

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION  
DEPARTEMENT DE  
GENIE MECANIQUE

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention de  
diplôme master 2 en génie mécanique option énergétiques**

## **Thème**

**Influence des ajouts des agents épaississants sur la  
rhéologie des fluides complexes**

**Réalisé par :**

CHERIK Hocine

**Suivi par :**

Pr : R\_BOURAS

**Promotion 2021**

**Remercîments**

**En premier lieu, nous tenons à remercier dieu notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.**

**Nous tenons à remercier Pr. R\_BOURAS notre promoteur pour un grand soutien et ses conseils considérable.**

**Nous remercions également tous les professeurs du département Génie Mécanique**

**Que toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de se travail accepte nos grands et sincères remerciements.**

**DEDICACE :**

**Je dédie ce mémoire pour ma très chère mère et mon cher père qui ont beaucoup sacrifié pour moi. A mes frères a ma sœur à toute ma famille.**

## **Chapitre 1 : Revue bibliographique : Rhéologie des fluides complexes**

1 Introduction .....	2
2 Définition de la rhéologie .....	3
3 Rhéologie des fluides complexes.....	3
3-11 Concepts et notions utiles .....	3
3.1.1 Description générale d'un fluide complexe.....	3
3.1.2 Viscosité de cisaillement.....	4
3.1.3 Contraintes et déformations dans un fluide.....	6
- Tenseur des contraintes.....	6
- Contraintes normales.....	6
- Tenseur des déformations.....	8
4 Équations fondamentales .....	9
II- Modèles rhéologiques.....	9
1 Généralités sur les modèles .....	10
2 Fluides newtoniens.....	10
3 Fluides non newtoniens dont la viscosité dépend du gradient de cisaillement.....	11
- Fluides rhéofluidifiants.....	11
- Fluides rhéoépaississants.....	13
- Fluides à seuil .....	13
4 Fluides viscoélastiques .....	14
- Notions de base sur la viscoélasticité.....	14
- Équations de la viscoélasticité linéaire.....	16
5 Fluides thixotropes.....	19

## **Chapitre 2 :Les agents épaississants ou agents de viscosité**

### **Ethers de cellulose**

1 Les modificateurs de viscosité .....	20
2 Les agents réducteurs de viscosité .....	20
3 Les agents renforçateurs de viscosité .....	21
4 Agents de viscosité .....	22
4.1 La cellulose .....	22
4.2 Les éthers de Cellulose (EC).....	23
5 Définition : Les Polyéthylènes glycol (PEG).....	25

6 Les Polyéthylènes glycol (PEG).....	26
---------------------------------------	----

### **Chapitre3 : Partie expérimentale**

1 Introduction .....	27
2 Etat de l'art .....	28
2.1 Quelques rappels .....	28
2.2 Argile et éther .....	30
3 Matériels et méthodes .....	35
3.1 Matériel.....	35
3.2 Méthodes .....	36
4 Résultats et discussions .....	38
4.1 Etude avec argile .....	38
4.2 Etude avec l'éther .....	44
4.3 Couplage argile/éther .....	45
<b>Bibliographie.....</b>	<b>46</b>

## **Chapitre 1**

**Revue bibliographique :**

# **Rhéologie des fluides complexes**

# 1 Introduction

Le mot rhéology (en anglais) a été introduit en 1928 par Eugene Bingham, professeur à l'université Lehigh aux États-Unis. La rhéologie a pour objet d'étudier la déformation et l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée.

Elle permet en particulier de décrire le comportement linéaire ou non linéaire des matériaux dits complexes dont le comportement relève à la fois d'un solide (seuil d'écoulement, élasticité) et d'un fluide visqueux (viscosité).

Une catégorie importante de ces matériaux sont appelés fluides viscoélastiques. Les applications liées aux écoulements de cette catégorie de fluides sont nombreuses et variées de telle sorte que leur modélisation a suscité un vif intérêt de la communauté scientifique. L'objectif était, et est encore, d'arriver à une meilleure compréhension des phénomènes viscoélastiques. Les physico-chimistes ont élaboré plusieurs modèles rhéologiques permettant de bien représenter le comportement de ces fluides. De leur côté, les numériciens ont développé des méthodes plus ou moins efficaces pour résoudre numériquement les équations liées à ces modèles.

Certains phénomènes viscoélastiques spectaculaires, observés avec des polymères fluides, ne peuvent être décrits par les équations de Navier-Stokes. Ces effets sont caractérisés, entre autres, par une dépendance des propriétés élongationnelles et des effets de mémoire associés à l'élasticité du matériau. Ces effets peuvent être très importants lors de la mise en forme des matériaux polymères : les instabilités d'écoulement, par exemple, limitent le taux de production lors de nombreuses opérations telles que l'extrusion des fibres. Des instabilités sont observées à très faible nombre de Reynolds, alors qu'un écoulement newtonien correspondant, est stable.

La relation entre la contrainte et le taux de cisaillement d'un matériau peut être linéaire (fluide newtonien) ce qui peut décrire, dans certaines conditions, des fluides composés de molécules simples comme l'eau ou certaines huiles. Pour d'autres matériaux cette relation peut être non-linéaire et/ou dépendante du temps (fluides non-newtoniens ou complexes) ce qui décrit le comportement, sous écoulement, d'un grand nombre de matériaux courants comme les dispersions des particules ou les polymères en solution. La description de ces comportements, leur modélisation et leur interprétation en relation avec leur structure microscopique (ou mésoscopique) constitue la rhéologie des fluides complexes ou fluides structurés.

## **2 Définition de la rhéologie**

La rhéologie vient du grec RHEO : Couler et LOGOS: étude. Donc la rhéologie : Etude du comportement des matériaux fluides soumis à une contrainte ou déformation.

## **3 Rhéologie des fluides complexes**

### **3-1 Concepts et notions utiles**

#### **Description générale d'un fluide complexe**

Un fluide peut être dit complexe lorsqu'il possède une structure interne de taille intermédiaire entre l'échelle moléculaire et la taille de l'échantillon. Ces structures microscopiques (ou mésoscopiques) confèrent au fluide des propriétés particulières voire surprenantes qui se situent entre celle d'un fluide simple purement visqueux (l'eau ou l'huile par exemple) et d'un solide purement élastique. Ces notions seront définies de manière plus précise ultérieurement. Ces propriétés constituent en fait celles d'un très grand nombre de matériaux de la vie courante, mais également de produits finis ou intermédiaires d'une grande majorité d'industries de procédé. Il serait difficile de dresser une liste exhaustive de tous les secteurs industriels dans lesquels les fluides complexes interviennent. Nous pouvons toutefois citer les domaines les plus concernés qui sont : les polymères synthétiques, les industries agroalimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques, l'industrie pétrolière, celle du papier et du bâtiment.

Les fluides complexes appartiennent à deux grandes familles. Celle des systèmes macromoléculaires complexes et celle des suspensions de particules concentrées dont les émulsions et les mousses. Les systèmes moléculaires sont des systèmes de taille microscopique construits à partir d'interactions moléculaires fortes (cristaux liquides, micelles) ou de véritables liaisons chimiques (polymères). Les suspensions ou dispersions concentrées de particules sont constituées d'une phase généralement solide (les particules) dispersée dans une autre, qui elle est liquide. Les émulsions sont un cas particulier où les deux phases, de consistance différente, sont liquides [1].

La description et la compréhension de leur comportement, c'est-à-dire de leurs propriétés, sous écoulement, en lien avec leur microstructure, jusqu'à leur

modélisation représentent donc un grand intérêt et constituent la rhéologie des fluides complexes.

## Viscosité de cisaillement

L'idée de viscosité pour un fluide réel (fluide visqueux) est apparue en 1687 de Isaac Newton, suite aux expériences de Robert Hooke en 1678 sur un solide élastique. En observant la résistance à l'écoulement d'un fluide, Newton suggère en fait que la viscosité, c'est-à-dire la réaction à la contrainte appliquée, est proportionnelle au gradient de vitesse. La viscosité résulte des échanges de quantité de mouvement entre les différentes couches de fluide liés à l'agitation moléculaire d'origine thermique.

L'équation correspondante s'écrit :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

où  $\sigma$  est la contrainte appliquée (mesurée en Pa),  $\dot{\gamma}$  est le gradient de vitesse (en  $s^{-1}$ ) et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide (donnée en Pa .s).

On définit également la viscosité cinématique  $\nu$  qui est le rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique du fluide.  $\nu$  est le coefficient de diffusion de quantité de mouvement.

Considérons le cas de l'écoulement stationnaire d'un fluide contenu entre deux plans parallèles infinis séparés d'une distance  $e$  selon la direction Oy , Le fluide est entraîné par le mouvement de la plaque et sa vitesse varie linéairement entre 0 sur le plan immobile et  $V_0$  sur le plan supérieur.

Cet écoulement est appelé écoulement à cisaillement simple ou écoulement de Couette plan.

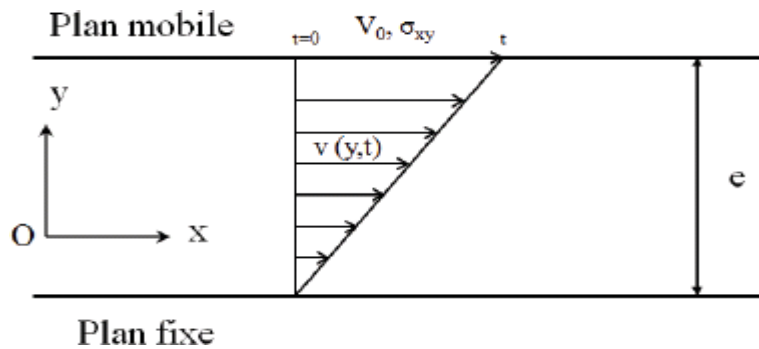


Figure 1.1 - Cisaillement simple d'un fluide newtonien entre deux plans parallèles

En régime laminaire, le fluide peut être modélisé par une succession de couches infiniment minces parallèles entre elles et aux plans. La déformation du fluide se fait par glissement successif des couches entre elles par frottement, avec transport de quantité de mouvement d'une couche à l'autre. Au cours du temps, la déformation du fluide ( $dy/dt$ ) n'est autre que la variation de la vitesse de celui-ci,  $v_x$ , suivant l'épaisseur  $\partial y$ . Il s'agit donc du gradient de vitesse, plus souvent appelé taux de cisaillement en rhéologie, qui s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (1,2)$$

Où la vitesse s'écrit :

$$v_x = \frac{\partial v(y,t)}{\partial t} \quad (1,3)$$

La force de cisaillement qui s'exerce suivant Ox sur la surface du plan supérieur dont la normale est suivent Oy, rapportée à une portion de cette même surface, est la contrainte tangentielle de cisaillement  $\sigma_{xy}$ . Pour un fluide newtonien, celle-ci varie linéairement avec la valeur du gradient de vitesse, constant dans l'entrefer  $e$  à l'état stationnaire. Le coefficient de proportionnalité entre ces grandeurs n'est autre que la viscosité dynamique du fluide. D'où la relation pour un fluide newtonien en géométrie de Couette plan :

$$\sigma_{xy} = -\mu \frac{v_0}{e} \quad (1,4)$$

Pour un fluide non-newtonien la structure interne du fluide peut être responsable d'une dépendance de la viscosité vis-à-vis taux de cisaillement. Dans ce cas nous avons :

$$\sigma_{xy} = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (1,5)$$

## Contraintes et déformations dans un fluide

### - Tenseur des contraintes

Dans un fluide en mouvement, il apparaît, en plus de la contrainte normale (pression hydrostatique), des contraintes tangentes à l'élément de surface  $dS$  du fluide. Le tenseur des contraintes fait apparaître toutes les contraintes pouvant s'exercer sur un fluide, c'est-à-dire non seulement les contraintes tangentielles à l'origine des cisaillements mais également les contraintes à l'origine des compressions et des elongations du fluide, reflétant les forces de frottements entre les couches du fluide glissant les unes par rapport aux autres.

La Fig. 1.2(a) représente un élément de surface  $dS$  orienté suivant  $Oy$  avec les trois composantes de la contrainte  $\sigma$  appliquée suivant la normale  $n$  à cette surface. L'analyse des forces exercées sur cet élément de surface par l'ensemble du fluide conduit à neuf coefficients  $\sigma_{ij}$  du tenseur des contraintes  $\delta$  avec  $i = 1 \text{ à } 3$  et  $j = 1 \text{ à } 3$ . L'élément  $\sigma_{ij}$  est la composante suivant  $i$  de la contrainte exercée sur une surface dont la normale est orientée suivant  $j$ , c'est une contrainte tangentielle ( $\sigma_{xy}$  et  $\sigma_{zy}$ ) sur la Fig. 1.2(a).  $\sigma_{yy}$  est une contrainte normale. Ainsi la contrainte  $\sigma_n$  appliquée à la surface  $dS$  suivant le vecteur normal  $n$ , représentée sur la Fig. 1.2(b), est donnée par :

$$\sigma_n = \sigma \cdot n = \frac{df}{dS} \quad (1,6)$$

où  $df$  est la force de direction quelconque appliquée sur la surface  $dS$ . Le tenseur des contraintes  $\sigma$  peut se décomposer sous la forme :

$$\sigma = \tau - p\delta \quad (1,7)$$

où  $\tau$  est le tenseur des contraintes visqueuses,  $p$  désigne la pression hydrostatique et  $\delta$  le tenseur de Kronecker ( $\delta = \delta_{ij}$ , avec  $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$  et  $\delta_{ij} = 0$  si  $i \neq j$ ). En l'absence de gradient de vitesse, seules les contraintes de pression sont présentes et on a :  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p$ .

