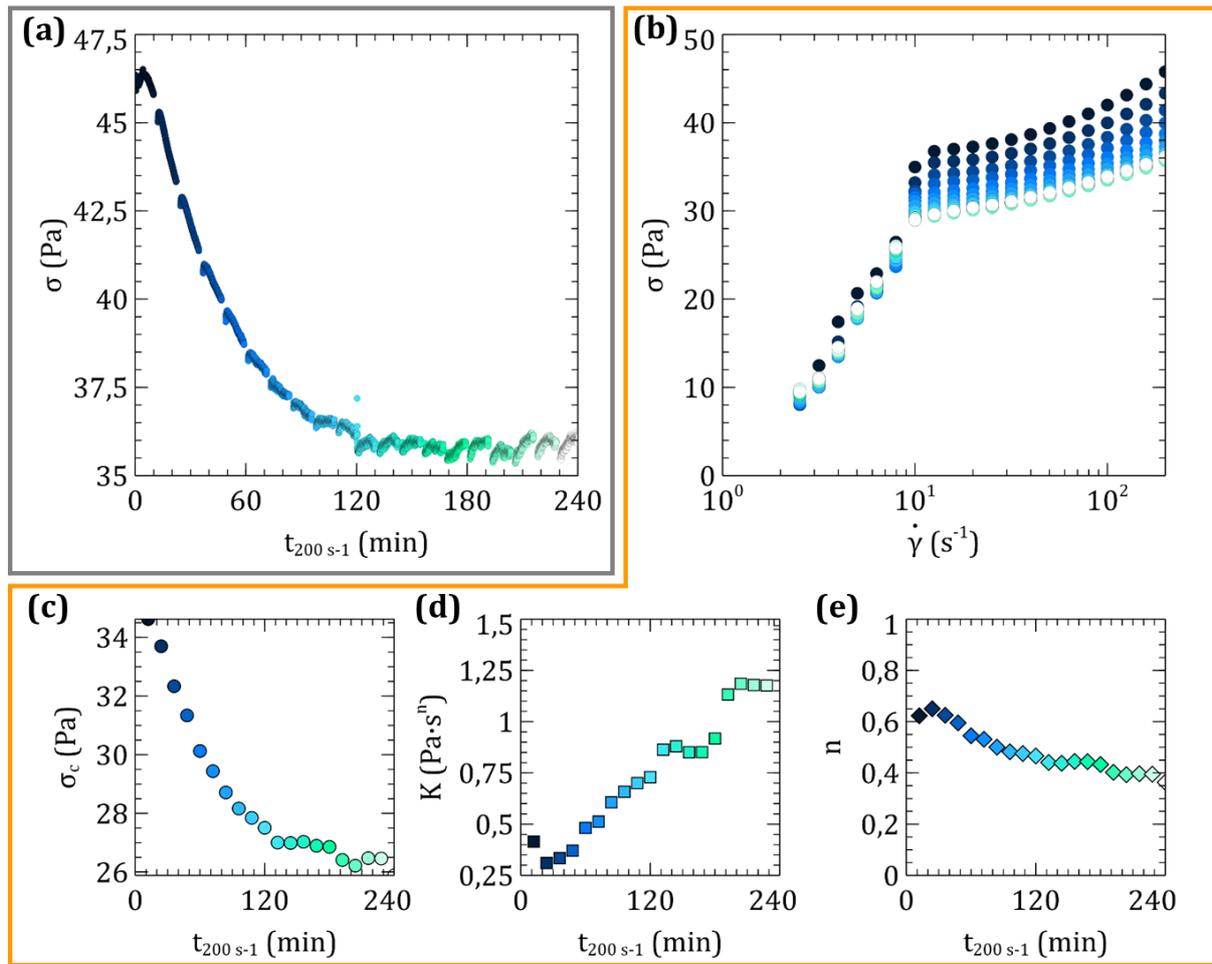


Figure 5-7 : Dans cette figure, $t_{200\text{ s}^{-1}}$ représente le temps où la boue a effectivement subi $\dot{\gamma} = 200\text{ s}^{-1}$, ne prend pas en compte les courbes d'écoulement. Le code couleurs de bleu foncé à blanc représente l'avancée dans les répétitions du protocole. **(a)** Contrainte de cisaillement mesurée au cours du temps lors des étapes de cisaillement à $\dot{\gamma} = 200\text{ s}^{-1}$. **(b)** Courbes d'écoulement successives à taux de cisaillement décroissant (croissants non montrés). **(c)**, **(d)** et **(e)** Evolution des paramètres du modèle de Herschel-Bulkley permettant d'ajuster les courbes d'écoulement de (c) pour $\dot{\gamma} > 12\text{ s}^{-1}$.

Nous voyons ici que sous cisaillement prolongé, la contrainte résultant de l'application d'un taux de cisaillement à $\dot{\gamma} = 200\text{ s}^{-1}$ diminue au cours du temps pour atteindre un plateau au bout d'environ 1h, soit une déformation supérieure à $\gamma = 7,2 \cdot 10^5$. La contrainte mesurée vaut environ 46,5 Pa initialement puis se stabilise vers 36,0 Pa, ce qui représente une diminution de 22,5 % (Figure 5-7 (a)). Cette même diminution en contrainte est observable dans les courbes d'écoulement. Nous pouvons remarquer que l'allure des courbes est la même que celle de la Figure 5-3 (a) qui présente un décrochement lié au glissement aux parois. En ne prenant pas en compte les taux de cisaillement $\dot{\gamma} > 12\text{ s}^{-1}$, un modèle de Herschel-Bulkley a été utilisé pour ajuster les courbes d'écoulement successives. L'évolution des paramètres du modèle montre que la contrainte seuil σ_c vaut environ 35 Pa initialement puis se stabilise aux alentours de 26,5 Pa, soit une diminution d'environ 24 % (Figure 5-7 (c)) similaire à celle de la contrainte mesurée à $\dot{\gamma} = 200\text{ s}^{-1}$. Nous pouvons noter que cette contrainte seuil est du même ordre de grandeur que les contraintes seuil mesurées à contrainte imposée décroissante sur la Figure 5-3 (b). L'indice de consistance K augmente au cours du cisaillement (Figure 5-7 (d)) là où l'indice d'écoulement n diminue de 0,65 à 0,35 (Figure 5-7 (e)). Ainsi, la boue devient de plus en plus rhéofluidifiante au cours de l'application d'un cisaillement $\dot{\gamma} = 200\text{ s}^{-1}$.

La diminution de la viscosité de la boue STEMA sous cisaillement peut être expliquée par la destruction progressive de la microstructure qui confère à la boue son caractère solide au repos. L'action mécanique du cisaillement à $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ détruit la structure plus rapidement qu'elle ne peut se régénérer. A partir d'un certain niveau de déformation, la structure ne peut plus être davantage désagrégée, et la viscosité cesse de diminuer. Ce phénomène est moins important à des taux de cisaillement plus faibles. Pour la suite, nous avons limité le cisaillement maximum appliqué à la boue à 20 s^{-1} , en particulier lors des étapes de précisaillement.

La caractérisation rhéologique présentée ici suggère que la boue STEMA présente un comportement rhéologique complexe. Celui-ci est compliqué à la fois dans la réponse temporelle du matériau, qui peut être liée à la destruction progressive de la microstructure, mais aussi par la présence de glissement aux parois, de migration des particules sous l'effet centrifuge du cisaillement, ou encore d'hétérogénéités d'écoulement, suggérées ici par la variabilité des résultats selon la géométrie utilisée. Afin de mieux comprendre l'écoulement de la boue dans le rhéomètre, la partie suivante est centrée sur des mesures locales de champs de vitesse par imagerie ultrasonore (USV) dans une cellule Couette à l'aide du dispositif décrit dans la partie 2.2 du chapitre 2, à la fois sous taux de cisaillement et sous contrainte imposés.

2 IMAGERIE ULTRASONORE DE L'ÉCOULEMENT DE LA BOUE MODELE

2.1 Ecoulement sous taux de cisaillement constant

Deux protocoles ont été utilisés pour appliquer des paliers successifs à gradients de cisaillement décroissants entre les paliers. Le Protocole A commence par une courte étape de précisaillement, puis une courbe d'écoulement classique qui sert de référence afin de s'assurer de la reproductibilité de l'état initial de l'échantillon. Des paliers pendant lesquels le taux de cisaillement est fixé à une valeur constante $\dot{\gamma}_0$ sont alors appliqués pendant 200 secondes.

Le Protocole B applique quant à lui une longue étape de précisaillement qui dure 30 min et sert à complètement déstructurer le matériau. Les paliers de taux de cisaillement sont appliqués pendant 300 secondes. Les gammes de $\dot{\gamma}_0$ du Protocole A sont réparties assez largement entre 200 s^{-1} et $0,2 \text{ s}^{-1}$, là où le Protocole B ressert la gamme entre 10 s^{-1} et $0,5 \text{ s}^{-1}$ (Figure 5-8).

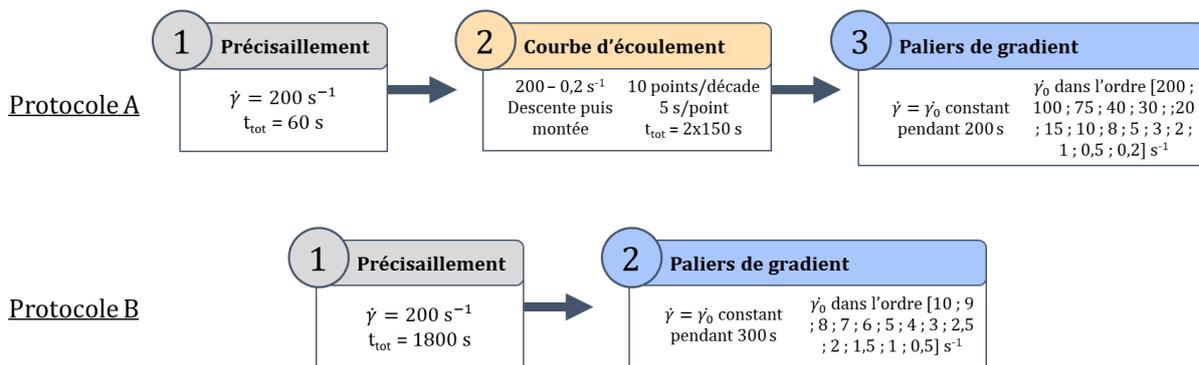


Figure 5-8 : Protocoles rhéologiques A et B appliqués dans les expériences à taux de cisaillement imposé.

Les données rhéométriques obtenues pendant ces protocoles montrent des hétérogénéités dans l'écoulement de la boue. La Figure 5-9 présente un exemple de résultats obtenus avec le Protocole A.

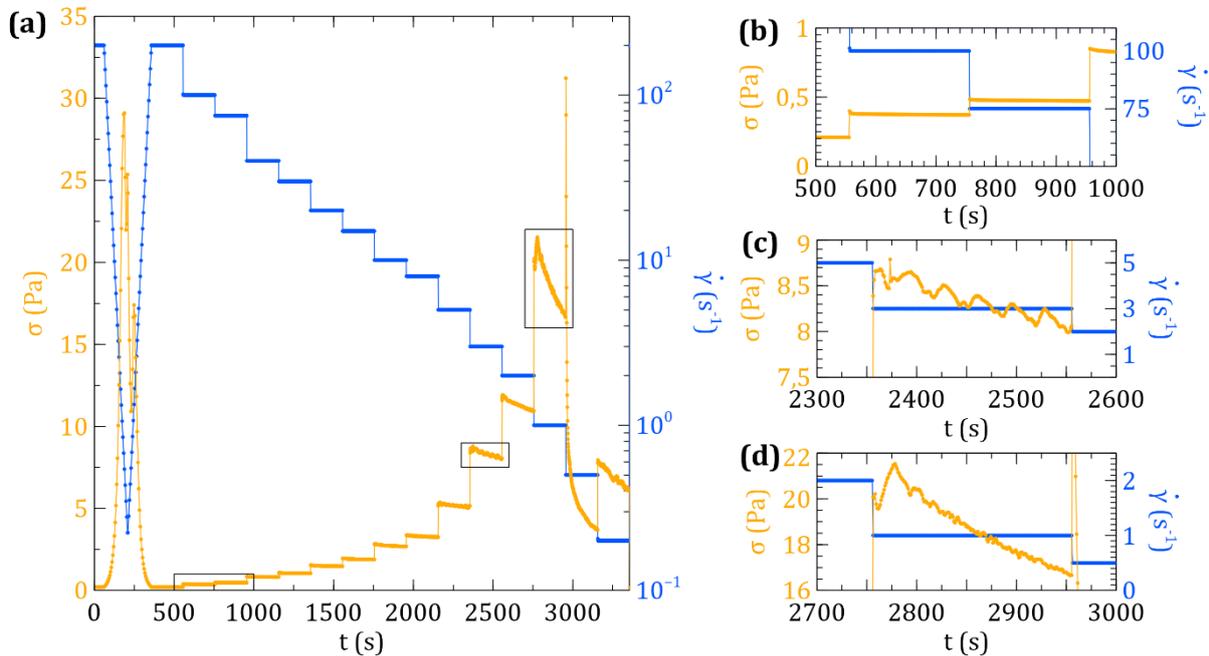


Figure 5-9 : (a) Evolution de la contrainte (orange) et du taux de cisaillement (bleu) au cours temps total du Protocole A. (b), (c) et (d) Zooms sur les parties encadrées sur la Figure (a).

L'hétérogénéité dans l'écoulement est suggérée par l'existence de trois types de comportements dans les contraintes mesurées :

- Pour $\dot{\gamma}_0 > 8 \text{ s}^{-1}$ la valeur de contrainte atteint une valeur stable en quelques dizaines de secondes (Figure 5-9 (b)),
- Pour $8 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma}_0 < 1 \text{ s}^{-1}$, la valeur de contrainte mesurée n'est pas stationnaire, mais oscille selon une période relativement régulière T_{osc} . De plus, la valeur moyenne de contrainte semble également diminuer au cours du temps (Figure 5-9 (c)),
- Pour $\dot{\gamma}_0 \leq 1 \text{ s}^{-1}$, σ chute rapidement pour atteindre des faibles valeurs sans jamais vraiment se stabiliser (Figure 5-9 (d)).

Les champs de vitesse des particules dans la boue $v(z, r, t)$ mesurés par imagerie ultrasonore pendant ce protocole peuvent nous aider à mieux comprendre la différence dans l'écoulement sur ces trois intervalles de taux de cisaillement. Afin de mieux aborder le régime stationnaire atteint sur chaque palier, les données vélocimétriques et rhéologiques sont moyennées sur les 50 dernières secondes. L'évolution moyenne de la vitesse dans l'entrefer $v(r)$ est ainsi obtenue pour chaque palier. Des exemples de profils de vitesse sont présentés sur les Figure 5-10 (b)-(e). A partir de ces données, le taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ défini en partie 2.2.3 du chapitre 2 est calculé. La Figure 5-10 (a) montre la différence entre la consigne de taux de cisaillement entrée dans le rhéomètre $\dot{\gamma}_0$, et le taux effectivement subi par la boue $\dot{\gamma}_{eff}$ sous la forme de courbes d'écoulement.

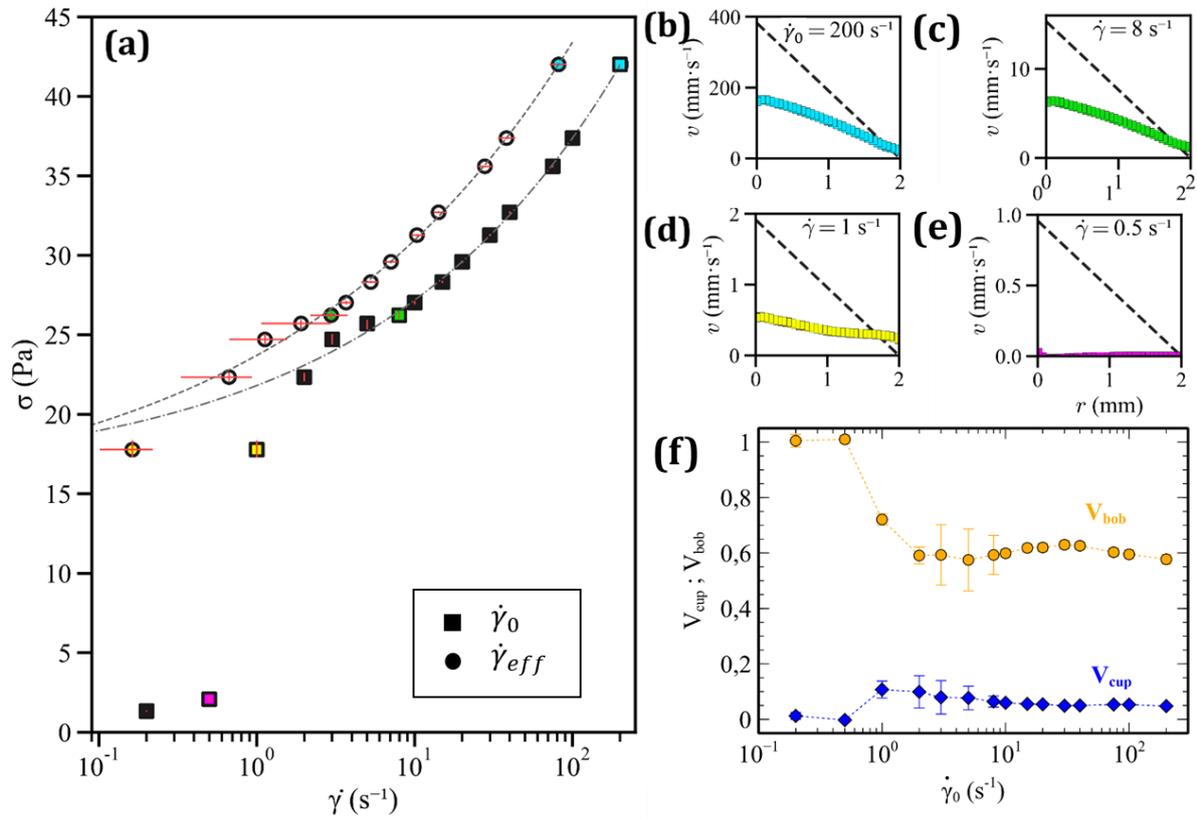


Figure 5-10 : (a) Comparaison des courbes d'écoulement tracés en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ correspondant à la consigne donnée au rhéomètre (marqueurs carrés) et en fonction du taux de cisaillement effectivement subi par le matériau $\dot{\gamma}_{eff}$ (marqueurs ronds). Les barres d'erreurs rouges symbolisent l'amplitude de variation de taux de cisaillement et de la contrainte sur les 50 dernières secondes de chaque palier. Les traits pointillés gris représentent les meilleurs ajustements des courbes d'écoulement par un modèle d'Herschel-Bulkley. Mesure réalisée à partir du Protocole A. (b), (c), (d) et (e) Variation de la vitesse moyenne dans l'entrefer respectivement lors des paliers à $\dot{\gamma}_0 = 200 s^{-1}$, $\dot{\gamma}_0 = 8 s^{-1}$, $\dot{\gamma}_0 = 1 s^{-1}$ et $\dot{\gamma}_0 = 0,5 s^{-1}$. Le trait pointillé représente le profil de vitesse attendu pour un fluide Newtonien en l'absence de glissement aux parois. (f) Evolution des taux de glissement relatifs V_{cup} (bleu) et V_{bob} (orange) en fonction de $\dot{\gamma}_0$. Les barres d'erreurs symbolisent l'amplitude de variation sur les 50 dernières secondes des intervalles de taux de cisaillement.

Tous les profils de vitesse montrent un fort glissement à la paroi de la géométrie rotative ($r = 0$ mm) où la vitesse du fluide est toujours au moins deux fois plus faible que la vitesse de la géométrie rotative v_0 (Figure 5-10 (f)). Le glissement est également perceptible à la surface de la géométrie statique ($r = 2$ mm) où une vitesse non nulle a été mesurée par vélocimétrie ultrasonore. Des observations similaires ont été faites pour tous les gradients de cisaillement, malgré le fait que les surfaces de la géométrie soient rugueuses.

Pour $\dot{\gamma}_0 > 1 s^{-1}$, la totalité de l'échantillon subit un cisaillement homogène avec absence de bandes de cisaillement. En revanche en dessous de ce taux de cisaillement, l'écoulement s'arrête complètement et atteint un régime de glissement total aux parois et un taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff} = 0 s^{-1}$ (Figure 5-11 (e)). Cette transition correspond à la forte chute de contrainte dans la courbe d'écoulement (Figure 5-9 (a)). Le passage à un écoulement de type bouchon a déjà été rapporté à plusieurs reprises dans la littérature [4], [5], [14]–[17], mais dans notre cas, nous observons également un fort glissement tout au long de la courbe d'écoulement.

La correction des données rhéologiques par substitution de $\dot{\gamma}_0$ par $\dot{\gamma}_{eff}$ induit un déplacement significatif de la courbe d'écoulement vers des gradients plus faibles. Cela a pour conséquence une modification des paramètres du modèle de Herschel-Bulkley comme affiché dans le Tableau 5-1.

Donnée	σ_c (Pa)	K (Pa·s ⁿ)	n	Intervalle utilisé pour la régression
σ vs $\dot{\gamma}_0$	15,8	6,0	0,28	2 – 200 s ⁻¹
σ vs $\dot{\gamma}_{eff}$	13,6	10,1	0,23	0,5 – 200 s ⁻¹

Tableau 5-1 : Evolution des paramètres du modèle d’Herschel-Bulkley permettant d’ajuster les courbes d’écoulement présentées sur la Figure 5-11 (a) sur l’intervalle de $\dot{\gamma}$ indiqué dans la dernière colonne.

De plus, la période T_{osc} des oscillations pseudo-périodiques observées sur les données rhéologiques de contrainte entre 8 et 1 s⁻¹ (Figure 5-9) évolue avec le taux de cisaillement appliqué $\dot{\gamma}_0$. La Figure 5-11 compare cette période à la période d’oscillation du bob T_{bob} .

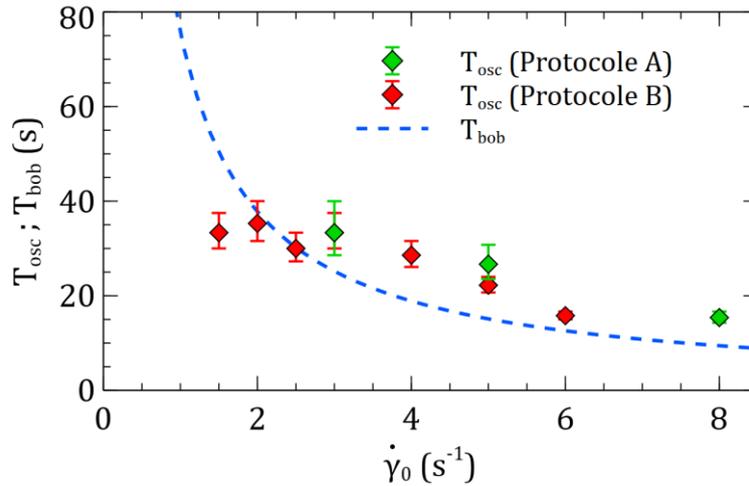


Figure 5-11 : Périodes des motifs d’oscillation T_{osc} en fonction du taux de cisaillement mesurés avec le protocole A (vert) et avec le protocole B (rouge). La période T_{osc} est calculée à partir du nombre de période d’oscillation n compté sur le signal rhéologique du palier pendant un temps t_{tot} . Dès lors $T_{osc} = t_{tot}/n$. Les barres d’erreurs représentent une incertitude sur la détermination de $n \pm 1$. La courbe bleue représente l’évolution de la période de rotation du rotor T_{bob} en fonction de $\dot{\gamma}_0$.

Nous remarquons ainsi que la période d’oscillation du signal de contrainte est proche de la période d’oscillation de la géométrie rotative, mais n’est pas strictement égale. Les oscillations ne sont donc pas simplement dues à la rotation de la géométrie rotative. La Figure 5-12 se concentre plus précisément sur la variation de la contrainte et du champ de vitesse sur un palier à $\dot{\gamma}_0 = 6$ s⁻¹.

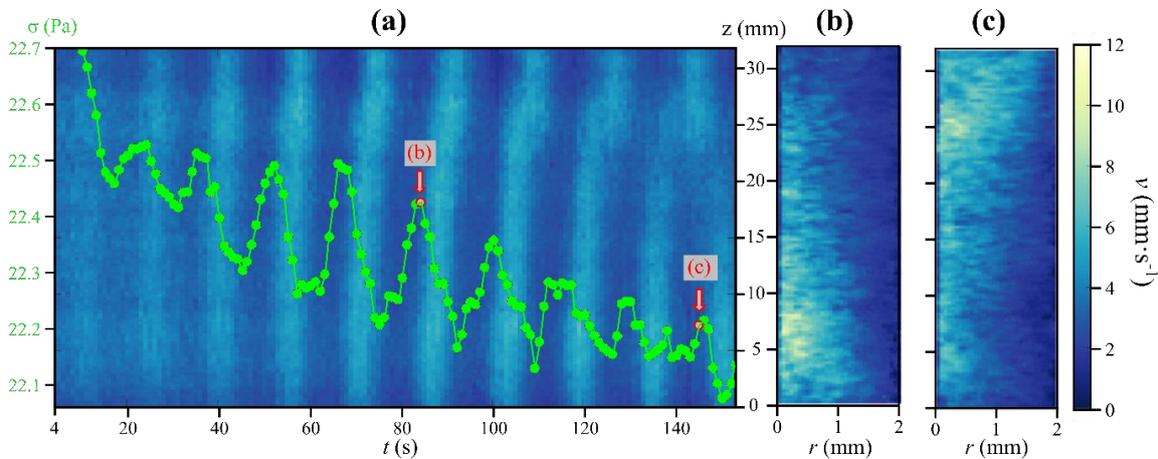


Figure 5-12 : (a) Diagramme spatio-temporel du champ de vitesse $v(z, t)$ moyenné sur la direction radiale r et représenté en fonction du temps où $t = 0$ représente le début du palier. Le taux de cisaillement imposé vaut $\dot{\gamma}_0 = 6$ s⁻¹, et le protocole complet est le Protocole A. La courbe verte représente l’évolution de la contrainte mesurée au cours du temps. (b) et (c) Champs de vitesse instantanés respectivement $v(z, r, t = 85$ s) et $v(z, r, t = 145$ s). Les instants correspondants sont indiqués par des flèches rouges dans (a).

Il apparaît sur la Figure 5-12 (a) que les phases de diminution de la contrainte mesurée semblent être synchronisées avec des phases d'augmentation de la vitesse dans l'échantillon. De plus, là où les Figure 5-12 (b) et (c) traduisent une répartition homogène du cisaillement dans la direction radiale, l'écoulement apparaît comme étant très hétérogène le long de la hauteur de l'échantillon. En effet, les fluctuations de vitesse semblent se propager du bas vers le haut de la cellule de Couette.

A partir des données vélocimétriques, nous calculons le taux de cisaillement effectif moyenné sur la hauteur de l'échantillon $\dot{\gamma}_{eff}$ à chaque instant (Figure 5-13).

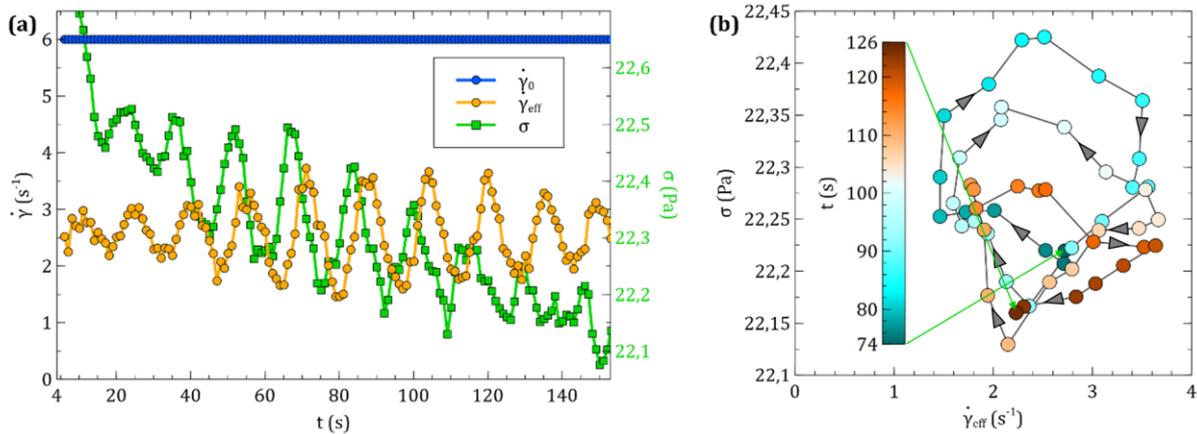


Figure 5-13 : (a) Evolution de $\dot{\gamma}_0$, $\dot{\gamma}_{eff}$, et σ au cours du temps de palier. (b) Contrainte σ exprimée en fonction du taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ entre $t = 74$ s et $t = 126$ s. Les flèches grises indiquent quelques directions d'évolutions des grandeurs en fonction du temps.

Nous remarquons ici que $\dot{\gamma}_{eff}$ et σ semblent évoluer en quadrature de phase, c'est-à-dire que lorsque la contrainte mesurée présente un minimum, le taux de cisaillement effectif augmente, et lorsque le taux effectif est à son maximum, la contrainte diminue. La courbe sur la Figure 5-13 (b), qui montre ces deux grandeurs représentées l'une en fonction de l'autre, a une allure d'un cercle dont le centre se déplace vers les faibles contraintes du fait de la thixotropie du matériau qui conduit à une diminution globale de la viscosité aux temps longs. La Figure 5-13 (a) montre également que le taux effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ est inférieur au taux appliqué $\dot{\gamma}_0$ d'un facteur 2 en moyenne.

Ainsi la vélocimétrie ultrasonore a permis de détecter un important glissement aux parois malgré la rugosité de surface des géométries. La présence de ce phénomène pour les hauts gradients de cisaillement n'aurait pas pu être identifiée uniquement à partir des données rhéologiques. De plus, nous avons pu recalculer les propriétés rhéologiques réelles de la boue en s'affranchissant du glissement. Enfin, nous avons pu mieux comprendre les mouvements internes du fluide dans l'entrefer pendant des phénomènes complexes sous taux de cisaillement constant. A présent, nous allons solliciter le matériau non pas à taux de cisaillement constant mais à contrainte constante.

2.2 Démarrage de l'écoulement sous contrainte

2.2.1 Protocoles

Une contrainte de cisaillement constante σ_0 est appliquée à un échantillon de boue laissé au repos. Afin de garantir un état initial reproductible, la boue est tout d'abord précisaillée et une courbe d'écoulement est utilisée comme référence (Figure 5-14). Aucun taux de cisaillement supérieur à 20 s⁻¹ n'est appliqué à la boue afin de réduire la chute de viscosité observée à haut taux de cisaillement (Figure 5-7).

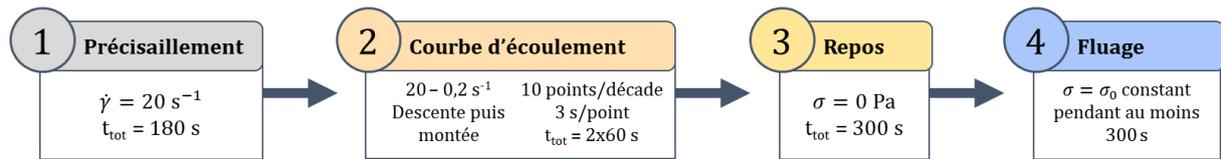


Figure 5-14 : Protocole rhéologique du démarrage de l'écoulement sous contrainte.

Ce protocole est réalisé sur plusieurs échantillons de boue en faisant varier σ_0 de 29 Pa à 31 Pa autour du seuil d'écoulement. Il convient de noter que cette plage de contrainte est nettement supérieure aux valeurs σ_c indiquées dans le Tableau 5-1. Cela est dû au fait que les mesures à taux de cisaillement imposé dans la section précédente partaient d'un état fluidifié de la boue (contrainte seuil dynamique), là que la boue est ici dans un état initial de type solide (contrainte seuil statique).

2.2.2 Effet de la contrainte sur la mise en écoulement de la boue

La Figure 5-15 représente le taux de cisaillement enregistré par le rhéomètre pendant les expériences de fluage, c'est-à-dire pendant l'application d'une contrainte de cisaillement constante. La stabilité de la contrainte appliquée par le rhéomètre est discutée en ANNEXE 10.