### - Contraintes normales

Les différences de contraintes normales pour un écoulement de cisaillement simple (cf. Fig. 1.1)

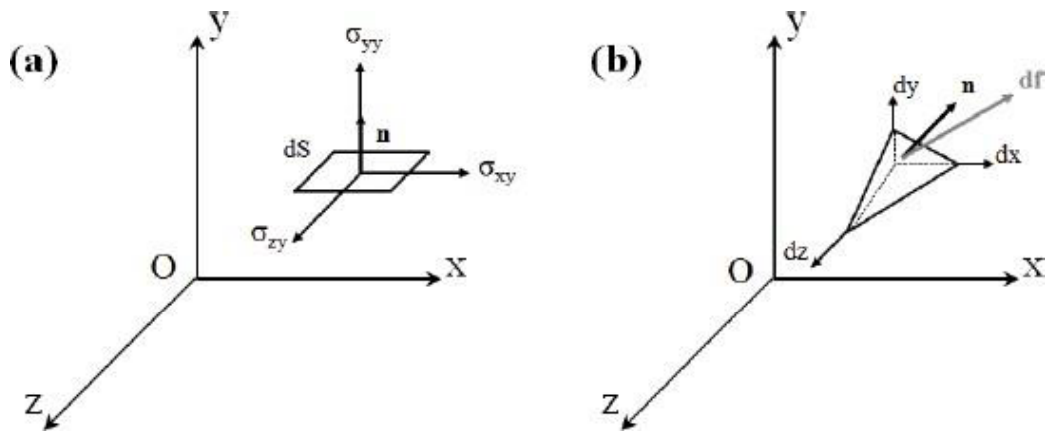


Figure 1.2 – (a) Composantes  $\sigma_{yx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{yz}$  de la contrainte exercée sur une surface d'aire  $dS$  dont la normale est orientée suivant Oy

(b) Détermination de la contrainte sur une surface d'aire  $dS$  de normale  $\mathbf{n}$  d'orientation quelconque

S'écrivent :

$$N1(\dot{\gamma}) = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \tag{1,8}$$

$$N2(\dot{\gamma}) = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$$

Où  $N1$  est la première différence de contraintes normales et  $N2$  la deuxième différence de contraintes normales,

Pour un fluide newtonien seule la contrainte tangentielle  $\sigma_{xy}$  est modifiée par l'écoulement, les contraintes normales restent isotropes. Cela se traduit par des différences de contraintes normales nulles. Pour certains fluides non newtoniens, comme les solutions de polymères de très grandes masse moléculaire (par exemple une solution de polyacrylamide dans du glycérol), le cisaillement induit en revanche une différence non nulle des contraintes normales. Cette anisotropie des contraintes normales est un effet non linéaire lié au fait que le cisaillement modifie la microstructure. On définit des coefficients d'anisotropie  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  reliant les différences de contraintes normales au taux de cisaillement. Lorsque celui-ci est faible,  $N1$  et  $N2$  sont des fonctions quadratiques de  $\dot{\gamma}$ , tel que :

$$N1 = -\Psi_1 \dot{\gamma}^2 \text{ et } N2 = -\Psi_2 \dot{\gamma}^2.$$

L'existence de l'anisotropie des contraintes normales est à l'origine de deux phénomènes spectaculaires : l'effet Weissenberg et le gonflement de jet [2] [3].

## - Tenseur des déformations

Au cours de l'écoulement, les variations de la vitesse des éléments de fluide peuvent être représentées par le tenseur des gradients de vitesse  $G$  défini par :  $G = \nabla v$ . Ce tenseur caractérise les déformations du fluide à un instant donné. Il peut être décomposé en une partie symétrique et une partie antisymétrique, tel que :  $G = D + \Omega$

La partie symétrique  $D$  représente le tenseur des taux de déformations qui caractérise la déformation du fluide. Il est défini par :

$$D = \frac{1}{2} (\nabla v + \nabla v^T) \quad (1,9)$$

La partie antisymétrique  $\Omega$  constitue le tenseur des taux de rotation solide, qui n'est pas liée aux contraintes appliquées au fluide.

La loi de comportement d'un fluide relie les contraintes, explicitées par le tenseur  $\tau$  aux déformations du fluide qui en résultent, établies par  $D$ . Pour un fluide newtonien, l'équation constitutive est :

$$\tau = 2\eta D \quad (1,10)$$

Pour un fluide réel, il est difficile d'expliciter expérimentalement la forme tensorielle de la loi de comportement, à cause de la dépendance temporelle de ses coefficients et de la nature complexe de l'écoulement (cisaillement et élongation). En rhéométrie, on détermine donc une forme simplifiée de l'équation constitutive en réalisant des écoulements spécifiques plus simples à étudier, comme l'écoulement de cisaillement plan (cf. Fig. 1.1).

Dans le cas présent le tenseur des déformations s'écrit pour un fluide newtonien :

$$D = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1,11)$$

En combinant l'Eq. 1.7 avec l'Eq. 1.10 le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\sigma = \begin{pmatrix} -p & \eta \dot{\gamma} & 0 \\ \eta \dot{\gamma} & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (1,12)$$

Les contraintes non nulles s'appliquant à ce fluide sont donc :  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p$  et  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \eta \dot{\gamma}$ .

Pour un fluide non-newtonien, en l'absence de la connaissance de la relation constitutive reliant  $\tau$  et  $D$ , le tenseur des contraintes s'écrit [4] :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} - p & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} - p & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} - p \end{pmatrix} \quad (1,13)$$

#### 4 Équations fondamentales

Les équations gouvernant l'écoulement ou la déformation des fluides sont de deux types :

- les lois générales de conservation
- les lois de comportement ou équations constitutives

La connaissance de ces équations permet de résoudre complètement un problème d'écoulement et de décrire ainsi le comportement des fluides à l'échelle macroscopique.

Pour un fluide incompressible, de masse volumique  $\rho$  constante et un champ de vitesse  $v$ , l'équation de conservation de la masse ou de continuité s'écrit :

$$\text{div } v = 0 \quad (1,14)$$

La conservation de la quantité de mouvement du fluide s'écrit :

$$\rho \left( \frac{\delta v}{\delta t} + v \cdot \text{grad } v \right) = \text{div } \sigma + \rho f \quad (1,15)$$

Où  $\rho f$  représente l'ensemble des forces volumiques appliquées au fluide et  $\sigma$  le tenseur des contraintes pouvant se décomposer selon l'Eq. 1.7.

L'Eq. 1.15 devient :

$$\rho \left( \frac{\delta v}{\delta t} + v \cdot \text{grad } v \right) = -\text{grad } p + \text{div } r + \rho f \quad (1,16)$$

## II- Modèles rhéologiques

Par définition la rhéologie est l'étude de la déformation des matériaux soumis à des contraintes. Nous nous intéressons dans cette thèse plus particulièrement à la rhéologie des fluides. Nous rappelons que l'équation constitutive d'un fluide permet de relier la contrainte imposée à la cinématique de l'écoulement (vitesse, taux de cisaillement). Le but de la rhéologie est donc de déterminer cette relation afin de caractériser les propriétés des fluides. Dans ce paragraphe, nous définirons dans un premier temps quelques concepts puis nous dresserons un bilan des différents modèles rhéologiques adaptés aux fluides complexes, en définissant les modèles empiriques et semi-empiriques.

## 1 Généralités sur les modèles

Les modèles rhéologiques doivent vérifier les trois principes suivants :

- principe de causalité
- principe de localisation spatiale
- principe d'indifférence matérielle ou d'objectivité

Pour plus d'explications le lecteur peut se référer à la thèse de P. Corvisier [5]. Les lois de comportement rhéologiques doivent également satisfaire certaines contraintes. En plus de représenter au mieux la physique de l'écoulement, les modèles doivent être prédictifs (paramètre de structure) et suffisamment simples pour être résolus. La famille des fluides non newtoniens se décompose en deux catégories :

- les fluides purement visqueux dont le comportement dépend uniquement de la contrainte appliquée (ou du gradient de vitesse)
- les fluides dépendant du temps dont le comportement dépend de la contrainte appliquée et de ses dérivées temporelles.

## 2 Fluides newtoniens

La majorité des fluides rencontrés dans la nature sont newtoniens. L'eau et l'air en sont les exemples les plus représentatifs. Le comportement d'un fluide newtonien est caractérisé par une dépendance linéaire entre les composantes du tenseur des contraintes et les valeurs instantanées du tenseur des déformations (cf. Eq. 1.10). Le

coefficient de proportionnalité étant la viscosité dynamique. Celle-ci est par ailleurs indépendante du taux de cisaillement et constante en fonction du temps. Dans le cas d'un écoulement de cisaillement plan, la loi de comportement est celle donnée par l'Eq. 1.3. Il s'agit de la loi la plus simple.

### 3 Fluides non newtoniens dont la viscosité dépend du gradient de cisaillement

Dans la famille des fluides purement visqueux, on rencontre plusieurs types de comportements, dont les principaux sont représentés sur la Fig. 1.3 qui décrit l'allure des différentes courbes d'écoulement (contrainte en fonction du taux de cisaillement).

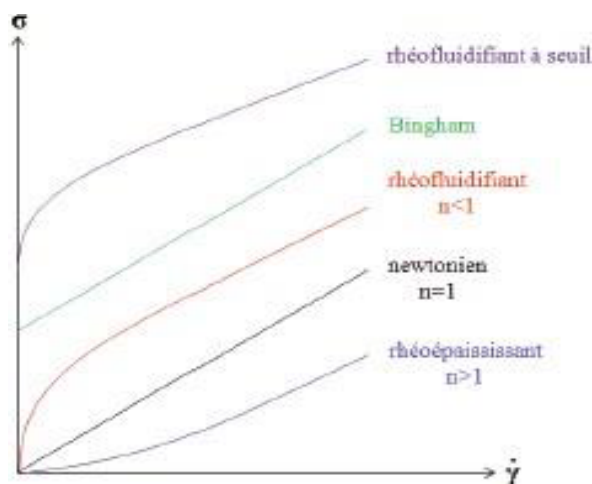


Figure 1.3 – Allure des courbes d'écoulement des principaux types de fluides purement visqueux

#### - Fluides rhéofluidifiants

Ces fluides ont une viscosité qui diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. De nombreux fluides montrent ce comportement : sang, shampoing, peintures ou encore solutions de polymères.

Pour les solutions de polymères, ce comportement est attribuable à la séparation de macromolécules enchevêtrées puis à leur alignement dans le sens de l'écoulement au fur et à mesure de l'augmentation du taux de cisaillement. Dans les suspensions

la diminution de la viscosité provient de la disparition progressive des structures organisées. L'allure de la courbe d'écoulement est représentée sur la Fig. 1.3. De nombreux modèles ont été élaborés pour rendre compte de l'écoulement rhéofluidifiant d'un fluide, donnant autant de modèles phénoménologiques pour la viscosité.

Une loi empirique très utilisée pour la variation de la viscosité avec le gradient de vitesse est la loi de puissance, proposée par Ostwald en 1925 :

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \text{ soit } \eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1,17)$$

Où K est un coefficient (encore appelée consistance du fluide) et  $n < 1$  un exposant qui traduit l'écart avec le comportement newtonien pour lequel  $n = 1$  (ou indice de structure du fluide). Bien que ce modèle permette de résoudre un grand nombre de problèmes d'écoulement, il faut garder à l'esprit qu'il décrit assez mal le comportement à bas et haut taux de cisaillement (comme nous le verrons ultérieurement dans le dernier chapitre) et que les paramètres K et n n'ont pas d'interprétation physique claire. En réalité un fluide rhéofluidifiant ne l'est que pour une certaine gamme de taux de cisaillement. Pour les faibles cisaillements ainsi que ceux élevés on observe un comportement newtonien avec l'apparition éventuelle de plateau de viscosité.

Une extension du modèle loi de puissance est le modèle de Cross [6] :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m} \quad (1,18)$$

Un autre modèle plus sophistiqué que le modèle loi de puissance tenant compte des plateaux de viscosité à cisaillement nul et infini est le modèle de Carreau-Yasuda :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{((m-1)/a)} \quad (1,19)$$

Pour ces deux modèles,  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  sont respectivement la viscosité à cisaillement nul et infini,  $\lambda$  est une constante de temps, m est une constante et a un paramètre qui décrit la transition entre le comportement à faible cisaillement et la région en loi de puissance.

Une autre approche est celle de Quemada qui a l'avantage d'avoir un sens plus physique que les précédents. Le modèle de Quemada [7, 8,9] a été développé pour rendre compte des variations de viscosité au sein des matériaux contenant des agrégats rigides, sphériques et non interactifs (suspensions de particules concentrées). Il est basé sur le principe de dissipation minimale de l'énergie au sein du fluide et admet la relation :

$$\eta = \eta_\infty \left( \frac{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^p}{x + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^p} \right)^2 \quad (1, 20)$$

Où  $\sigma$  est la contrainte appliquée,  $\sigma_c$  est la contrainte caractéristique,  $p$  est la pente de la courbe au point d'inflexion et  $\chi$  est un paramètre qui dépend de la fraction volumique  $x = \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0}\right)^{1/2}$  et où  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  sont les viscosités à cisaillement nul et infini.

Ce modèle a été étudié par Corvisier et Benbelkacem durant leur thèse.

## - Fluides rhéoépaississants

Ce sont des fluides dont la viscosité croît avec le taux de cisaillement. Le rhéoépaississement est beaucoup plus rarement observé que la rhéofluidification. Toutefois certaines suspensions concentrées (amidon de maïs par exemple) et le sable mouillé ont un comportement rhéoépaississant. Un fluide peut être rhéoépaississant pour une certaine gamme de taux de cisaillement, et rhéofluidifiant voire newtonien pour d'autres gammes [10,11]. L'allure de la courbe d'écoulement est représentée sur la Fig. 1.3.

Le rhéoépaississement a été observé pour la première fois par le phénomène de dilatance mis en évidence par l'expérience de Reynolds en 1885. Depuis, différentes théories ont été développées pour expliquer le phénomène de rhéoépaississement [12, 13,14]. Actuellement on pense que le rhéoépaississement est dû à la formation temporaire d'agrégats de particules sous cisaillement dont les conditions d'apparition peuvent différer suivant le type de suspensions [11]. Le lecteur peut également se référer à la thèse de N. Huang pour une description plus complète des caractéristiques rhéoépaississantes des fluides. On utilise une loi puissance pour les représenter (cf. Eq. 1.17) avec un exposant  $n > 1$ , qui est d'autant plus grand que le matériau s'écarte du comportement newtonien.

## - Fluides à seuil

Ces fluides ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte, dite contrainte seuil. En dessous de celle-ci, ils se comportent comme des solides et au-delà ils s'écoulent comme un fluide newtonien ou rhéofluidifiant. Cette propriété se rencontre dans certaines solutions de polymères et suspensions très concentrées, et dans la vie courante avec le dentifrice, le yaourt, le ketchup ou encore les argiles (laponite et

bentonite par exemple) et les boues de forage. Ce comportement peut être interprété par la présence d'agrégats dans le matériau ou de gels qui subsistent jusqu'à la contrainte seuil. Pour une suspension concentrée, un réseau d'interactions peut en effet exister et doit être brisé pour provoquer l'écoulement de la suspension. L'existence du seuil d'écoulement est controversée par certains auteurs [15,16].

Plusieurs modèles existent pour décrire le comportement rhéologique d'un fluide à seuil. La représentation la plus simple est le modèle de Bingham (1922) qui donne la relation suivante en contrainte et taux de cisaillement :

$$\sigma = \sigma_c + \eta_p \dot{\gamma} \quad (1, 21)$$

Où  $\sigma_c$  est la contrainte seuil et  $\eta_p$  la viscosité plastique. L'allure de la courbe d'écoulement est représentée sur la Fig. 1.3. Le matériau ne commence qu'à s'écouler qu'au-delà du seuil et présente ensuite un comportement newtonien.

Les matériaux présentant un comportement non newtonien rhéofluidifiant au-delà du seuil peuvent être décrits par la relation d'Herschel-Bulkley (1926) :

$$\sigma = \sigma_c + K \dot{\gamma}^n \quad (1, 22)$$

Où  $K$  et  $n$  sont respectivement la consistance et l'indice de structure du fluide. On rencontre également le fluide Casson (1959) pour lequel la relation utilisée est :

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_c} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}} \quad (1,23)$$

Il existe d'autres modèles décrivant les différentes catégories de fluides complexes. Le lecteur peut se référer aux ouvrages [17,18,19,20] pour des présentations de ces modèles.

## 4 Fluides viscoélastiques

### - Notions de base sur la viscoélasticité

La viscoélasticité est un comportement non newtonien important. Les fluides viscoélastiques se caractérisent par leur capacité à présenter un comportement

variable selon le temps de sollicitation auquel le matériau est soumis. La réponse de celui-ci à une sollicitation (élongation ou cisaillement) présente à la fois le comportement d'un solide élastique (déformation instantanée avec stockage d'énergie) et le comportement d'un fluide visqueux (déformation continue avec dissipation d'énergie). A l'arrêt de la sollicitation, le matériau reprend en partie sa forme initiale ou peu éventuellement se rompre dans le cas de sollicitations trop importantes. Un exemple de fluide viscoélastique est la pâte de silicone (ou silly putty, conçu par James Wright en 1943) qui rebondit instantanément comme une balle élastique mais finit par s'étaler au bout de quelques minutes comme un fluide visqueux. L'échelle du temps d'observation est donc très importante. En fait, à une échelle suffisamment faible, tous les fluides sont viscoélastiques. On introduit de ce fait le temps caractéristique intrinsèque du fluide, noté  $\lambda$ , qui correspond au temps de réarrangement de la structure interne du matériau. Ainsi, on a  $\lambda_{\text{solide}} = \infty$  et  $\lambda_{\text{fluide}} = 0$ .

Pour caractériser la nature d'un matériau et savoir si les effets élastiques vont apparaître, le nombre de Deborah De a été introduit par Marcus Reiner en 1964 [21]. Il s'agit du rapport entre le temps caractéristique du matériau qui correspond au temps de relaxation du fluide,  $\lambda$ , et le temps de caractéristique de l'écoulement de variation des contraintes ou temps d'observation,  $t$ , défini à partir de la vitesse et de la grandeur géométrique de référence de l'écoulement. Le nombre de Deborah est défini par :

$$De = \frac{\lambda}{t} \quad (1,24)$$

Pour  $De \ll 1$ , la réorganisation du matériau est plus rapide que le temps de sollicitation et le matériau se comporte comme un liquide. Lorsque  $De \gg 1$ , on parle de solide élastique. Dans le domaine des temps intermédiaires,  $De = O(1)$ , le matériau se comporte comme un fluide viscoélastique. Par ailleurs, pour des écoulements stationnaires présentant des contraintes normales, le nombre de Deborah est défini par le produit du temps caractéristique du matériau avec le temps de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (avec  $t = 1/\dot{\gamma}$ ). Ce produit est également appelé nombre de Weissenberg :

$$We = \lambda \dot{\gamma} \quad (1,25)$$

Pour  $We > 1$ , les contraintes normales dominant sur les contraintes visqueuses, on considère que les effets élastiques apparaissent donnant naissance à des phénomènes tels que le gonflement en sortie de filière ou l'effet Weissenberg [22,3] Ce dernier se manifeste par la remontée du fluide le long d'une tige en rotation immergée dont un exemple pratique est la géométrie de Couette. Dans une telle cellule l'apparition d'instabilités d'origine élastique, similaires aux instabilités d'origine inertielle (rouleaux de Taylor), se manifestent pour des nombres de Taylor (rapport entre les forces inertielles centrifuges et les forces visqueuses) inférieurs à ceux

rencontrés dans le cas d'un fluide visqueux [24,25,26]. Il existe de nombreux représentants de la famille des fluides viscoélastiques comme les matières plastiques en général (polyacrylamide, polymères, etc...).

## - Équations de la viscoélasticité linéaire

De nombreux modèles ont été développés pour prendre en compte le comportement viscoélastique. On parle de viscoélasticité linéaire lorsque que la réponse du matériau change peu sous cisaillement et que les fonctions matérielles de cisaillement ne dépendent pas du temps. Ces fonctions sont définies par la complaisance élastique  $J$  ou le module élastique de de cisaillement  $G = 1/J$ .

Pour un solide élastique parfait, la loi de comportement appliquée au cisaillement simple (cf. Fig. 1.1), donnée par la loi de Hooke, s'écrit :

$$\sigma(t) = G\gamma(t) \quad (1,26)$$

La déformation évolue linéairement avec la contrainte et le coefficient de proportionnalité dépend du type de déformation imposée. Le comportement d'un solide élastique parfait peut être symbolisé par un ressort de module élastique  $G$ , représenté par la Fig. 1.4 dont la déformation élastique est instantanée et récupérable.

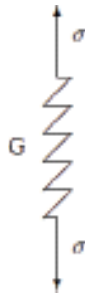


Figure 1.4 – Ressort de module élastique  $G$

L'équation rhéologique d'un liquide visqueux newtonien est rappelons-le :

$$\sigma(t) = \mu \dot{\gamma}(t) \quad (1,27)$$

Son comportement peut être représenté par un amortisseur de viscosité  $\mu$ , représenté sur la Fig. 1.5, traduisant son caractère dissipatif. Il peut s'écouler indéfiniment et la déformation subie est irrécupérable.



Figure 1.5 – Amortisseur de viscosité  $\mu$

Le comportement viscoélastique général se définit en construisant un modèle constitué d'un assemblage en série ou en parallèle de ressorts et d'amortisseurs.

Le modèle du solide de Kelvin-Voigt est l'association en parallèle d'un ressort et d'un amortisseur représenté sur la Fig. 1.6 Il consiste à additionner les contraintes d'origine élastique avec celle d'origine visqueuse. Son équation s'écrit donc :

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (1,28)$$

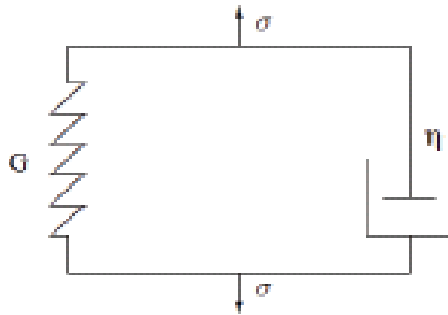


Figure 1.6 – Élément de Voigt : association en parallèle d'un ressort et d'un amortisseur

Le modèle du liquide de Maxwell est le plus classique. Il se compose de l'association en série d'un ressort et d'un amortisseur, représentée sur la Fig. 1.7. La contrainte imposée est identique dans chaque élément alors que les déformations d'origine élastiques s'additionnent. Dans ce cas l'équation rhéologique est :

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{J} \sigma + J\dot{\sigma} \quad (1, 29)$$



Figure 1.7 – Élément de Maxwell : association en série d'un ressort et d'un amortisseur

Les modèles de Kelvin-Voigt et de Maxwell font apparaître un temps caractéristique viscoélastique, qui est le temps de relaxation du matériau donné par :

$$\lambda = \frac{\nu}{G} \quad (1, 30)$$

Un autre modèle plus général et plus complexe est composé de l'association en série d'un amortisseur avec l'élément de Voigt. Il s'agit du modèle de Maxwell-Jeffrey, encore appelé modèle d'Oldroyd-B ou modèle de Maxwell surconvecté, dont la représentation schématique est sur la Fig. 1.8 Son équation constitutive s'écrit :

$$\eta_2 G \dot{\gamma} + \eta_1 \eta_2 \ddot{\gamma} = (\eta_1 + \eta_2) \dot{\sigma} + G \sigma \quad (1, 31)$$

Ce modèle fait ainsi apparaître deux temps caractéristiques :  $\lambda_1 = \eta_1/G$  et  $\lambda_2 = \eta_2/G$  , qui sont respectivement le temps de retardement et de relaxation du matériau.

En rhéométrie, la détermination des propriétés viscoélastiques du matériau peut être mise en évidence en examinant l'évolution temporelle de la réponse du fluide à une déformation. Il existe trois

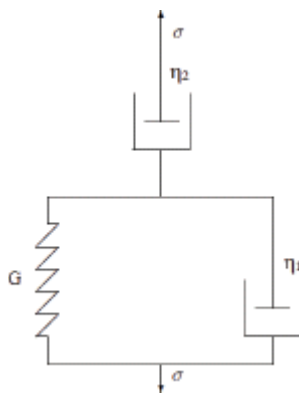


Figure 1.8 – Élément de Jeffrey : association en série d'un élément de Voigt avec un amortisseur

Types d'expérience qui sont :

- le fluage qui correspond à l'application d'une contrainte d'amplitude unité maintenue constante  $\sigma_0$ , auquel est associée la fonction fluage qui est la déformation du matériau en fonction du temps
- la relaxation de contrainte durant laquelle une déformation d'amplitude unité est appliquée et maintenue constante  $\gamma_0$ , auquel la fonction relaxation donnant l'évolution temporelle de la contrainte est associée
- les sollicitations périodiques (oscillations) autour d'une contrainte moyenne ou nulle (cf. chapitre 2).

Comme nous le verrons plus tard, les oscillations permettent de mesurer les propriétés dynamiques des matériaux viscoélastiques définis par les modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  du module de cisaillement complexe.

## 5 Fluides thixotropes

Les fluides thixotropes ont une viscosité qui diminue avec le temps quand une contrainte constante leur est appliquée. Par définition la thixotropie est une variation réversible de la viscosité lorsqu'un fluide est soumis à une sollicitation. Cela suppose que dès que la contrainte appliquée est arrêtée, la viscosité du matériau augmente de nouveau jusqu'à atteindre sa valeur d'origine au bout d'un certain temps. Ce comportement s'interprète par des changements de structures internes du fluide voire une destruction progressive de cette microstructure. Celle-ci peut s'apparenter à une configuration spatiale de particules pour les suspensions ou de gouttelettes pour les émulsions, ou encore à un entremêlement de macromolécules pour les polymères. La modification résulte alors de la compétition entre les forces hydrodynamiques (qui détruisent la microstructure) [27] et les forces de cohésion et le mouvement brownien (qui reforment la microstructure). Les exemples de la vie courante sont nombreux : produits alimentaires comme le yaourt, crèmes cosmétiques ou encore suspensions d'argile et peintures.

Plus rarement, on rencontre le comportement opposé, dit antithixotrope ou rhéopectique [28,27], pour lequel le matériau voit sa viscosité augmenter avec le temps.

La modélisation du comportement rhéologique thixotrope a fait l'objet d'un nombre important d'études dont les exemples les plus significatifs sont cités dans la thèse de P. Corvisier comme le modèle de Quemada [29,14] ou de Coussot et al. Ce comportement complique les mesures rhéologiques car on voit se manifester des effets d'hystérésis.

## Chapitre 2

Revue bibliographique :

Les agents épaississants ou agents de viscosité  
Ethers de cellulose

# 1 Les modificateurs de viscosité

Les sauces de couchage sont des suspensions colloïdales relativement complexes. Dans ces systèmes, chaque composant peut affecter les caractéristiques d'écoulement. Lorsque la rhéologie de la sauce n'est pas bien adaptée spécifiquement à l'opération, il en résulte des pertes de production ou des baisses de qualité du produit fini. Afin d'optimiser le comportement rhéologique de la sauce, l'utilisation d'agent modificateur de viscosité peut être parfois nécessaire. Il existe deux catégories de produits qui permettent de modifier la viscosité, les agents réducteurs et les agents renforçateurs[30].

## 2 Les agents réducteurs de viscosité

Les additifs les plus couramment utilisés pour réduire la viscosité, sont l'urée, le dicyandiamide, les éthers estérifiés d'acide gras, les sulfones et sulfoxydes, et les latex. L'urée agit en prévenant ou en retardant la dégradation de l'amidon (formation de gel) ou des protéines. La quantité utilisée peut varier de 5 à 20% en poids de l'amidon. Cette valeur peut atteindre 30% lorsque l'on désire obtenir une réduction maximum de la viscosité. Le produit est ajouté avant cuisson.

Le dicyandiamide (ou cyanoquanidine), ressemble passablement à l'urée, bien qu'il soit plus efficace. Sa solubilité est seulement de 20% en eau chaude et tombe jusqu'à 3,5% en eau froide. Généralement, il est ajouté à sec à la dispersion aqueuse dans des proportions de 5 à 25% du poids de l'amidon.

Les éthers estérifiés d'acide gras n'ont pas le même effet sur tous les amidons. Selon la situation, ce type de produit pourra augmenter ou réduire la viscosité. Les sulfones et sulfoxydes, contrairement à l'urée et au dicyandiamide qui neutralisent le glyoxal, peuvent être utilisés pour réduire la viscosité sans créer de problèmes d'insolubilisation et de couleur.