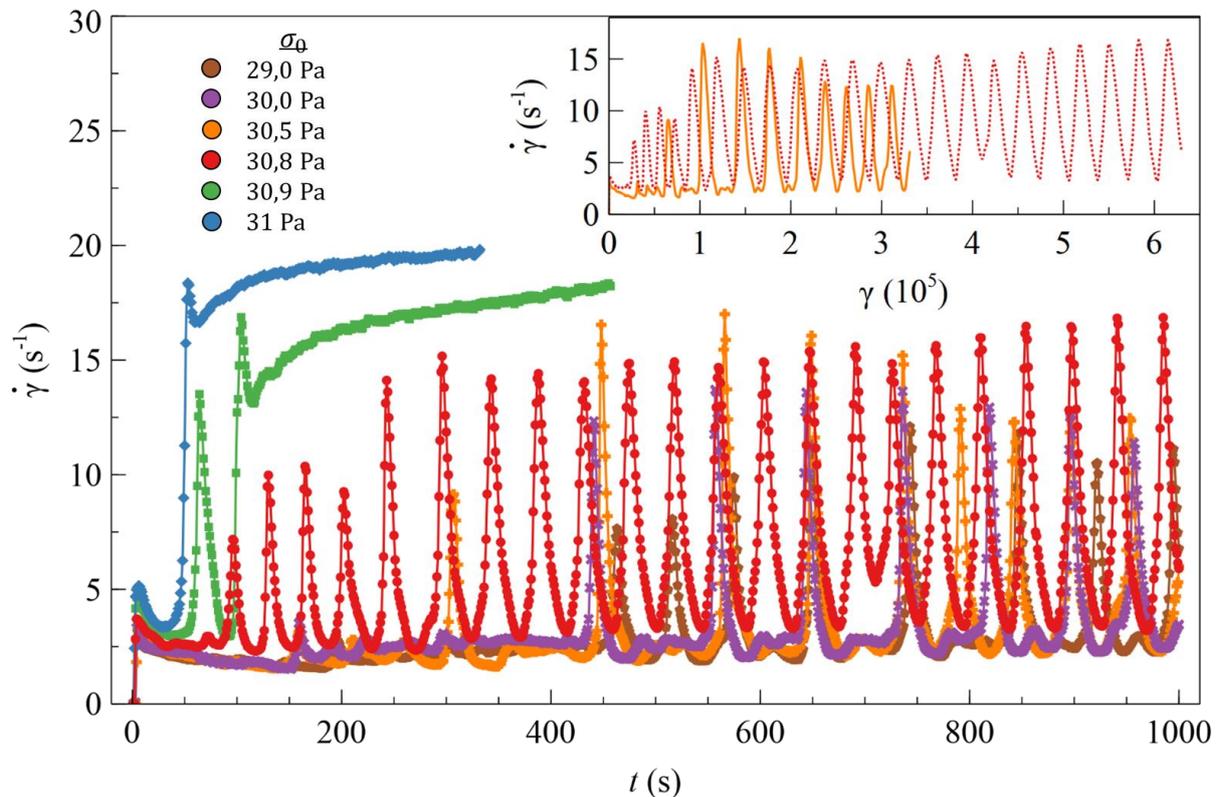


Figure 5-15 : Taux de cisaillement enregistré par le rhéomètre sous fluage à différentes contraintes σ_0 . L'encart montre l'évolution de la déformation cumulée γ enregistrée pour $\sigma_0 = 30,5$ Pa (orange) et $\sigma_0 = 30,8$ Pa.

La première observation que nous pouvons faire consiste à remarquer que la réponse du système est très sensible à la contrainte appliquée : une variation de seulement 0,1 Pa sur σ_c change drastiquement l'allure et l'évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ mesuré par le rhéomètre.

Pour les deux contraintes les plus faibles, $\sigma_0 = 29,0$ Pa et $\sigma_0 = 30,0$ Pa, le taux de cisaillement enregistré par le rhéomètre reste initialement faible à environ 2-3 s^{-1} pendant environ 400 s. Après cette période, $\dot{\gamma}$ présente des augmentations brutales jusqu'à 10-15 s^{-1} avant de revenir à

l'état initial de « faible taux de cisaillement ». Ces pics se répètent alors dans le temps de façon plus ou moins régulière. Chacun de ces pics dure environ 30 s.

Lorsque la contrainte est augmentée jusqu'à $\sigma_0 = 30,5$ Pa et $\sigma_0 = 30,8$ Pa, le comportement oscillatoire commence plus tôt dans l'intervalle de fluage. L'intervalle de temps entre le pic apparaissant en i -ième position, et le pic apparaissant en position $(i + 1)$ est noté $\Delta t_{(i)-(i+1)}$ et représente le temps entre deux pics successifs. Celui-ci diminue lorsque la contrainte augmente comme le montre la Figure 5-16. Lorsque la contrainte est augmentée à $\sigma_0 = 30,9$ Pa, deux pics sont observés à $t = 64$ s et à $t = 100$ s, mais contrairement aux expériences de fluage réalisées à des contraintes légèrement plus faibles, le second pic ne se termine pas en retournant vers un régime de « faible taux de cisaillement », mais se maintient à une valeur élevée de taux de cisaillement, autour de $\dot{\gamma} = 15$ s⁻¹. A $\sigma_0 = 31,0$ Pa, le taux de cisaillement ne présente plus qu'un seul petit maximum à $t = 56$ s. Le taux de cisaillement reste alors dans un régime de « fort taux de cisaillement » en augmentant lentement dans le temps, ce qui indique une diminution de la viscosité sous cisaillement par destruction progressive de la microstructure de la boue.

Si l'apparition des pics était causée par l'angle de rotation du *bob*, alors la différence entre les valeurs de déformation γ correspondant à deux pics successifs devrait rester constante. Or, l'écart de la Figure 5-15 montre que les maxima de taux de cisaillement observés ne sont pas espacés de la même valeur de déformation. Nous pouvons alors en déduire que ce phénomène ne peut pas être attribué simplement à l'évolution de la position du *bob* au cours du temps, et que d'autres mécanismes doivent entrer en jeu.

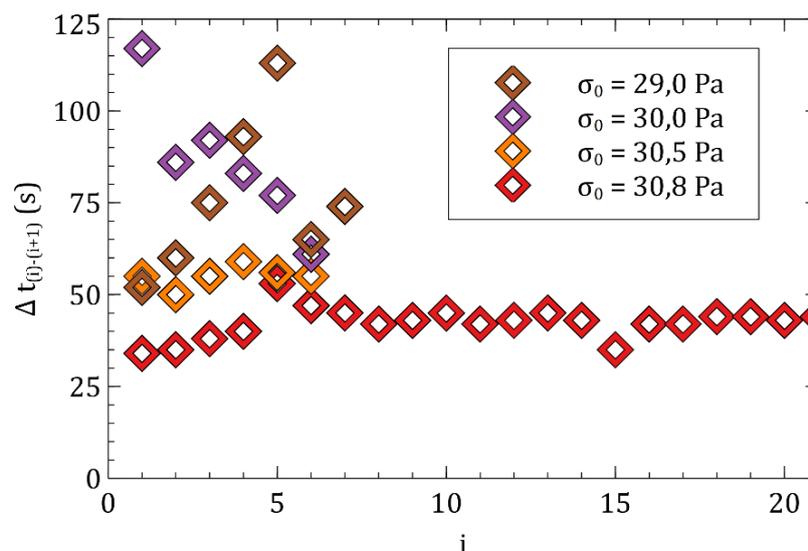


Figure 5-16 : Évolution de la durée entre deux pics successifs en position i et $i + 1$: $\Delta t_{(i)-(i+1)}$ mesurés pendant les fluages à différents σ_0 pour $t \leq 1\ 000$ s.

En résumé, l'évolution temporelle du taux de cisaillement pendant une expérience de fluage au voisinage du seuil d'écoulement peut prendre trois types d'allures différentes :

- Un régime à « faible taux de cisaillement » où le taux de cisaillement mesuré stagne à $\dot{\gamma} = 2 - 3$ s⁻¹,
- Un régime d'apparition de pics qui durent environ une trentaine de seconde, et
- Un régime à « cisaillement élevé » où le système s'écoule de plus en plus rapidement en raison de la destruction progressive de la microstructure.

Afin de clarifier le comportement du fluide dans ces trois régimes différents, des mesures de vélocimétrie ultrasonore qui englobent les 200 premières secondes des expériences de fluage ont été réalisées. L'intervalle de temps entre chaque acquisition d'un champ de vitesse $v(z, r, t)$ est fixé à 1 seconde.

La Figure 5-17 (a) présente les vitesses du fluide au niveau des parois de la géométrie v_1 et v_2 , dont la méthode de calcul est décrite en partie 2.2.3 du chapitre 2 de ce manuscrit, dans le cas de « faible taux de cisaillement » ($\sigma_0 = 29,0$ Pa). Ces vitesses sont également comparés avec la vitesse v_0 du cylindre rotatif dénoté « bob » dans la suite déduite du taux de cisaillement mesuré par le rhéomètre.

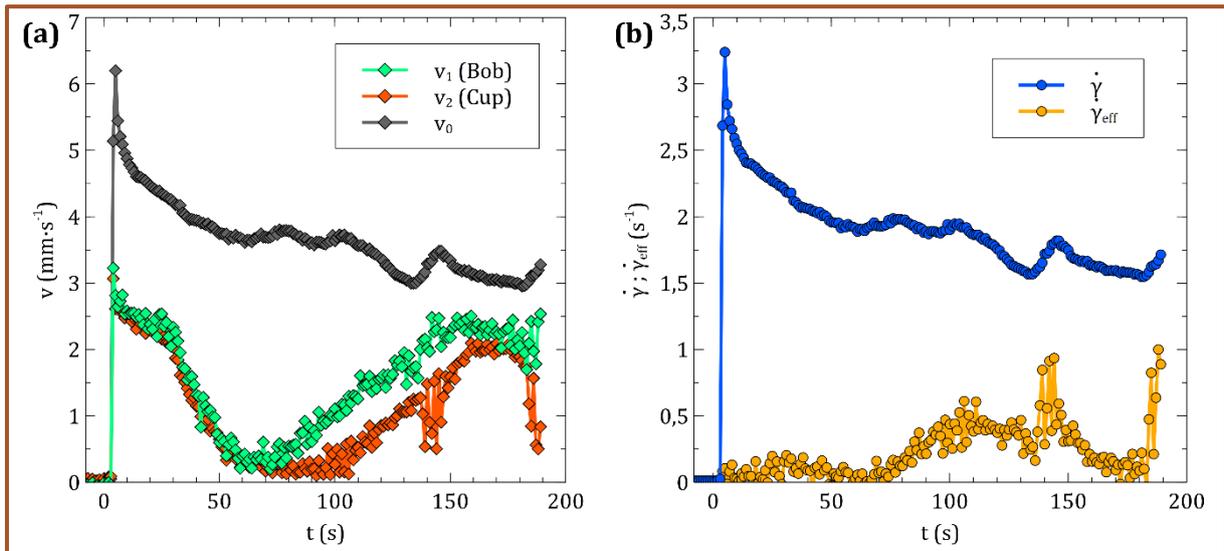


Figure 5-17 (a) : Evolution des vitesses du bob v_0 (gris), du fluide proche du bob v_1 (turquoise) et du fluide proche de la cup v_2 (orange foncé) au cours du temps du fluage à $\sigma_0 = 29,0$ Pa. **(b)** Evolution du taux de cisaillement mesuré par le rhéomètre $\dot{\gamma}_0$ et du taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ calculé à partir des données de vélocimétrie ultrasonore au cours du temps pour un fluage à $\sigma_0 = 29,0$ Pa.

Il apparait alors que v_1 et v_2 prennent des valeurs très proches dans ce régime. L'échantillon se déplace donc dans l'entrefer, mais n'est pourtant pas véritablement cisailé. En effet, comme le montre la Figure 5-17 (b), $\dot{\gamma}_{eff}$ reste toujours très faible par rapport au taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ mesuré par le rhéomètre. L'écoulement dans le régime de « faible cisaillement » semble donc être de type « bouchon », c'est-à-dire, en rotation solide : les mécanismes de cisaillement sont dominés par d'importants phénomènes de glissement aux parois.

La Figure 5-18 présente l'évolution des vitesses du fluide aux parois dans le cas où des pics périodiques apparaissent ($\sigma_0 = 30,8$ Pa) ainsi que les taux de cisaillement correspondants.

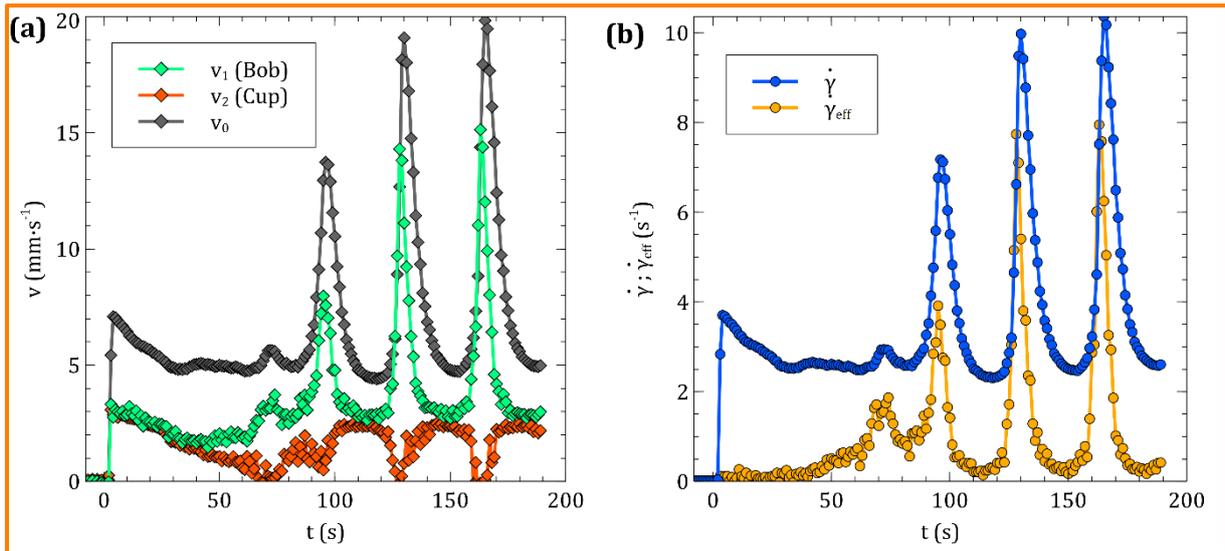


Figure 5-18 (a) : Evolution des vitesses du bob v_0 (gris), du fluide proche du bob v_1 (turquoise) et du fluide proche de la cup v_2 (orange foncé) au cours du temps du fluage à $\sigma_0 = 30,8 \text{ Pa}$. **(b)** Evolution du taux de cisaillement mesuré par le rhéomètre $\dot{\gamma}_0$ et du taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ calculé à partir des données de vélocimétrie ultrasonore au cours du temps pour un fluage à $\sigma_0 = 30,8 \text{ Pa}$.

Dans les 30 premières secondes du fluage à $\sigma_0 = 30,8 \text{ Pa}$, les vitesses du fluide aux parois sont égales, et le système est en glissement total pendant quelques instants. Un léger cisaillement apparaît alors, mais devient significatif uniquement à l'approche d'un pic. Si l'on s'attarde sur les pics à $t = 130 \text{ s}$ et $t = 165 \text{ s}$, nous observons une augmentation rapide de v_1 qui devient alors aussi grande que v_0 , accompagnée d'une diminution tout aussi rapide de v_2 qui atteint ponctuellement une valeur nulle. Le système adhère donc totalement aux parois et est complètement cisailé. Toutefois, au bout de moins de 5 secondes, les vitesses du fluide se remettent à diverger du cas idéal, et quelques secondes plus tard, le bob se met à ralentir et $\dot{\gamma}_0$ diminue. Dès lors, l'apparition de pics réguliers semble être une alternance entre des périodes à très faible et fort glissement qui suggère un comportement de type « collé-glissé » (ou « *stick-slip* » en anglais).

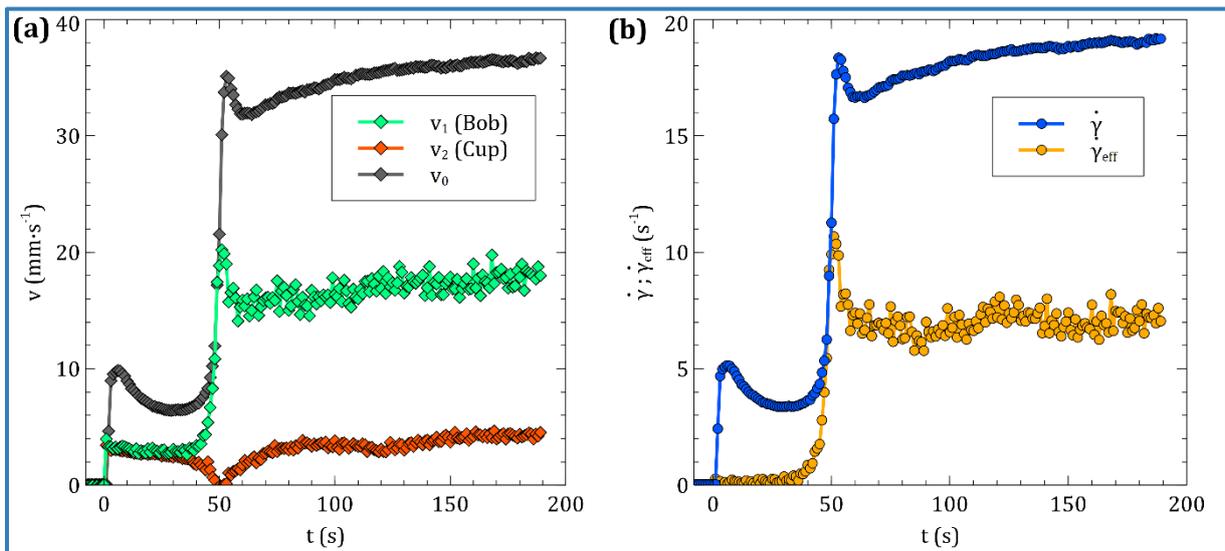


Figure 5-19 (a) : Evolution des vitesses du bob v_0 (gris), du fluide proche du bob v_1 (turquoise) et du fluide proche de la cup v_2 (orange foncé) au cours du temps du fluage à $\sigma_0 = 31,0 \text{ Pa}$. **(b)** Evolution du taux de cisaillement mesuré par le rhéomètre $\dot{\gamma}_0$ et du taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ calculé à partir des données de vélocimétrie ultrasonore au cours du temps pour un fluage à $\sigma_0 = 31,0 \text{ Pa}$.

Enfin, il est intéressant de noter que pour une contrainte légèrement plus élevée ($\sigma_0 = 31,0$ Pa), trois types d'écoulement sont présents successivement (Figure 5-19). Pour $t < 40$ s, les vitesses du fluide aux parois sont égales traduisant le glissement total dans un régime de « faible cisaillement ». Entre 45 et 50 s, le glissement aux parois disparaît et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ augmente nettement, de la même façon que lors de l'apparition d'un pic. Toutefois, contrairement aux données de la Figure 5-18 obtenues à $\sigma_0 = 30,8$ Pa, le taux de cisaillement conserve ici un niveau élevé et les vitesses v_1 et v_2 se stabilisent. Le taux de cisaillement est ensuite légèrement croissant, à cause du caractère thixotrope de la boue STEMA.

Dans le régime à « cisaillement élevé », le taux de glissement relatif au niveau de la géométrie rotative est $V_{bob} = 50\%$, et celui au niveau de la géométrie statique vaut $V_{cup} = 11\%$. La description de ces grandeurs a fait l'objet de la partie 2.2.3 du chapitre 2 de ce manuscrit.

2.2.3 Acquisition ultrasonore rapide pendant un pic de taux de cisaillement

Pour pouvoir mieux comprendre les phénomènes complexes qui ont lieu lors de l'apparition des pics de taux de cisaillement, nous cherchons ici à obtenir une image plus complète de l'écoulement. Pour cela, des acquisitions ultrasonores ont été réalisées avec une plus grande fréquence d'acquisition (5 images/seconde) et les images du champ de vitesse ne sont pas moyennées selon la direction verticale z . Ainsi, pour chaque profil de vitesse acquis sur chacun des 128 canaux de la sonde ultrasonore, le taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}(z)$ ainsi que les taux de glissements relatifs $V_{cup}(z)$ et $V_{bob}(z)$ sont calculés. L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur la Figure 5-20 pour le pic observé autour de $t=520$ s lors du fluage à la contrainte à $\sigma_0 = 30,8$ Pa.

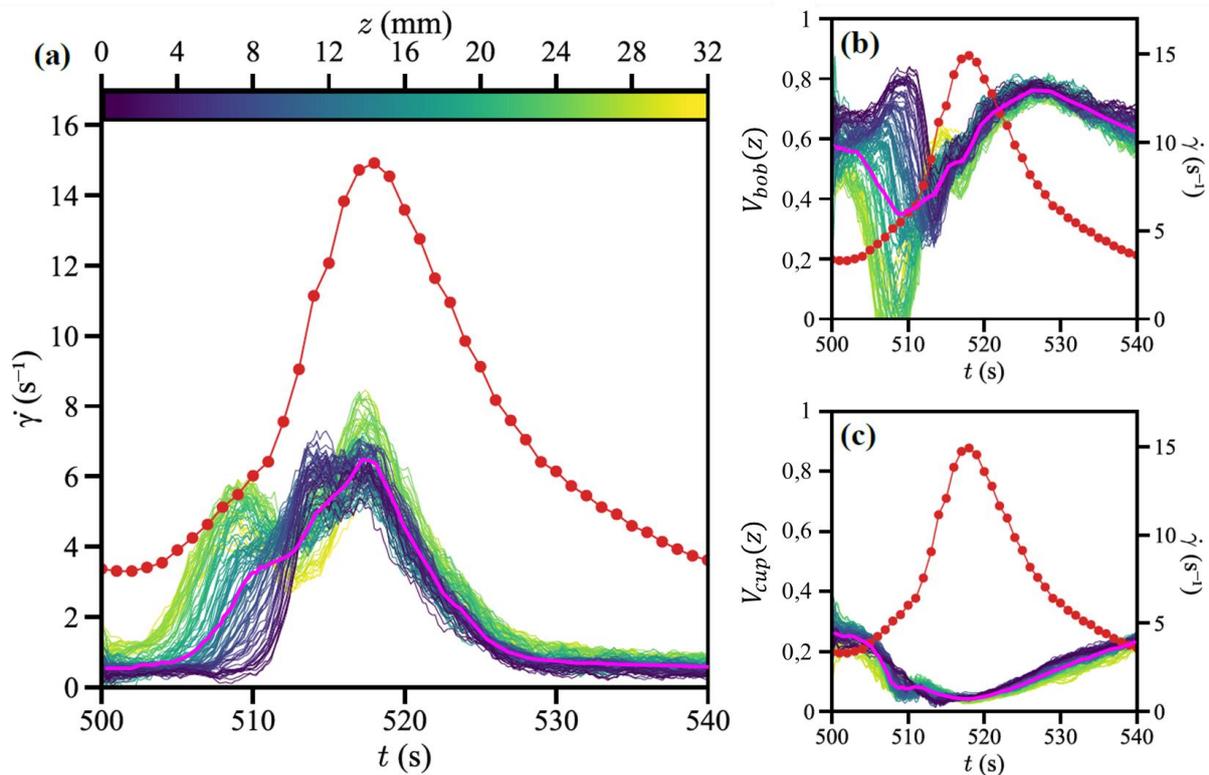


Figure 5-20 : Analyse des données d'imagerie ultrasonore couplée à la rhéologie obtenues pendant un fluage à $\sigma_0 = 30,8$ Pa. $z = 0$ représente le bas de la zone d'acquisition ultrasonore, et $z = 32$ mm le haut. Les courbes rouges représentent le taux de cisaillement mesuré par le rhéomètre $\dot{\gamma}_0$. **(a)** Evolutions temporelles du taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}(z)$ (gradient de couleur). La courbe magenta représente la moyenne sur z de $\dot{\gamma}_{eff}(z)$. **(b)** et **(c)** Evolutions temporelles des taux de glissement relatifs $V_{bob}(z)$ et $V_{cup}(z)$ (gradient de couleur). La courbe magenta représente la moyenne sur z de $V_{bob}(z)$ et $V_{cup}(z)$.

Nous pouvons voir qu'avant ($t = 500$ s) et après le pic de taux de cisaillement ($t = 540$ s), l'échantillon se trouve dans un régime de « faible taux de cisaillement » puisque $\dot{\gamma}_0 \approx 3,5 \text{ s}^{-1}$. Dans cette condition, le taux de cisaillement effectif moyenné sur la hauteur z vaut $\dot{\gamma}_{eff} \approx 0,5 \text{ s}^{-1}$, le taux de glissement relatif au niveau du *bob* vaut alors $V_{bob} \approx 60 \%$ et celui au niveau de la *cup* vaut $V_{cup} \approx 25 \%$. A $t = 503$ s, $\dot{\gamma}_{eff}(z)$ commence à augmenter dans la partie de l'échantillon correspondant à la partie haute de la zone d'acquisition des ultrasons (courbe jaune), et atteint $\dot{\gamma}_0$ pour $t = 507 - 510$ s. Cela indique que l'échantillon adhère localement à la paroi du *bob*, comme le confirment les taux de glissement extrêmement faibles (Figure 5-20 (b) et (c)). L'augmentation de $\dot{\gamma}_{eff}(z)$ se transmet progressivement au reste de l'échantillon, et les 32 mm de la zone d'acquisition subissent un démarrage de $\dot{\gamma}_{eff}(z)$ en environ 8 secondes. Le phénomène de démarrage de l'écoulement est donc transmis verticalement dans l'échantillon à une vitesse d'environ $4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les valeurs de $\dot{\gamma}_{eff}(z)$ subissent alors une phase de diminution décalée dans le temps qui commence vers $t = 510$ s pour le haut de l'échantillon (courbe jaune), et vers $t = 514$ s pour le bas (courbe bleue foncée). Tous les taux de cisaillement effectifs locaux $\dot{\gamma}_{eff}(z)$ augmentent alors à nouveau de façon synchrone, et atteignent un maximum vers $7 - 8 \text{ s}^{-1}$ à $t = 518$ s. Les taux de cisaillement effectifs se mettent alors à chuter uniformément sur la hauteur de l'échantillon, atteignent $\dot{\gamma}_{eff} = 1 \text{ s}^{-1}$ à $t = 527$ s, et se stabilisent vers $\dot{\gamma}_{eff} \approx 0,5 \text{ s}^{-1}$ à partir de $t = 533$ s. Au total, le pic a duré une trentaine de secondes.

Afin de corréler les mécanismes de glissement observés aux parois au cisaillement dans le volume de l'échantillon, la Figure 5-21 présente l'évolution des taux de glissements relatifs moyennés sur la hauteur de l'échantillon en fonction de $\dot{\gamma}_{eff}$ pendant ce pic.

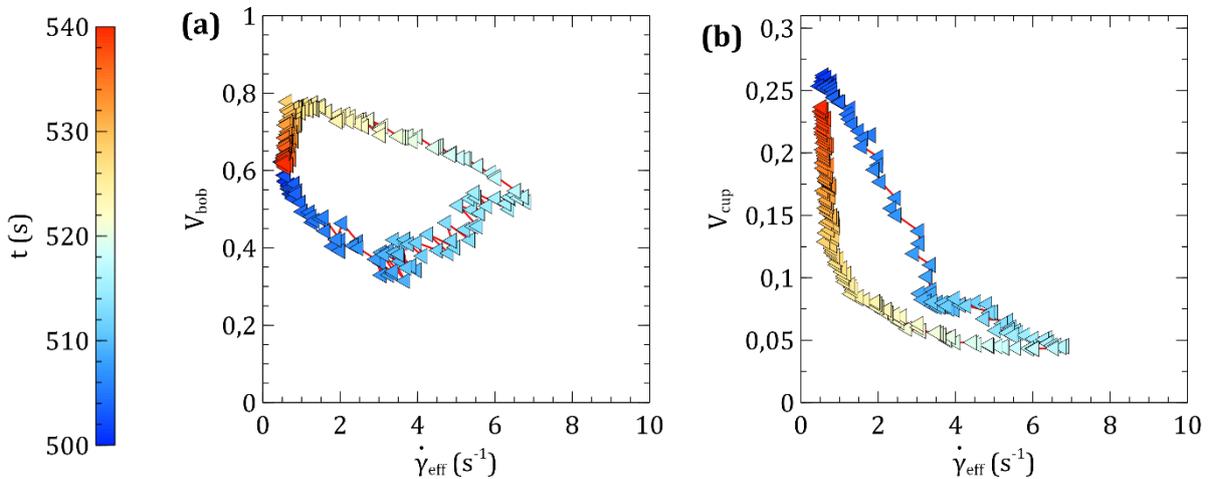


Figure 5-21 : (a) et (b) Evolution du taux de glissement au niveau du *bob* V_{bob} et au niveau de la *cup* V_{cup} en fonction du taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_{eff}$ Donnée enregistré lors du pic présenté sur la Figure 5-20.

Nous observons que les courbes ainsi tracées forment une boucle traduisant le fait que le phénomène est oscillatoire. Le description du comportement de $\dot{\gamma}_{eff}$, V_{cup} et V_{bob} peut être séparée en quatre temps distincts :

- Dans un premier temps, au début du pic, V_{cup} et V_{bob} diminuent alors que $\dot{\gamma}_{eff}$ augmente. Le glissement aux parois devient donc moins important, et l'échantillon commence à être cisailé,
- Ensuite, $\dot{\gamma}_{eff}$ continue d'augmenter, la diminution de V_{cup} ralentit alors que V_{bob} se met à augmenter. Le cisaillement de l'échantillon est donc poursuivi, mais le glissement au niveau de la géométrie rotative revient en force,

- Dans un troisième temps, V_{bob} continue d'augmenter, et V_{cup} se met également à augmenter alors que $\dot{\gamma}_{eff}$ diminue. Le glissement augmente donc aux deux parois de la géométrie, et le cisaillement devient moins intense dans l'échantillon,
- Enfin, V_{cup} et $\dot{\gamma}_{eff}$ diminuent et V_{cup} augmente : le cisaillement est alors de plus en plus faible.

Des analyses similaires réalisées sur d'autres pics ont montré que les tendances présentées sur la Figure 5-21 sont répétables sur les différents pics visibles sur la Figure 5-15. On en conclut que l'écoulement pendant ces pics suit un mécanisme local alternant de périodes de « *stick* », c'est-à-dire d'adhérence relative au niveau de la paroi du *bob*, suivies par des périodes de « *slip* », c'est-à-dire de glissement généralisé au niveau des parois de la cellule du rhéomètre.

Une autre façon de représenter ce phénomène consiste à comparer les vitesses de la boue au niveau du *bob* v_1 et de la *cup* v_2 avec la vitesse du *bob* v_0 . Ces trois grandeurs sont moyennées sur la hauteur de l'échantillon (Figure 5-22). Nous rappelons que pour l'écoulement d'un fluide newtonien en l'absence de glissement au paroi, $v_1 = v_0$ et $v_2 = 0$.

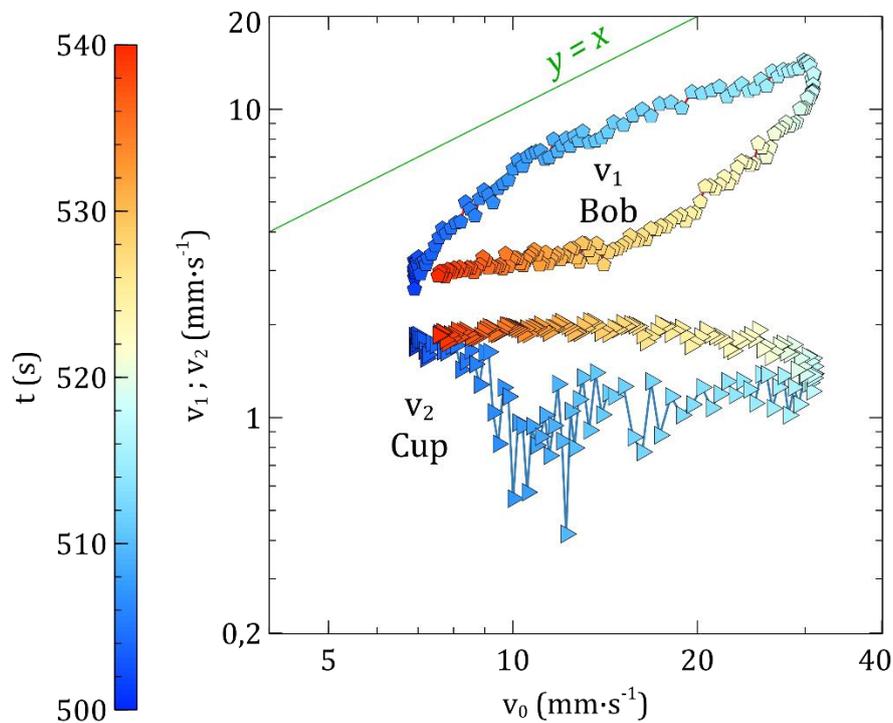


Figure 5-22 : Evolution des vitesses de la boue au niveau du *bob* v_1 et de la *cup* v_2 en fonction de la vitesse du *bob* v_0 pendant le pic présenté sur la Figure 5-20. La courbe verte représente la fonction $y = x$.

Nous remarquons que les vitesses du fluide aux parois suivent deux boucles selon des sens de rotation opposés. La vitesse du fluide au niveau du *bob* augmente, puis diminue tandis que celui au niveau de la *cup* diminue, puis augmente. Cet écoulement de type « *stick-slip* » a déjà été observé dans la littérature [18], mais uniquement sur des suspensions rhéoépaississantes, et jamais avec un échantillon dont la fraction volumique est si faible.

Rappelons toutefois que l'acquisition ultrasonore ne concerne qu'un seul côté de la cellule. Il n'est donc pas possible en toute rigueur d'identifier si les zones de l'échantillon en mouvement sont de forme torique, ou sont en rotation autour de la géométrie rotative. Le lien entre la contrainte mesurée globalement sur l'échantillon et les oscillations du taux de cisaillement effectif nous laisse quand même penser que ce type de phénomène a lieu tout autour de la géométrie.

Pour l'instant, seule la boue STEMA à 250 g/kg a été imagée par ultrasons. Il serait intéressant de réaliser des expériences similaires sur des boues plus ou moins concentrées. Cela permettrait notamment de modifier la contrainte seuil du matériau, et d'identifier dans quelle mesure celui-ci joue un rôle dans l'apparition des hétérogénéités observées ici.

Même si la rugosité de surface des parois de la géométrie utilisée pour ces expériences n'a pas permis d'empêcher l'apparition de glissement aux parois, il est possible que l'utilisation de rugosités de surface plus élevées permettraient de s'opposer à l'apparition de ces phénomènes oscillatoires aux alentours du seuil du matériau cisailé.

3 CONCLUSION DU CHAPITRE

Les données rhéologiques obtenues sur la boue STEMA ont révélé plusieurs comportements intéressants et originaux. La boue a été identifiée comme un fluide viscoélastique à seuil, présentant des propriétés thixotropes dues à l'organisation de sa microstructure. Lorsque la teneur en eau de la boue varie dans la gamme étudiée, les modules viscoélastiques du domaine linéaire ainsi que les contraintes seuil augmentent fortement avec la fraction massique de solide selon une loi de puissance. Enfin, nous avons aussi pu mettre en évidence une diminution de la viscosité de la boue et une augmentation de son caractère rhéofluidifiant au cours d'un cisaillement intense et prolongé.

Le couplage avec un dispositif d'imagerie ultrasonore nous a permis de détecter la présence d'importants phénomènes de glissement aux parois dans une grande gamme de taux de cisaillement allant au moins jusqu'à $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$. Nous avons caractérisé l'écoulement du fluide lors d'oscillations pseudo-périodiques sous un taux de cisaillement constant, révélant des hétérogénéités spatiales et temporelles de l'écoulement dans l'entrefer. Lors de paliers de fluage, nous avons pu examiner des régimes d'écoulement non stationnaires au voisinage de la contrainte seuil. Nous avons ainsi observé des pics de taux de cisaillement, indiquant des phénomènes récurrents de type « *stick-slip* », ainsi que des écoulements « bouchon » caractérisés par un glissement total aux parois.

Ainsi, cette étude a démontré la nécessité d'utiliser une technique locale d'imagerie couplée à la rhéologie classique pour explorer toute la complexité des écoulements d'une boue modèle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Mouzaoui, J. C. Baudez, M. Sauceau, et P. Arlabosse, « How to avoid evaporation during rheological measurements of dewatered pasty sludge at high temperature », *Water Sci. Technol.*, vol. 79, n° 8, p. 1503-1510, 2019, doi: 10.2166/wst.2019.150.
- [2] P. Lehéricey, P. Snabre, A. Delots, N. Holten-Andersen, et T. Divoux, « Time-resolved rheometry of drying liquids and suspensions », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 65, n° 3, p. 427-436, 2021, doi: 10.1122/8.0000214.
- [3] Y. M. Joshi, « Dynamics of colloidal glasses and gels », *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 5, p. 181-202, 2014, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-060713-040230.
- [4] H. A. Barnes, « A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure », *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 56, n° 3, p. 221-251, 1995, doi: 10.1016/0377-0257(94)01282-M.
- [5] J. R. Seth, C. Locatelli-Champagne, F. Monti, R. T. Bonnecaze, et M. Cloitre, « How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces? », *Soft Matter*, vol. 8, n° 1, p. 140-148, 2012, doi: 10.1039/c1sm06074k.
- [6] D. Bonn, M. M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, et S. Manneville, « Yield stress materials in soft condensed matter », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 89, n° 3, p. 1-44, 2017, doi: 10.1103/RevModPhys.89.035005.
- [7] A. Mujumdar, A. N. Beris, et A. B. Metzner, « Transient phenomena in thixotropic systems », *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 102, n° 2, p. 157-178, 2002, doi: 10.1016/S0377-0257(01)00176-8.
- [8] P. C. F. Møller, J. Mewis, et D. Bonn, « Yield stress and thixotropy: On the difficulty of measuring yield stresses in practice », *Soft Matter*, vol. 2, n° 4, p. 274-283, 2006, doi: 10.1039/b517840a.
- [9] R. H. Ewoldt, M. T. Johnston, et L. M. Caretta, « Experimental Challenges of Shear Rheology: How to Avoid Bad Data », in *Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering*, 2014, p. 207-241.
- [10] W. Shih, Y. Shih, S. Kim, J. Liu, et I. A. Aksay, « Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels », vol. 42, n° 8, 1990.
- [11] S. Mantellato et R. J. Flatt, « Shifting factor—A new paradigm for studying the rheology of cementitious suspensions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, n° 6, p. 3562-3574, 2020, doi: 10.1111/jace.17040.
- [12] H. A. Barnes et K. Walters, « The yield stress myth? », *Rheol. Acta*, vol. 24, n° 4, p. 323-326, 1985, doi: 10.1007/BF01333960.
- [13] G. Ovarlez, F. Mahaut, F. Bertrand, et X. Chateau, « Flows and heterogeneities with a vane tool: Magnetic resonance imaging measurements », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 55, n° 2, p. 197-223, 2011, doi: 10.1122/1.3526349.
- [14] T. Liberto, M. Le Merrer, S. Manneville, et C. Barentin, « Interparticle attraction controls flow heterogeneity in calcite gels », *Soft Matter*, vol. 16, n° 40, p. 9217-9229, 2020, doi: 10.1039/d0sm01079k.
- [15] V. Bertola, F. Bertrand, H. Tabuteau, D. Bonn, et P. Coussot, « Wall slip and yielding in pasty materials », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 47, n° 5, p. 1211-1226, 2003, doi: 10.1122/1.1595098.
- [16] S. P. Meeker, R. T. Bonnecaze, et M. Cloitre, « Slip and flow in pastes of soft particles: Direct observation and rheology », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 48, n° 6, p. 1295-1320, 2004, doi: 10.1122/1.1795171.

- [17] X. Zhang *et al.*, « Wall Slip of Soft-Jammed Systems: A Generic Simple Shear Process », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, n° 20, p. 1-5, 2017, doi: 10.1103/PhysRevLett.119.208004.
- [18] G. Ovarlez *et al.*, « Density waves in shear-thickening suspensions », *Sci. Adv.*, vol. 6, n° 16, p. 1-11, 2020, doi: 10.1126/sciadv.aay5589.

CHAPITRE 4 : ULTRASONS DE PUISSANCE ET RHEOLOGIE

SOMMAIRE

1	Évaluation du dispositif expérimental sur le comportement viscoélastique des boues étudiées.....	135
1.1	<u>Élaboration d'un protocole standard de balayage en temps</u>	<u>135</u>
1.1.1	Influence de la puissance des ultrasons sur le domaine linéaire	135
1.1.2	Description du protocole des balayages en temps sous ultrasons	137
1.2	<u>Etude de l'effet de la température.....</u>	<u>138</u>
1.2.1	Mesure de l'élévation de température du transducteur	138
1.2.2	Effets de la température sur l'évolution temporelle des modules viscoélastiques 139	
1.2.3	Effets d'une augmentation rapide de la température sur l'évolution temporelle des modules viscoélastiques.....	141
1.2.4	Discussion.....	143
1.3	<u>Résultats des balayages en temps en présence d'ultrasons.....</u>	<u>144</u>
1.3.1	Expériences sur des boues STEMA à différents extraits secs	144
1.3.2	Expériences sur les boues simplifiées	145
1.4	<u>Analyse des balayages en temps en présence d'ultrasons.....</u>	<u>147</u>
1.4.1	Méthode de quantification de l'évolution des modules.....	147
1.4.2	Quantification de la modification des modules sous ultrasons.....	149
1.4.3	Quantification de la récupération de la structure de la boue après application des ultrasons.....	151
1.5	<u>Proposition de mécanisme.....</u>	<u>153</u>
2	Comportement de la boue modèle sous écoulement et sous ultrasons	153
2.1	<u>Comportement des boues sous écoulement et sous ultrasons</u>	<u>153</u>
2.2	<u>Fluage sous ultrasons.....</u>	<u>155</u>
2.3	<u>Paliers de taux de cisaillement sous ultrasons</u>	<u>157</u>
2.4	<u>Ouverture sur des boues simplifiées</u>	<u>160</u>
3	Conclusion et perspective du chapitre.....	161

Dans ce chapitre, nous discutons les résultats obtenus à l'aide du dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance développé au cours de cette thèse et décrit en partie 2.3 du chapitre 2. Les échantillons testés sont de deux types : des échantillons de boue STEMA à différentes valeurs d'extrait sec compris dans une gamme de 150 à 300 g/kg, et des boues simplifiées F, C, et P formulées respectivement à base d'hydroxydes de fer, d'hydroxydes de cuivre, et de PPF_eNi selon le protocole détaillé en partie 1.3 du chapitre 2. Leurs équivalents comprenant des particules non-browniennes F-P, C-P et P-P ont également été testées grâce à notre dispositif.

Deux protocoles rhéologiques différents sont utilisés dans cette partie: des protocoles oscillatoires afin de sonder l'influence des ultrasons sur les propriétés viscoélastiques linéaires et non-linéaires des boues, et des protocoles en écoulement composés notamment de paliers en contrainte ou en taux de cisaillement. Enfin, pour mieux comprendre l'influence des variations de température induites par la chauffe du transducteur piézo-électrique, des expériences complémentaires ont été réalisées à température contrôlée sur la boue modèle en l'absence d'ultrasons de puissance. Ces expériences permettent de discuter de la prépondérance des effets acoustiques ou des effets thermiques sur les évolutions des propriétés rhéologiques mesurées.

Pour toutes les expériences, la fréquence des ultrasons est ajustée à la fréquence de résonance dans les premiers instants de l'application des ultrasons. L'amplitude de la tension alimentant le transducteur U_{ampli} est modifiée entre les expériences, et la température externe du transducteur est mesurée avec un thermocouple collé sur le côté du transducteur. La géométrie utilisée est de type plan-plan, et sa partie rotative possède un diamètre de 40 mm avec une rugosité de surface de l'ordre de plusieurs microns (Figure 4-22 (b)).

Pour servir de référence, des balayages en amplitude et en fréquence ainsi que des courbes d'écoulement contrôlées en contrainte sont d'abord réalisés sur le dispositif en l'absence d'ultrasons pour toutes les boues utilisées dans cette partie. Les résultats sont présentés en ANNEXE 11.

1 ÉVALUATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL SUR LE COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DES BOUES ETUDIEES

1.1 Élaboration d'un protocole standard de balayage en temps

Pour déterminer si l'application d'ultrasons permet de fluidifier une boue initialement dans un état de repos, nous avons suivi l'évolution des modules viscoélastiques dans le domaine linéaire de la boue au cours du temps pendant l'application d'ultrasons de puissance pendant une durée de 180 secondes. Dans un premier temps, nous avons observé les effets des ultrasons sur les propriétés viscoélastiques linéaires et non-linéaires de la boue STEMA à 250 g/kg. Nous avons ainsi pu sélectionner une amplitude de déformation qui se trouve dans le domaine linéaire pour toutes tensions U_{ampli} . Cela nous a permis d'établir un protocole standard de balayage en temps qui a été utilisé dans la suite pour étudier la fluidification par ultrasons de nos différentes boues.

1.1.1 Influence de la puissance des ultrasons sur le domaine linéaire

Nous avons réalisé des balayages en amplitude sous ultrasons avec la boue STEMA à 250 g/kg. Pendant les périodes d'application des ultrasons, l'amplitude de la tension aux bornes de la résistance U_R est relevée, ce qui nous a permis de calculer la puissance électrique active consommée par le transducteur P_T selon la formule :

$$P_T = U_T \cdot I \cdot \cos(\varphi) \quad (34)$$

Avec φ le déphasage entre le courant et la tension, et U_T et I les amplitudes respectives de la tensions au bornes du transducteur, et du courant dans le circuit. Lorsque le transducteur est à sa résonance, $\varphi = 0$, donc la formule devient $P_T = U_T \cdot I$, qui devient par loi des mailles et loi d'Ohm:

$$P_T = (U_{ampli} - U_R) \cdot I = (U_{ampli} - U_R) \cdot \frac{U_R}{|Z_R|} \quad (35)$$

Avec $|Z_R|$ l'impédance électrique de la résistance, qui vaut $|Z_R| = 0,1345 \Omega$. Nous pouvons alors convertir la tension fournie par l'amplificateur U_{ampli} en puissance électrique réellement consommée par le transducteur P_T . Le protocole opératoire des balayages en amplitude ainsi que la conversion entre U_{ampli} et P_T sont présentés sur la Figure 6-1.

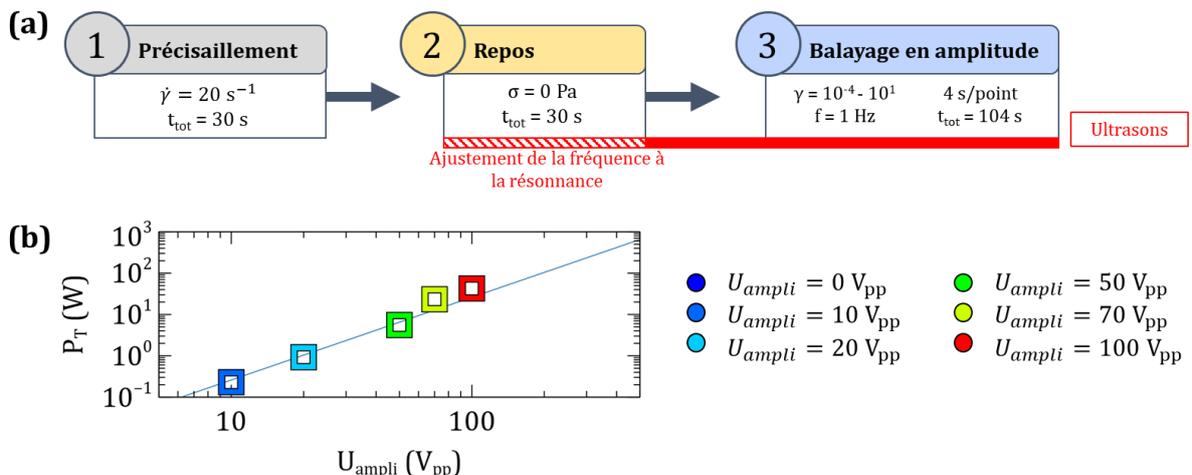


Figure 6-1 : (a) Protocole rhéologique pour des balayages en amplitude sur la boue STEMA à 250 g/kg sous l'application d'ultrasons. (b) Puissance électrique du transducteur P_T en fonction de U_{ampli} . Trait continu : régression $P_T = A \times (U_{ampli})^2$ avec $A = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{V}_{pp}^{-2}$. A $U_{ampli} = 0 \text{ V}_{pp}$, $P_T = 0 \text{ W}$.

Il découle de la Figure 6-1(b) que la puissance électrique consommée par le transducteur P_T est faible pour $U_{ampli} \leq 20 \text{ V}_{pp}$ puisque celle-ci est inférieure à 1 W. La puissance évolue cependant avec le carré de la tension, et devient significative pour les tensions plus grandes. La régression $P_T = A \times (U_{ampli})^2$ nous indique que $A = |Z_T|/(R + |Z_T|)^2 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{V}_{pp}^{-2} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{V}_{rms}^{-2}$ car $1 \text{ V}_{pp} = 2\sqrt{2} \cdot \text{V}_{rms}$. Or, nous avons vu dans le chapitre 2 que P_T peut s'exprimer :

$$P_T = Z_T I^2 = Z_T \left(\frac{U_{ampli}}{|Z_R| + Z_T} \right)^2 \quad (36)$$

En résolvant l'équation (36) grâce aux paramètres de la régression de la Figure 6-1 (b), nous obtenons $|Z_T| = 47,8 \Omega$, ce qui est bien du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues à partir de la Figure 4-25.

A présent, les balayages en amplitude obtenus à partir du protocole de la Figure 6-1 (a) pour différentes tension U_{ampli} peuvent être présentés en fonction de la puissance P_T sur la Figure 6-2.

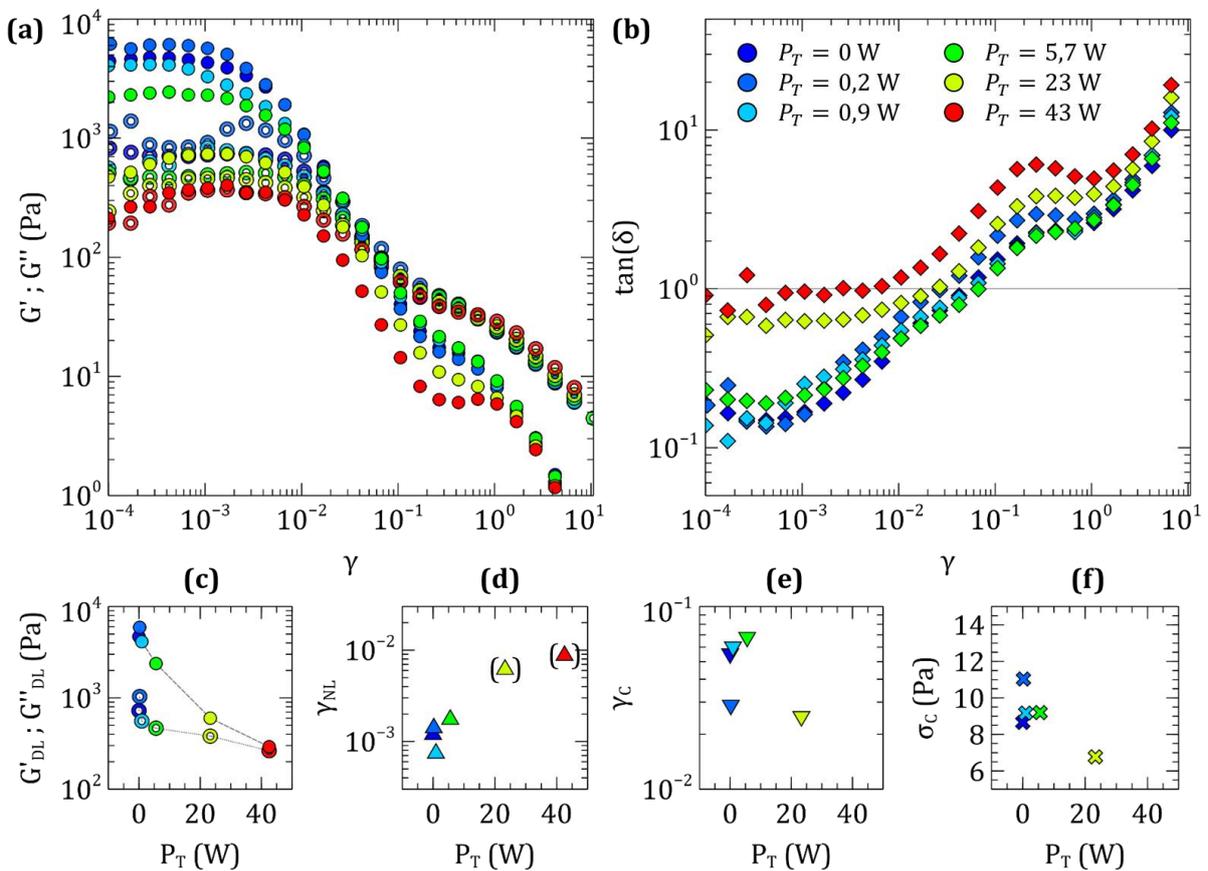


Figure 6-2 : (a) et (b) Évolution des modules viscoélastiques (G' , G'') et du facteur de perte $\tan(\delta)$ en fonction de l'amplitude de déformation γ pour différentes tensions U_{ampli} . (c) Modules viscoélastiques dans le domaine linéaire G'_{DL} (marqueurs pleins) et G''_{DL} (marqueurs creux) calculés en moyennant G' et G'' sur $\gamma \in [1,5 \cdot 10^{-4}; 5,0 \cdot 10^{-3}]$ en fonction de P_T . (d) Amplitudes de la déformation de début du domaine non linéaire γ_{NL} calculée où $G'(\gamma_{NL}) = 0,9 \times G'_{DL}$ en fonction de P_T . (e) et (f) Amplitudes de la déformation et de la contrainte critiques γ_c et σ_c au point où $G' = G''$ en fonction de P_T .

Nous observons que l'application d'ultrasons modifie très nettement le comportement des modules viscoélastiques en fonction de l'amplitude de déformation γ . Dans le domaine linéaire, les modules G'_{DL} et G''_{DL} sont relativement constants aux faibles puissances (Figure 6-2 (c)). En revanche, une franche diminution des modules G'_{DL} et G''_{DL} est observée lorsque la puissance

atteint 5 W, i.e. pour $U_{ampli} > 20$ V (Figure 6-1(b)). La diminution de G'_{DL} en fonction de la puissance atteint plus d'un ordre de grandeur sur la gamme de puissances explorée. Elle est également plus marquée que celle de G''_{DL} qui ne diminue que d'un facteur 3 environ, de sorte que les deux modules sont égaux pour $P_T = 43$ W sur une gamme de déformation s'étendant jusqu'à $\gamma = 10^{-2}$.

En conséquence, aux plus fortes puissances acoustiques (courbes jaune et rouge sur la Figure 6-2 (b)), le facteur de perte reste constant et de l'ordre de 1 jusqu'à $\gamma = 10^{-2}$. Pour $P_T > 20$ W, les ultrasons font donc passer le matériau d'un état de solide viscoélastique à un état où $G' \approx G''$ au repos puis le matériau transite vers un état de liquide viscoélastique pour une amplitude de déformation de l'ordre de 1%, presque une décade plus faible qu'en l'absence d'ultrasons.

Il convient toutefois de noter que le système se trouve dans un état transitoire au cours de ces expériences. En effet, nous remarquons sur la Figure 6-2 (a) que les modules mesurés augmentent avec l'amplitude de la déformation pour les déformations les plus faibles lorsque $P_T \geq 23$ W. Cela peut être due au séchage progressif de l'échantillon qui, comme nous le verrons dans une partie suivante, devient significatif en raison de l'échauffement du transducteur lors de son opération. Dès lors, il est difficile de déterminer une déformation de fin de domaine linéaire γ_{NL} pour ces valeurs élevées de puissance (voir les symboles entre parenthèses sur la Figure 6-2 (d)). Pour $P_T \leq 5,7$ W, la gamme de déformations du domaine linéaire semble inchangée par l'application d'ultrasons.

Enfin, les valeurs de déformation γ_C et de contrainte σ_C au point de croisement où $G' = G''$, diminuent lorsque la puissance électrique augmente (Figure 6-2 (e) et (f)), ce qui indique que les ultrasons facilitent la fluidification sous cisaillement oscillant.

A partir de ces résultats, notre critère pour fixer l'amplitude de la déformation lors de la procédure standard de balayage en temps est d'être suffisamment faible pour appartenir aux domaines de viscoélasticité linéaire de toutes les boues mesurées sans ultrasons. A partir de balayages en amplitude et en fréquence réalisés sans ultrasons sur le dispositif, et dont les résultats sont présentés en ANNEXE 11, nous avons choisi de poursuivre avec une amplitude de déformation $\gamma = 2 \cdot 10^{-4}$.

1.1.2 Description du protocole des balayages en temps sous ultrasons

L'objectif est ici de suivre les modules viscoélastiques de différentes boues au cours du temps pendant l'application d'ultrasons de puissance. Le protocole standard utilisé est présenté sur la Figure 6-3 (a). Il comporte une étape de pré-cisaillement à $\dot{\gamma} = 20$ s⁻¹ pendant 30 secondes, suivie d'un balayage en temps dans le domaine linéaire. Après 725 secondes, les ultrasons sont appliqués à une tension U_{ampli} donnée. La fréquence des ultrasons est pré-réglée aux alentours de la fréquence de résonance, et est affinée dans les premières secondes de l'émission des ultrasons jusqu'à ce que l'amplitude de la tension mesurée aux bornes de la résistance électrique soit maximale. Cette optimisation prend au maximum 5 secondes. La fréquence est ensuite maintenue constante pendant toute la période d'émission des ultrasons. Au bout de 180 secondes, les ultrasons sont coupés et le suivi des modules viscoélastiques est réalisé pendant encore 600 secondes.

Afin de limiter au maximum le séchage de l'échantillon, de l'eau est placée dans une cavité sur la géométrie rotative et un piège à solvant spécialement imprimé en 3D est placé autour de l'échantillon. De plus, le volume d'échantillon utilisé est suffisamment grand pour pouvoir

déborder autour de la géométrie. Cela permet de créer un « bourrelet » qui ralentit le séchage de l'échantillon dans la zone cisailée par le rhéomètre et qui recouvre l'intégralité de la surface du transducteur (Figure 6-3 (b)). L'effet de ce bourrelet sur les propriétés viscoélastiques ainsi que son efficacité à prévenir du séchage sont présentés en ANNEXE 12. Il apparaît que la présence du bourrelet n'a pas d'effet significatif sur les valeurs des modules dans le domaine linéaire ou sur la gamme de déformation du domaine linéaire, mais qu'il modifie la valeur de contrainte seuil σ_c au point de croisement des modules $G' = G''$ à cause des effets de bords.

Pendant l'application des ultrasons, l'amplitude de la tension aux bornes de la résistance U_R est mesurée afin de calculer grâce à U_{ampli} la puissance électrique active du transducteur avec la formule (35).

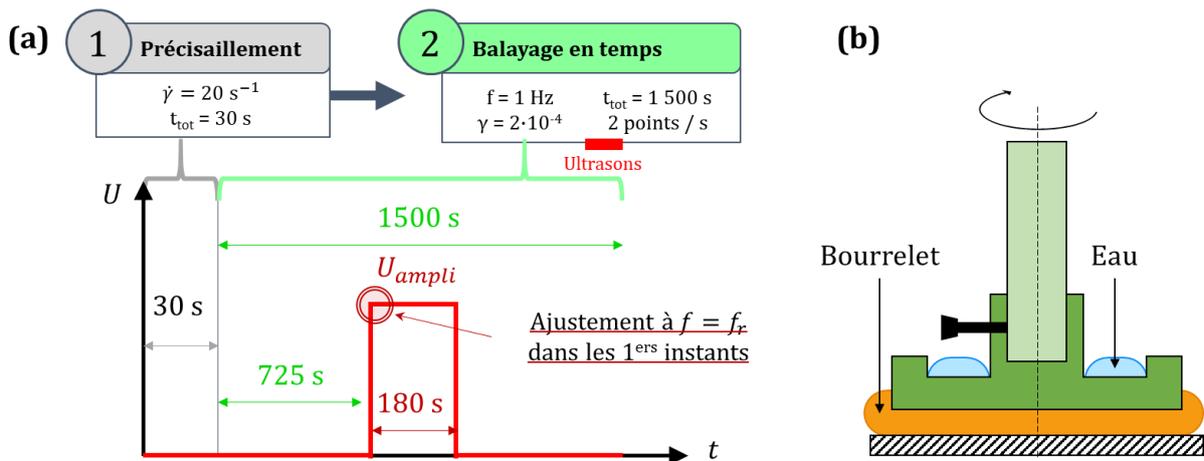


Figure 6-3 : (a) Protocole rhéologique pour les balayages en temps sous ultrasons. (b) Illustration de la mise en place de l'échantillon de sorte à former un bourrelet qui entoure le volume cisailé de l'échantillon.

Ce protocole a été répété pour 10 boues différentes, et pour 5 tensions d'alimentation du transducteur U_{ampli} : 0 V_{pp}, 20 V_{pp}, 40 V_{pp}, 80 V_{pp} et 100 V_{pp}.

1.2 Etude de l'effet de la température

1.2.1 Mesure de l'élévation de température du transducteur

Nous avons vu au chapitre 2 lors de la calibration du dispositif que la température du transducteur augmentait significativement lorsque le transducteur est en action. Aux plus fortes puissances acoustiques accessibles, la mesure de température sur la surface du transducteur avait montré une augmentation de 20 à 25 °C en 120 secondes ($U_{ampli} = 140 \text{ V}_{pp}$, $f_{US} = 40 \text{ kHz}$). Pendant les balayages en temps, la variation de température entre le début et la fin de l'application des ultrasons ΔT a été mesurée à l'aide d'un thermocouple collé sur le côté du transducteur (Figure 6-4 (b)). Le transducteur a été laissé refroidir entre les différentes expériences afin de commencer les balayages en temps à température ambiante ($23 \pm 2 \text{ °C}$).

La Figure 6-4 (a) représente la puissance électrique active du transducteur P_T calculé grâce à U_R et la formule (35) en fonction de l'amplitude de la tension pour toutes les boues étudiées.

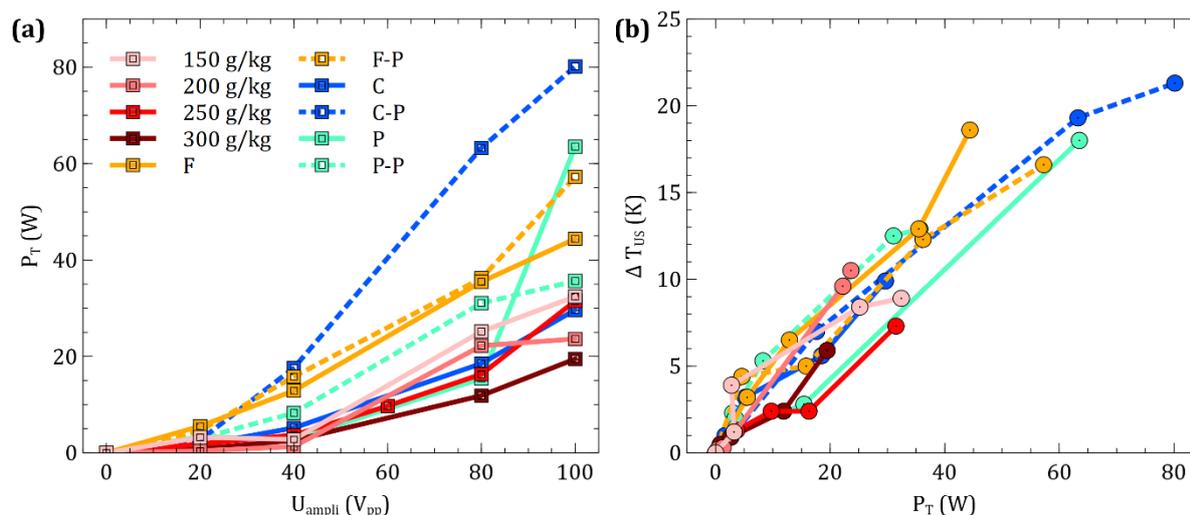


Figure 6-4 : (a) Évolution de la puissance électrique du transducteur P_T en fonction de l'amplitude de la tension au niveau de l'amplificateur de puissance U_{ampli} pour toutes les boues étudiées. (b) Evolution de la variation de température ΔT mesurée sur le côté du transducteur en fonction de la puissance électrique (P_T) délivrée par le transducteur.

Nous constatons que les puissances P_T sont différentes en fonction du type de boue sur le transducteur, ce qui indique que la nature de la boue a un effet sur l'impédance électrique du transducteur $|Z_T|$, et donc sur les conditions de résonance du système. Dans certains cas, l'augmentation de U_{ampli} s'accompagne même d'une diminution de P_T . Cela indique que U_{ampli} ne permet pas de comparer quantitativement les différents balayages en temps selon l'énergie acoustique délivrée dans le matériau et qu'une meilleure observable est la puissance P_T . Il reviendra alors de se rapporter aux résultats présentés sur la Figure 6-4 (a) pour comparer les balayages en temps entre eux.

On note en particulier que les boues STEMA font partie des boues pour lesquelles les puissances sont les plus faibles, et donc pour lesquelles les valeurs de l'impédance électrique du transducteur sont les plus élevées. De plus, l'impédance électrique est plus élevée lorsque l'extrait sec de la boue STEMA est important (voir les courbes en dégradé de rouge sur la Figure 6-4 (a)). Les boues simplifiées atteignent quant à elles des puissances pouvant être jusqu'à trois fois plus élevées, ce qui se traduit par des valeurs d'impédance nettement plus faibles.

La prise de température sur le côté du transducteur pendant les balayages en temps a montré une élévation de température atteignant au maximum environ 20 °C (Figure 6-4 (b)). Cette augmentation est importante et du même ordre que lors des mesures de température présentées dans le chapitre 2 et effectuées directement en surface du transducteur. Nous pouvons alors nous attendre à subir une élévation significative de la température au sein de l'échantillon par diffusion thermique pendant l'application des ultrasons.

1.2.2 Effets de la température sur l'évolution temporelle des modules viscoélastiques

Afin de séparer les effets liés à la température de ceux liés aux ultrasons sur l'évolution des propriétés viscoélastiques au cours du temps, nous avons réalisé des essais contrôlés en température sans application des ultrasons. Les expériences peuvent être regroupées en deux catégories : des expériences de balayage en temps à température constante, et une expérience dans laquelle une rampe de température similaire à celle imposée par le transducteur (à savoir

une augmentation d'au maximum $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en environ 3 minutes) a été imposée pendant un balayage en temps.

L'échantillon est alors chauffé par le plan inférieur par un plateau commercial dont la température est régulée par effet Peltier. L'acquisition rhéologique est réalisée à l'aide de la géométrie rotative en PTFE rugueux utilisée pour les expériences sous ultrasons. Enfin, l'échantillon utilisé est une boue STEMA à 250 g/kg.

Avant l'acquisition des données rhéologiques, la température est fixée à une valeur constante T_{Peltier} pendant toute l'acquisition. Une fois l'échantillon placé entre les plans du rhéomètre, un temps d'attente de 5 min est respecté afin d'homogénéiser la température dans l'échantillon. Les valeurs de température de consigne T_{Peltier} ont été choisies afin de couvrir l'élévation maximale de température observée pendant les balayages en temps standard (Figure 6-4 (b)). Comme mentionné précédemment, le séchage a été réduit par ajout d'un grand volume d'échantillon afin de créer un bourrelet autour de la zone cisailée.