Le latex, bien que considéré comme un adhésif, en remplaçant des liants naturels va entraîner une réduction de la viscosité de la sauce [30].

### 3 Les agents renforçateurs de viscosité

Lorsque des amidons clairs ou des latex synthétiques sont utilisés comme liants, il devient parfois nécessaire d'augmenter la viscosité de la sauce pour obtenir le poids de couche désiré. Les principaux additifs utilisés sont les amines polyfonctionnelles, les dérivés cellulosiques, les alginates, certains latex et les polyacrylates.

Le mécanisme proposé pour l'action des amines polyfonctionnelles implique la formation de liens entre les particules de glaise grâce à la fonction amine. Au niveau des dispersions de glaise, ces liens provoquent des propriétés rhéologiques dilatantes. Cependant, dans la sauce, il semble que l'effet s'atténue et même que des propriétés thixotropiques apparaissent. Les composés qui semblent donner de bons résultats sont :

- la diamine d'éthylène ;
- le diéthylènetriamine ;
- le triéthylènetriamine ;
- le tétraéthylènepentamine ;
- le triéthylènediamine.

Les principaux dérivés cellulosiques employés sont :

- le carboxyméthylcellulose (C.M.C.) ;
- l'hydroxyéthylcellulose ;
- le méthylcellulose.

Le carboxyméthylcellulose est un polymère anionique hautement hydrophile. Toutefois, il est difficile à mettre en solution. Les ions métalliques ainsi que les terres alcalines peuvent diminuer son efficacité. Le produit tend à donner à la sauce des propriétés rhéologiques pseudoplastiques et thixotropiques.

L'hydroxyéthylcellulose est un polymère non-ionique, qui n'est pas affecté par les ions métalliques et les terres alcalines. Le produit est sensible à la dégradation bactériologique. Les solutions à base de ce produit ont des propriétés

Newtoniennes ou pseudoplastiques. Ce produit a une compatibilité limitée avec l'amidon.

Le méthylcellulose est un polymère non-ionique et donne un caractère thixotropique à la sauce à haute température.

Les alginates sont des dérivés d'algue dont on extrait l'acide alginique. Ils sont normalement vendus sous la forme d'un sel de sodium. Les quantités employées sont normalement de 0,05 à 0,75% du poids de la sauce totale. Ces produits sont d'excellents rétenteurs d'eau, ils réduisent la migration des liants pendant le séchage et donnent des caractéristiques pseudoplastiques aux sauces de couchage [31].

Les latex et les polyacrylates sont des polymères synthétiques anioniques, leur viscosité a tendance à varier rapidement avec de faibles variations de pH.

## **4 Agents de viscosité**

### **La cellulose**

Bien que la cellulose ait été utilisée pendant des siècles dans des applications très diversifiées, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées très longtemps ignorées. La découverte de la cellulose en tant que substance chimique revient à Payen (1838) qui suggère que les cellules des plantes sont presque toutes composées d'une même substance fibreuse qui subsiste à des traitements à l'acide ou à l'ammoniaque. Le terme « cellulose » a été utilisé pour la première fois en 1839 dans un rapport de l'académie française sur les travaux de Payen. Ce polysaccharide est le constituant majeur des organismes photo synthétiques et assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux dont il constitue entre 30 et 99 % du poids sec. On le rencontre également dans un grand nombre d'autres organismes vivants comme certaines algues (*Valonia*), quelques champignons (*Allomyces*, oomycètes

(Saprolegnia)), des bactéries, certains protozoaires (*Dyctostelium discoideum*). Des procaryotes comme l'acétobacter ou le rhizobium, la synthétise également. Enfin, la cellulose est présente dans le monde animal, notamment dans la tunique d'animaux marins comme les tuniciers ou les salpes [30].

## Les éthers de Cellulose (EC)

Les éthers de cellulose sont des polymères synthétiques dérivés de la cellulose naturelle et appartenant à la famille des polysaccharides [33]. Ils sont largement employés dans divers domaines industriels en tant qu'agents de viscosité, de rétenteur d'eau, de gélifiants, ou d'émulsifiants selon le domaine d'application. La cellulose est un homopolymère linéaire composé de plusieurs unités d'anhydroglucose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosidiques. Chaque motif d'AGU porte trois groupements hydroxyles OH chimiquement actif, en position 2, 3 et 6 (Cf. Figure 1-9)

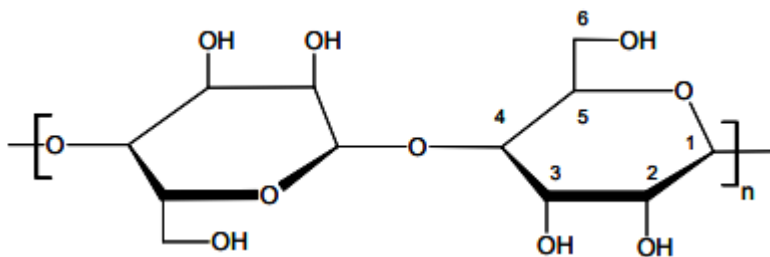


Figure 1-9. Structure de la cellulose naturelle

Les éthers de cellulose sont synthétisés par alcalisation et alkylation sur les groupes hydroxyles de la cellulose. Cette synthèse consiste à greffer des groupes hydrophobes par substitution des groupements hydroxyles sur le squelette de la cellulose. Ceci entraîne la rupture des liaisons hydrogènes intramoléculaires existantes dans la cellulose naturelle et rend la molécule soluble dans l'eau. Toutefois, une augmentation des substitutions hydrophobes peut rendre l'éther de cellulose insoluble.

Les éthers de celluloses peuvent être classés selon le type de substituant. Il existe trois grandes familles d'EC : les alkyles avec des groupements CH<sub>3</sub> ou

CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, les hydroxyalkyles avec des groupements (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) nH et les carboxyalkyles avec les groupements CH<sub>2</sub>COOH. Parmi les alkyles, nous citons l'éthylcellulose (EC) et le méthylcellulose (MC). Les éthers de cellulose les plus utilisés appartiennent à la famille des hydroxyalkyles comme l'hydroxyéthyle cellulose (HEC), l'hydroxyéthyle méthyle cellulose (HEMC) et l'hydroxypropyle méthyle cellulose (HPMC). Les éthers de cellulose anioniques appartiennent à la famille des carboxyalkyles comme le carboxyméthyle cellulose (CMC).

Pour caractériser les degrés de substitution d'un éther de cellulose, il existe deux paramètres appelés DS (Average Degree of Substitution) variant entre 0 et 3 et MS (Molar degree of Substitution) [34]. Le DS correspond au nombre moyen de groupements hydroxyles -OH par unité d'anhydroglucose ayant subi un greffage. Le MS est le nombre moyen de groupements substitués par unité d'anhydroglucose. La structure moléculaire d'un HEC est représentée sur la Figure 1-7. Cette molécule présente une substitution pour le carbone 6 du premier et deuxième motif d'anhydroglucose. Avec deux carbones substitués sur deux motifs, le DS vaut

1. Avec deux groupements CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH greffés sur chaque motif le MS vaut
2. Cette molécule est très semblable au HEC étudié dans la suite.

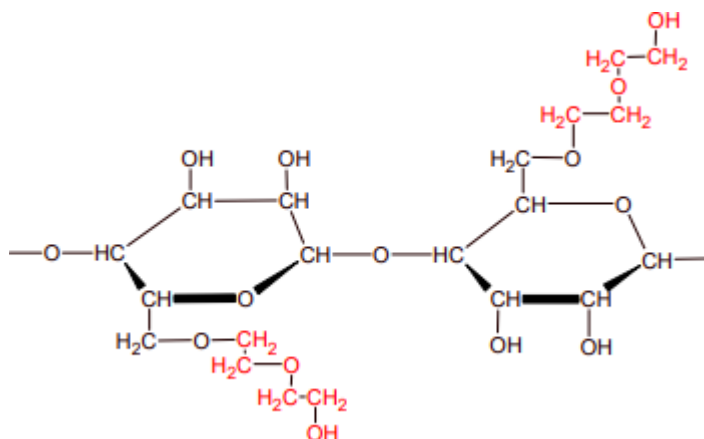


Figure 1-10. Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC)

Dans la suite, nous étudions cinq HEC ayant les mêmes degrés de substitutions et des masses molaires différentes. Nous étudions aussi un éther de cellulose anionique CMC. Tous ces polymères ont été fournis par Dow Chemical sous forme

de poudre. Leurs paramètres moléculaires sont répertoriés dans Tableau 1-11. Pour les éthers de cellulose, la plage d'utilisation recommandée est 0,1% - 1% par rapport à la masse d'eau

Désignation	Degrés de substitution	Masse molaire (g/mol)
HEC 1	MS=1.9, DS=1	70000
HEC 2	MS=1.9, DS=1	150000
HEC 3	MS=1.9, DS=1	400000
HEC 4	MS=1.9, DS=1	600000
HEC 5	MS=1.9, DS=1	900000
CMC	MS=0,9	1000000

Tableau 1-11. Récapitulatif des différentes caractéristiques des HEC étudiés

## 5 Définition : Les Polyéthylènes glycol (PEG)

Le polyéthylène glycol est largement utilisé comme agent épaississant dans les produits cosmétiques et pharmaceutiques. Dans les matériaux de construction, ce polymère est habituellement appliqué comme agent de rétention d'eau ou agent de viscosité [35].

Le Polyéthylène Glycol est un polymère linéaire synthétisé par polymérisation ionique d'oxyde d'éthylène en utilisant des composés d'alcoolate de métal en tant que catalyseurs. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 1-8. Les PEGs à fortes masses molaires, sont des polymères cristallins qui se dissolvent dans l'eau [36,37]. Dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment, ce polymère ne présente pas de charges électriques et semble être neutre.

Quatre PEGs sont étudiés ici. Ces polymères sont fournis par Dow Chemical, sous forme de poudre. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 1-3.

## 6 Les Polyéthylènes glycol (PEG)

Le polyéthylène glycol est largement utilisé comme agent épaississant dans les produits cosmétiques et pharmaceutiques. Dans les matériaux de construction, ce polymère est habituellement appliqué comme agent de rétention d'eau ou agent de viscosité.

Le Polyéthylène Glycol est un polymère linéaire synthétisé par polymérisation ionique d'oxyde d'éthylène en utilisant des composés d'alcoolate de métal en tant que catalyseurs. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 1-. Les PEGs à fortes masses molaires, sont des polymères cristallins qui se dissolvent dans l'eau. Dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment, ce polymère ne présente pas de charges électriques et semble être neutre [35].

Quatre PEGs sont étudiés ici. Ces polymères sont fournis par Dow Chemical, sous forme de poudre. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 1-12.

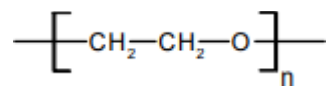


Figure 1-12. Structure chimique d'un PEG

Désignation	Degré de polymérisation (n)	Masse molaire (g/mol)
PEG1	9	400
PEG2	2270	100000
PEG3	13600	600000
PEG4	90900	4000000

Tableau 1-13. Récapitulatif des différentes caractéristiques des PEG étudiés

## Chapitre 3

Revue bibliographique :

Partie expérimentale

# 1. Introduction :

Depuis de très nombreuses années, on utilise des produits ajoutés lors la fabrication des matériaux cimentaires dans l'objectif de modifier leurs caractéristiques à l'état frais ou durci. Dès 1880, le sucre est utilisé dans la construction comme retardateur de prise. Dans les années 1920, les hydrofuges et les accélérateurs font leur apparition. Dans les années 1930, ce sont au tour des entraîneurs d'air et des anti-gels. Ces produits sont appelés adjuvants. Ils sont à la base des bétons modernes (BHP, BAP, BAN...) et ont l'obligation de représenter moins de 5% de la masse de ciment.

Pour obtenir des bonnes propriétés d'écoulement, on utilise une teneur en fines plus élevée (par exemple, les fumées de silice). Ces ajouts minéraux sont souvent peu réactifs (ou à réaction retardée) ce qui permet de limiter les problèmes de fissuration au jeune âge. Par ailleurs, depuis la signature des accords de Kyoto, de plus en plus de cimentiers mélangent les ciments de Portland avec des ajouts minéraux de faible coût afin de soulager leur budget du poids des amendes pour émission de CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, on se sert d'épaississants pour contrôler la viscosité d'un milieu. Ils sont l'apanage des industries des colles et des peintures, mais également alimentaire et pharmaceutique.

Ces épaississants sont synthétisés de manière à avoir des interactions spécifiques avec les particules de ciment (adsorption, induction des charges, etc). Toutefois, ceux-ci peuvent également interagir avec les ajouts minéraux. Des études ont été réalisées sur des solutions bentonitiques avec des doses de gélifiants pour mesurer l'effet de ces interactions.

L'objectif de ce stage est de déterminer d'une part l'influence d'une argile de type bentonite et d'un éther de cellulose pris séparément sur la rhéologie des matériaux cimentaires à l'état frais puis, d'autre part de considérer l'influence de leur couplage sur ces mêmes matériaux.

## 2 Etat de l'art :

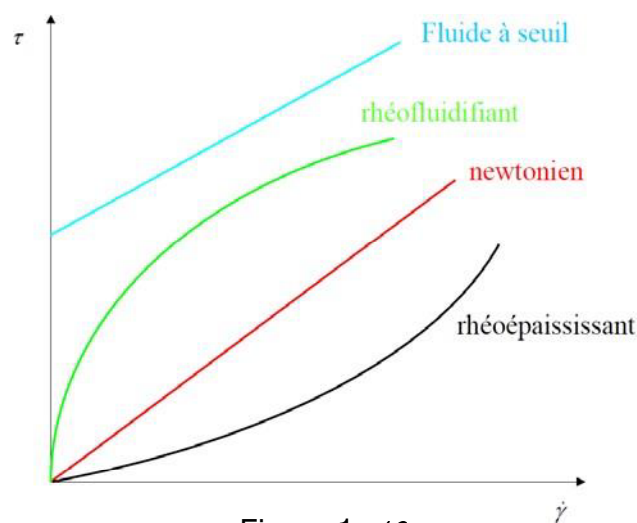
Quelques rappels:

Rhéologie

Le comportement des matériaux cimentaires, comme celui de nombreuses suspensions de particules peut-être décrit par le modèle d'Hershel-Buckley [1, 2]. Ce dernier fait intervenir trois paramètres intrinsèques ( $\tau_0$ ,  $k$ ,  $n$ ) qui permettent de décrire l'écoulement en régime permanent du matériau si celui-ci reste homogène (pas de ségrégation de particules). La contrainte de cisaillement  $\tau$  est alors reliée au taux de déformation  $\dot{\gamma}$  (s<sup>-1</sup>) par la relation suivante :

$$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n$$

Où  $\tau_0$  est le seuil de cisaillement du matériau et  $k$  un paramètre de viscosité. Si  $n < 1$ , le matériau est dit rhéo-fluidifiant ; si  $n > 1$ , il est rhéo-épaississant ; si  $n = 1$ , le modèle est dit de Bingham ou fluide à seuil (voir figure 1.13).