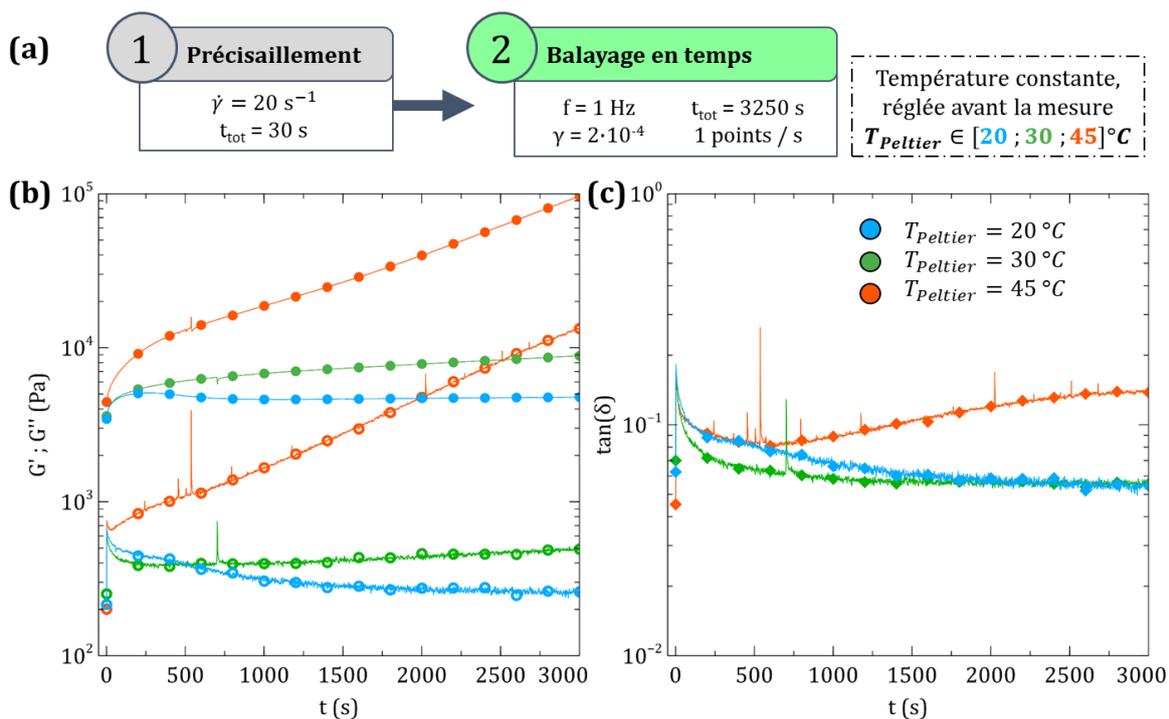


Figure 6-5 : (a) Protocole rhéologique de balayage en temps à température T_{Peltier} constante. (b) Évolution des modules G' et G'' au cours du temps pour différentes valeurs de température. (c) Évolution du facteur de perte $\tan(\delta)$ au cours du temps pour différentes valeurs de température. Boue modèle STEMA à 250 g/kg

Lorsque l'échantillon est à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 6-5 (b)), le module G' est très stable dans le temps et le module G'' diminue légèrement sur la durée de 3 250 secondes. La courbe à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 6-5 (b)) présente une légère augmentation des modules avec le temps. Pourtant à $t = 3250\text{ s}$, les facteurs de perte à ces deux températures de consignes sont égaux (Figure 6-5 (c)). Cela signifie qu'à ces deux températures, le séchage est très faible, même s'il est plus important à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lorsque l'échantillon est chauffé à $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, les modules augmentent constamment selon une pente nettement plus grande (Figure 6-5 (b)). Cela signifie que l'échantillon sèche, et que son extrait sec, et donc sa fraction volumique en solide, augmente au cours du temps. Par ailleurs, le facteur de perte augmente légèrement avec le temps, mais atteint une valeur constante à la fin de l'expérience

Nous pouvons conclure que même si les précautions prises pour limiter le séchage sont efficaces lorsque l'échantillon est à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, elles deviennent insuffisantes aux temps longs, ce qui est

particulièrement visible lorsque l'échantillon est à 45 °C. Lorsque la surface du transducteur chauffe, liée à l'application des ultrasons, les modules enregistrés par le rhéomètre sont donc susceptibles d'augmenter avec le temps. Cette augmentation est d'autant plus importante que la température est élevée. Notons que nous avons choisi ici d'interpréter les effets de la température uniquement en termes de séchage de l'échantillon. Toutefois, il est possible que la température joue sur la microstructure des boues, donc sur leurs modules viscoélastiques voire sur les phénomènes de vieillissement évoqués au chapitre 3.

Des mesures complémentaires dans des géométries où l'évaporation est mieux contrôlée et sur des volumes d'échantillon plus importants sont nécessaires pour trancher entre les différents effets de la température.

1.2.3 Effets d'une augmentation rapide de la température sur l'évolution temporelle des modules viscoélastiques

Nous avons vu précédemment que la température à la surface du transducteur, et par conséquent dans le volume l'échantillon, évolue rapidement lors de l'application des ultrasons. Dans cette partie, nous avons reproduit l'évolution thermique observée lors de l'utilisation du transducteur en contrôlant la température à l'aide d'un plateau commercial à effet Peltier. La variation de température a été fixée à $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ puisqu'il s'agit de la plus grande augmentation de température mesurée lors des balayages en temps sous ultrasons (Figure 6-4 (b) ; boue C-P ; P_T maximum).

Nous avons ainsi appliqué une température de consigne T_{Peltier} qui prend pour valeur :

- $T_{\text{Peltier}} = 25^\circ\text{C}$ à $t < 725$ s,
- Une température qui croît de manière linéaire sur 180 s de $T_{\text{Peltier}} = 25^\circ\text{C}$ à 45°C ,
- $T_{\text{Peltier}} = 45^\circ\text{C}$ à $t > 905$ s.

La rampe linéaire représente la modélisation la plus simple de la chauffe par le transducteur, sachant qu'en pratique, l'évolution de la température présente plutôt la forme d'une relaxation exponentielle (Figure 4-26). Les évolutions des modules viscoélastiques, ainsi que du facteur de perte et de la force normale ont été suivies au cours du temps dans le domaine linéaire. La Figure 6-6 compare les résultats obtenus sur la boue STEMA à 250 g/kg en appliquant cette rampe rapide de température (Figure 6-6 (a)) avec ceux obtenus en appliquant une puissance électrique $P_T = 31$ W grâce au transducteur piézo-électrique (Figure 6-6 (b)). Pour cette expériences sous ultrasons, une élévation de température de $\Delta T = 7,3^\circ\text{C}$ a été mesurée sur le côté du transducteur (Figure 6-4 (b)).

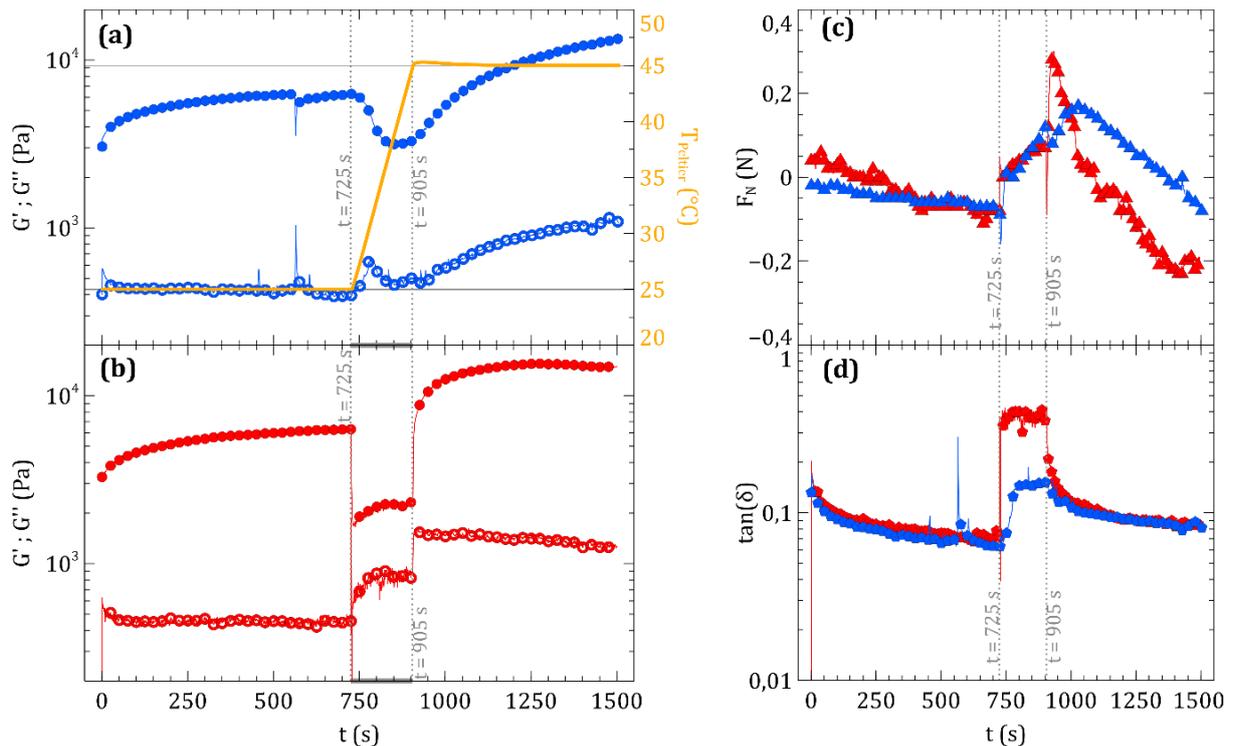


Figure 6-6 : (a) Évolutions temporelles des modules G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) lors de la variation de la température de la géométrie statique $T_{Peltier}$ (courbe orange). (b) Évolutions temporelles des modules G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) lors de l'application des ultrasons à $U_{ampli} = 100 V_{pp}$ appliqués à partir de $t = 725 s$ pendant $180 s$. (c) et (d) Évolutions temporelles respectivement de la force normale F_N et du facteur de perte $\tan(\delta)$ pour l'expérience contrôlée en température (bleu) et sous ultrasons (rouge). Une force normale positive indique une force exercée vers le haut.

Lors de l'application de la rampe en température en l'absence d'ultrasons (Figure 6-6 (a)), une nette diminution de G' ainsi qu'une augmentation de G'' est observée. Le module G' atteint un minimum local à $t = 860 s$, soit 135 secondes après le début de l'intervalle avec $G'(t = 860 s) = 0,50 \times G'(t = 725 s)$. Le module G'' atteint lui un maximum local à $t = 780 s$, soit 57 secondes après le début de la montée en température, en prenant une valeur de $G''(t = 780 s) = 1,65 \times G''(t = 725 s)$. G'' se met ensuite à diminuer, mais conserve des valeurs supérieures à la valeur initiale. Aux temps longs ($t > 1 250 s$), les modules augmentent de façon régulière selon des pentes qui rappellent les résultats obtenus à température constante $T_{Peltier} = 45 ^\circ C$ (Figure 6-5 (a)).

Lors de l'utilisation du transducteur piézo-électrique à $P_T = 31 W$ (Figure 6-6 (b)), les modules varient quasi-instantanément et très fortement dès l'application des ultrasons. En moyennant les valeurs des modules sur le temps d'application des ultrasons, le module G'' augmente à une valeur $G''_{moy,US} = 1,70 \times G''(t = 725 s)$ et le module G' diminue à $G'_{moy,US} = 0,33 \times G'(t = 725 s)$. Pendant le palier d'ultrasons, les modules augmentent légèrement. Lorsque le transducteur est éteint, les modules augmentent soudainement, et semblent se stabiliser vers $t = 1 500 s$. Les valeurs ainsi atteintes sont supérieures aux valeurs mesurées avant application des ultrasons. Aux temps longs après l'extinction des ultrasons, les modules varient globalement dans le même sens que sous l'effet d'une rampe thermique, et les ordres de grandeur sont assez similaires.

La force normale mesurée peut être un bon indicateur du séchage de l'échantillon. Un échantillon qui sèche a en effet tendance à se rétracter, entraînant ainsi une diminution de la force normale. Il apparait sur la Figure 6-6 (c) que les mesures de force normale F_N sont très similaires entre les deux expériences jusqu'à $t = 905 s$. L'application des ultrasons et la rampe en température

causent ainsi toutes deux une légère augmentation de la force normale. Lorsque les ultrasons sont éteints, la force normale connaît un léger sursaut vers le haut, puis diminue au cours du temps. A température contrôlée, la force normale continue d'augmenter légèrement, puis diminue linéairement avec le temps. Cette diminution peut être directement attribuée au séchage de l'échantillon. L'interprétation de la courbe obtenue avec le transducteur est plus complexe, puisque l'échantillon peut à la fois sécher sous l'effet de la température, mais aussi présenter une réorganisation structurale due à l'arrêt des ultrasons.

Enfin, nous pouvons voir sur la Figure 6-6 (d) que le facteur de perte évolue en créneau sous ultrasons et prend une valeur constante sur tout le palier. Avec la température, celui-ci augmente pendant environ 60 secondes, puis se stabilise mais à une valeur plus faible que lors de l'utilisation du transducteur. Pour $t > 905$ s, le facteur de perte tend asymptotiquement vers la même valeur, soit environ $\tan(\delta) = 0,1$, ce qui suggère des effets similaires du séchage sur le matériau aux temps longs.

1.2.4 Discussion

Nous pouvons conclure que l'augmentation inévitable de la température de notre transducteur modifie significativement les modules viscoélastiques. La compréhension des mécanismes expliquant les effets de la variation de la température sur les mesures des modules viscoélastiques de la boue STEMA est difficile, et nécessiterait une étude approfondie de l'évolution *in-situ* de la microstructure de la boue. La diffusion de la chaleur dans l'échantillon peut être hétérogène selon les différents composants, et le comportement de chaque particule est alors complexe. Toutefois, l'application d'ultrasons présente un effet indéniable sur les modules, puisque ceux-ci varient instantanément dès que le transducteur est allumé et éteint. En effet, la vitesse de propagation des ultrasons dans la matière est nettement plus rapide que la vitesse de diffusion thermique. Plusieurs mécanismes entrent alors en jeu lors de l'utilisation de notre dispositif expérimental :

- La structure du matériau peut être modifiée par la propagation des ultrasons,
- La température de l'échantillon peut augmenter au cours du temps,
- L'extrait sec du matériau peut augmenter au cours du temps à cause de l'évaporation du solvant.

Il est également envisageable que les ultrasons puissent générer des gradients de concentration en particules sur la hauteur de l'échantillon, formant par exemple une couche contenant majoritairement du fluide suspendant à l'interface avec la géométrie rotative. Les modules viscoélastiques du matériau ne seraient alors pas homogènes dans l'échantillon, et l'outil de mesure du rhéomètre prendrait en compte principalement la couche supérieure de l'échantillon.

De plus, il est possible que la dilatation thermique de la géométrie perturbe significativement les mesures rhéologiques. En effet, les dimensions des pièces de la géométrie sont susceptibles de varier légèrement lors de l'augmentation de la température. Dès lors, des forces additionnelles de compression peuvent s'appliquer sur l'échantillon lors de la variation de l'épaisseur de l'entrefer. De plus, les valeurs des constantes géométriques peuvent devenir erronées, ce qui a pour conséquence une mauvaise détermination des modules viscoélastiques par le rhéomètre. Ces effets peuvent être particulièrement cruciaux en régime transitoire et ce, d'autant plus que les variations de température sont rapides [1], [2].

Dans ces conditions, il est très compliqué d'obtenir une mesure rhéologique fiable et une « compensation de l'entrefer en température » serait nécessaire, y compris en régime

stationnaire, grâce à la calibration des coefficients de dilatation de la géométrie. Nous avons fait ici le choix de ne pas appliquer cette compensation lors de la rampe de température, de façon à nous rapprocher au plus près de la situation en présence d'ultrasons. Les points communs relevés entre les évolutions des modules permettent ainsi d'attribuer l'augmentation apparente des modules aux effets de la température et principalement du séchage. Toutefois, afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus plus finement, il serait de prendre en compte tous ces éléments et de compléter ces premiers résultats par une calibration précise des mesures en fonction de la température et par une exploration systématique de l'influence de variations rapides en température sur les modules viscoélastiques.

1.3 Résultats des balayages en temps en présence d'ultrasons

En tenant compte de l'augmentation potentiellement significative de la température lors de l'utilisation du transducteur, nous avons analysé les balayages temporels obtenus sous ultrasons pour les différentes boues. Pour plus de clarté, les résultats concernant les boues STEMA et les boues simplifiées sont présentés dans des figures distinctes.

1.3.1 Expériences sur des boues STEMA à différents extraits secs

Les évolutions des modules viscoélastiques sur la boue STEMA à différents extraits secs sont présentées sur la Figure 6-8 et sur la .

Le protocole utilisé pour la boue STEMA 250 g/kg comporte une exception puisque l'expérience normalement effectuée à $U_{ampli} = 20 V_{pp}$ a été substituée par une expérience à $U_{ampli} = 60 V_{pp}$.

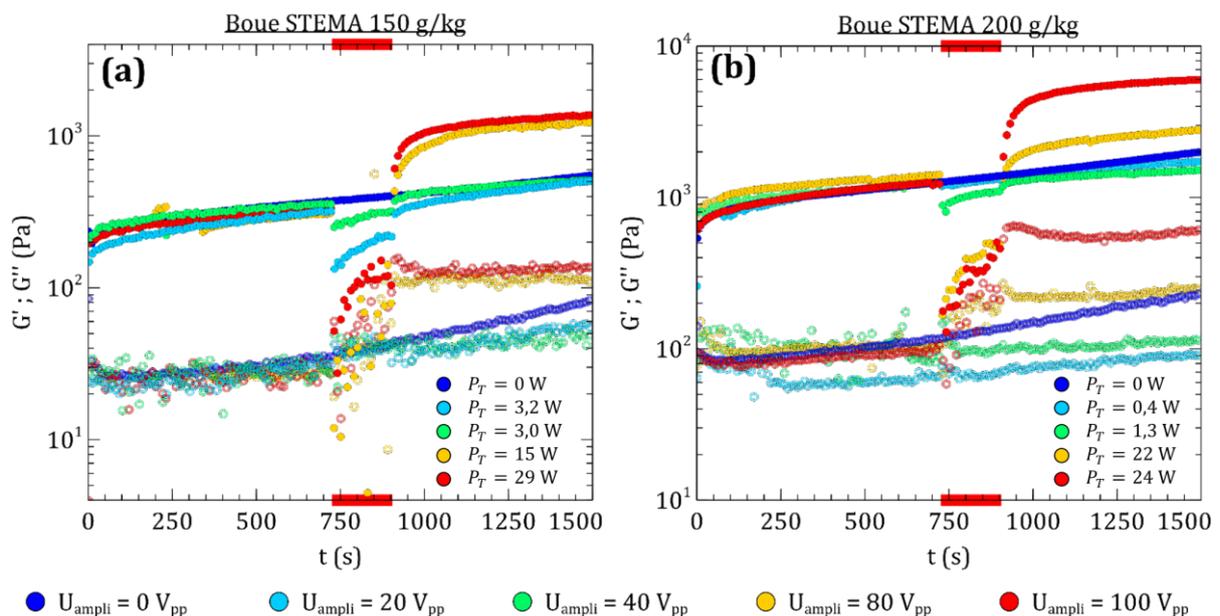


Figure 6-7 : (a), (b) : Évolution de G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) lors des balayages en temps pour différentes boues STEMA à différentes valeurs d'extrait sec (respectivement 150 g/kg et 200 g/kg). La période d'émission des ultrasons correspondant à la puissance P_T est représentée par des barres rouges.

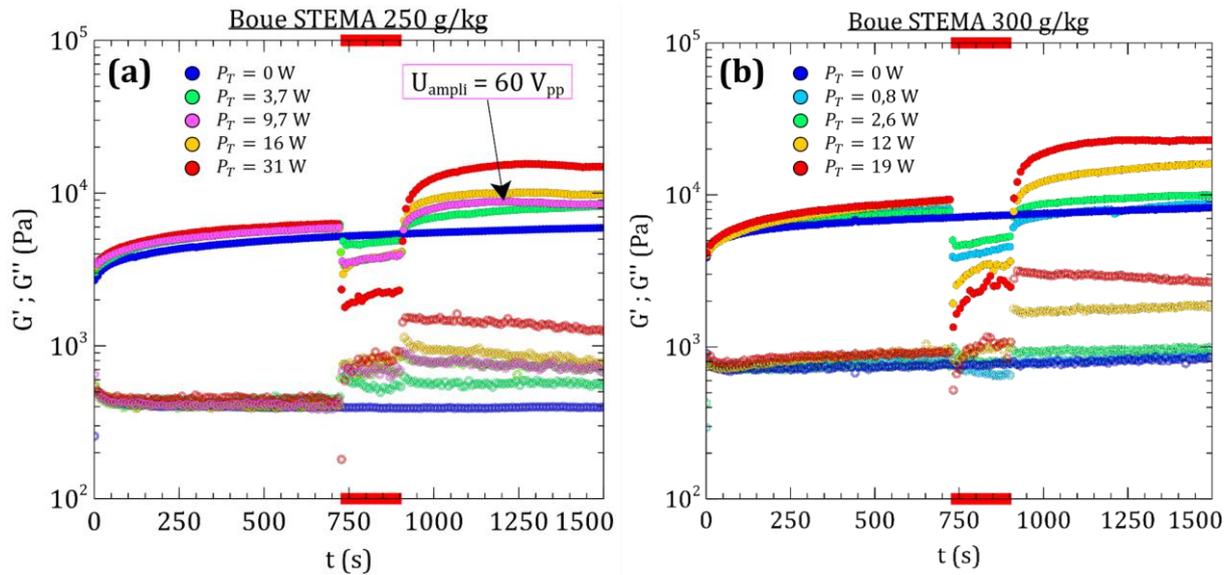


Figure 6-8 : (a), (b) : Évolution de G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) lors des balayages en temps pour différentes boues STEMA à différentes valeurs d'extrait sec (respectivement 250 g/kg et 300 g/kg). La période d'émission des ultrasons correspondant à la puissance P_T est représentée par des barres rouges.

Tout d'abord, nous observons que pour chaque extrait sec, les valeurs des modules à $t < 725$ s sont répétables entre les différentes expériences. Lors de l'application des ultrasons à partir de $t = 725$ s, les modules varient instantanément, et parfois de façon importante pendant la durée de l'application des ultrasons. Lorsque le transducteur est éteint à $t = 905$ s, les modules varient à nouveau de façon très rapide, et atteignent des valeurs paliers différentes des valeurs des modules avant l'application des ultrasons.

Au vu des résultats de la partie 1.2 de ce chapitre, nous interprétons l'augmentation des modules aux temps longs pour des puissances $P_T > 10$ W comme la signature d'effets prononcés de l'augmentation de la température et du séchage. Pour ces expériences, les élévations de température mesurées sur le côté du transducteur sont au plus de $\Delta T = 10,5$ °C (Figure 6-4 (b)).

1.3.2 Expériences sur les boues simplifiées

Le même type de résultats sont présentés pour les boues simplifiées sur les Figure 6-9, Figure 6-10 et Figure 6-11.

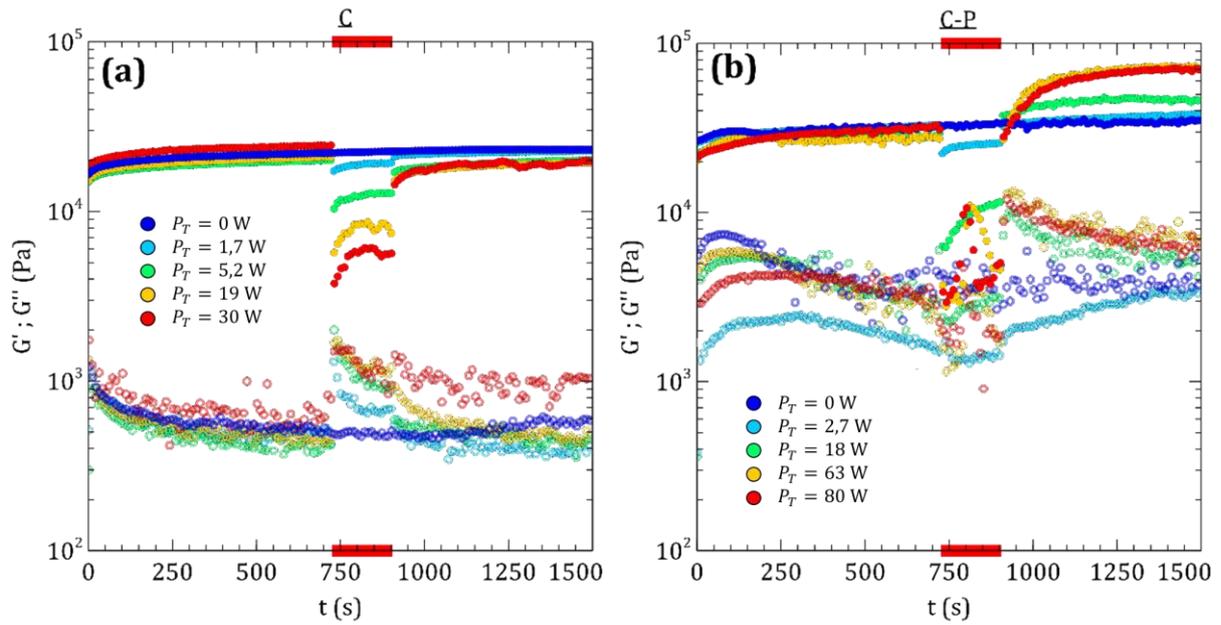


Figure 6-9 : (a) et (b) : Évolution de G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) lors des balayages en temps des boues à base d'hydroxyde de cuivre respectivement en l'absence de particules non-browniennes (C, extrait sec = 223,6 g/kg) et en présence de particules non-browniennes (C-P, extrait sec = 323,0 g/kg). La période d'émission des ultrasons correspondant à la puissance P_T est représentée par des barres rouges.

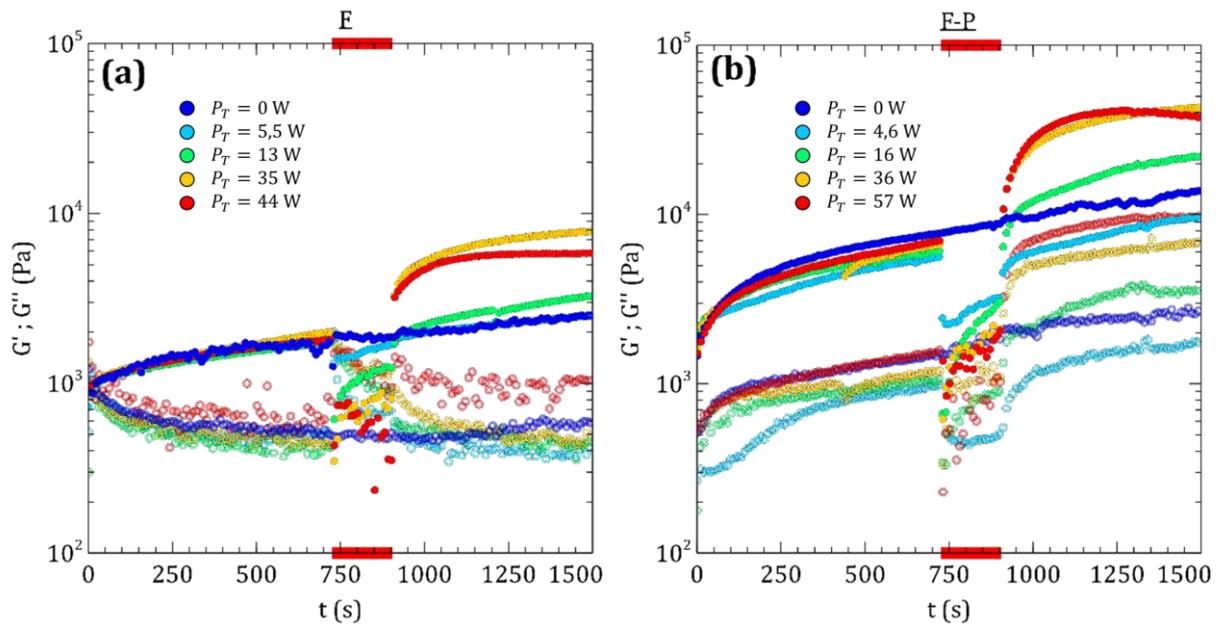


Figure 6-10 : (a) et (b) : Évolution de G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) lors des balayages en temps des boues à base d'hydroxyde de fer respectivement en l'absence de particules non-browniennes (F, extrait sec = 219,5 g/kg) et en présence de particules non-browniennes (F-P, extrait sec = 305,0 g/kg). La période d'émission des ultrasons correspondant à la puissance P_T est représentée par des barres rouges.

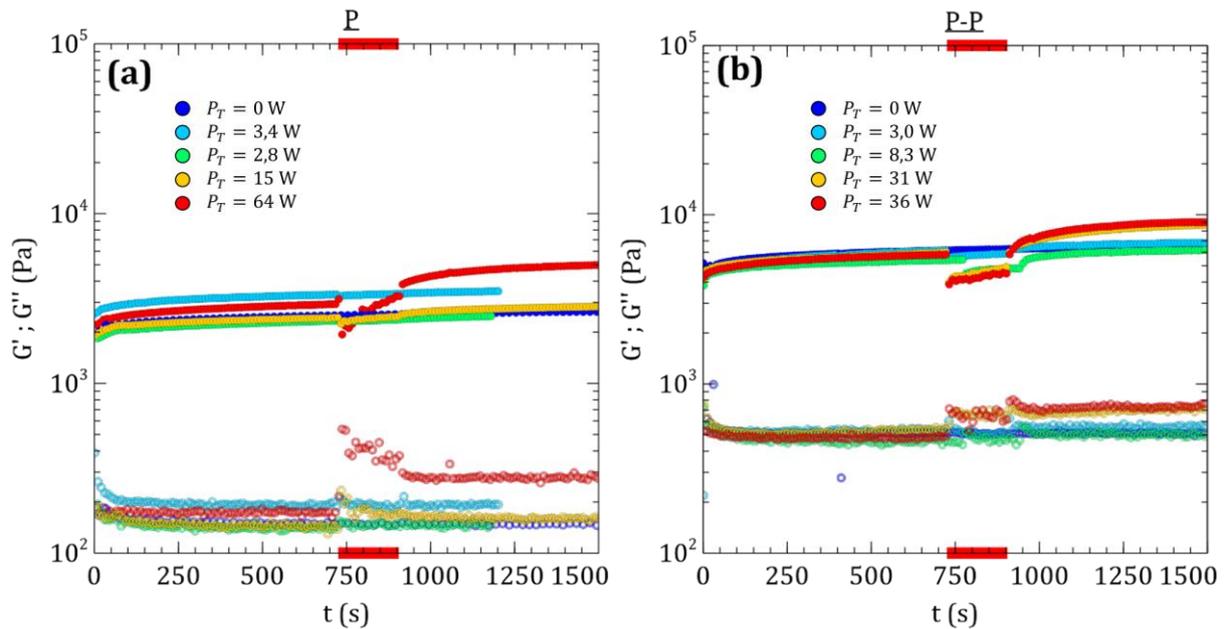


Figure 6-11 : (a) et (b) : Évolution de G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) lors des balayages en temps des boues à base de PPFNi (respectivement en l'absence de particules non-browniennes (P, extrait sec = 146,2 g/kg) et en présence de particules non-browniennes (P-P, extrait sec = 237,1 g/kg). La période d'émission des ultrasons correspondant à la puissance P_T est représentée par des barres rouges.

Des résultats similaires à ceux obtenus sur la boue STEMA sont rapportées pour ces boues simplifiées avec des effets plus ou moins marqués selon la nature de la suspension. Dans tous les cas, les modules varient très rapidement lors de l'application et de l'arrêt des ultrasons. En revanche, contrairement aux boues STEMA, les modules G'' des boues C (Figure 6-9 (a)), C-P (Figure 6-9 (b)), F (Figure 6-10 (a)) et P (Figure 6-11 (a)) diminuent pendant le palier d'ultrasons.

Les boues C-P (Figure 6-9 (b)) et F-P (Figure 6-10 (b)) présentent des modules relativement peu répétables dans les premiers instants du balayage en temps. Cela se répercute sur l'ensemble de l'acquisition des modules. L'imprécision dans la détermination des modules pour ces boues peut être attribuée à leurs extraits secs élevés. En raison de leur consistance, il est assez difficile d'obtenir un échantillon homogène, et des microbulles et/ou de microfractures peuvent apparaître dans ces échantillons conduisant à une moindre reproductibilité. Enfin, lors de l'application d'ultrasons à forte puissance, certaines mesures de modules dans le palier sont très instables. Il est alors difficile d'analyser le comportement des modules sous ultrasons. Nous avons donc décidé de retirer de l'analyse des données les balayages en temps réalisés sur la boue C-P (Figure 6-9 (b)) à $P_T = 63$ W ($U_{ampli} = 80$ V_{pp}) et $P_T = 80$ W ($U_{ampli} = 100$ V_{pp}), ainsi que sur la boue F à $P_T = 44$ W ($U_{ampli} = 100$ V_{pp}). Il serait toutefois intéressant d'élucider l'origine de ces comportements instables sous ultrasons.

1.4 Analyse des balayages en temps en présence d'ultrasons

1.4.1 Méthode de quantification de l'évolution des modules

De par leur variété, il est difficile de comparer directement tous les balayages en temps présentés dans les Figure 6-7 à Figure 6-11. Toutefois, en observant les allures des différentes courbes, plusieurs tendances générales peuvent être dégagées et quantifiées :

- Juste avant d'appliquer les ultrasons à $t = 725$ s, les modules évoluent sous l'effet principal du vieillissement jusqu'à des valeurs initiales que nous notons G'_i et G''_i ,

- Dès l'application des ultrasons, les modules évoluent très rapidement : le module élastique chute alors que le module visqueux augmente brutalement. Les deux modules augmentent ensuite pendant l'application des ultrasons, d'autant plus rapidement que la puissance acoustique est élevée. Les mesures alors obtenues peuvent être relativement bruitées. Il a donc été décidé de moyenniser les valeurs des modules sur toute la durée d'application des ultrasons entre $t = 725$ s et $t = 905$ s. Les valeurs obtenues sont notées $G'_{moy,US}$ et $G''_{moy,US}$,
- Lorsque les ultrasons sont éteints à $t = 905$ s, les modules présentent un nouveau saut instantané puis continuent d'évoluer. A $t = 1500$ s, les balayages en temps sont arrêtés, et les valeurs finales des modules sont alors notées G'_f et G''_f .

Le choix d'utiliser les valeurs moyennes des modules dans l'intervalle d'ultrasons $G'_{moy,US}$ et $G''_{moy,US}$ était arbitraire. Cette décision a été motivée par les variations observées des valeurs des modules d'un point à l'autre, ainsi que par l'imprécision apparente des valeurs des premiers points dans le palier. D'autres approches auraient également été possibles et pertinentes, comme prendre la moyenne des modules sur les 10 premières secondes de chaque palier, afin de mieux capturer la variation instantanée des modules. Une autre méthode envisageable consisterait à soustraire des modules une ligne de base déterminée par la pente à la fin du palier, puis à calculer la moyenne de ces valeurs corrigées sur les différents paliers. Cela permettrait de réduire l'influence du séchage de l'échantillon sur l'augmentation des modules pendant l'application des ultrasons. Il faut donc garder à l'esprit que les observables $G'_{moy,US}$ et $G''_{moy,US}$ introduites ici peuvent être significativement affectées par les effets liés à l'augmentation de température.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec les différentes boues et les différentes tensions, nous avons établi deux méthodes permettant d'obtenir des paramètres de comparaison quantifiables (Figure 6-12). Ainsi, nous calculons d'une part un taux d'évolution des modules pendant l'application des ultrasons défini par :

$$\frac{\Delta G'_{US}}{G'_i} = \frac{G'_{moy,US} - G'_i}{G'_i} \quad (37)$$

Nous calculons également un taux de récupération des modules entre $t = 1500$ s et $t = 725$ s, même si nous avons vu que l'augmentation des modules après le palier des ultrasons peut être attribué en grande partie au séchage de l'échantillon :

$$\frac{\Delta G'_{recup}}{G'_i} = \frac{G'_f - G'_i}{G'_i} \quad (38)$$

Cette dernière grandeur peut prendre une valeur non nulle pour les expériences réalisées à $U_{ampli} = 0$ V_{pp} car elle prend en compte toute l'évolution temporelle de la microstructure des boues, y compris le vieillissement spontané des matériaux en l'absence d'ultrasons et de séchage.

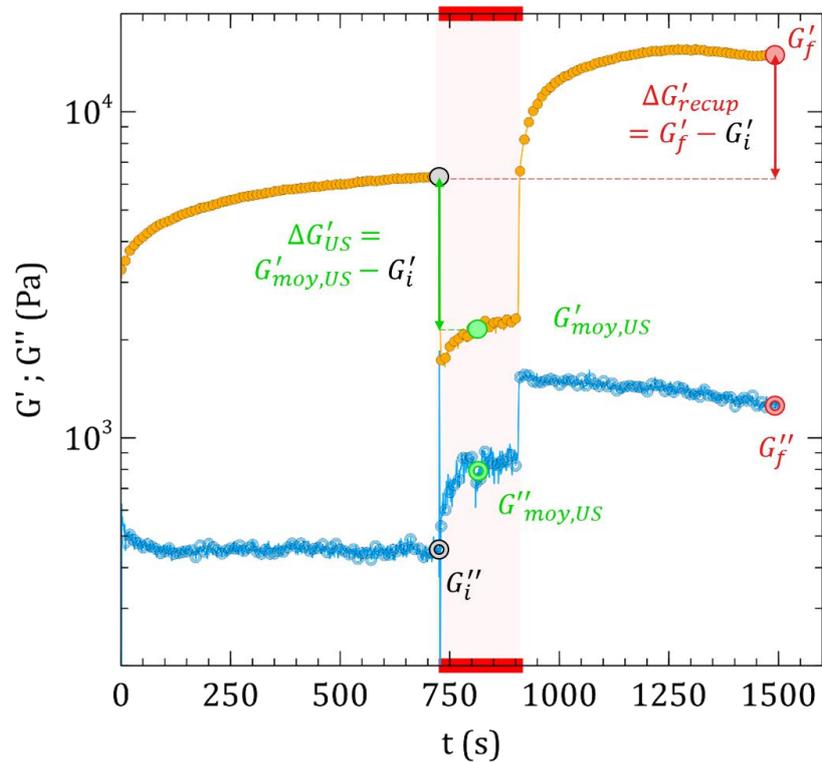


Figure 6-12 : Définitions des divers paramètres utilisés pour quantifier l'effet des ultrasons pendant les balayages en temps.

1.4.2 Quantification de la modification des modules sous ultrasons

Les figures suivantes présentent les évolutions relatives des modules lors de l'application des ultrasons.

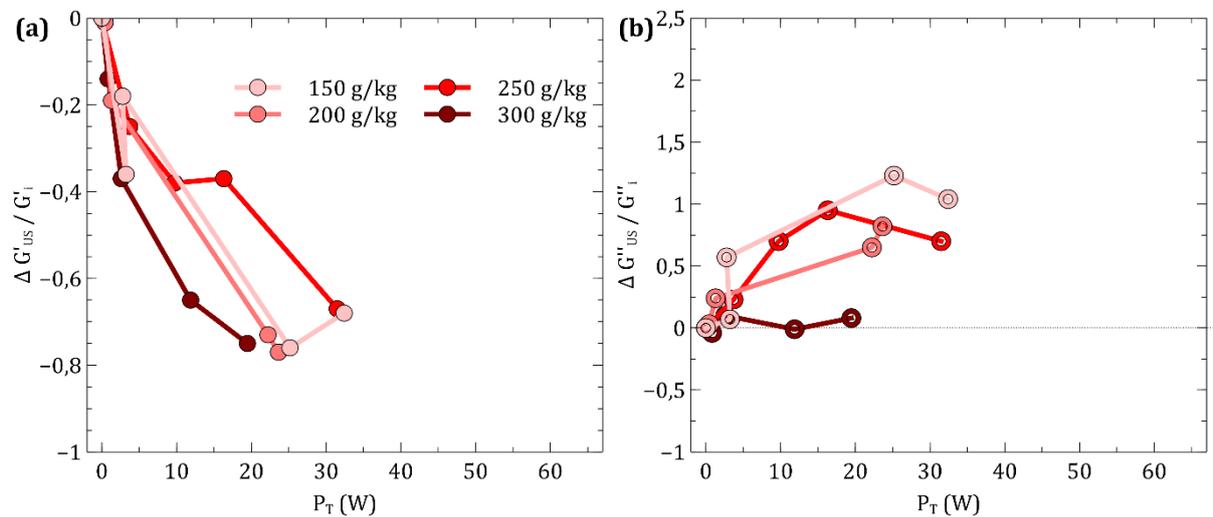


Figure 6-13 : (a) Variations de G' lors de l'application d'ultrasons normalisée par le module avant l'application des ultrasons sur des boues STEMA à différents extraits secs en fonction de la puissance du transducteur P_T . (b) Même chose pour G'' .

Il apparaît sur la Figure 6-13 (a) que le module G' diminue nettement lors de l'application d'ultrasons sur les boues STEMA. Même avec des puissances inférieures à 5 W le module de stockage peut être diminué de 40 %. Aux plus fortes puissances accessibles, G' a été diminué de quasiment 80 %. L'effet de la teneur en eau reste faible, puisque les modules G' des quatre boues STEMA diminuent dans les mêmes proportions sous l'application des ultrasons.

Le module de perte G'' quant à lui augmente sous l'effet des ultrasons pour les boues aux extraits secs de 150 g/kg, 200 g/kg et 250 g/kg. La boue à 300 g/kg ne présente pas de forte variation de G'' lors de l'application d'ultrasons, même si une diminution du module visqueux peut être observée dans les premiers instants après l'application des ultrasons aux plus fortes puissances (Figure 6-8 (d)). Cette chute initiale est rapidement compensée par une augmentation de G'' de sorte que l'évolution globale est quasiment nulle en moyenne.

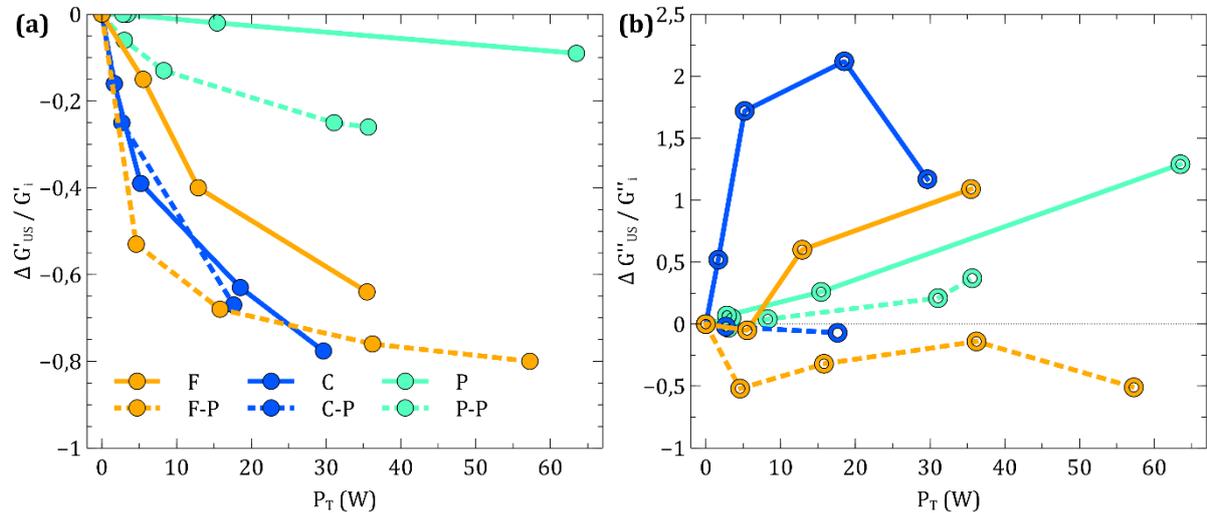


Figure 6-14 : (a) Variation de G' lors de l'application d'ultrasons normalisée par le module avant l'application des ultrasons sur les boues simplifiées en fonction de la puissance du transducteur P_T . (b) Même chose pour G'' .

La diminution de G' sous ultrasons est également observée pour les boues simplifiées (Figure 6-14 (a)). Les boues F, F-P, C et C-P présentent des diminutions aussi importantes que pour les boues STEMA avec des modules réduits d'environ 80 % pour les puissances acoustiques les plus élevées. En revanche, les boues à base de PPFenNi (P et P-P) semblent être beaucoup moins sensibles aux ultrasons puisque la valeur du module élastique de la boue P diminue seulement de 9 % à $P_T = 64$ W et celui de la boue P-P de 26 % à $P_T = 36$ W.

Concernant le module visqueux G'' (Figure 6-14 (b)), celui-ci augmente sous ultrasons pour les boues C, F, P, et P-P. Cette augmentation est la plus intense pour la boue C qui présente un module G'' qui a été triplé pour $P_T = 19$ W. Ici aussi, l'amplitude de variation du module de la boue P est plus faible que les boues à bases d'hydroxydes de fer ou de cuivre.

La présence de particules non-browniennes dans les boues simplifiées F-P, C-P et P-P semble intensifier la chute du module de stockage sous ultrasons, et mener à une diminution du module de perte G'' lors de l'application des ultrasons.

Afin de comparer les modules $G'_{moy,US}$ et $G''_{moy,US}$, considérons maintenant l'évolution du facteur de perte $\tan(\delta)_{moy,US}$ lors de l'application des ultrasons (Figure 6-15).

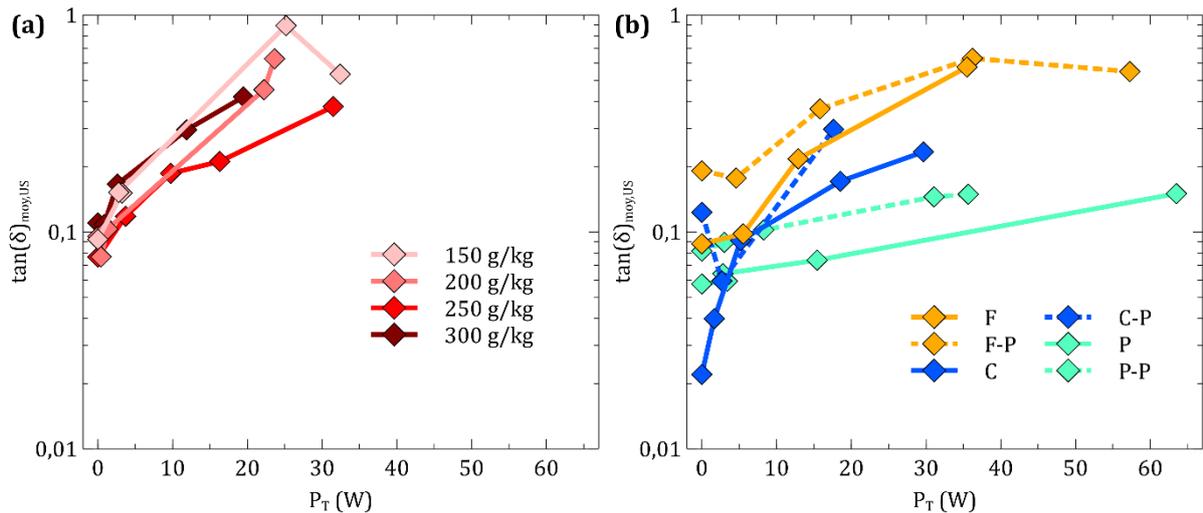


Figure 6-15 : Évolution du facteur de perte moyen $\tan(\delta)_{moy,US} = G''_{moy,US}/G'_{moy,US}$ en fonction de la puissance P_T pendant l'application des ultrasons sur les boues STEMA ((a)) et sur les boues simplifiées ((b)).

Nous constatons que l'augmentation de la puissance électrique a pour effet d'augmenter la valeur du facteur de perte d'environ une décade pour toutes les boues testées. Pour les boues STEMA, l'effet de l'extrait sec sur la variation du facteur de perte est relativement faible. Pour les boues simplifiées, les boues à base d'hydroxyde de fer F-P et F semblent être celles qui sont les plus sensibles aux ultrasons puisqu'elles atteignent un facteur de perte proche de 1. Les boues à base d'hydroxyde de cuivre C-P et C sont ensuite celles qui sont les plus sensibles aux ultrasons, suivies par les boues à base de PPFenNi, P-P et P. Nous observons également que la présence de particules non-browniennes permet d'atteindre systématiquement des valeurs de facteur de perte plus élevées (Figure 6-15 (b)).

Toutefois, les valeurs du facteur de perte ne dépassent jamais une valeur de 1 : une transition complète d'un solide viscoélastique vers un liquide viscoélastique n'est donc pas observée lorsque des ultrasons de puissance sont appliqués sur les boues au repos.

1.4.3 Quantification de la récupération de la structure de la boue après application des ultrasons

Lorsque les ultrasons sont arrêtés et que l'échantillon est laissé au repos après $t = 905$ s, nous avons observé dans la majorité des cas une lente augmentation des modules. Ces amplitudes relatives de récupération peuvent provenir de plusieurs phénomènes tels que la température, le séchage ou encore la relaxation des modifications de la microstructure de la boue induites par les ultrasons. Ces mécanismes seront discutés plus en détails par la suite.

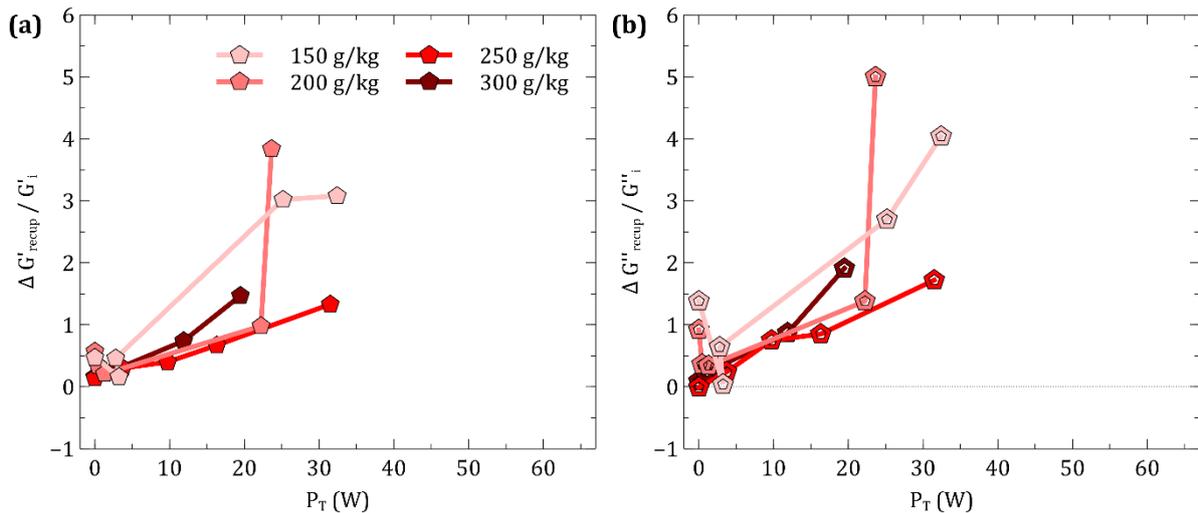


Figure 6-16 : (a) Variation de G' entre $t = 725$ s et $t = 1500$ s normalisée par le module avant l'application des ultrasons à P_T sur les boues STEMA à différents extraits secs. (b) Même chose pour G'' .

Tout d'abord, nous pouvons voir qu'en l'absence d'ultrasons à $P_T = 0$ W, les boues STEMA évoluent intrinsèquement sous l'effet du vieillissement spontané puisque les valeurs de G' peuvent augmenter de +60 %, et celles de G'' de +140 % entre $t = 725$ s et $t = 1500$ s pour les extraits secs les plus faibles. Cependant, les modules varient de façon nettement plus marquée lorsque des ultrasons ont été appliqués. Ainsi, aux puissances les plus élevées, le module G' de la boue à 150 g/kg a quadruplé et le module G'' de la boue à 200 g/kg a été multiplié par 6. Comme discuté précédemment, cette augmentation est probablement causée par le séchage de la boue engendré par l'échauffement du transducteur puisque le même type d'évolution est observée lors de l'application d'une rampe de température.

Toutes les boues STEMA présentent des modules plus élevés après avoir subi des ultrasons. Il semblerait toutefois que cette augmentation soit plus marquée lorsque l'extrait sec des boues est plus faible (Figure 6-16).

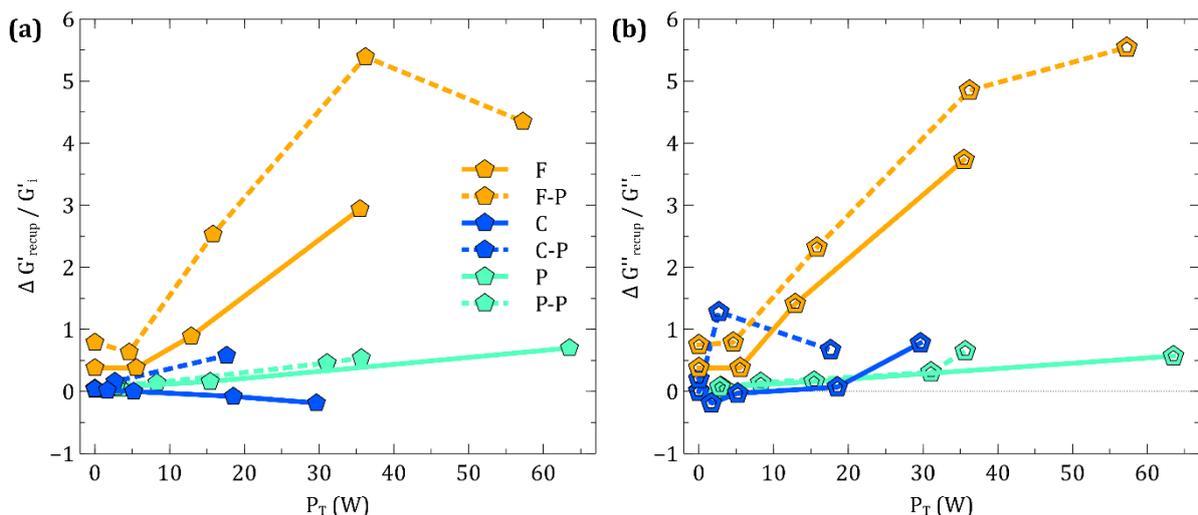


Figure 6-17 : (a) Variation de G' entre $t = 725$ s et $t = 1500$ s normalisée par le module avant l'application des ultrasons à P_T sur les boues simplifiées. (b) Même chose pour G'' .

Les boues simplifiées, quant à elles, présentent des comportements différents après application des ultrasons. La boue C n'est que très peu impactée par les ultrasons, là où les boues à base

d'hydroxyde de fer, et en particulier la boue F-P, présentent une forte augmentation des modules après ultrasons. Ainsi, le module G' de la boue F-P a augmenté de + 540 % au maximum, et le module G'' de + 550 %. Les boues à base de PPF_eNi présentent quant à elles une augmentation modérée des modules après application des ultrasons (inférieures à + 50 %). Enfin, nous pouvons observer que les boues contenant des particules non-browniennes semblent atteindre des valeurs de modules plus élevées qu'en l'absence de particules.

1.5 Proposition de mécanisme

D'un point de vue microscopique, l'application des ultrasons entraîne une diminution de l'élasticité G' traduisant une déstructuration du réseau colloïdal percolant. En parallèle, la fracture des agrégats entraîne une libération du fluide piégé dans le réseau fractal des amas de particules, ce qui peut expliquer l'augmentation du module visqueux G'' . La quantité de fluide piégé dans le réseau semble dépendre de la composition de la phase solide, et la présence de particules non-browniennes réduit le volume de fluide libéré par les ultrasons. Cela peut expliquer l'évolution du module visqueux G'' sous ultrasons pour les boues F-P, C-P et P-P.

En changeant la composition chimique des boues, nous avons notamment modifié les forces d'interactions inter-particulaires, ainsi que les tailles des particules élémentaires et des agrégats. Cela peut altérer la mobilité des particules gélifiantes, tout comme les temps caractéristiques de structuration et déstructuration du réseau gélifié. Dès lors, les effets des ultrasons sur les boues peuvent être plus ou moins intenses en fonction de ces composants, ce qui explique potentiellement la différence de sensibilité aux ultrasons entre les boues à base de PPF_eNi et les boues à bases d'hydroxyde de fer par exemple.

2 COMPORTEMENT DE LA BOUE MODELE SOUS ECOULEMENT ET SOUS ULTRASONS

Dans cette partie, nous avons étudié les effets des ultrasons sur les propriétés sous écoulement de la boue STEMA à 250 g/kg. Pour cela, des courbes d'écoulement ainsi que des paliers de contraintes et de taux de cisaillement ont été imposés en présence et en l'absence d'ultrasons.

Dans cette partie, la tension aux bornes de la résistance U_R n'a pas été relevée. La puissance du transducteur P_T n'a donc pas pu être calculée. Les résultats seront alors exprimés en fonction de l'amplitude de la tension en sortie de l'amplificateur de puissance U_{ampli} .

2.1 Comportement des boues sous écoulement et sous ultrasons

Deux types de courbes d'écoulement ont été mesurées dans le dispositif couplant rhéométrie et ultrasons de puissance : des courbes d'écoulement à contrainte croissante imposée, et d'autres contrôlées en taux de cisaillement décroissants. Le transducteur est allumé dès le début de l'intervalle de courbe d'écoulement, et la fréquence est ajustée en moins de 5 secondes pour se placer à la résonance. Les protocoles et les résultats sont présentés sur la Figure 6-18.

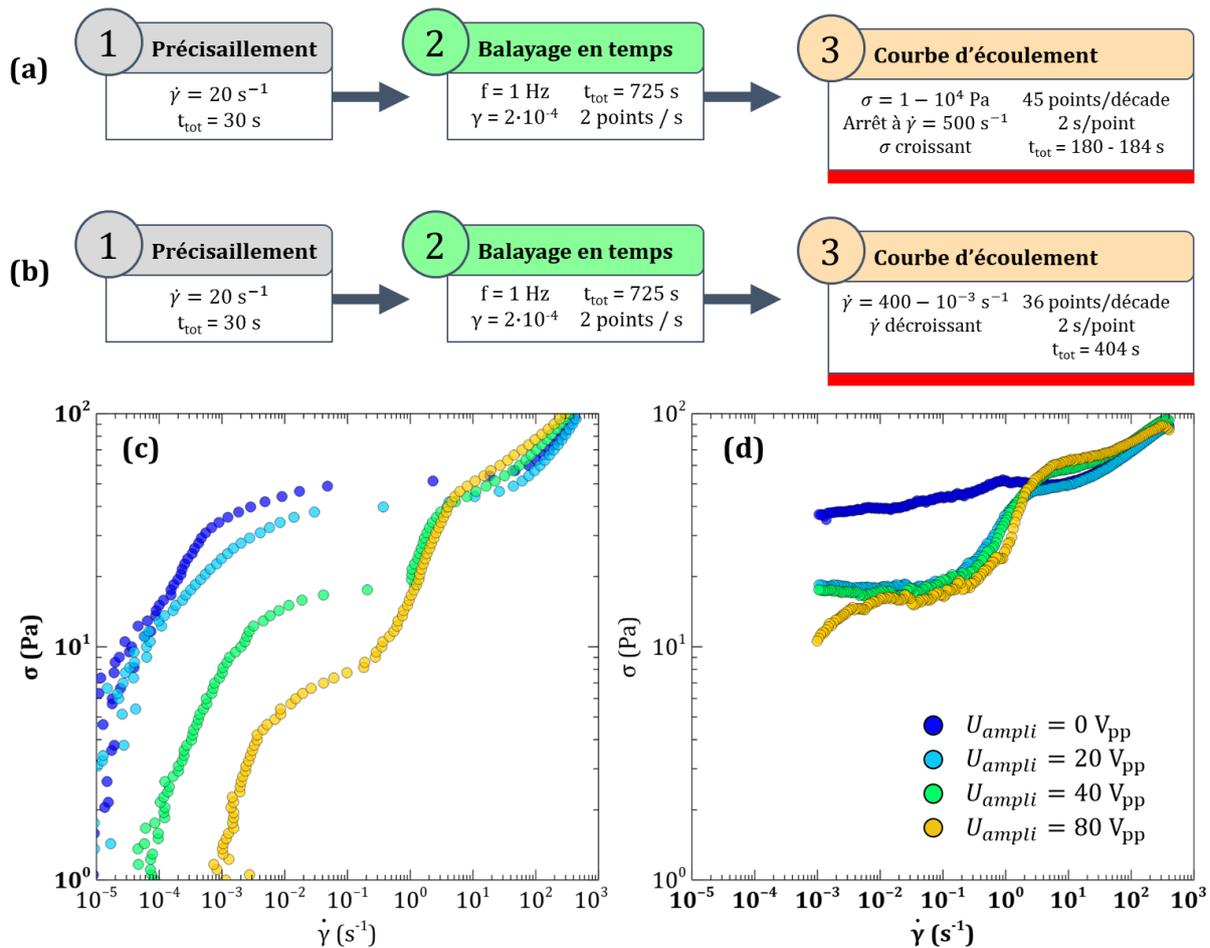


Figure 6-18 : (a) et (b) Protocoles rhéologiques pour les courbes d'écoulement sous ultrasons, contrôlées respectivement en contrainte et en taux de cisaillement. La barre rouge symbolise l'intervalle d'émission des ultrasons. La fréquence est réglée en moins de 5 secondes dans les premiers temps d'un intervalle de courbe d'écoulement. (c) et (d) Courbes d'écoulements obtenues respectivement avec les protocoles décrits en (a) et (b).

Lorsque le transducteur n'est pas allumé, la courbe d'écoulement contrôlée en contrainte croissante présente un palier où le taux de cisaillement varie très rapidement, et qui est attribuable à une contrainte seuil statique aux alentours de 50 Pa (courbe bleue foncée, Figure 6-18 (c)). Lorsque le transducteur est alimenté par une tension $U_{\text{ampli}} = 20 V_{\text{pp}}$, l'allure de la courbe d'écoulement reste très similaire, mais la contrainte seuil statique diminue aux alentours de 40 Pa. Aux tensions les plus élevées, un décrochement est observé dans une gamme de taux de cisaillement compris entre 0,1 et 10 s^{-1} . Ce phénomène, typique d'un glissement total aux parois [3], a déjà été observé en géométrie de Taylor-Couette et imagé par ultrasons dans le chapitre 3. La valeur de contrainte minimale permettant d'atteindre ce décrochement lors de la montée en contrainte diminue avec la tension électrique. La boue au repos doit ainsi subir une contrainte d'environ 18 Pa afin d'entrer en régime de glissement à $U_{\text{ampli}} = 40 V_{\text{pp}}$ (courbe verte), là où une contrainte d'environ 8 Pa seulement est nécessaire à $U_{\text{ampli}} = 80 V_{\text{pp}}$ (courbe orange). On en déduit que les ultrasons favorisent le déclenchement d'un glissement total en dessous du seuil d'écoulement. Aux fortes contraintes, les taux de cisaillement mesurés semblent diminuer lorsque la puissance du transducteur est plus élevée. Pour $\sigma > 50 \text{ Pa}$, la courbe d'écoulement mesurée en l'absence d'ultrasons présente une courbure vers le haut, là ou celle mesurée à $U_{\text{ampli}} = 80 V_{\text{pp}}$ croît selon une pente constante. Dans cette gamme de contraintes, l'apparition d'un glissement

significatif induit par les ultrasons est improbable. Par ailleurs, le glissement aurait au contraire tendance à augmenter le taux de cisaillement mesuré.

Les courbes d'écoulement contrôlées en taux de cisaillement montrent également une nette différence entre les mesures avec ultrasons et la mesure sans ultrasons (Figure 6-18 (d)). Pour les trois tensions électriques, un régime de glissement caractérisé par la présence d'un décrochement pour les taux de cisaillement compris entre 0,1 et 10 s⁻¹ est observé. Aux taux de cisaillement les plus faibles, les contraintes mesurées à $U_{ampli} = 80 V_{pp}$ (courbe orange) sont plus faibles, ce qui pourrait être due à l'apparition d'une fine pellicule de fluide au voisinage des parois en raison de la libération de poches de fluide suspendant par désagrégation du réseau gélifié par les ultrasons. Aux grands taux de cisaillement, la tendance est la même que pour les courbes d'écoulement à contrainte imposée croissante : des valeurs plus élevées de contrainte sont mesurées suite à l'application d'une tension électrique plus intense. Dans les deux cas, nous proposons d'interpréter cet effet surprenant comme la conséquence de l'augmentation de la fraction volumique de l'échantillon par séchage dû à l'échauffement du transducteur. Des mesures systématiques de courbes d'écoulement pendant des rampes rapides de température, comme dans la partie précédente pour les balayages en temps, sont toutefois nécessaires pour confirmer cette interprétation.

Ainsi, les courbes d'écoulement nous ont permis de révéler des phénomènes de glissement apparaissant sous ultrasons pour des taux de cisaillement inférieurs à environ 5 s⁻¹. Toutefois, les effets des ultrasons sur les propriétés rhéologiques de la boue sont difficiles à expliquer puisque, en raison des durées nécessaires à l'acquisition des courbes d'écoulement, qui peuvent aller jusqu'à 404 secondes, le séchage du matériau peut devenir significatif. Afin de sonder plus finement les effets des ultrasons sur ses propriétés sous écoulement, des paliers de contrainte et de taux de cisaillement ont été appliqués à des échantillons de boue STEMA n'ayant pas subi initialement d'ultrasons.

2.2 Fluage sous ultrasons

L'objectif de cette partie a été d'imposer des échelons de contrainte à la boue STEMA en présence et en l'absence d'ultrasons dans le but de retracer des courbes d'écoulement en régime permanent. Une étape de précisaillement de 30 secondes et un balayage en temps de 725 secondes ont d'abord été appliqués au matériau afin de reproduire les conditions initiales des balayages en temps standard sous ultrasons. Le matériau a alors subi à la fois une contrainte constante σ_0 pendant 180 secondes et une tension d'alimentation du transducteur U_{ampli} . Ce protocole, illustré sur la Figure 6-19, a été répété pour différentes valeurs de σ_0 (40 ; 50 ; 55 ; 60 ; 65 ; 75 ; 90 Pa) et de U_{ampli} (0 ; 20 ; 40 ; 80 V_{pp})

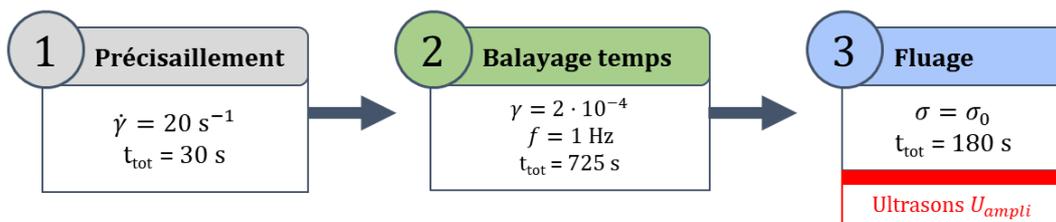


Figure 6-19 : Protocole rhéologique pour les expériences de fluage sous ultrasons. Le transducteur est alimenté à U_{ampli} dès le début de l'intervalle 3, et la fréquence est ajustée à la résonance en quelques secondes.

La Figure 6-20 présente l'évolution du taux de cisaillement pendant les différents paliers de contrainte.