Ces paramètres sont accessibles à l'aide de rhéomètres à béton. De LARRARD et al [3] ont montré que les bétons étaient, dans leur grande majorité, des matériaux rhéofluidifiants.

### Thixotropie

Voici la définition que nous donne le dictionnaire de la rhéologie [4]. « Un corps est dit thixotrope si deux sont remplies :

- Après un long repos, tau (ou gamma point) étant brusquement appliquée puis maintenue fixe, la viscosité apparente est fonction décroissante de la durée de l'écoulement
- Le corps retrouve son état initial après un repos assez long. »

La thixotropie se manifeste par une « structuration » (ou floculation) de la pâte de ciment lors d'un repos ou d'un écoulement lent du béton. Ce phénomène entraîne une diminution réversible de l'ouvrabilité du matériau. Ce phénomène est à la fois un avantage et un inconvénient dans le cas des BAP. En effet, il présente l'avantage d'empêcher la ségrégation statique des plus gros grains et également de limiter les contraintes de poussée sur les coffrages. En revanche, dans le cas d'une mise en œuvre particulièrement lente, la thixotropie présente l'inconvénient de réduire les propriétés d'« auto-plaçance » du matériau.

La réversibilité du phénomène mérite que l'on s'y attarde. En effet, la viscosité apparente d'un béton/mortier peut aussi évoluer au cours du temps sous l'effet d'une activation lente d'un adjuvant ou, à un moyen terme, à cause du processus d'hydratation du ciment. Ces évolutions sont irréversibles. Un simple malaxage suffisamment vigoureux peut « effacer » les conséquences d'un long temps de repos sur l'état de floculation d'un matériau alors qu'aucun malaxage ne peut inverser les réactions physico-chimiques. Dans l'étude du comportement des bétons/mortiers, il est donc primordial de dissocier la thixotropie (phénomène réversible) du vieillissement (phénomène irréversible).

Pour finir, la thixotropie n'affecte en rien l'étude du comportement en régime permanent, c'est-à-dire en écoulement établi des bétons/mortiers (pompage, malaxage, écoulement dans une goulotte lors de la vidange d'un camion toupie), qui peut être décrit à l'aide du modèle d'Hershel-Buckley. Elle doit cependant être prise en compte dans l'étude des régimes transitoires qui sont majoritairement lors des phases de mise en œuvre

(remplissage d'un coffrage, coulage d'une dalle et même repos du matériau, pendant lequel l'état de floculation augmente).

## **Fluage :**

Le fluage est la variation de la déformation en fonction du temps et du niveau de chargement qui intervient après la déformation instantanée lorsqu'on applique un état de chargement constant.

On cherche à limiter le fluage au jeune des matériaux cimentaires car il est cause de fragilisation des structures (diminution de la résistance mécanique).

### **Argile et éther :**

Les argiles

#### Définition

L'argile est le plus ancien matériau minéral utilisé par l'homme pour la construction. C'est actuellement de l'une des plus importantes matières premières industrielles (ciment, isolation, revêtement, boues de forage, ...).

- Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes :

- En flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à  $1/20^e$  de la longueur
- En lattes, avec une dimension plus grande et une épaisseur toujours équivalente à  $1/20^e$  de la longueur
- En aiguilles, présentant deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande (assez rare).

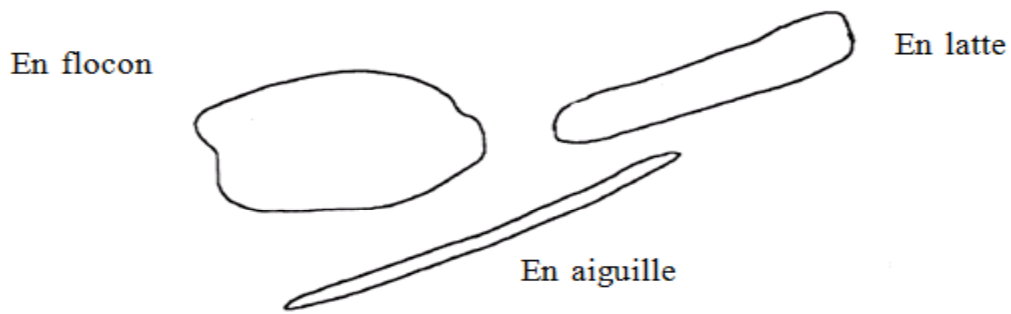


Figure 1.12: Formes des particules d'argile

Les argiles sont définies depuis le XIXe siècle comme des minéraux de petite taille. Ces minéraux ne sont donc pas identifiables au microscope optique. La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre, ce qui veut dire que la surface des argiles est supérieure à celle des minéraux de même taille mais de différente forme. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

On distingue cinq grandes familles : les smectites, les vermiculites, les illites, les kaolinites et les chlorites. Le tableau 1 donne les valeurs caractéristiques des surfaces de ces familles. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (figure 1.14).

Argile	Surface (m <sup>2</sup> /g)		
	externe	interne	totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

Tableau : Surface spécifique des particules argileuses [Eslinger et Peaver, 1998]

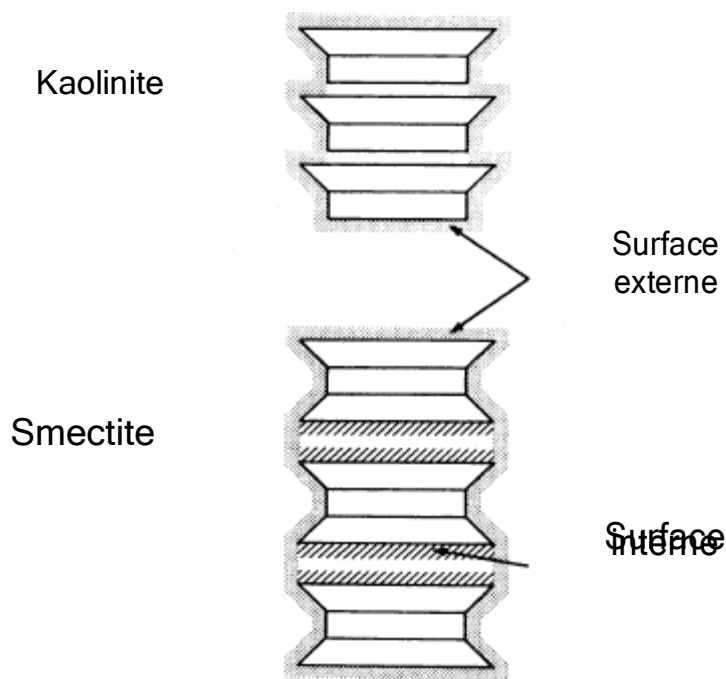


Figure 1.14 Surfaces interne et externe des particules argileuses [Eslinger et Peaver, 1998]

➤ Degré d'hydratation

Il varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (figure 1.14). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. Les smectites, vermiculites et minéraux stratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

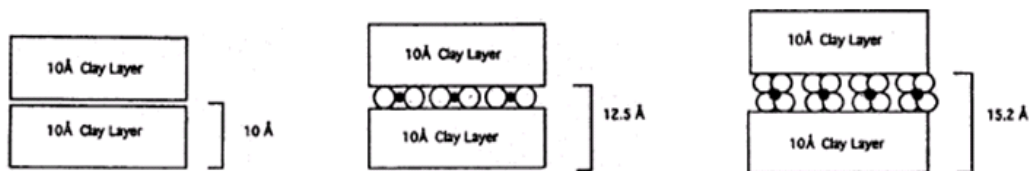
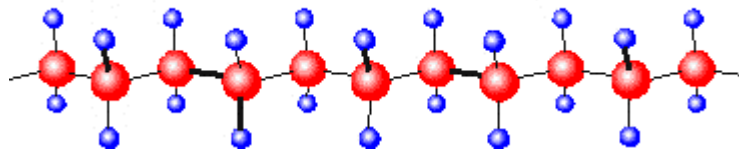


Figure 1.14 : Evolution de la taille des particules argileuses avec l'hydratation [Eslinger et Peaver, 1998]

- Les éthers

Un éther est un polymère c'est-à-dire une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété du même motif (le monomère) relié par des liaisons covalentes. Les polymères sont utilisés pour contrôler la viscosité d'un milieu. Ils ont des



propriétés gélifiantes ou épaississantes. On les emploie dans les industries pharmaceutique et cosmétique, les peintures, les colles.

Figure 1.15: Exemple de polymère (répétition d'un monomère)

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresser à un éther de cellulose. On peut en citer quelques uns :

- La Carboxy-Méthyl-Cellulose (CMC), soluble dans l'eau chaude et froide, résistants aux traitements thermiques et acides
- Les Hydroxy-Propyl-Celluloses (HPC) et les Méthyl-Celluloses (MC) solubles uniquement dans l'eau froide, gélifient à chaud.

Ils ont d'autres domaines d'applications :

- La CMC permet de maintenir la pulpe en suspension dans les boissons à base de fruits
- La MC améliore le foisonnement et les stabilités des mousses de fruits
- Les produits laitiers, les crèmes glacées, les plats préparés,
- Le couplage argile/éther dans la littérature

Découverte en 1988 aux Etats-Unis à Fort Benton, la bentonite est également connue sous le terme de terre à foulon. Elle peut être considérée comme une smectite, et est essentiellement constituée de montmorillonite. C'est une colle minérale avec une charge électrostatique négative qui adsorbe les protéines chargées positivement.

C'est une argile qui a la propriété de gonfler au contact de l'eau. Elle est constituée de silicate d'alumine. Les boues bentonitiques sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés à leur place.

La bentonite, matériau très utilisé en raison de ses multiples propriétés, fait l'objet de nombreuses études. Tout d'abord, des travaux ont permis de mettre en évidence le comportement rhéo-épaississant des solutions de bentonite avec l'augmentation de la concentration (Benyounes, Benchabane et Mellak, 2007). Ces mêmes travaux ont montré que ces solutions obtenaient un comportement de type fluide à seuil avec évolution de cette contrainte seuil dans le même sens que les concentrations (Wanko et Bekkour, 2003 ; Benyounes, Benchabane et Mellak, 2007).

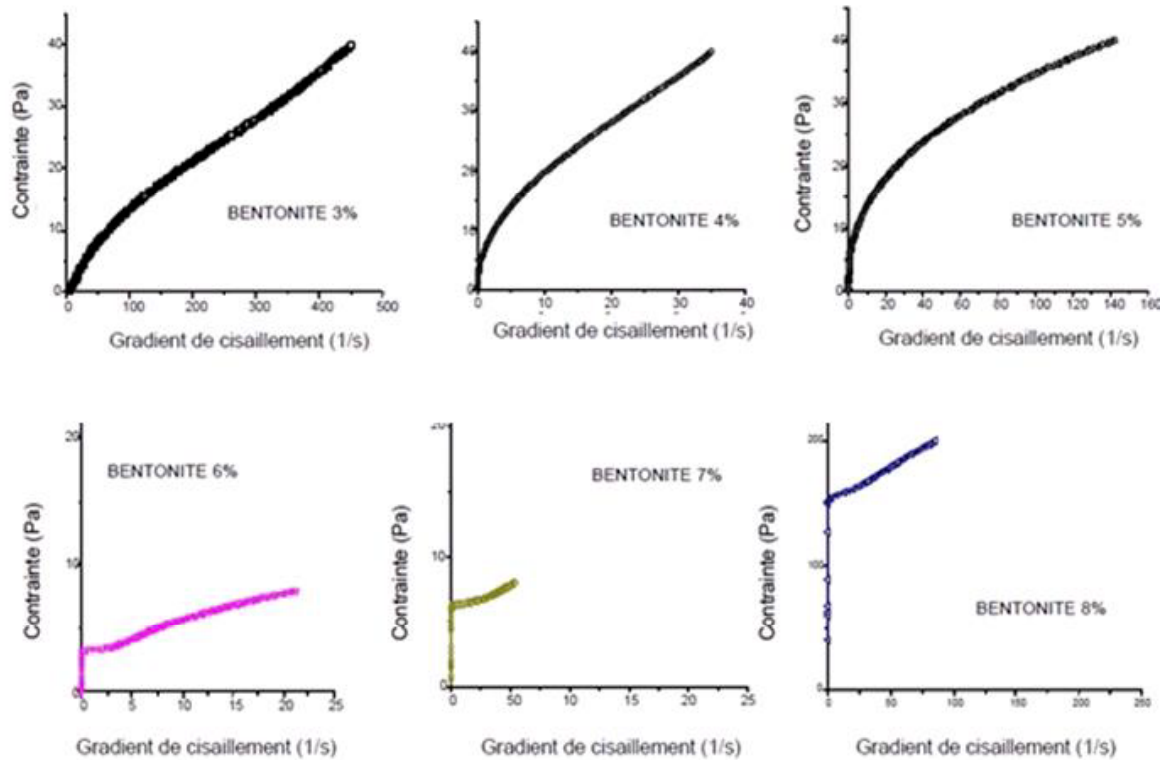
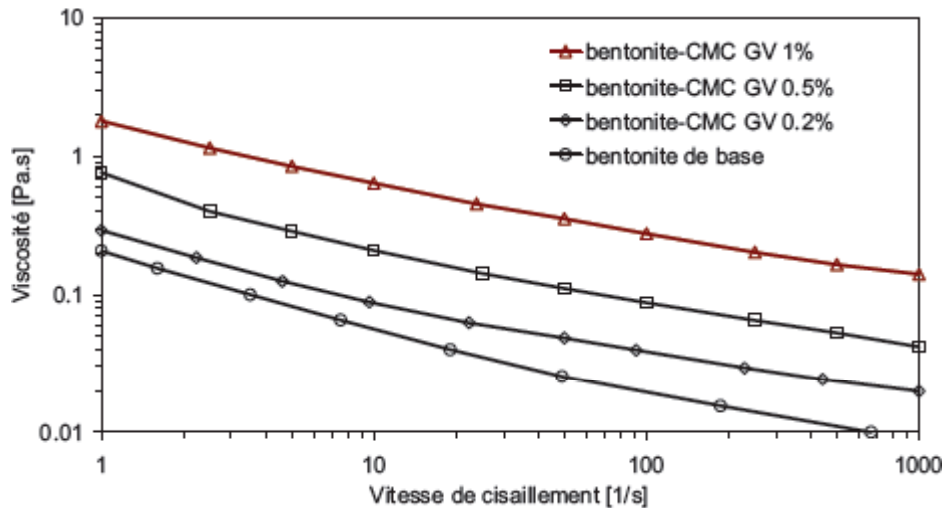


Figure 1.16 Courbes d'écoulement de suspensions de bentonite (3, 4, 5, 6,7 et 8% en masse) [Wanko et Bekkour, 2003]

Ensuite, l'addition de polymères aux fluides de forage, par exemple la CMC (Carboxy-Méthyl- Cellulose), même à très faible quantité, permet d'obtenir une augmentation de la viscosité (figure 1.17) et souvent de la contrainte seuil comme le prouvent les travaux de BENCHABANE et BEKKOUR (2004) et Wanko et Bekkour, (2003) .



**Figure 1.17: Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement. Suspension de bentonite de base et mélanges bentonite – CMC GV [Benchabane et Bekkour, 2004]**

Notons également l'étude de EBAGNININ, BENCHABANE et BEKKOUR (2007) sur l'interaction bentonite/PEO (polyéthylène oxyde) de différentes masses moléculaires qui montrent une augmentation significative des propriétés rhéologiques (viscosité et contrainte) quand le PEO ajouté présente une masse moléculaire élevée, et une diminution de ces dernières dans le cas inverse.

Pour conclure, ce qu'il faut retenir de ces travaux est:

- L'augmentation du seuil d'écoulement en même temps que la concentration de bentonite et/ou d'éther de cellulose
- L'augmentation de la viscosité avec l'ajout d'éther de cellulose.

### 3 Matériels et méthodes :

Matériel:

Nous disposons pour notre travail d'un rhéomètre AR2000 (TA Instruments), instrument à contrainte imposée (controlled stress, CS) pouvant opérer à déformation ou à vitesse de déformation imposée (controlled rate, CR) et équipé d'un capteur de force normale. Il est dédié à la caractérisation rhéologique de milieux fluides, visqueux ou pâteux (polymères en solutions diluées et concentrées, gels) en régimes permanent (viscosimétrie), transitoire (relaxation, fluage) et oscillatoire (spectroscopie mécanique, séquentielle ou à transformée de Fourier).

On distingue deux sortes de géométrie pour appliquer les contraintes ou les déformations: une géométrie de type « vanne » (dont nous nous servons pour étudier les mortiers) et une autre de type « couette » (utilisés pour les matériaux de type plus « fluide » tels que les solutions d'argile).



Rhéomètre AR2000



Géométrie « vanne »



Géométrie « couette »



Malaxeur



Balances

Méthodes:

La démarche expérimentale que nous avons adoptée est la suivante :

- dans un premier temps, étudier séparément l'étude de l'influence de l'argile et de l'éther sur le comportement rhéologique du mortier
- Dans un deuxième temps, l'effet du couplage {argile + éther}

Nous avons travaillé avec la formulation de mortier suivante, développée au sein du laboratoire :

- Ciment : 15%
- Chaux : 5%
- Sable : 80% dont 70%D5 et 30%D1

La chaux, le ciment et le sable étant mesurés dans l'optique d'obtenir un échantillon de masse totale égale à 300g. Ce dernier était complété d'argile et/ou de polymères ; et, de façon systématique, de l'entraîneur NANSAL L55 et d'eau, respectivement à hauteur de 0.01% et de 15% (de la masse totale de l'échantillon) dans la première partie de notre travail (IV.1. Etude avec l'argile, p.15-22).

Dans le cadre de l'étude avec l'éther (IV.2. Etude avec l'argile, p.22), le pourcentage d'eau a été relevé à hauteur de 18% car cela nous permettait de travailler avec des quantités d'éther suffisamment élevés. En effet, à 15%, il était difficile de provoquer l'écoulement avec un ajout de 0.01% d'éther. Etant donné la masse de notre échantillon, travailler avec des pourcentages inférieurs posait des difficultés sur la mesure de l'éther.

#### Caractérisation des

sables :

D5 :  $1.25 < d < 2.5$

D1 :  $0.16 < d < 0.315$

Où  $d$  est le diamètre des grains en millimètre. Protocole expérimental :

- Elaboration d'un échantillon de 300g
- Malaxage à vitesse lente pendant 30 s
- Ajout d'eau
- Malaxage à vitesse lente pendant 30 s
- Malaxage à la main pendant 30 s
- Malaxage à vitesse maximum pendant 1 min

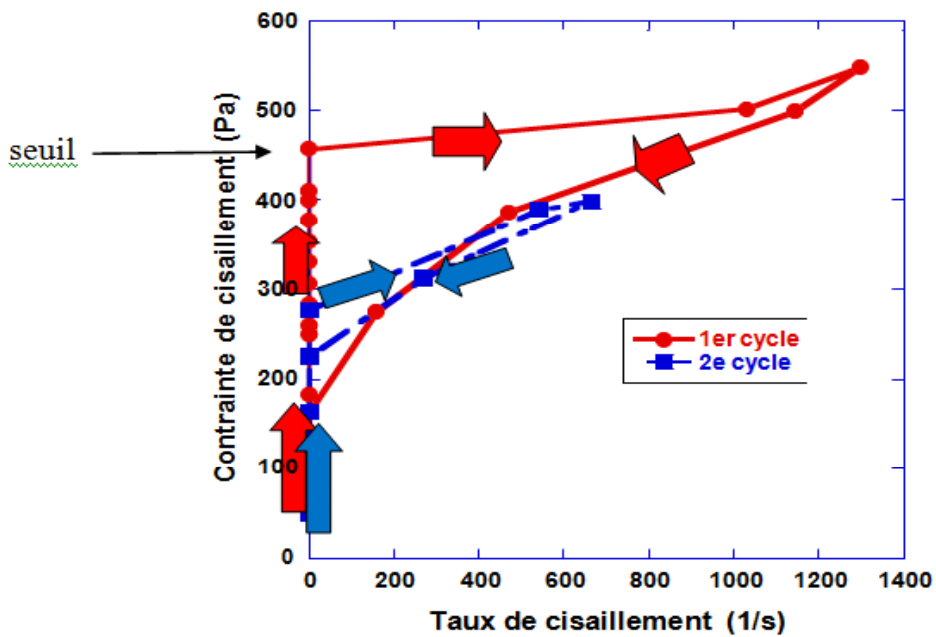
## **4 Résultats et discussions:**

Etude avec argile:

- Détermination du seuil d'écoulement

La contrainte seuil d'un matériau est la valeur de la contrainte pour laquelle ce dernier se met en écoulement. Pour la déterminer, nous avons tracé la courbe d'écoulement du dit matériau grâce au rhéomètre.

Le test est réalisé à contrainte imposée c'est-à-dire que l'on fait varier la valeur de la contrainte appliquée et que l'on note le taux de déformation. Il comprend deux cycles de charge et décharge. Voici, pour illustrer nos propos, le résultat de ce test pour notre matériau de référence (0% d'argile).



**Figure 1.18 : Courbe d'écoulement à contrainte imposée pour le matériau de référence (0% d'argile)  
Le seuil d'écoulement se situe aux alentours de 450 Pa.**

Nous avons donc répété cette procédure pour différents pourcentages d'argile : 0,1%, 0,3%, 0,5% et 1%.

Les résultats obtenus ont été synthétisés dans la figure ci-dessous (figure 1.19).

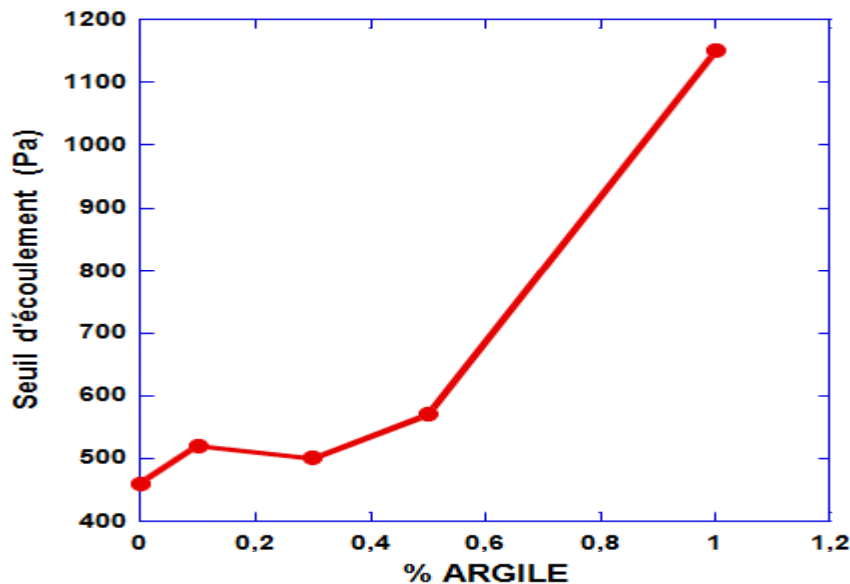


Figure 1.19: Evolution de la contrainte seuil en fonction du pourcentage d'argile

Ce qu'il ressort de cette première étude est une hausse significative du seuil d'écoulement avec l'addition d'argile.

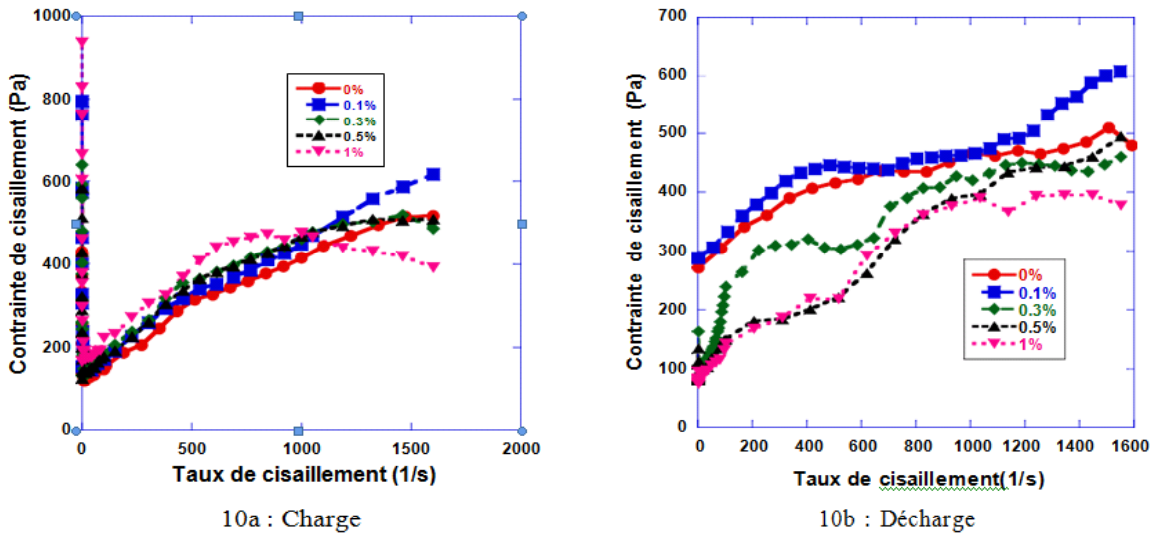
Nous pouvons distinguer deux zones. Une première comprise entre 0 et 0,5% qui se caractérise par une augmentation plutôt lente avec un rapport de presque 1,3 sur la contrainte seuil entre la référence (0%) et 0,5%. Puis une seconde zone après 0,5% où le seuil croît de façon beaucoup plus rapide. On note ici un rapport de 2,5 entre les deux extrêmes de l'intervalle (0,5 et 1%). Cette élévation du seuil continue avec l'ajout d'argile. En effet, nous n'avons pu mener à terme le test à 1,5% puisque nous nous rapprochons dangereusement des limites mécaniques de la machine (test arrêté à 1500 Pa, la limite de la machine étant à 3000 Pa).

L'élévation de la contrainte seuil s'explique par les propriétés hydrophiles de l'argile. Celle-ci se combine avec toute l'eau « libre » du mélange ce qui lui confère un aspect plus « solide ».

- Vitesse imposée

Durant ce test, on impose le taux de déformation ( $\gamma$ ) et suit l'évolution de la contrainte de cisaillement sur un cycle complet (charge et décharge) et ce, pour des matériaux à différents pourcentages d'argile (figure 10).

Figure 1.20: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de déformation



Intéressons-nous d'abord à la charge (voir figure 1.20: Charge ). Les premières secondes de l'essai sont caractérisées par une forte baisse de la contrainte seuil. Elle est due au phénomène de localisation du cisaillement dans le matériau.

Par la suite, on observe deux zones.

- Une première dans l'intervalle ]0 1/s ; 1000 1/s[ qui se caractérise par une augmentation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de déformation. On note que cette élévation se fait de façon quasi identique quelque soit le pourcentage d'argile et que la contrainte seuil s'élève sensiblement avec le pourcentage d'argile.
- La seconde zone comprise entre ]1000 1/s ; 1600 1/s[ où l'on peut constater deux comportements: l'augmentation continue de la contrainte (pour les matériaux à 0 et 0,1% d'argile); et la diminution de cette contrainte (0,3, 0,5 et surtout pour 1%) qui s'explique par une « cassure » du matériau autour de la vanne.