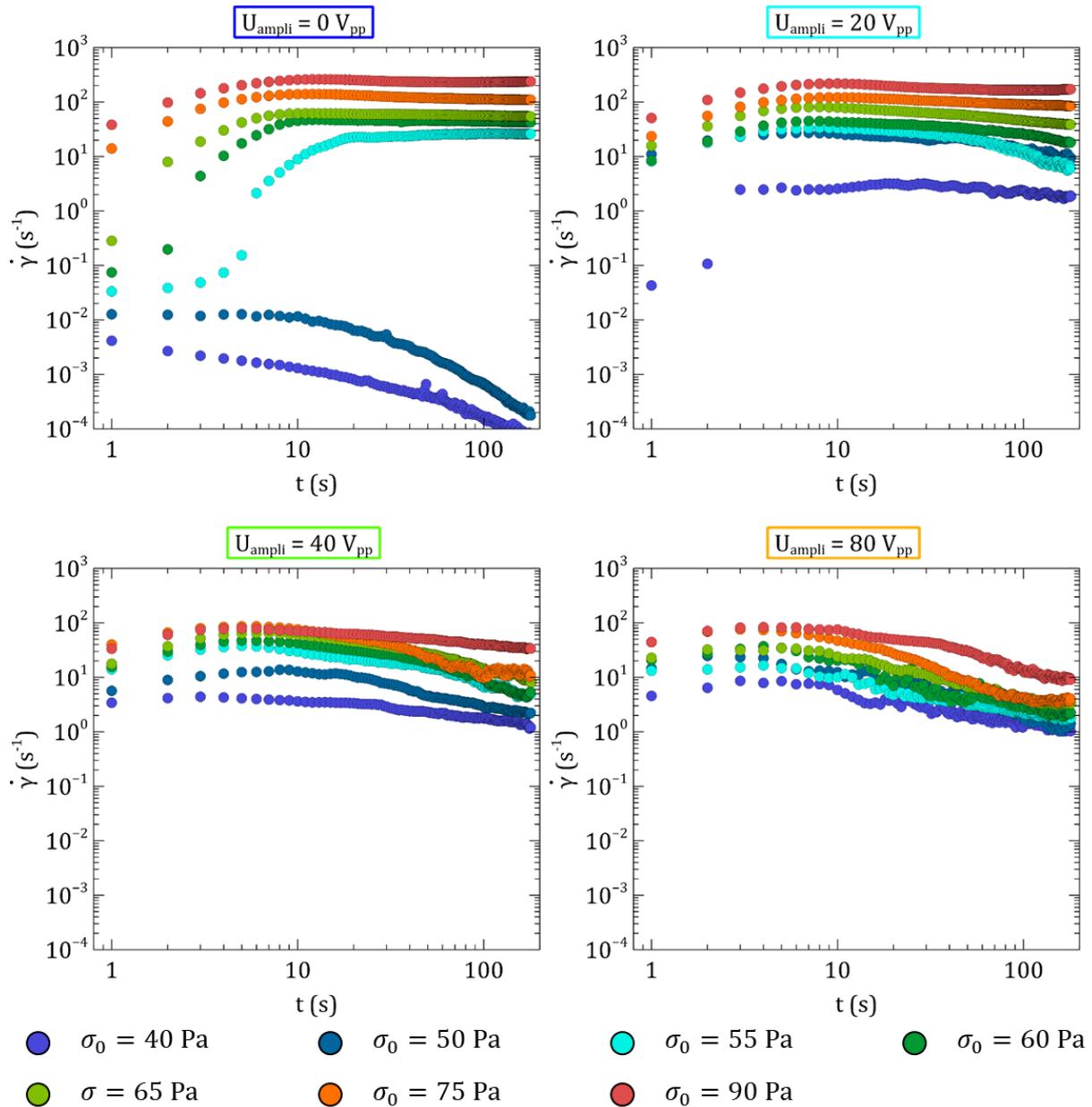


Figure 6-20 : Évolution temporelle du taux de cisaillement de la boue STEMA à 250 g/kg mesuré pendant les expériences de fluage à différentes contraintes σ_0 et sous différentes tensions électriques U_{ampli} .

Ces résultats appellent plusieurs observations. Intéressons-nous tout d'abord aux expériences de référence réalisées en l'absence d'ultrasons ($U_{\text{ampli}} = 0 \text{ V}_{\text{pp}}$). Aux contraintes $\sigma_0 \leq 50 \text{ Pa}$, le taux de cisaillement décroît continûment au cours du temps. Ce phénomène, typique du fluage des solides viscoélastoplastiques [4], [5], indique que le seuil d'écoulement de la boue n'a pas été dépassé. Pour $\sigma_0 \geq 55 \text{ Pa}$, le taux de cisaillement se stabilise vers des valeurs supérieures à 10 s^{-1} , et ce, d'autant plus rapidement que la contrainte appliquée est élevée (10 s à 90 Pa contre 20 s à 55 Pa) [6], [7]. Ce comportement correspond à la « bifurcation de viscosité » souvent rapportée dans les fluides à seuil [8]–[10].

Lorsque les ultrasons sont appliqués, des taux de cisaillement supérieurs à 1 s^{-1} sont mesurés quelles que soient les valeurs de tension et de contrainte appliquées. Cela signifie que le seuil d'écoulement est abaissé sous ultrasons., même si on observe une diminution dans le temps du taux de cisaillement.

Les valeurs de taux de cisaillement en fin de fluage à $t = 180 \text{ s}$ ont été relevées et tracées sous la forme d'une courbe d'écoulement présentée sur la Figure 6-21. Parce que le séchage n'est pas négligeable sur 180 s, les valeurs à $t = 10 \text{ s}$ sont également relevées.

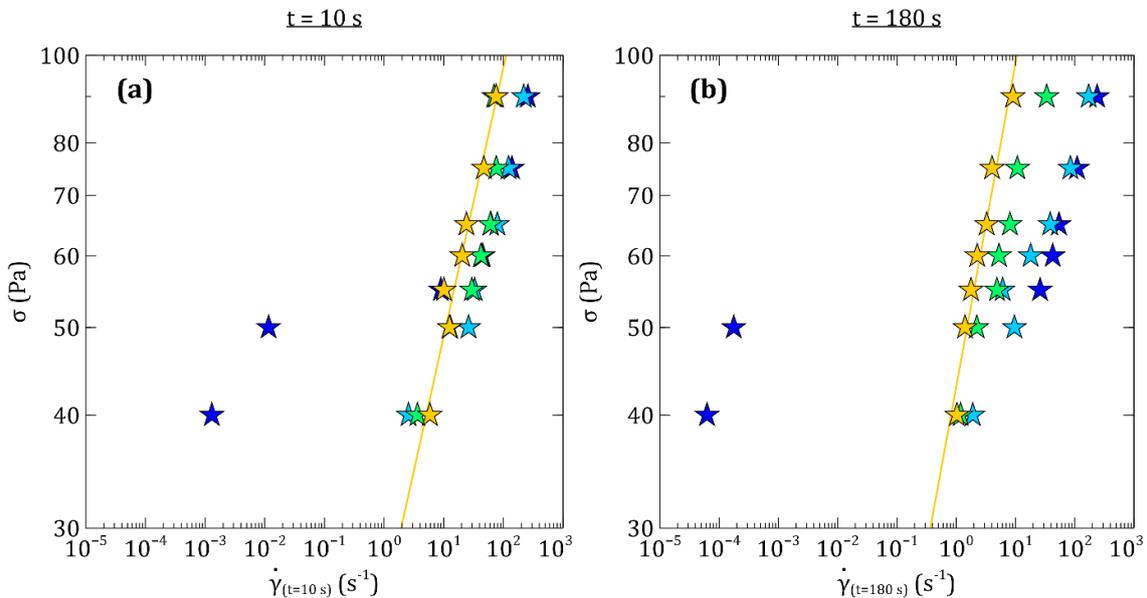


Figure 6-21 : (a) et (b) Reconstruction d'une courbe d'écoulement à partir des taux de cisaillement mesurés respectivement à $t = 10 \text{ s}$ et $t = 180 \text{ s}$ pour différentes tensions électriques U_{ampli} . Les traits orange représentent des régressions appliquant le modèle d'Oswald $\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n$ aux résultats obtenus à $U_{ampli} = 80 \text{ V}_{pp}$. Les couleurs des marqueurs représentent les tensions U_{ampli} appliquées au transducteur de $U_{ampli} = 0 \text{ V}_{pp}$ (bleu) à $U_{ampli} = 80 \text{ V}_{pp}$ (orange).

La Figure 6-21 montre clairement la variation radicale des taux de cisaillement mesurés à $\sigma_0 \leq 50 \text{ Pa}$. Pour les autres contraintes, les taux de cisaillement mesurés diminuent lorsque la puissance du transducteur augmente. Cette diminution ne peut être uniquement attribuée au séchage de l'échantillon, puisqu'elle peut être observée dès $t = 10 \text{ s}$ (Figure 6-21 (a)). Les ultrasons doivent donc avoir une influence sur la microstructure dans le volume du matériau. Aux temps plus longs, le séchage de la boue joue toutefois un grand rôle sur la diminution du taux de cisaillement, puisque celui-ci est nettement plus prononcé sur la fin du palier de fluage ($t = 180 \text{ s}$).

Pour $U_{ampli} = 80 \text{ V}_{pp}$, les contraintes semblent suivre un modèle d'Oswald de type $\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n$. A $t = 10 \text{ s}$, les paramètres obtenus par régression mathématique sont $K = 24,7 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ et $n = 0,297$. Pour $t = 180 \text{ s}$, la régression donne des valeurs plus élevées indicatives du séchage de l'échantillon : $K = 42,9 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ et $n = 0,358$. Ainsi, l'application d'ultrasons conduit à une branche où le seuil d'écoulement de la boue STEMA disparaît dans la courbe d'écoulement effective construite à partir des expériences de fluage.

2.3 Paliers de taux de cisaillement sous ultrasons

Des expériences similaires ont été réalisées en appliquant des paliers de taux de cisaillement constant $\dot{\gamma}_0$. Le protocole (Figure 6-22). est très similaire aux échelons de contrainte réalisés sous ultrasons Les valeurs prises par $\dot{\gamma}_0$ sont 0,01 ; 0,1 ; 1 ; 10 ; 50 ; 100 ou 200 s⁻¹.

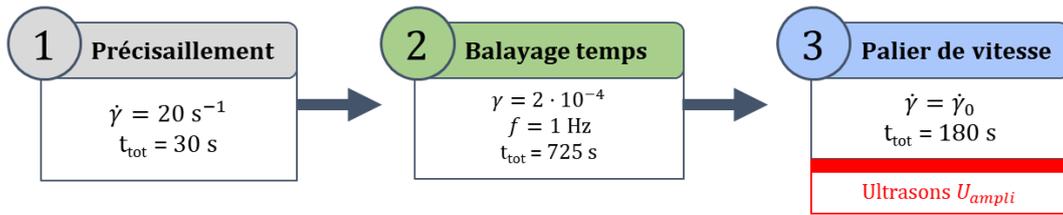


Figure 6-22 : Protocole rhéologique pour les paliers de taux de cisaillement sous ultrasons. Le transducteur est alimenté à U_{ampli} dès le début de l'intervalle 3, et la fréquence est ajustée à la résonance en quelques secondes.

Les valeurs de contrainte mesurées au cours du temps sont représentées sur la Figure 6-23.

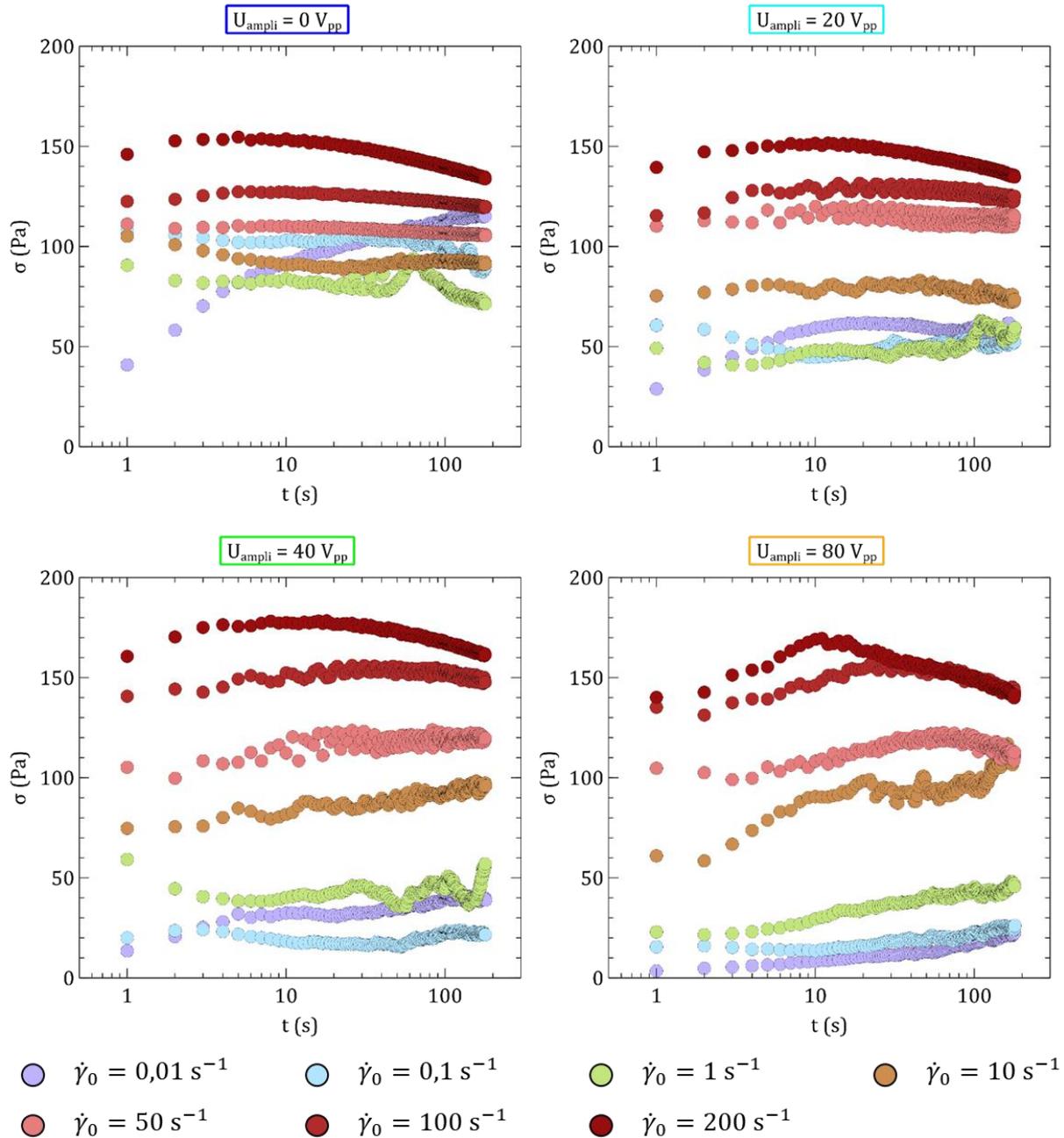


Figure 6-23 : Évolution temporelle de la contrainte de la boue STEMA à 250 g/kg mesurée pendant les paliers de taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ sous différentes tensions électriques U_{ampli} .

Pour la plupart des paliers à $\dot{\gamma}_0 \leq 50 \text{ s}^{-1}$, nous observons une augmentation de la contrainte au cours du temps qui peut être attribuée au séchage de l'échantillon pendant le palier, tout comme

pour les expériences de fluage. Toutefois, pour les taux de cisaillement les plus importants, la contrainte mesurée au cours du temps diminue. En effet, même si l'échauffement du transducteur peut augmenter la fraction volumique de la boue au cours du temps, le caractère thixotrope de la boue, et notamment la diminution de la viscosité sous cisaillement intense due à la destruction de sa microstructure, engendrent un effet opposé de fluidification du matériau pendant le palier.

En l'absence d'ultrasons, les contraintes mesurées pour $\dot{\gamma}_0 = 0,01 \text{ s}^{-1}$ sont relativement élevées, et croissent pendant tout le palier. Lorsqu'une déformation est appliquée à un fluide à seuil, la contrainte est accumulée par l'élasticité du matériau, et le fluide est mis en écoulement uniquement lorsque la contrainte accumulée dépasse une contrainte seuil [11]. Le même effet est observé pour $\dot{\gamma}_0 = 0,1 \text{ s}^{-1}$, mais la contrainte commence à diminuer sur la fin du palier puisque le seuil d'écoulement a été dépassé. Dans une moindre mesure, nous observons le même comportement à $\dot{\gamma}_0 = 0,01 \text{ s}^{-1}$ pour $U_{ampli} = 20 \text{ V}_{pp}$ et $U_{ampli} = 40 \text{ V}_{pp}$.

Pour mieux visualiser ces résultats, les points à $t = 10 \text{ s}$ et $t = 180 \text{ s}$ ont été reportés sur la Figure 6-24.

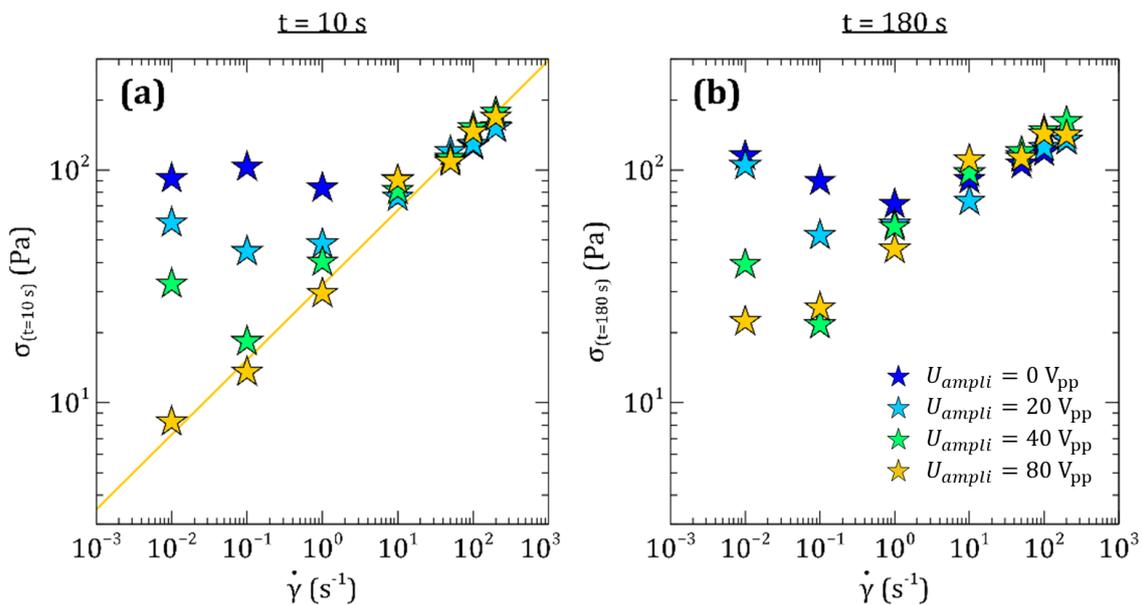


Figure 6-24 : (a) et (b) Reconstruction d'une courbe d'écoulement à partir des contraintes mesurées respectivement à $t = 10 \text{ s}$ et $t = 180 \text{ s}$ pour différentes tensions électrique U_{ampli} . Le trait orange représente une régression appliquant le modèle d'Oswald $\sigma = K \cdot \dot{\gamma}^n$ aux résultats obtenus à $U_{ampli} = 80 \text{ V}_{pp}$. Les couleurs des marqueurs représentent les tensions U_{ampli} appliquées au transducteur de $U_{ampli} = 0 \text{ V}_{pp}$ (bleu) à $U_{ampli} = 80 \text{ V}_{pp}$ (orange).

Que ce soit à $t = 10 \text{ s}$ ou $t = 180 \text{ s}$, les valeurs de contrainte mesurées pour les faibles taux de cisaillement sont relativement élevées en raison d'hétérogénéité de l'écoulement en dessous du seuil d'écoulement [12]. Là encore, le comportement mesuré à $U_{ampli} = 80 \text{ V}$ suit le modèle d'Oswald avec $K = 32,0 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ et $n = 0,322$. Les valeurs relevées à $t = 180 \text{ s}$ (Figure 6-24 (b)) sont trop bruitées pour que l'utilisation du modèle d'Oswald ait un sens, sans doute en raison de la destructuration de la boue sous cisaillement intense et du séchage de l'échantillon aux temps long.

Ainsi, l'application d'ultrasons permet de modifier le comportement rhéologique de la boue. Celui-ci suit initialement un modèle de Herschel-Bulkley, mais tend vers un comportement dépourvu de contrainte seuil en suivant un modèle d'Oswald lorsque la puissance du transducteur est augmentée. De manière globale, l'application d'ultrasons a pour effet de diminuer la contrainte

nécessaire à l'écoulement du matériau. Il faut toutefois relativiser ce résultat car la présence de glissement aux parois induit par les ultrasons est également possible. Nous ne pouvons donc pas conclure que la microstructure du matériau a été réellement modifiée et que la boue perd intrinsèquement ses propriétés de fluide à seuil sous ultrasons. De plus, l'élévation de température de notre échantillon, bien que pouvant être négligée dans les premiers instants de l'application des ultrasons, complique l'interprétation des effets des ultrasons sur la boue STEMA sous écoulement.

2.4 Ouverture sur des boues simplifiées

Les résultats présentés dans cette partie n'ont été obtenus que sur la boue STEMA à 250 g/kg, mais des fluages consécutifs sous ultrasons ont été réalisés sur deux boues simplifiées dont le protocole est présenté sur la Figure 6-25 (a). Les boues qui ont été testées sont la boue P, qui est une des boues présentant une des plus faibles variations des modules viscoélastiques sous ultrasons, et la boue F-P, qui est la boue qui a présenté la plus grande augmentation des modules après extinction du transducteur.

La Figure 6-25 (b) et la Figure 6-25 (c) représentent les courbes d'écoulement tracées à partir des données acquises pendant les expériences de fluage. Pour un couple (σ, U_{ampli}) donné, la taille des marqueurs est proportionnelle au temps du fluage. Les plus gros marqueurs représentent alors les valeurs mesurées à la fin des 30 secondes de chaque fluage.

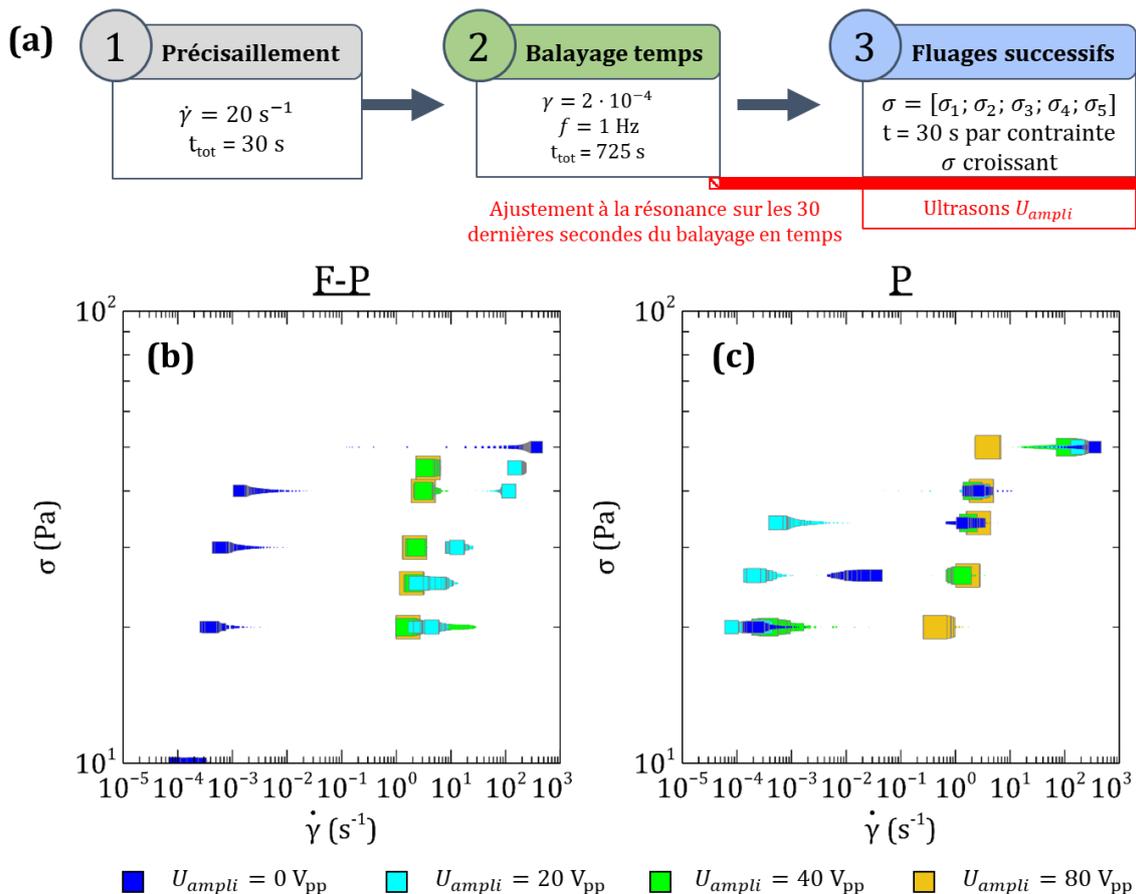


Figure 6-25 : (a) Protocole rhéologique pour les expériences successives de fluage pendant 30 secondes à contrainte croissante sur la boue F-P et P. (b) et (c) Courbes d'écoulement tracées à partir des taux de cisaillement mesurés pendant les fluages consécutifs sous différentes tensions U_{ampli} respectivement sur la boue F-P et P. Pour un couple (σ, U_{ampli}) , la taille des marqueurs est proportionnelle au temps de fluage.

Les résultats obtenus avec la boue F-P (Figure 6-25 (b)) sont proches de ceux obtenus sur la boue STEMA (Figure 6-21). Les taux de cisaillement mesurés aux contraintes inférieures au seuil d'écoulement de la boue ($\sigma \leq 40$ Pa) augmentent nettement lors de l'application des ultrasons. Parmi les tensions testées, $U_{ampli} = 20$ V_{pp} présente les taux de cisaillement les plus élevées. A haute tension $U_{ampli} \geq 40$ V_{pp}, les résultats s'alignent sur un palier vertical se trouvant vers $\dot{\gamma} \approx 1$ s⁻¹ et pouvant être attribué à un phénomène de glissement total aux parois.

Pour la boue P cependant, il semblerait que l'application d'ultrasons à $U_{ampli} = 20$ V_{pp} (points bleus clairs) diminue le taux de cisaillement mesuré pour $\sigma \leq 35$ Pa par comparaison avec mesures effectuées à $U_{ampli} = 0$ V_{pp} (points bleus foncés). Cette observation est également faite dans les premiers temps de l'alimentation du transducteur, donc ne peut pas être expliquée par des causes thermiques. Par ailleurs, les taux de cisaillement mesurés à $U_{ampli} = 80$ V_{pp} atteignent ici aussi un palier quasiment vertical qui pourrait indiquer du glissement.

3 CONCLUSION ET PERSPECTIVE DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons utilisé un dispositif qui couple rhéologie et application des ultrasons spécialement mis au point pendant cette thèse. L'utilisation d'un transducteur piézo-électrique produisant des grandes amplitudes de déformation s'est accompagnée d'un échauffement significatif du transducteur en opération, qui se répercute sur l'acquisition rhéologique notamment en augmentant la température du système, et en favorisant l'augmentation de la fraction volumique de l'échantillon par séchage.

Malgré cette limitation, nous avons pu mesurer les modules viscoélastiques sous cisaillement oscillant dans le régime de viscoélasticité linéaire pour plusieurs extraits secs de la boue modèle STEMA, ainsi que sur six boues simplifiées qui représentent différentes parties de la composition de la boue modèle. Il est alors apparu que l'application d'ultrasons dans ces boues permet de diminuer instantanément le module de stockage des boues tout en augmentant le module de perte. Nous avons interprété ces mesures en attribuant la perte de G' à une destruction partielle du réseau colloïdal qui soutient l'élasticité des boues, et l'augmentation de G'' à la libération de fluide suspendant piégé dans le réseau lorsque le système est au repos. Afin de confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser des analyses de microstructure par USAXS sur des échantillons subissant un champ ultrasonore. Cette expérience pourrait par ailleurs mettre en évidence une zone d'effet du transducteur, qui peut être réduite par l'absorption des ultrasons par le milieu.

L'utilisation du dispositif lors d'expériences de fluage ou sous taux de cisaillement constant a permis de mettre en écoulement des boues à des contraintes inférieures à leur seuil d'écoulement. A partir d'une certaine puissance acoustique, les courbes d'écoulement effectives tendent vers un comportement suivant le modèle d'Oswald et donc dépourvu de contrainte seuil. A des contraintes supérieures au seuil d'écoulement de la boue, les ultrasons semblent gêner l'écoulement du matériau réduisant ainsi le taux de cisaillement mesuré. Toutefois, nous n'avons pas pu déterminer si les propriétés intrinsèques des boues sont modifiées en volume par les ultrasons, ou si l'apparition de glissement induit par les ultrasons en surface du transducteur domine la réponse rhéologique. De plus, les effets thermiques peuvent être importants et sont plus délicats à découpler des effets des ultrasons sous écoulement que sous un cisaillement oscillant de faible amplitude.

Dès lors, l'interprétation des données acquises avec le dispositif ultrasonore doit prendre en compte quatre phénomènes potentiels (Figure 6-26) :

- L'effet de la propagation des ultrasons dans le système,
- La modification des propriétés rhéologiques par élévation de la température,
- L'augmentation de la fraction volumique au cours du temps par séchage,
- Les phénomènes de glissement de l'échantillon à la surface du transducteur.

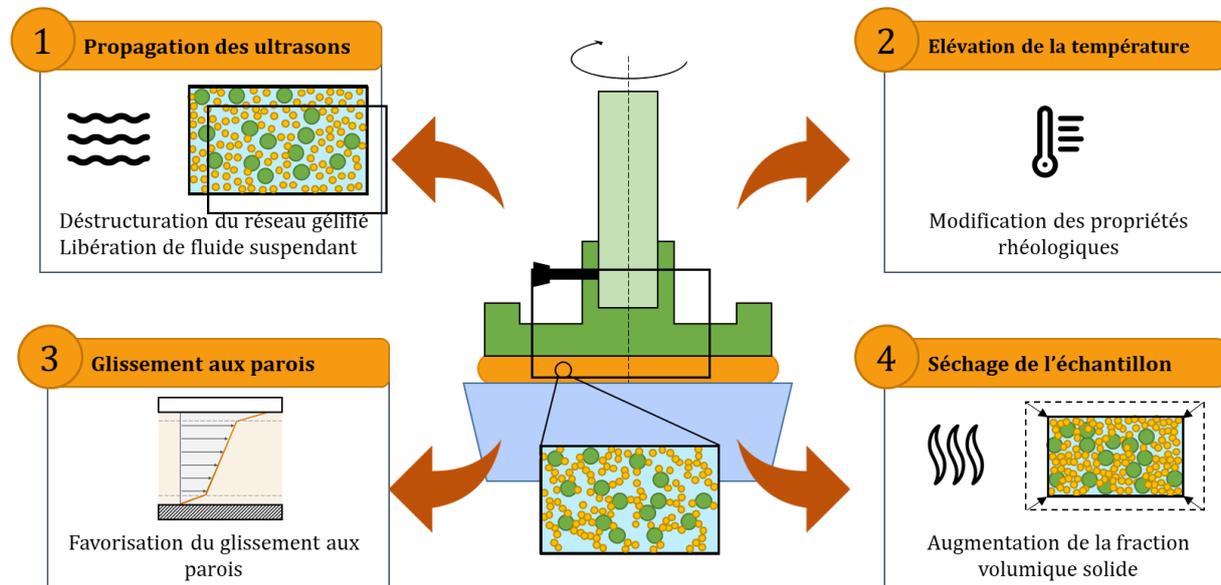


Figure 6-26 : Schéma symbolisant les différents effets ayant lieu communément dans l'échantillon lors de l'utilisation du transducteur.

Dans le but d'améliorer ce dispositif, il serait intéressant de remplacer le transducteur par un modèle qui présente des échauffements moins importants, ou qui soit refroidi en direct par flux d'air comprimé. L'utilisation d'un embout adapté permettant de redistribuer les ondes ultrasonores tout en éloignant la zone d'échauffement de l'échantillon peut également être un choix pertinent. Par ailleurs, il est difficile avec ce montage d'optimiser finement la fréquence électrique à la résonance du transducteur. En effet, l'échauffement du transducteur modifie constamment la fréquence de résonance, et le suivi en direct de la fréquence dépend de l'opérateur. Un moyen de résoudre ce problème et d'optimiser les amplitudes de déformation émises par le transducteur serait de mettre au point un dispositif électronique incluant une boucle de rétroaction pour contrôler la fréquence à la résonance de système [13]. Enfin, il serait également pertinent de mesurer *in situ* l'amplitude de déformation du transducteur, par exemple à l'aide d'un vibromètre laser, en parallèle de toute expérience de rhéologie sur le dispositif.

Finalement, l'utilisation nouvelle de ce dispositif sur les boues ouvre la porte à d'autres types d'expérience qui permettraient de mettre en évidence l'effet des ultrasons sur les propriétés rhéologiques, comme la mesure de courbes de Lissajous sous cisaillement oscillant de grande amplitude [14] afin d'identifier l'effet des ultrasons au sein d'un cycle de déformation et de mettre en évidence des effets plus fins des ultrasons sur les modules viscoélastiques des boues dans le régime non-linéaire. L'application des ultrasons sous la forme d'impulsions courtes serait également intéressante à explorer. En effet, cela permettrait peut-être de modifier les propriétés rhéologiques de la boue de manière prolongée, tout en réduisant les effets de chauffage et le séchage du matériau.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] B. Mao, T. Divoux, et P. Snabre, « Normal force controlled rheology applied to agar gelation », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 60, n° 3, p. 473-489, 2016, doi: 10.1122/1.4944994.
- [2] W. Zhang et J. A. Martins, « The temperature calibration of a parallel plate rheometer and evaluation of the thermal lags during polymer solidification », *Thermochim. Acta*, vol. 413, n° 1-2, p. 101-110, 2004, doi: 10.1016/j.tca.2003.10.017.
- [3] H. A. Barnes, « A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure », *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 56, n° 3, p. 221-251, 1995, doi: 10.1016/0377-0257(94)01282-M.
- [4] P. Lidon, L. Villa, et S. Manneville, « Power-law creep and residual stresses in a carbopol gel », *Rheol. Acta*, vol. 56, n° 3, p. 307-323, 2017, doi: 10.1007/s00397-016-0961-4.
- [5] V. Grenard, T. Divoux, N. Taberlet, et S. Manneville, « Timescales in creep and yielding of attractive gels », *Soft Matter*, vol. 10, n° 10, p. 1555-1571, 2014, doi: 10.1039/c3sm52548a.
- [6] F. Caton et C. Baravian, « Plastic behavior of some yield stress fluids: From creep to long-time yield », *Rheol. Acta*, vol. 47, n° 5-6, p. 601-607, 2008, doi: 10.1007/s00397-008-0267-2.
- [7] T. Divoux, D. Tamarii, C. Barentin, S. Teitel, et S. Manneville, « Yielding dynamics of a Herschel-Bulkley fluid: A critical-like fluidization behaviour », *Soft Matter*, vol. 8, n° 15, p. 4151-4164, 2012, doi: 10.1039/c2sm06918k.
- [8] F. Da Cruz, F. Chevoir, D. Bonn, et P. Coussot, « Viscosity bifurcation in granular materials, foams, and emulsions », *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 66, n° 5, p. 7, 2002, doi: 10.1103/PhysRevE.66.051305.
- [9] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, et D. Bonn, « Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids », *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 46, n° 3, p. 573-589, 2002, doi: 10.1122/1.1459447.
- [10] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, et D. Bonn, « Avalanche behavior in yield stress fluids », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 17, p. 1755011-1755014, 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.175501.
- [11] T. Divoux, C. Barentin, et S. Manneville, « Stress overshoot in a simple yield stress fluid: An extensive study combining rheology and velocimetry », *Soft Matter*, vol. 7, n° 19, p. 9335-9349, 2011, doi: 10.1039/c1sm05740e.
- [12] G. Ovarlez, S. Rodts, X. Chateau, et P. Coussot, « Phenomenology and physical origin of shear-localization and shear-banding in complex fluids », p. 1-30, 2010, [En ligne]. Disponible sur: [papers2://publication/uuid/25229BEF-AE1F-44F4-B811-ED2633ED248D](https://arxiv.org/abs/1005.4002).
- [13] A. Ramos-Fernandez, J. A. Gallego-Juarez, et F. Montoya-Vitini, « Automatic system for dynamic control of resonance in high power and high Q ultrasonic transducers », *Ultrasonics*, vol. 23, n° 4, p. 151-156, 1985, doi: 10.1016/0041-624X(85)90023-X.
- [14] R. H. Ewoldt, P. Winter, J. Maxey, et G. H. McKinley, « Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials », *Rheol. Acta*, vol. 49, n° 2, p. 191-212, 2010, doi: 10.1007/s00397-009-0403-7.