La décharge nous confirme la destruction de la structure des trois derniers matériaux. Ils possèdent une contrainte finale inférieure à la contrainte initiale alors que pour les deux autres (0 et 0,1%), qui ont gardé leur « structure » intacte, cette contrainte est supérieure (voir figure 1.20: Décharge).

## - Fluage

C'est un essai à contrainte imposée. Le principe est le suivant : on « casse » le matériau en lui appliquant un cisaillement puis, on impose une contrainte pendant un temps donné (ici une minute) et l'on suit l'évolution de la déformation. Si celle-ci est restée constante, on augmente la valeur de la contrainte jusqu'à obtenir l'écoulement du mortier.

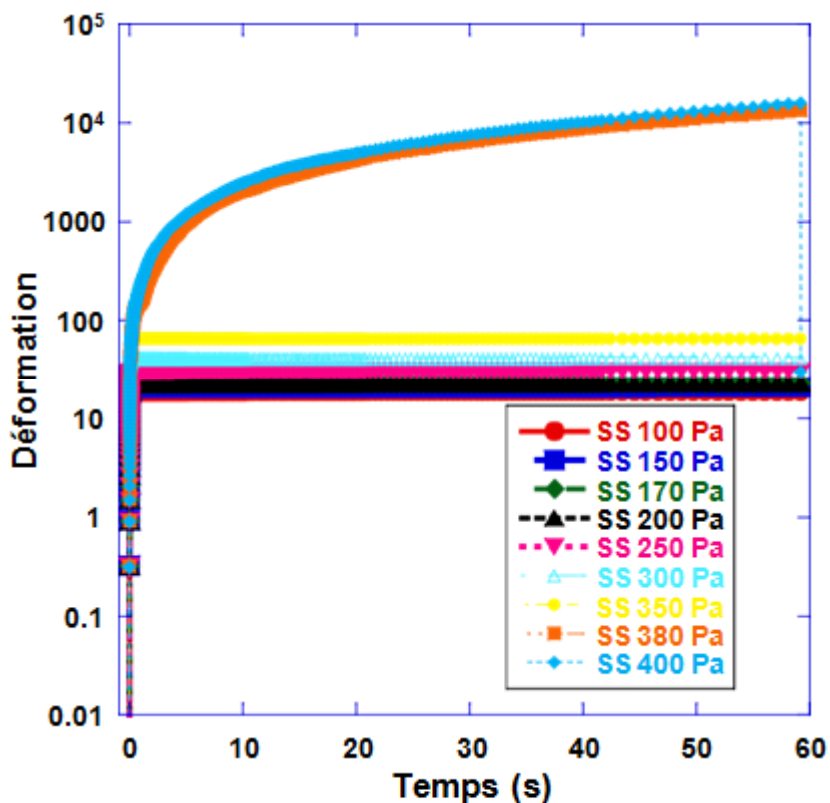


Figure 1.21 Essai de fluage sur un matériau à 0% d'argile avec un pré cisaillement de 600 1/s : Evolution de la déformation en fonction du temps

Le graphe ci-dessus a été obtenu pour un matériau à 0% d'argile avec un pré cisaillement de 600 1/s. Il nous apprend que le seuil d'écoulement de ce mortier est compris entre 350 et 380 Pa.

Nous avons réalisé ce test pour les différents pourcentages d'argile et pour quatre valeurs de pré cisaillement : 50, 100, 300 et 600 s<sup>-1</sup>.

La figure ci-après présente les résultats. Nous pouvons y voir l'évolution de la contrainte seuil en fonction du pré cisaillement appliqué, et cela pour les différentes formulations de mortiers.

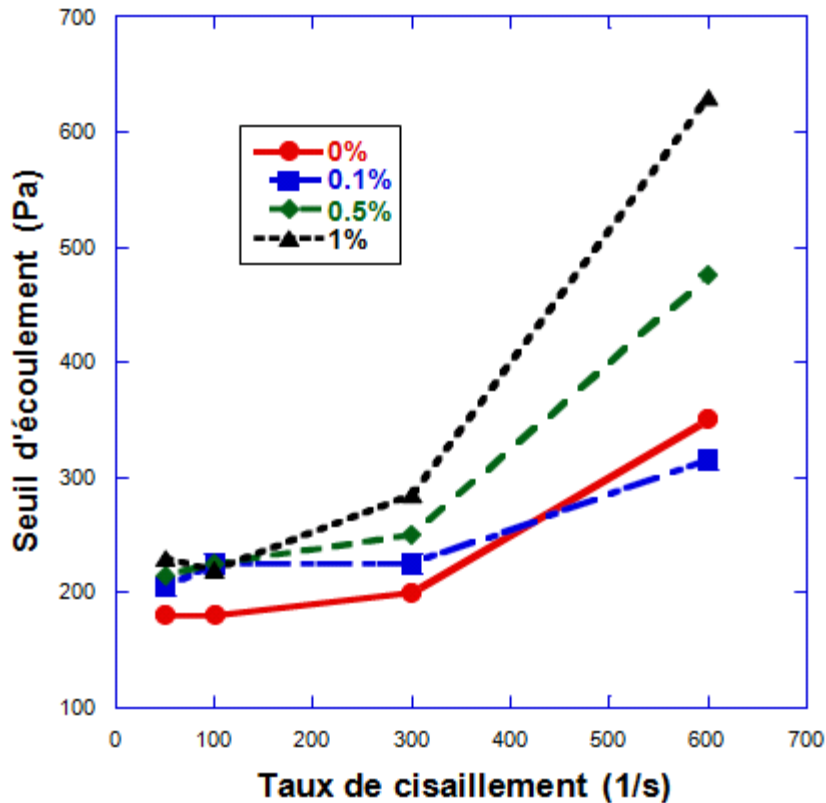


Figure 1.22 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction du pré cisaillement pour les matériaux à différents pourcentages d'argile

Pour un même pourcentage d'argile, la contrainte seuil augmente avec le pré cisaillement, excepté pour l'échantillon à 0.1%. Cet accroissement est très significatif pour les échantillons à 0.5 et 1% d'argile où l'on peut voir des écarts respectifs d'environ 250 et 400 Pa entre les valeurs extrêmes de l'intervalle des taux de déformation.

Lorsque l'on pompe un mortier, ce dernier subit à l'intérieur des tuyaux un taux de déformation avoisinant les 1000 1/s. Intéressons-nous au matériau à 1% d'argile. Les résultats obtenus nous permettent de dire que pour un tel matériau, il y a une importante élévation de la contrainte seuil entre l'entrée et la sortie de la pompe. C'est une propriété est très recherchée pour les mortiers/enduits car elle permet de limiter le fluage.

## - Thixotropie

Pour achever cette étude sur l'influence de l'argile sur les propriétés rhéologiques du mortier, nous nous sommes intéressés à la thixotropie. Une série d'essais à taux de déformation imposé a été réalisée selon le principe le suivant : le matériau est « cassé » par application d'un taux de cisaillement élevé (300 1/s) pendant deux minutes puis, on lui applique un taux très faible (0.01 1/s) durant un quart d'heure pour lui laisser le temps de se « restructurer ». Pendant cette seconde phase de l'essai, on regarde l'évolution de la contrainte de cisaillement. Ce processus est répété deux fois.

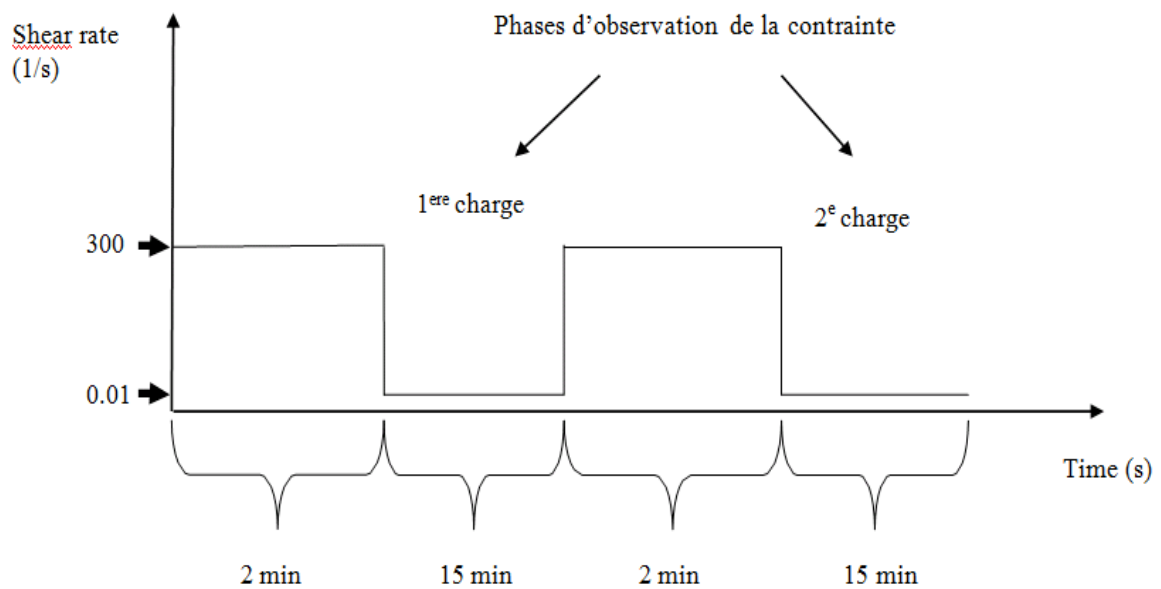
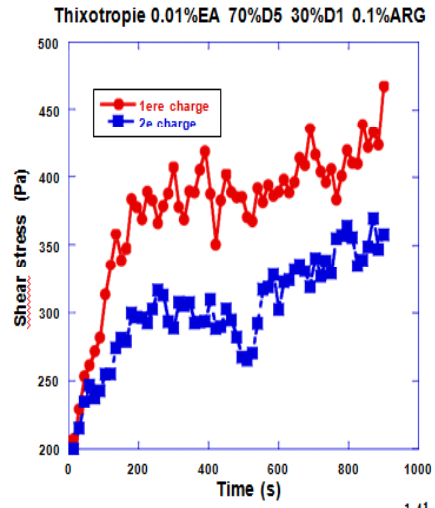
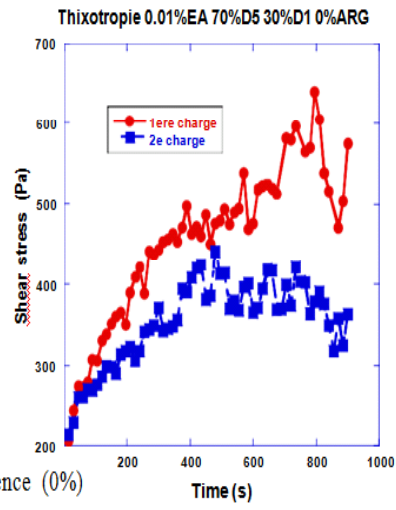
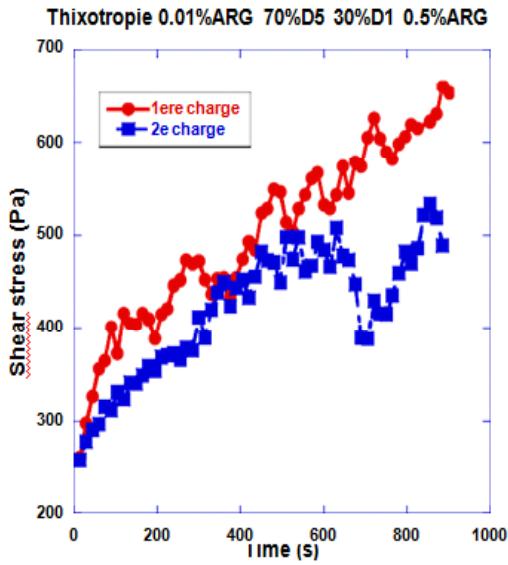
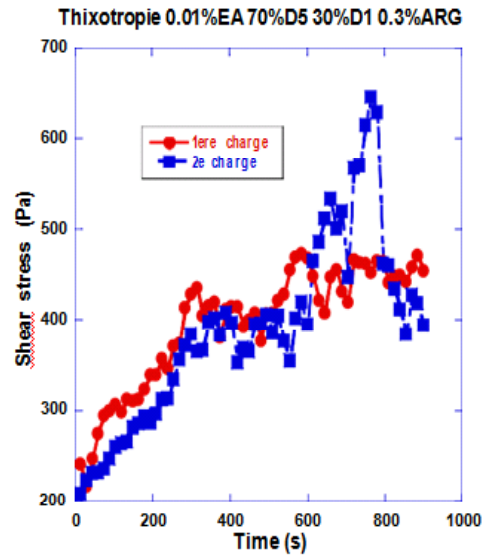


Figure 1.23 : Principe de fonctionnement d'un essai de mesure de thixotropie

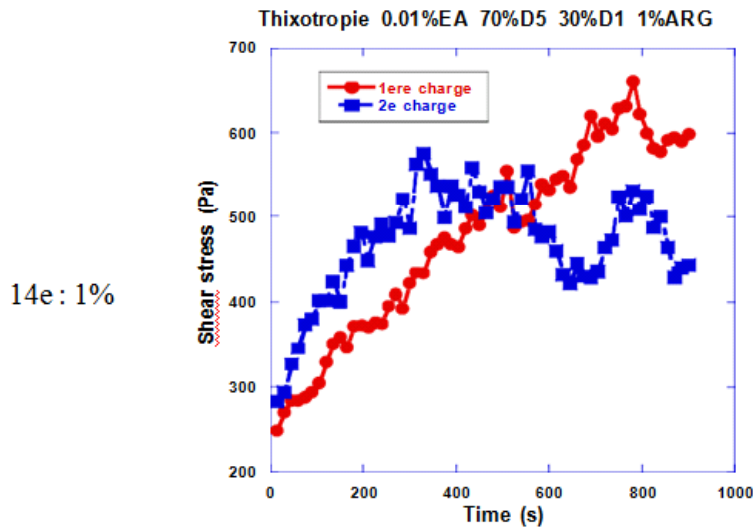




14c: 0.3%



14d: 0.5%



14e: 1%

Figure 1.24 : Résultats des essais de mesure de thixotropie pour les échantillons à 0, 0.1, 0.3, 0.5 et 1% d'argile

L'étude de ces graphes révèle une évolution des propriétés thixotropiques de ce mortier avec le pourcentage d'argile. Pour les deux premiers échantillons (0 et 0.1% d'argile, figures 15a et b), les contraintes de cisaillement de la deuxième charge sont bien en dessous de celle de la première, ce qui veut dire que le matériau n'a pas eu le temps de se reconstituer. De ce fait, il oppose une résistance moindre au cisaillement qu'on lui impose. Pour les deux échantillons suivants (0.3 et 0.5%, figures 15c et d), les contraintes

des deux charges tendent vers la même asymptote à partir de 400 1/s. Et pour finir, c'est l'échantillon à 1% (figure 15e) qui présente clairement, comme le laissait entrevoir les résultats précédents, des propriétés thixotropiques. En effet, les contraintes de la deuxième charge sont bien au-dessus de celles de la première dès les premières secondes. Ce qui veut dire que malgré les deux pré cisaillements subis, le matériau a eu le temps de se reconstituer.

Etude avec l'éther:

En suivant la même démarche qu'avec l'ajout d'argile, nous avons cherché à étudier l'influence de l'éther sur le seuil d'écoulement.

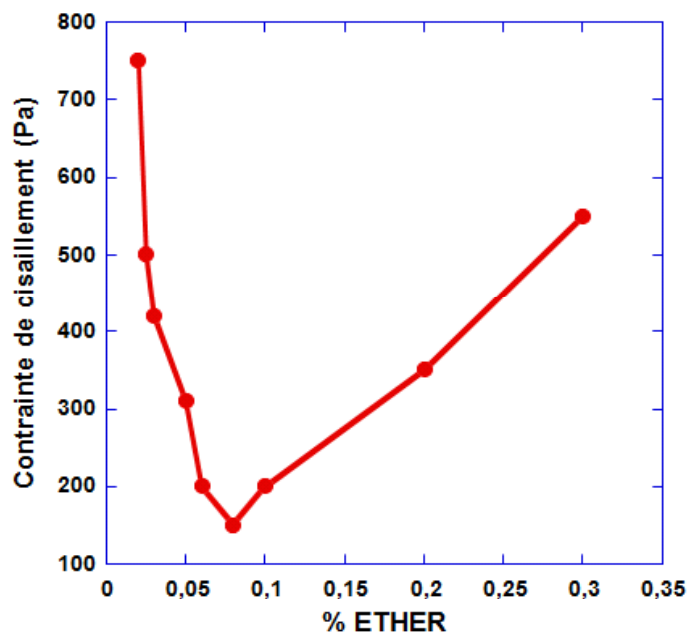


Figure 1.25 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du pourcentage d'éther Pourcentages étudiés : 0.02, 0.025, 0.03, 0.05, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2 et 0.3

On observe un grand changement dans le comportement du matériau, dont la contrainte seuil passe par un minimum situé ici à 0.08%.

### 4.3 Couplage argile/éther:

Pour finir, nous avons voulu identifier les effets du couplage argile/éther. Nous avons choisi de travailler avec un pourcentage d'argile constant et de faire varier le pourcentage d'éther de cellulose. En nous basant sur les études précédentes (seuil d'écoulement, thixotropie), nous avons de travailler avec les matériaux à 0.5 et 1%.

Détermination du seuil d'écoulement

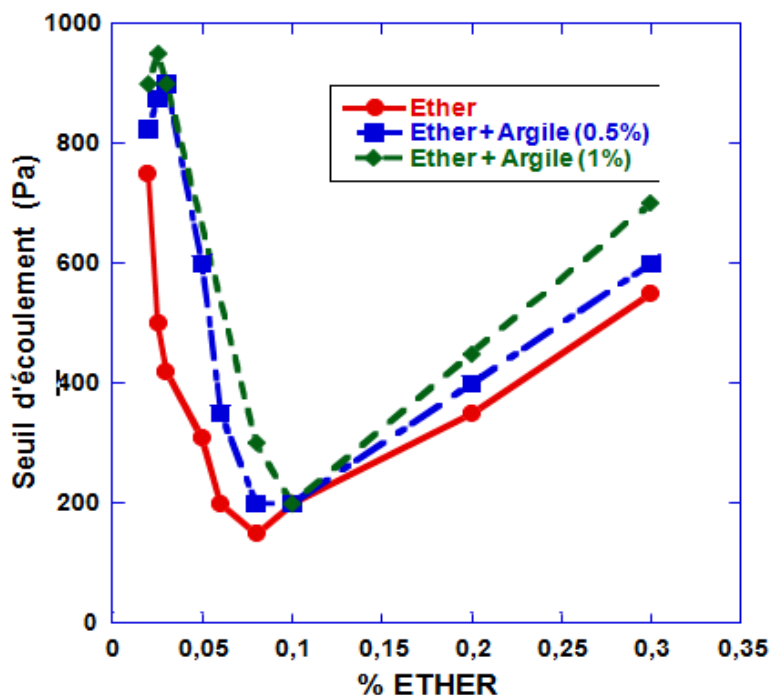


Figure 1.26 Evolution de la contrainte seuil en fonction du pourcentage d'éther pour des matériaux à 0, 0.5% et 1% d'argile

Le comportement général du matériau n'est pas changé. En effet, la contrainte minimum reste localisée autour de 0.08%. On peut toutefois remarquer que les seuils d'écoulement sont plus élevés avec l'addition d'argile (conformément aux résultats précédents) exceptés pour les valeurs du minimum qui sont toutes très proches (200 Pa  $\pm$  20 Pa).

## Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons étudié expérimentalement, théoriquement et numériquement les écoulements uni et bidimensionnels d'un fluide non newtonien rhéofluidifiant entre deux cylindres centrés et excentrés mais également dans une conduite cylindrique droite présentant des singularités. Le fluide modèle rhéofluidifiant utilisé est une solution de xanthane étudiée à différentes concentrations dont la caractérisation rhéologique a été effectuée par rhéométrie. Les fluides newtoniens de référence sont une solution de Emkarox et de l'eau. Les mesures expérimentales de champ de vitesse ont été réalisées en utilisant deux techniques non intrusives et performantes : la PIV et la vélocimétrie par IRM. La mise en oeuvre de cette dernière constitue une démarche originale et nouvelle au laboratoire. Des simulations numériques réalisées avec le code calcul Fluent c'est nous ont permis de compléter les investigations de notre étude.

Les travaux réalisés nous ont permis de caractériser l'influence des propriétés rhéofluidifiantes sur le comportement de la zone de recirculation, en terme d'intensité et de morphologie, se manifestant dans la configuration de cylindres excentrées de la géométrie de Couette et en présence d'un élargissement brusque dans la conduite cylindrique. Les résultats expérimentaux ont été analysés et comparés entre eux afin de dégager des conclusions répondant aux objectifs présentés dans l'introduction. Nous avons par ailleurs systématiquement confrontés ces résultats expérimentaux aux résultats des simulations numériques en observant une bonne concordance générale.

Nous avons dans un premier temps caractérisé les propriétés rhéologiques de nos fluides modèles. Des mesures rhéométriques utilisant un rhéomètre AR2000 (TA Instruments) à contrainte imposée ont été réalisées et nous ont permis d'observer que le xanthane en solution présente un caractère fortement rhéofluidifiant qui augmente avec la concentration et qu'il est bien décrit par une loi de comportement suivant le modèle de Cross. La gamme expérimentale de rhéofluidification de nos solutions de xanthane est par ailleurs étendue et définie par un indice de structure,  $n$ , compris entre 0, 28 et 0, 54.

Nous avons également mis en évidence l'élasticité de nos solutions de xanthane en réalisant des tests d'oscillations. A partir des modules élastique et visqueux nous avons déterminé un nombre caractéristique viscoélastique  $tve$ . L'évaluation des effets élastiques à partir du nombre de Weissenberg,  $We$ , a montré que la viscoélasticité des nos solutions de xanthane était faible et pouvait être considérée comme négligeable. Cela se révèle favorable à notre étude puisque nous nous intéressons seulement au caractère rhéofluidifiant.

Les nombreux avantages qu'offre la vélocimétrie par IRM, permettent d'élargir la gamme d'expériences réalisables à l'étude des fluides opaques et ouvrent ainsi de nouveaux horizons pour la poursuite éventuelle de ce travail. Parallèlement, le développement de la mesure des coefficients d'auto-diffusion des fluides complexes, renseignant sur leur organisation et leur orientation moléculaire directement corrélées au comportement macroscopique de ces matériaux, constitue notamment un axe de recherche intéressant et fondamental à la compréhension des phénomènes agissant sous écoulement.

## Bibliographie

- [1] A. Fall. Rhéophysique des fluides complexes : Ecoulement et Blocage de suspensions concentrées. PhD thesis, Université Paris 7, 2008
- [2] A.S Lodge. *Elastics Liquids*. Academic Press, New York, 1964.
- [3] E. Guyon, J.P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique physique*. 2001.
- [4] F.A. Morrison. *Understanding rheology*. Oxford University Press, 2001.
- [5] P. Corvisier. Ecoulements de fluides thixotropes dans des conduites droites ou présentant des singularités. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2001.
- [6] Malcolm M. Cross. Rheology of non-newtonian fluids : A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science*, 20(5) :417–437, 1965
- [7] D. Quemada. Rheology of concentrated disperse systems ii. a model for non-newtonian shear viscosity in steady flows. *Rheologica Acta*, 17(6) :632–642, 1978.
- [8] D. Quemada. *Modélisation rhéologique structurelle*. Lavoisier, 2006.
- [9] C. Baravian, D. Vantelon, and F. Thomas. Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. *Langmuir*, 19 :8109–8114, 2003.
- [10] H.A Barnes. Shear-thickening ("dilatancy") in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in newtonian liquids. *Journal of Rheology*, 33 :329, 1989.
- [11] R.G. Larson. *The structure and rheology of complex fluids*. Oxford University Press, New York, 1999.
- [12] A.B. Metzner and M. Whitlock. Flow behaviour of concentrated (dilatant) suspensions. *Transactions of the Society of Rheology*, 2 :239, 1958.
- [13] R.L. Hoffmann. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. i. observations of a flow instability. *Transactions of the Society of Rheology*, 16 :155, 1972
- [14] B.J. Maranzano and N.J. Wagner. Flow small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition. *Journal of Chemical Physics*, 22 :117, 2002.
- [15] H.A. Barnes. The yield stress - a review or 'panta roi' - everything flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 81 :133–178, 1999.
- [16] P. Coussot, L. Tocquer, C. Lanos, and G. Ovarlez. Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 158 :85–90, 2009.

- [17] G. Couarraze. *Initiation à la rhéologie*. Lavoisier, 1983.
- [18] H.A. Barnes. The yield stress -a review or 'panta roi'- everythingflows. *Journal of Non-NewtonianFluidMechanics*, 81 :133–178, 1999.
- [19]G.P. Roberts, H.A. Barnes, and P. Carew. Modelling the flow behaviour of veryshear-thinning liquids. *Chemical Engineering Science*, 56 :5617–5623, 2001
- [20] P.R.S. Mendes and E.S.S. Dutra. Viscosityfunction for yield-stress liquids. *Annual Transactions of the NordicRheology Society*, 12 :183–188, 2004.
- [21] M. Reiner. The Deborahnumber. *Physics Today*, 17 :62, 1964.
- [22]Armstrong R.C. Brown R.A. Beris, A.N. Spectral/finite-elementcalculations of the flow of a maxwellfluidbetweeneccentricrotatingcylinders. *Journal of Non-NewtonianFluid Mechanics*, 22(2) :129–167, 1987.
- [23] A.S Lodge. *ElasticsLiquids*. Academic Press, New York, 1964.
- [24] S.J. Muller, R.G. Larson, and E.S.G Shaqfeh. A purelyelastic transition in taylor-couette flow. *Rheologica Acta*, 28(6) :499–503, 1989
- [25] I.M. Dris and E.S.G Shaqfeh. On purelyelsaticinstabilities in eccentriccylinderflows. *Journal of Non-NewtonianFluidMechanics*, 56(3) :349–360, 1995.
- [26] I.M. Dris and E.S.G. Shaqfeh. Flow of a viscoelasticfluidbetweeneccentriccylinders : Impact on flow stability. *Journal of Non-NewtonianFluidMechanics*, 80(1) :59–87, 1998.
- [27] H.A. Barnes. The yield stress -a review or 'panta roi'- everythingflows. *Journal of Non-Newtonian FluidMechanics*, 81 :133–178, 1999.
- [28] J. Mewis. Thixotropy - a generalreview. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 6 :1–20, 1979.
- [29] D. Quemada. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation pinciple i. viscosity-concentration relationship. *Rheologica Acta*, 16(1) :82–94, 1977.
- [30] C. Negro, E. Fuente, L.M. Sánchez, A. Blanco, J. Tijero, Evaluation of an alternative flocculation system for manufacture of fiber-cement composites, *Ind. Eng. Chem.Res.* 45 (2006) 6672–6678.
- [31] C. Negro, L.M. Sánchez, E. Fuente, A. Blanco, J. Tijero, Effects of flocculants and sizing agents on bendingstrength of fibercement composites, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2104– 2109.
- [32] Z. Jiang ,Effects of polymers on properties of underwaterantiwashout self-compacting
- [33] D. Bulichen, J. Plank, MechanisticStudy on CarboxymethylHydroxyethyl Cellulose as

FluidLoss Control Additive in OilWellCement, Journal of AppliedPolymer Science, Vol. 124, 2340–2347 (2012)

- [34] H. Lombois-Burger, P. Colombet, J. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silicapastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 1306–1314.
- [35] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, N. Roussel, Cellulose ethers and water retention, Cem. Concr. Res. 53 (2013) 176-184.
- [36] F.E. Bailey, J.V. Koleske, Polyoxyalkylenes in Ullmann'sEncyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 29, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [37] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of freshcementpastes, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 937–944