CHAPITRE 5 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Lors des opérations de pompage, de convoyage ou de mélange de boues radioactives en vue, par exemple, de leur conditionnement en matrice d'enrobage, il est impératif d'améliorer la compréhension de leurs caractéristiques rhéologiques en fonction du procédé mis en place. Ces suspensions sont souvent complexes en raison de leur nature chimique et de leur microstructure, qui ont un impact significatif sur leurs propriétés d'écoulement. Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés principalement sur l'étude d'une boue de coprécipitation non radioactive dénommée STEMA ainsi que sur des suspensions simplifiées composées de certaines particules composant la boue STEMA. Le travail s'est articulé selon trois objectifs :

- La quantification des propriétés physico-chimiques de cette boue modèle ainsi que de boues aux compositions simplifiées ont été établies par diverses techniques d'analyse,
- La caractérisation des propriétés rhéologiques de la boue STEMA à l'aide d'outils classiques de rhéologie qui ont été couplés à une analyse locale de l'écoulement par imagerie ultrasonore,
- La mise en place d'un dispositif couplant la rhéométrie avec les ultrasons de puissance, et la détermination de l'influence de la puissance ultrasonore sur les propriétés viscoélastiques et d'écoulement des diverses suspensions.

1 SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS

L'analyse physico-chimique de la boue modèle nous a permis de la décrire comme une suspension aqueuse mixte de particules colloïdales et de particules non-browniennes. L'analyse du fluide suspendant a montré une salinité élevée caractérisée par une force ionique d'environ 0,45 mol/L, et la présence majoritaire d'ions nitrates, sulfates et sodium. La phase solide ($\Phi_V = 9,6\%$) quant à elle est composée de diverses espèces tels que des hydroxydes de fer, de cuivre, un complexe de ferrocyanure nommé PPF_{FeNi}, ainsi que des particules non-browniennes de BaSO₄ et de perlite. La distribution de taille de particules s'étend de la centaine de nanomètre à quelques dizaines de microns. Dans un deuxième temps, une stratégie de formulation de boues basée sur la simplification de la composition de la boue STEMA a pu être établie. Ces boues simplifiées ont également été caractérisées, ce qui nous a permis de mettre en évidence certaines interactions chimiques spécifiques entre les différents réactifs de la boue STEMA. En se basant sur des interactions de type Van der Waals, les particules colloïdales confèrent à la boue un aspect gélifié qui soutient les particules non colloïdales.

A l'issue de cette première phase de caractérisation, les propriétés viscoélastiques et d'écoulement de la boue modèle ont été déterminées par rhéométrie. Il a été observé que, sur des temps longs, le séchage de la boue était inévitable malgré la mise en place d'un piège à solvant autour de l'échantillon. Une augmentation des modules G' et G'' , ainsi que de la contrainte seuil σ_C mesurée au point de croisement $G' = G''$, est observée lors de l'élévation de l'extrait sec de la boue, mais le facteur de perte $\tan(\delta)$ reste constant sur la gamme des teneurs en eau étudiée. Le niveau de pré-cisaillement a aussi un impact non négligeable sur les propriétés rhéologiques de

la boue modèle puisqu'une diminution en viscosité attribuable à la destruction progressive de la microstructure a pu être observée lors d'un cisaillement prolongé à $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$. La complexité de l'écoulement dans l'entrefer a pu être constatée grâce à des courbes d'écoulement, et à l'aide de différentes géométries pour lesquelles la variabilité des résultats traduit une hétérogénéité dans le cisaillement de l'échantillon. Pour comprendre plus finement les subtilités de l'écoulement dans l'entrefer, nous avons utilisé une technique d'imagerie ultrasonore permettant d'imager les écoulements au sein de la boue modèle cisailée dans une géométrie de Taylor-Couette.

Grâce à cette technique, d'importants phénomènes de glissement aux parois ont pu être mesurés pour tous les taux de cisaillement appliqués à la boue. En appliquant des paliers de taux de cisaillement compris entre 1 et 10 s^{-1} , nous avons pu comprendre les mouvements de l'échantillon dans l'entrefer lors d'oscillations pseudo-périodiques, et attribuer ce phénomène à la coexistence de zones dépassant ou non le seuil d'écoulement de la boue. Lors d'expériences de fluage, l'apparition de pics relativement réguliers de taux de cisaillement dans une gamme de contrainte proche d'un seuil d'écoulement a pu être observée. L'analyse de l'écoulement par vélocimétrie ultrasonore a permis de décrire ce phénomène comme une alternance entre des phases de glissement total aux parois, caractérisées par un écoulement bouchon de la boue, et des phases d'adhérence locale du matériau sur les parois de la géométrie rotative.

Enfin, un des objectifs annoncés de la thèse était d'estimer la faisabilité de la fluidification de la boue par émission d'ultrasons de puissance comme « assistance » à l'écoulement. Pour cela, un dispositif expérimental a été mis en place durant ce travail dans le but d'émettre des ultrasons de puissance dans un échantillon tout en mesurant ses propriétés rhéologiques par un rhéomètre. Le suivi de la température à la surface du transducteur pendant son utilisation a montré un échauffement interne important caractérisé par des hausses de température pouvant atteindre $+20 \text{ °C}$ en 3 minutes d'application des ultrasons. Dès lors, la compréhension des mécanismes entrant en jeu dans la modification des propriétés rhéologiques de la boue a dû prendre en compte à la fois cette élévation en température, mais aussi la possibilité d'évaporation progressive du solvant au cours de l'expérience ainsi que l'apparition potentielle de glissement aux parois.

Toutefois, nous avons pu voir que la propagation d'ultrasons produit une chute instantanée de l'élasticité mesurée, ainsi qu'une augmentation du module G'' pour la plupart des boues testées. Nous avons interprété ces modifications des modules viscoélastiques par une désagrégation des amas colloïdaux au sein de la boue accompagnée de la libération de fluide suspendant emprisonné initialement dans le réseau gélifié. De plus, la reconstruction de courbes d'écoulement par application de paliers de contrainte et de taux de cisaillement a permis de mettre en évidence la fluidification de la boue modèle pour des contraintes inférieures au seuil d'écoulement. De manière générale, aux plus fortes puissances ultrasonores, les propriétés d'écoulement de la boue suivent un comportement de fluide d'Oswald rhéofluidifiant. Le seuil d'écoulement de la boue modèle est alors complètement effacé par les ultrasons. Ainsi, que ces données soient liées à la modification intrinsèque du comportement rhéologique de la boue, ou à l'apparition d'un glissement aux parois lors de la mesure, la contrainte extérieure à appliquer à la boue pour la mettre en mouvement est considérablement réduite grâce à l'application des ultrasons. D'un point de vue industriel, cela pourrait ainsi faciliter grandement le déplacement de boues.

2 PERSPECTIVES

L'utilisation des ultrasons de puissance pour faciliter le déplacement de boues apparaît comme une méthode prometteuse, capable de réduire les risques associés au pompage de boues

radioactives, comme le colmatage de conduits nécessitant l'intervention de personnel en zone irradiante. En se basant sur les premiers résultats obtenus dans ce travail de thèse, de nouvelles expériences peuvent être imaginées afin d'approfondir notre compréhension des mécanismes impliqués lors de l'alimentation du transducteur.

Une des premières améliorations pourraient consister à distinguer les différents effets produits par le transducteur sur les mesures. Par exemple, il est possible de minimiser l'impact du séchage progressif de l'échantillon en utilisant des matériaux modèles non aqueux, moins sujets au séchage. L'effet de l'augmentation de la température peut être corrigé en réalisant au préalable une étude détaillée de l'évolution des propriétés rhéologiques du matériau en fonction de la température. De manière plus générale, il serait pertinent de modifier le dispositif expérimental pour réduire l'échauffement du transducteur, ainsi que son impact sur l'échantillon et les mesures rhéologiques. Cela permettrait d'isoler et d'étudier plus précisément les effets des ultrasons. Pour ce faire, une étude en fonction de la performance du transducteur choisi (amplitude, fréquence de résonance, etc.) pourrait être menée.

Ensuite, il serait intéressant d'approfondir la compréhension des effets des ultrasons sur la structure des matériaux. Les résultats présentés dans ce manuscrit n'ont pas permis de trancher définitivement sur un mécanisme d'action des ultrasons. Ceux-ci pourraient modifier directement la microstructure du matériau dans son volume, ou alors favoriser le glissement du fluide sur la surface du transducteur par des interactions de surface. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour suivre l'écoulement de la boue dans l'entrefer sous l'effet des ultrasons, notamment grâce au suivi de particules dans un simulant optiquement transparent de la boue modèle. Un autre point à explorer est la portée de la fluidification par ultrasons, c'est-à-dire la distance sur laquelle les ultrasons sont atténués par le matériau. Une modélisation mathématique proposée par L.-V. Bouthier [1] suggère que les ultrasons pourraient être absorbés par une boue viscoélastique sur des distances très courtes, de l'ordre de 10 μm , en raison de l'élasticité du matériau. Toutefois, L.-V. Bouthier explique qu'une fluidification « de proche en proche » pourrait se produire à mesure que l'élasticité des couches d'échantillon proches du transducteur diminue sous l'effet des ultrasons, ce qui permettrait de fluidifier des volumes plus importants de matériau.

La portée des effets des ultrasons est donc cruciale pour déterminer les applications potentielles de la fluidification des fluides par ultrasons. En effet, une réduction significative des propriétés rhéologiques, comme la contrainte seuil ou l'élasticité, sur un grand volume pourrait faciliter le pompage des boues depuis une cuve en couplant une buse d'aspiration à des transducteurs de puissance, comme illustré sur la Figure 7-2.

Aide à l'aspiration de boue entreposée dans une cuve

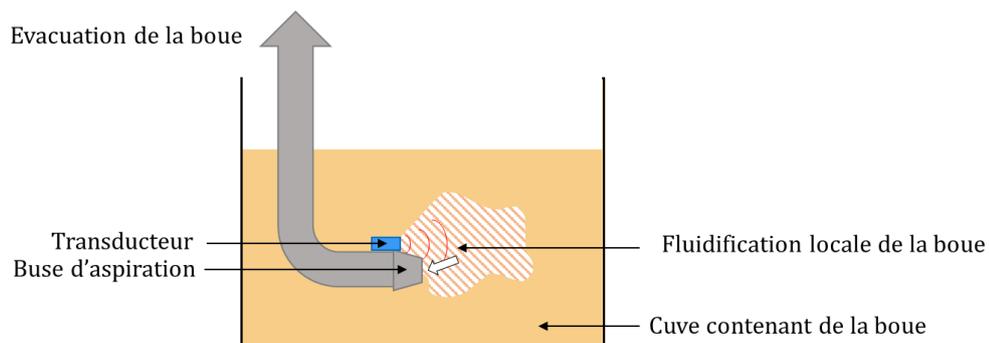


Figure 7-1 : Concepts de montage permettant de faciliter le pompage d'une boue entreposée dans une cuve.

De plus, une fluidification localisée à la surface en contact avec le transducteur pourrait suffire à faciliter l'écoulement des boues sur un plan incliné vibrant, comme illustré sur la Figure 7-2 (a). D'un point de vue plus proche de l'application industrielle, le pompage des boues nucléaires pourrait être facilité par la mise en vibration des parois d'un conduit, comme illustré sur la Figure 7-2 (b). L'émission d'ultrasons par les transducteurs pourrait alors induire la formation de couches de lubrification entre le volume de boue et les parois du conduit, réduisant ainsi l'énergie nécessaire pour déplacer efficacement la boue.

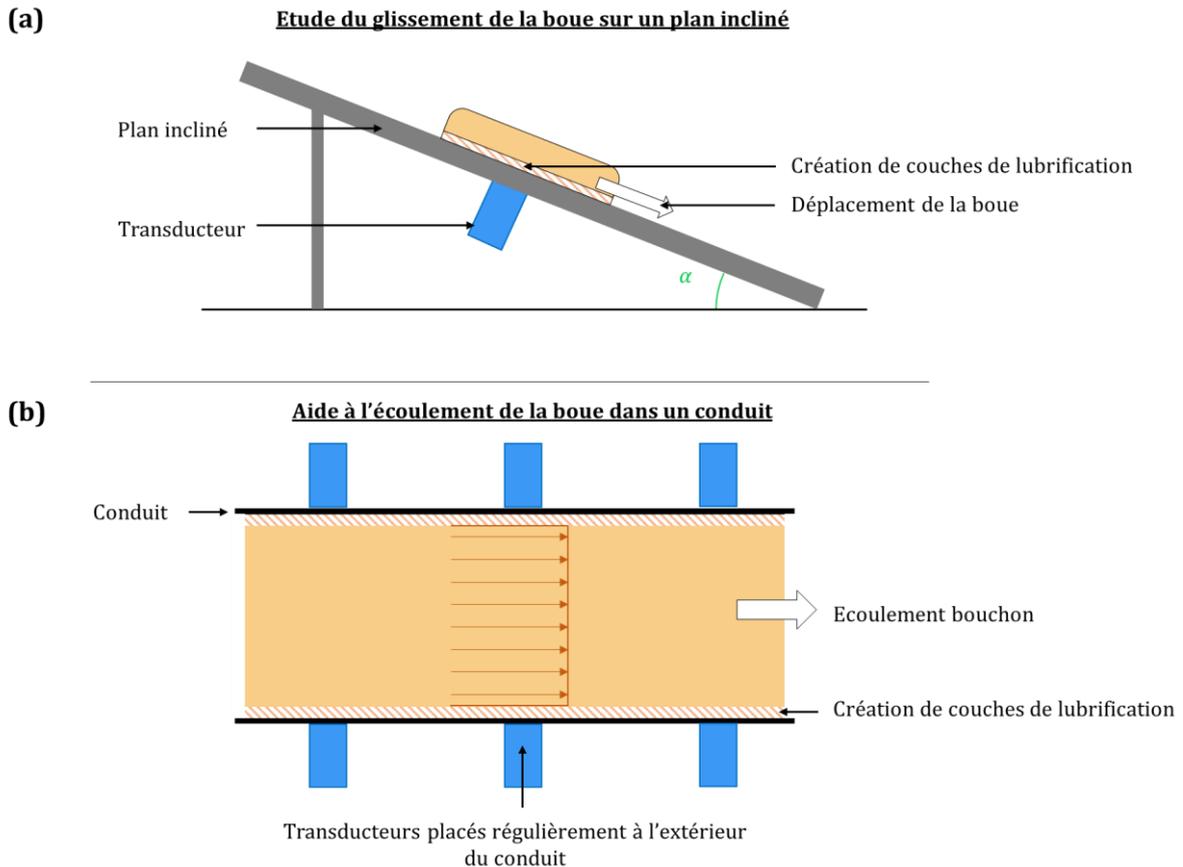


Figure 7-2 : Concepts de deux montages permettant de faciliter l'écoulement de boues.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L.-V. Bouthier, « Modelling and simulation of acoustic-thermomechanical coupling of complex fluids », Thèse de Doctorat de l'Université Paris Sciences & Lettres, 2024.

ANNEXES

ANNEXE 1 : CAHIER DES CHARGES DE LA PRODUCTION DE LA BOUE STEMA

La production de la boue modèle STEMA se base sur la reconstitution d'un effluent appelé « Flux annuel 2010 ». Cette composition se base sur les concentrations moyennes en sels observés en actif à la STEL de Marcoule pendant l'année 2010.

Le tableau ci-dessous décrit la composition de l'effluent de base permettant la production de la boue non radioactive.

Anions		Cations	
Ion	Concentration (mg/L)	Ion	Concentration (mg/L)
NO ₃ ⁻	14 030	Na ⁺	5 710
SO ₄ ²⁻	2 930	K ⁺	330
PO ₄ ³⁻	490	B ³⁺	190
Cl ⁻	120	Ca ²⁺	80
F ⁻	2	Mn ²⁺	20
		Mg ²⁺	20
		Al ³⁺	10

Composition du Flux annuel 2010 qui sert de base à la production de la Boue STEMA.

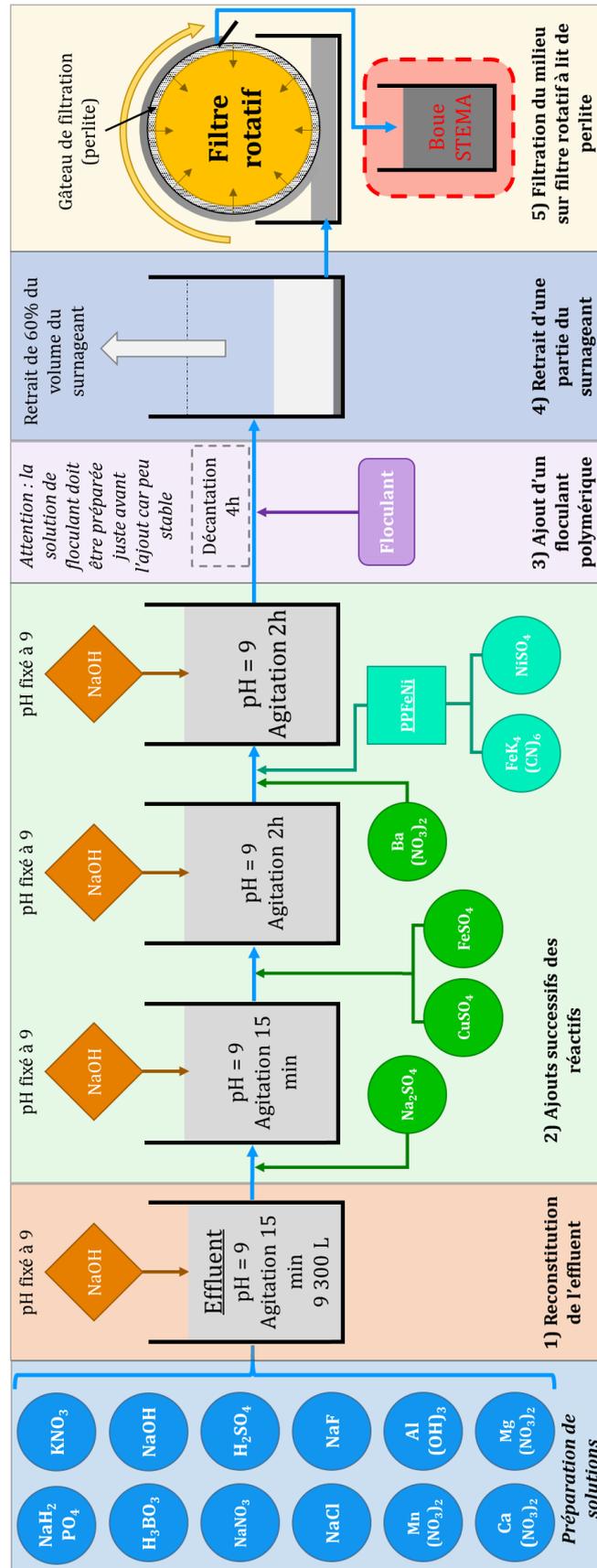
Une fois le « Flux annuel 2010 » reconstitué, des réactifs de coprécipitation sont ajoutés. Ceux-ci vont former les produits de coprécipitation directement dans le milieu. Les produits de coprécipitation formés sont des hydroxydes de fer, des hydroxydes de cuivre, et du BaSO₄. L'échangeur ionique appelé PPFéNi est préalablement formé dans une différente cuve est ajouté au milieu. Les quantités de réactifs utilisées pour produire la boue STEMA à partir du « Flux annuel 2010 » sont recensées dans le tableau suivant.

Réactif	Masse pour 1L d'effluent à traiter (g)	Produit formé
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	6,944	Hydroxydes de fer
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	1,388	Hydroxydes de cuivre
Na ₂ SO ₄	5,555	BaSO ₄
Ba(NO ₃) ₂	1,666	
Fe(CN) ₆ K ₄ · 3 H ₂ O	1,666	Fe(CN) ₆ NiK ₂ (PPFeNi)
NiSO ₄ · 6 H ₂ O	1,111	

Quantité de réactif formant le PPFéNi à utiliser pour traiter le Flux annuel 2010.

Pour faciliter l'augmentation de l'extrait sec du milieu par filtration, un flocculant polymérique anionique est ajouté à hauteur de 50 g pour 10 000 L de suspension coprécipitée.

ANNEXE 2 : SCHEMA DESCRIPTIF DU PROTOCOLE UTILISE POUR LA PRODUCTION DE LA BOUE STEMA



ANNEXE 3 : TURBISCAN

Le Turbiscan est un appareil qui se base sur le principe de la diffusion statique multiple de la lumière (« *Static Multiple Light Scattering* ») pour détecter la migration des particules dans une dispersion liquide. Une tête de mesure se déplace sur la hauteur de la cellule selon un pas de 40 μm , et fonctionne avec 2 détecteurs mesurant Transmission (T) et Rétrodiffusion (R) d'un rayon laser de longueur d'onde $\lambda = 880 \text{ nm}$. Les signaux T et R sont liés à la taille et à la concentration des particules et leur variation est un signe du phénomène de déstabilisation de la suspension, comme la sédimentation.

L'échantillon est inséré dans une cellule cylindrique en verre, et l'appareil peut être programmé pour effectuer un scan, c'est-à-dire mesurer la T et R sur la hauteur de l'échantillon, selon un pas de temps défini. L'opacité du milieu peut alors être suivi au cours du temps et sur toute la hauteur de l'échantillon. L'apparition d'un front de sédimentation peut alors être détecter à travers une diminution progressive de la transmittance à partir du haut de l'échantillon.



Photographie du Turbiscan utilisé.

ANNEXE 4 : FLUORESCENCE X

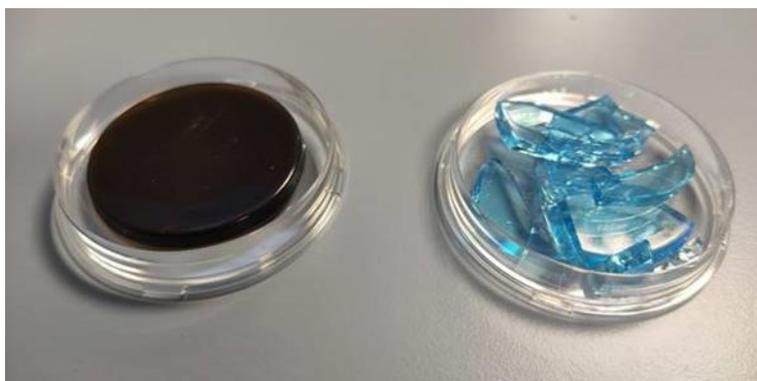
Quand un matériau est soumis à un rayonnement X, les atomes constituant le matériau peuvent subir une ionisation. Lors de leur désexcitation, les atomes peuvent émettre un rayons X secondaires dont l'énergie dépend de l'élément chimique de l'atome. Cela permet alors d'identifier la composition élémentaire du matériau.

Cette technique peut être utilisée directement sur une poudre broyée. Cependant la précision de la mesure est assez faible dans ce cas. Afin d'obtenir des résultats plus précis et reproductibles, des perles de verre ont été formées afin de disperser les différents composants dans une matrice vitreuse. Pour cela, 0,5 g d'échantillon a été mélangé dans 9,5 g de frite de verre (65,9 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 33,9 % LiBO_2 ; 0,2 % LiBr).



Perle de verre en train d'être coulée dans un creuset.

Un composé halogéné (ici LiBr) est présent dans la matrice vitreuse afin de lubrifier le contact entre l'échantillon et la coupelle lors du refroidissement de l'échantillon. Or nous avons remarqué que les échantillons contenant du cuivre avaient tendance à se casser lors du refroidissement. Nous avons attribué cette tendance à la réaction entre le cuivre et le brome qui produit un composé gazeux CuBr_2 . Dépourvu de lubrifiant, d'importantes contraintes internes ont été générées dans les pastilles cuivrées lors de leur refroidissement.



Exemple de perle de verre bien formée (gauche), et d'une perle de verre qui a collé à la coupelle lors du refroidissement, et s'est cassée à causes des contraintes internes.

ANNEXE 5 : ICP-AES

L'ICP-AES (« *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy* »), également connu sous le nom d'ICP-OES (« *Optical Emission Spectroscopy* »), une technique analytique qui permet d'effectuer des analyses élémentaires via la spectrométrie d'émission atomique sur divers types d'échantillons (liquides aqueux, solvants organiques, solutions riches en sels dissous, etc.) et de plus de 70 éléments différents.

Le cœur de l'ICP-AES est composé d'un plasma d'argon induit par collision entre des atomes d'argon et des électrons accélérés par un champ électromagnétique haute fréquence. Le principe de fonctionnement de l'ICP-AES consiste à introduire l'échantillon dans le plasma, où les températures élevées atteintes (entre 6 000 et 10 000 °C) sont suffisantes pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Pour cela, un nébuliseur transforme l'échantillon liquide en un aérosol fin, introduit ensuite dans le plasma via une torche en quartz. Les atomes excités dans le plasma émettent ensuite de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques à chaque élément lorsqu'ils reviennent à leur état fondamental. Un spectromètre mesure alors l'intensité et la longueur d'onde de ces pics. Des courbes d'étalonnage à partir de solution aux concentrations connues permettent de relier les intensités aux concentrations élémentaires présentes dans l'échantillon.

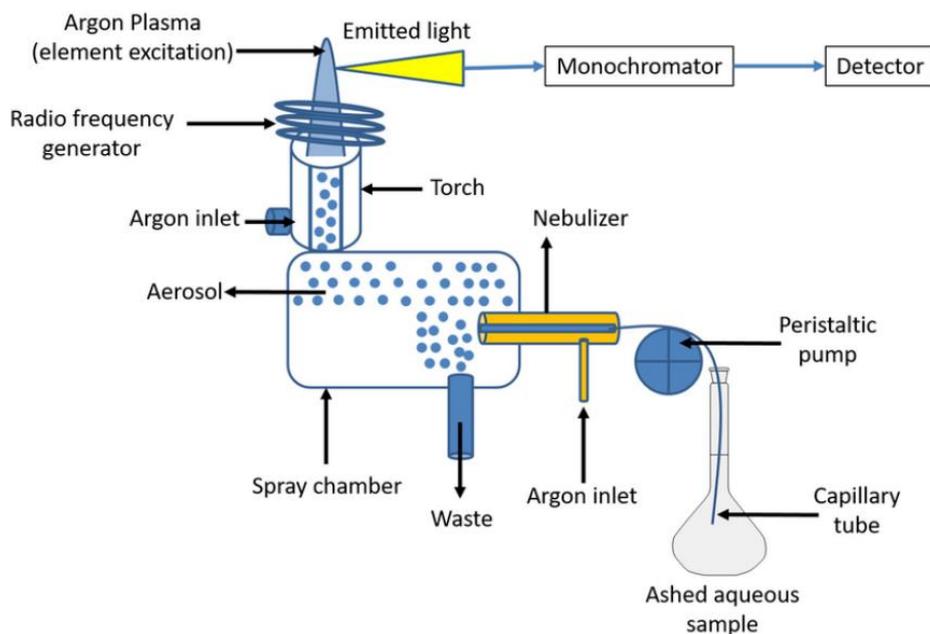


Schéma présentant le principe de l'ICP-AES.

Les différents fluides suspendant des boues ont été analysés en les diluant dans de l'acide nitrique 2% m. et en les passant à l'ICP-AES (Thermo Scientific iCAP 6000 Series). Des gammes étalons en Na, S, Cu, Ni et Fe ont préalablement permis de relier l'intensité des raies spécifiques à la concentration en éléments dans les échantillons.

ANNEXE 6 : CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La Chromatographie Ionique (CI), ou chromatographie à échange d'ion, est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Le principe repose sur la séparation des différents ions contenus dans l'échantillon par passage dans une colonne chromatographique qui contient une résine échangeuse d'ions. Des colonnes différentes doivent être utilisées pour la rétention des anions ou des cations. En fonction de leur charge et de leur affinité, les temps de passages des espèces dans la colonne sont différents pour chaque type d'ion.

À la sortie de la colonne, les ions sont détectés dans notre cas par conductimétrie. Les résultats de la chromatographie ionique sont représentés sous forme de chromatogrammes, où chaque ion apparaît comme un pic à un temps de rétention spécifique. La hauteur et l'aire de chaque pic sont proportionnelles à la concentration de l'ion correspondant dans l'échantillon.

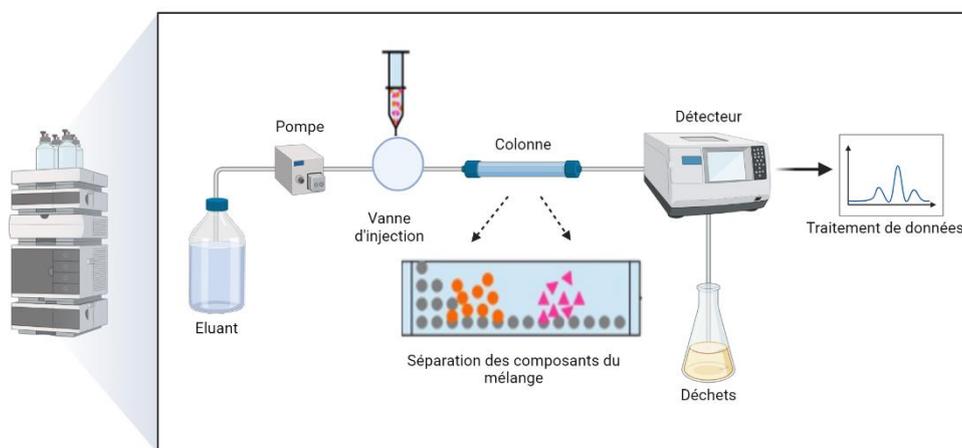


Schéma présentant le principe de la chromatographie ionique.

Les chromatographies ioniques utilisées pendant cette thèse sont commercialisées par Metrohm sous le nom 930 Compact IC Flex. Les échantillons sont mélangés à un éluant qui est une solution NaHCO_3 4mM + Na_2Cl_2 8 mM pour la mesure des anions, et HNO_3 10 mM pour les mesures des cations.

ANNEXE 7 : DRX

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'étude des matériaux cristallins. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

Où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, d l'espacement des plans cristallins et θ l'angle du pic de diffraction. Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin. L'échantillon, qui est sous la forme d'une poudre broyée, est balayé selon une plage d'angles 2θ afin d'atteindre toutes les directions de diffraction possible. A partir des distances inter réticulaire d calculées par la loi de Bragg, la composition cristalline du matériau peut être déterminé par comparaison avec des modèles de référence.

Dans cette thèse, les boues ont été préalablement séchées à l'étuve. Les poudres alors obtenues ont été broyées au mortier jusqu'à obtenir des poudres fines et homogènes. Les diffractogrammes ont alors été acquis à l'aide d'une géométrie Bragg-Brentano (PanAlytical X'pert Pro, anode en cuivre, $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$, balayage de $2\theta = 5^\circ$ à 70° par pas de $0,017^\circ$, pour un temps de comptage total de 42 min).

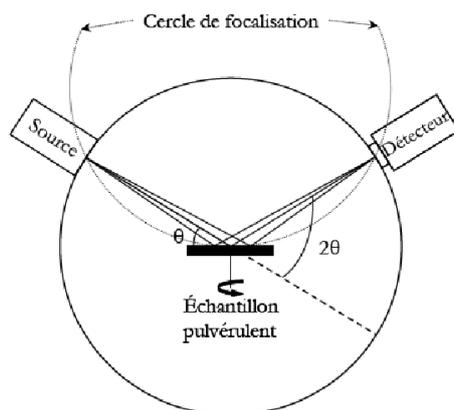
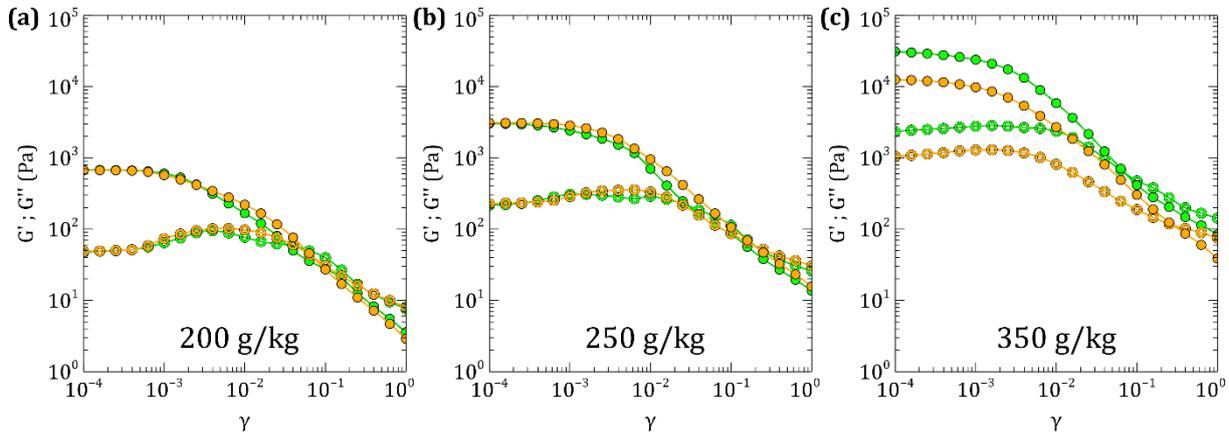


Schéma d'une géométrie Bragg-Brentano.

ANNEXE 8 : EFFET DE LA GEOMETRIE SUR DES BALAYAGES EN AMPLITUDE POUR TROIS TENEUR EN EAU

Pour compléter la Figure 5-5 qui présente l'évolution des résultats de balayage en amplitude en fonction de l'extrait sec de boues STEMA. Les résultats bruts qui ont permis de compléter l'interprétation dans les Figure 5-5 (c)-(f) pour les géométries Double-Hélice et Vane sont présentés ci-dessous.

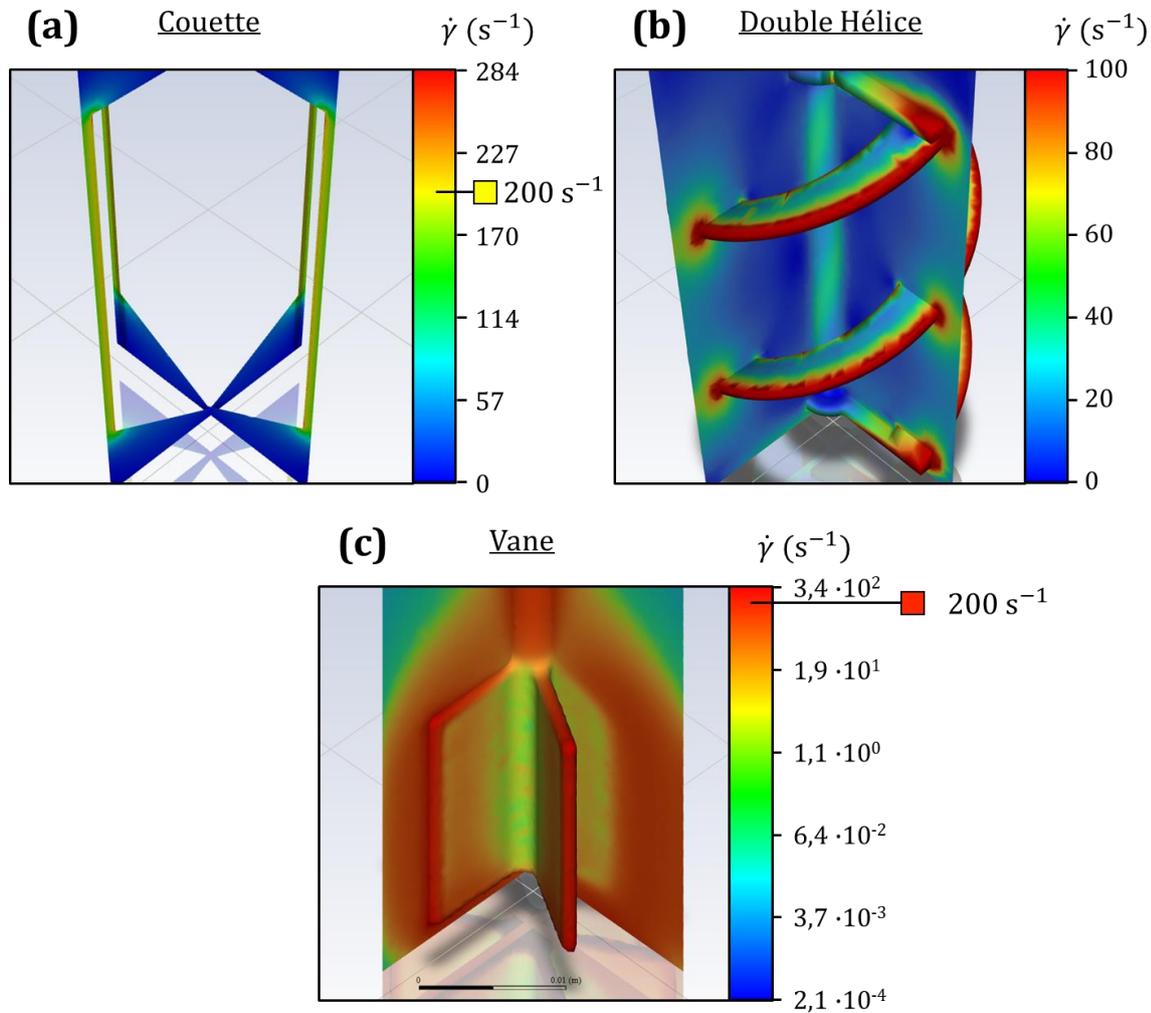


Évolutions des modules viscoélastiques G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) lors de balayages en fréquence pour différents extraits sec de la boue STEMA, et à l'aide de géométrie Double Hélice (vert) et Vane (orange)

Pour les boues STEMA d'extraits secs 200 et 250 g/kg, les valeurs des modules sont quasiment indépendantes de la géométrie utilisée. En revanche à 350 g/kg, les valeurs de G' diffèrent sensiblement entre les géométries, avec la géométrie Double-Hélice qui mesure les valeurs de G' les plus hautes. Les valeurs de G'' sont elles identiques entre les géométries Double-Hélice et Vane. Cette variation peut s'expliquer par la présence de bandes de cisaillement dans l'échantillon en raison de l'aspect très « pâteux » de la boue à 350 g/kg. La géométrie Vane brasse ainsi un volume d'échantillon plus faible que la Double-Hélice car son rayon et sa hauteur sont plus réduits.

ANNEXE 9 : MODELISATION DE L'ÉCOULEMENT DES GEOMETRIES CUP AND BOB

Les géométries de Taylor-Couette, Double Hélice et *Vane* ont été scannées afin d'obtenir des modèles 3D représentatifs des dimensions réelles des pièces. Ces modèles ont été utilisés afin de modéliser l'écoulement d'un fluide newtonien autour des différentes géométries grâce à un logiciel de simulation de fluide (Ansys Fluent). La répartition du cisaillement est représentée ci-dessous dans le cas de l'application d'un taux de cisaillement constant $\dot{\gamma}_0 = 200 \text{ s}^{-1}$.

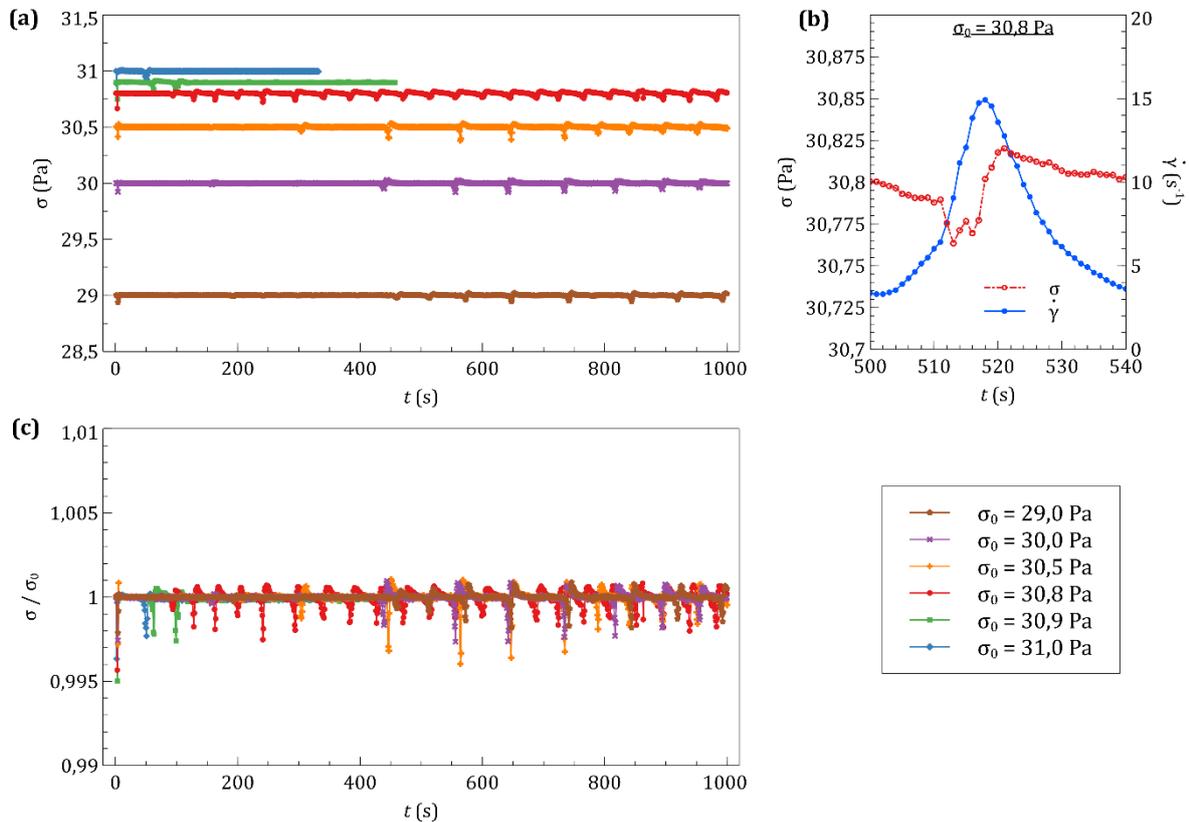


Modélisation de l'écoulement lors de l'application d'un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ autour des géométries Taylor-Couette (a), Double-Hélice (b) et *Vane* (c). Le gradient de couleur indique le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ généré dans l'espace. Calculs réalisés par Louis Vincent Bouthier.

Nous pouvons voir que l'écoulement généré par la géométrie Taylor-Couette est le plus homogène des trois. Dans l'entrefer, un taux de cisaillement de 200 s^{-1} a ainsi pu être modélisé. En revanche, l'écoulement autour de la Double-Hélice est très hétérogène, et aucun taux de cisaillement égal à 200 s^{-1} n'a été calculé. En effet, l'écoulement généré par la Double-Hélice produit une déformation verticale, qui est souvent utilisé pour réaliser des mesures rhéologiques sur des échantillons qui sédimentent. La calibration sur l'huile modèle prend donc en compte ces déformations, malgré le fait qu'elles ne correspondent pas à un cisaillement radial. Enfin, la géométrie *Vane* engendre un écoulement hétérogène, marqué notamment par un faible taux de cisaillement dans le volume compris entre les pales. Dès lors, le taux de cisaillement correspondant à 200 s^{-1} correspond à une moyenne du cisaillement dans l'échantillon.

ANNEXE 10 : CONTRAINTE LORS DE LA MISE EN ECOULEMENT DE LA BOUE MODELE PAR FLUAGE

La Figure 5-15 représente les évolutions temporelles du taux de cisaillement et de la déformation lors de l'application d'une contrainte constante σ_0 à partir d'un échantillon de boue STEMA à 250 g/kg au repos. L'évolution de la contrainte au cours du temps est représentée sur la Figure ci-dessous.

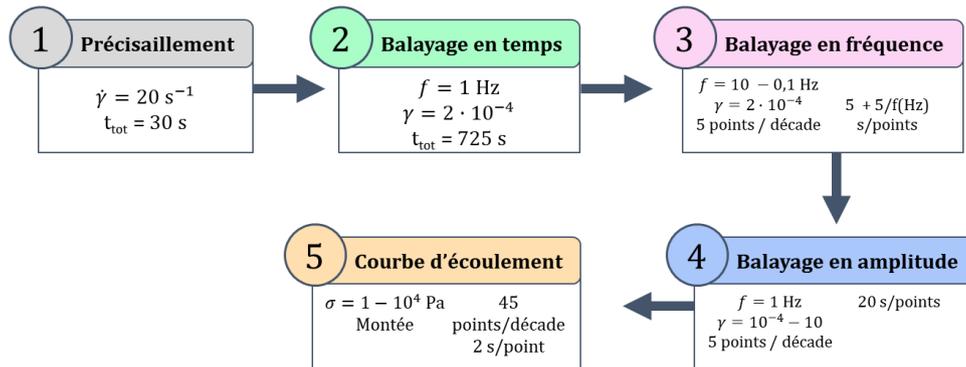


(a) Evolution temporelle de la contrainte pendant les expériences de mise en écoulement de la boue par fluage à σ_0 . (b) Zoom sur $t=[500;540]$ s pour $\sigma_0 = 30,8$ Pa. (c) Evolution temporelle de la contrainte relative σ/σ_0 .

Nous pouvons voir que la contrainte appliquée par le rhéomètre varie légèrement au cours du temps. En comparant à la Figure 5-15, nous remarquons que les variations coïncident avec l'apparition des pics de taux de cisaillement (figure (b)). La contrainte diminue ainsi lors de l'augmentation soudaine de $\dot{\gamma}$, puis augmente en même temps que le taux de cisaillement se trouve vers son maximum. Cela est probablement dû à une mauvaise compensation de l'inertie lors de changement brusque du mouvement du *bob*. Ce phénomène reste toutefois négligeable au vu des faibles amplitudes de variation relative de la contrainte qui sont inférieures à 0,5 %.

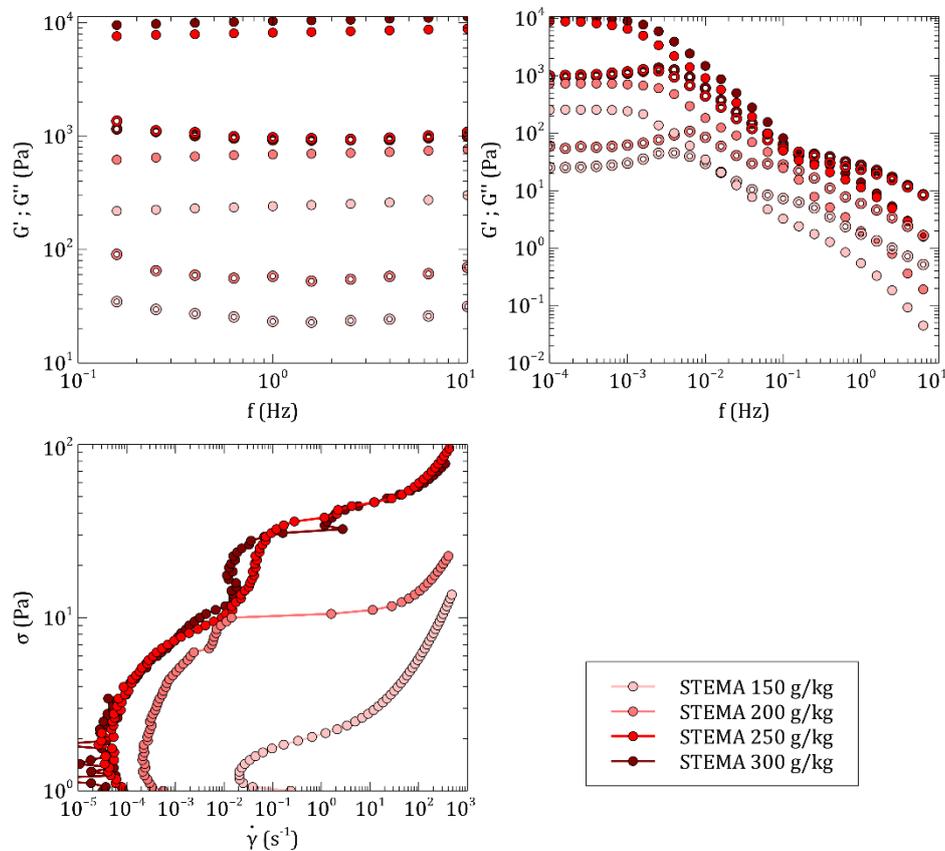
ANNEXE 11 : CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES BOUES SIMPLIFIEES

Les différentes boues STEMA et boues simplifiées utilisés sur le dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance ont été caractérisées en l'absence d'ultrasons. Afin de se rapprocher au plus des conditions mises en place dans le chapitre 4, la caractérisation s'est faite en géométrie plan-plan composée du transducteur en partie statique, et de la même géométrie rotative en PTFE rugueux utilisé lors de l'étude de l'effet des ultrasons de puissance. Les résultats sont regroupés en fonction de la nature chimique des boues. Le protocole rhéologique utilisé est décrit sur la figure suivante.



Protocole rhéologique pour la caractérisation des différentes boues simplifiées.

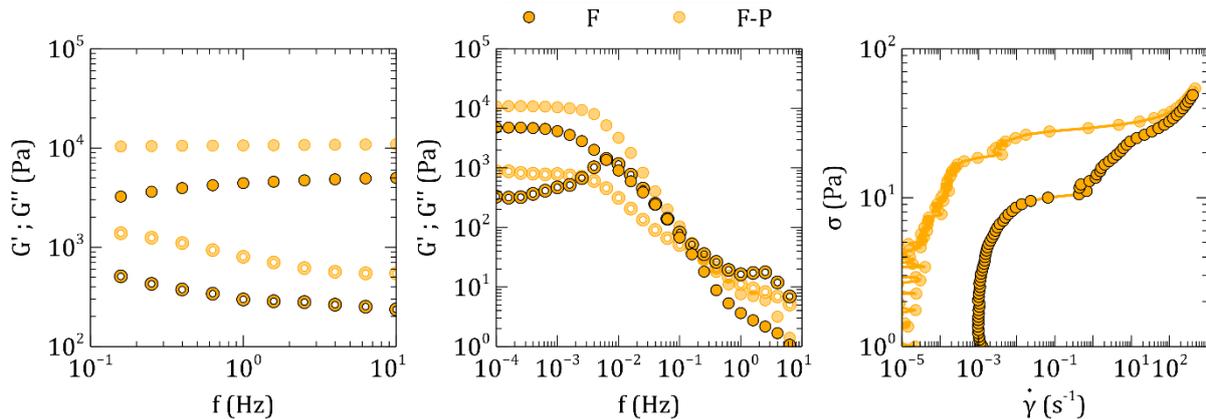
Lors de leur mise en place, les échantillons ont été ébavurés.



Résultats des balayages en fréquence, balayages en amplitude et courbes d'écoulement à contrainte imposée croissante pour les boues STEMA.

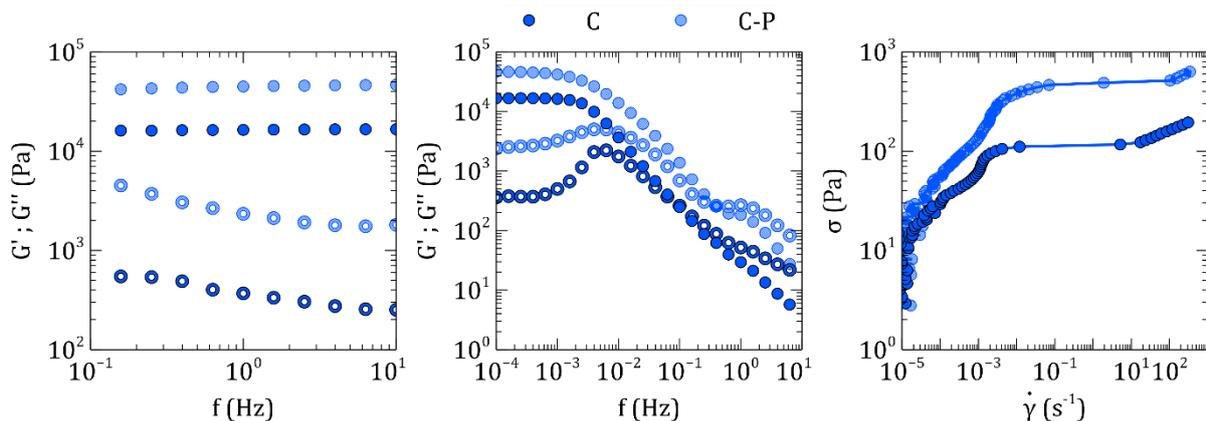
Les résultats des balayages en fréquence et en amplitudes sont semblables à eux présentés dans le chapitre 3 sur la Figure 5-5 et la Figure 5-5. Les résultats de la boue STEMA à 250 g/kg sont plus élevés que précédemment, et sont même très proches de ceux de la boue à 300 g/kg. Cela révèle un problème avec l'échantillon de boue STEMA à 250 g/kg dont l'extrait sec réel est probablement sous-estimé. L'échantillon a en effet pu sécher dans son flacon au cours du temps.

Les courbes d'écoulement des boues 200, « 250 » et 300 g/kg présentent un palier horizontal de contrainte qui révèle une contrainte seuil statique. Celle-ci vaut environ 34 Pa pour la boue supposée à 2501 g/kg, 31 Pa pour la boue à 300 g/kg et 10 Pa pour la boue à 200 g/kg. L'allure de la courbe d'écoulement de la boue à 150 g/kg ne présente pas de seuil aussi marqué.



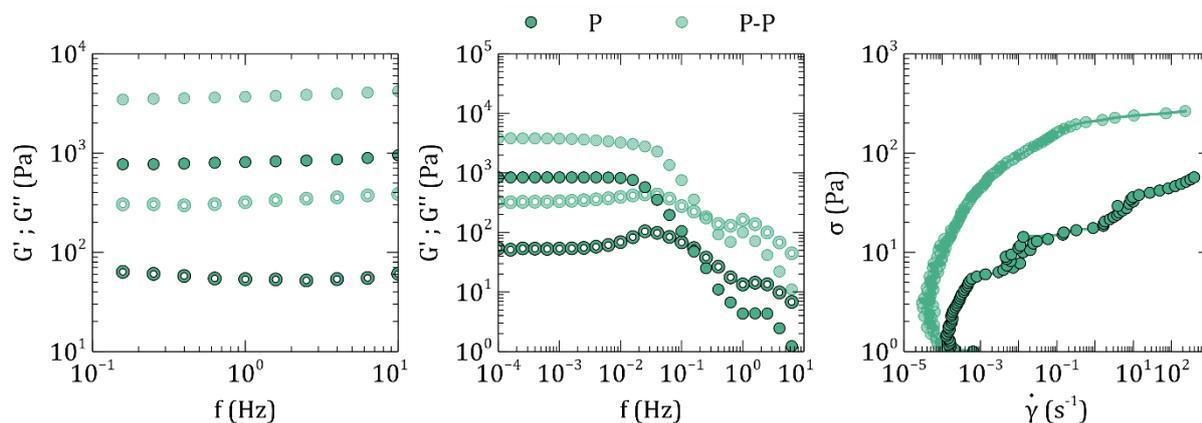
Résultats des balayages en fréquence, balayages en amplitude et courbes d'écoulement à contrainte imposée croissante pour les boues F (extrait sec = 219,5 g/kg) et F-P (extrait sec = 305,0 g/kg).

Les courbes d'écoulements de ces boues à base de fer présentent un palier horizontal de contrainte représentant un seuil d'écoulement statique. Pour la boue F, celui-ci se situe vers une contrainte $\sigma = 10$ Pa, et pour la boue F-P vers $\sigma = 28$ Pa.



Résultats des balayages en fréquence, balayages en amplitude et courbes d'écoulement à contrainte imposée croissante pour les boues C (extrait sec = 223,6 g/kg) et F-P (extrait sec = 323,0 g/kg).

Les courbes d'écoulement mesurés pour les boues à base d'hydroxyde de cuivre présentent un seuil d'écoulement statique nette à environ $\sigma = 110$ Pa pour la boue C, et vers $\sigma = 464$ Pa pour la boue F-P.



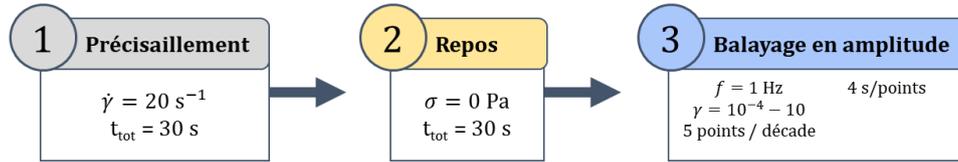
Résultats des balayages en fréquence, balayages en amplitude et courbes d'écoulement à contrainte imposée croissante pour les boues F (extrait sec = 146,2 g/kg) et F-P (extrait sec = 237,1 g/kg).

Contrairement aux autres boues simplifiées, les boues P et P-P ne présentent pas de seuil statique clair dans leurs courbes d'écoulement.

Pour toutes les boues simplifiées, l'ajout de particule non-brownienne qui est accompagné d'une augmentation de l'extrait sec, et donc de la fraction volumique solide augmente les valeurs de modules viscoélastique et de contrainte. Par ailleurs, nous pouvons noter que la déformation $\gamma = 2 \cdot 10^{-4}$ se trouve dans les domaines linéaires de toutes les boues, ce qui justifie son utilisation dans le protocole standard de balayage en temps utilisé dans le chapitre 4.

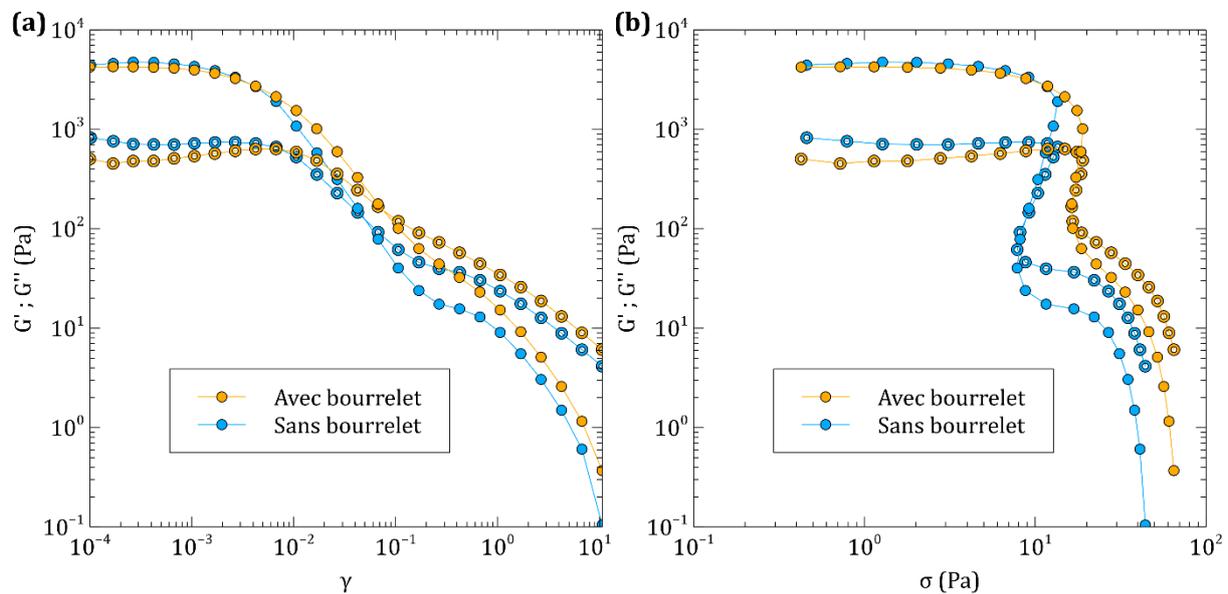
ANNEXE 12 : EFFET DE LA PRESENCE D'UN BOURRELET AUTOUR D'UNE ECHANTILLON DE BOUE MODELE

Afin d'observer les effets de la présence d'un bourrelet sur les propriétés viscoélastiques de nos échantillons, nous avons réalisés des balayages en amplitudes selon le protocole suivant.



Protocole rhéologique utilisé pour réaliser des balayages en amplitude.

Des échantillons de boue STEMA à 250 g/kg ont été utilisés. Une expérience a été réalisée en présence d'un grand volume d'échantillon formant ainsi un bourrelet autour de la zone cisailée, et une autre expérience a été réalisée en ébavurant proprement le côté de l'échantillon. Les résultats sont présentés sur la figure suivante.



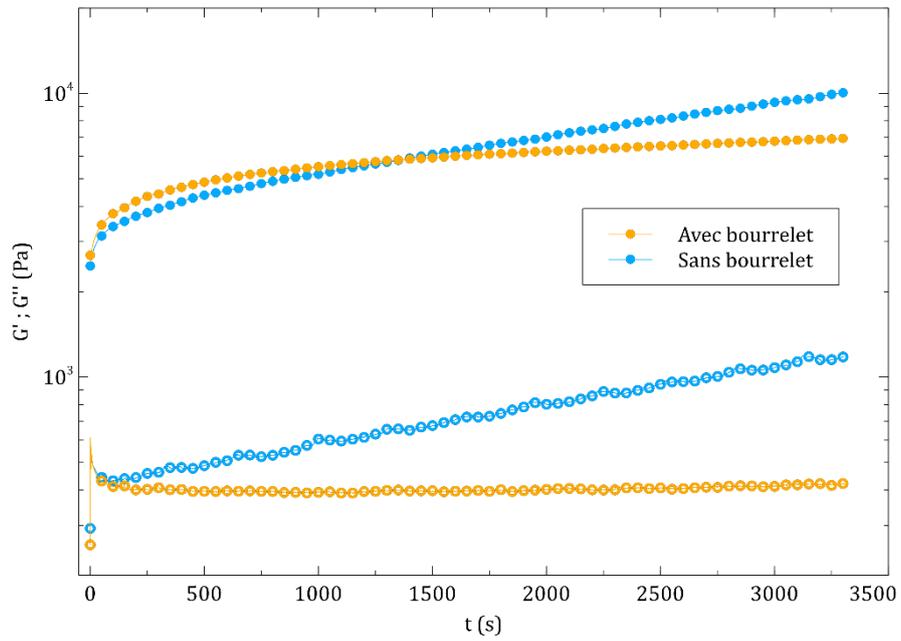
(a) Evolution des modules G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) en fonction de la déformation γ . (b) Evolution des modules G' et G'' en fonction de la contrainte de cisaillement mesurée σ .

Nous pouvons observer que la valeur de G' dans le domaine linéaire n'est pas modifiée par la présence d'un bourrelet. Le module G'' est lui légèrement plus faible.

Il apparaît sur la figure (b) que la contrainte σ_c au point de croisement des modules, identifiable par une chute verticale des valeurs des modules sur les courbes, est augmentée par la présence d'un bourrelet autour de l'échantillon. Cela indique que la surface de contact entre la géométrie rotative et l'échantillon est plus grande en présence d'un bourrelet. Pour mettre l'échantillon en écoulement, un couple plus élevé est alors nécessaire, ce qui est converti en une contrainte plus élevée par le rhéomètre, qui utilise une valeur sous-estimée pour le calcul de la contrainte à partir du couple.

Dès lors, le bourrelet a un effet significatif sur les valeurs obtenues lors de l'écoulement du l'échantillon, et n'a donc pas été mis en place sur les expériences en écoulement. En cisaillement oscillatoire, même si le bourrelet fausse légèrement les valeurs de G'' , il reste quand même

avantageux dans son efficacité à réduire le séchage de l'échantillon comme le montre la faible augmentation des modules lors d'un balayage en temps présenté sur la Figure suivante.



Évolution temporelle des modules G' (marqueurs pleins) et G'' (marqueurs creux) en présence et en absence d'un bourrelet. L'échantillon est préalablement précisailé pendant 30 s à $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$.

Caractérisation rhéologique et structurale de boues issues de procédés de traitement et étude de l'influence d'ultrasons sur leurs propriétés d'écoulement

Résumé : L'industrie nucléaire produit un certain nombre de déchets radioactifs tel que des suspensions complexes appelées « boues ». Pour être convoyées et mélangées, ces boues demandent une compréhension détaillée de leurs propriétés rhéologiques. Ce manuscrit se concentre sur une boue modèle non radioactive, ainsi que sur des suspensions simplifiées. Grâce à diverses techniques analytiques, la boue modèle peut être décrite comme une dispersion mixte de particules colloïdales et non-browniennes en suspension dans une solution aqueuse saline. La microstructure repose sur un réseau gélifié formé par les particules colloïdales qui maintient en suspension les particules non-browniennes. L'analyse rhéologique de la boue modèle a montré un comportement de fluide à seuil rhéofluidifiant, avec une structure progressivement détruite sous cisaillement prolongé. Une technique de vélocimétrie ultrasonore a été utilisée pour imager l'écoulement réel de la boue dans un rhéomètre. Cela a permis d'observer un glissement permanent aux parois, et d'analyser des phénomènes complexes associés à un écoulement hétérogène, et à alternances périodiques entre des phases d'adhérence aux parois et d'écoulement bouchon. Dans un second temps, un dispositif couplant des ultrasons de puissance via un transducteur piézo-électrique à un rhéomètre a été mis en place. Malgré un échauffement non négligeable de la suspension, l'application d'ultrasons fluidifie la boue pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil en désagrégeant les flocs de la boue tout en libérant du fluide initialement piégé dans ces amas de particules. Par ailleurs, les ultrasons semblent favoriser le glissement au paroi de l'échantillon, ce qui pourrait également faciliter l'écoulement des boues.

Mot clés : Rhéologie, boues, nucléaire, USV, ultrasons de puissance

Rheological and structural characterization of sludge from treatment processes and study of the influence of ultrasound on their flow properties

Abstract: The nuclear industry produces various types of radioactive waste, including complex suspensions known as "sludge." To be effectively transported and mixed, these sludges require a detailed understanding of their rheological properties. This thesis focuses on a model non-radioactive sludge and simplified suspensions. Using various analytical techniques, the model sludge can be described as a mixed dispersion of colloidal and non-Brownian particles suspended in a saline aqueous solution. The microstructure is based on a gel network formed by colloidal particles that support the non-Brownian particles. The rheological analysis of the model sludge showed a yield-thinning fluid behavior, with its structure gradually breaking down under prolonged shear. An ultrasonic velocity profiling technique was used to image the actual flow of the sludge in a rheometer. This revealed a persistent wall slip and allowed the analysis of complex phenomena associated with heterogeneous flow and periodic alternations between phases of wall adhesion and plug flow. Subsequently, a device coupling high-power ultrasound via a piezoelectric transducer to a rheometer was implemented. Despite significant heating, the application of ultrasound fluidized the sludge at stresses below the yield point by breaking down the sludge flocs and releasing fluid initially trapped within these particle agglomerates. Furthermore, ultrasound seems to promote wall slip of the sample, which could also facilitate the flow of sludges.

Key word: Rheology, Sludge, Nuclear, USV, Power ultrasound