

# Initiation à la rhéologie

---

Institut Galien Paris-Saclay

Faculté de Pharmacie

Université Paris-Saclay

*Pr Nicolas HUANG*

[nicolas.huang@universite-paris-saclay.fr](mailto:nicolas.huang@universite-paris-saclay.fr)

## Table des matières

I. Généralités .....	5
1. Introduction.....	5
2. Viscosité de cisaillement d'un matériau .....	7
2.1. Écoulement laminaire de cisaillement .....	7
2.2. Contrainte de cisaillement ( <i>shear stress</i> ).....	8
2.3. Déformation de cisaillement ( <i>shear strain</i> ).....	8
2.4. Vitesse de cisaillement ( <i>shear rate</i> ) .....	9
2.5. Viscosité dynamique de cisaillement .....	10
2.6. Viscosité cinématique de cisaillement .....	11
2.7. Variation de la viscosité avec la température .....	11
3. Caractérisation d'un écoulement laminaire .....	12
II. Classification des écoulements .....	16
Introduction - Cas idéaux en rhéologie : le solide élastique hookéen et le liquide visqueux newtonien .....	16
1. Fluides indépendant du temps.....	17
1.1. Fluides newtoniens ( <i>Newtonian fluids</i> ) .....	17
1.2. Fluides rhéofluidifiants ( <i>shear-thinning fluids</i> ) .....	18
1.3. Fluides rhéoépaississants ( <i>shear-thickening fluids</i> ) .....	22
1.4. Fluides à seuil ( <i>yield stress fluid</i> ) .....	25
2. Fluides dépendant du temps.....	28
2.1. Fluides thixotropes .....	28
2.2. Fluides antithixotropes.....	30
2.3. Viscoélasticité.....	31
III. Rhéologie des systèmes dispersés .....	33
1. Généralités .....	33
2. Domaine des dispersions diluées .....	33
3. Domaine des dispersions moyennement et fortement concentrées .....	34
3.1. Structuration en couches de particules.....	34
3.2. Nombre de Péclet.....	35
3.4. Rupture des agrégats de particules.....	36
3.5. Modèles d'ajustement de $\eta = f(\phi)$ .....	39
3.6. Effet de la taille des particules .....	40
3.7. Effet de la polydispersité des particules.....	41

3.8. Effet de la forme des particules .....	41
4. Étude rhéologique des émulsions .....	43
4.1 Structure d'une émulsion concentrée.....	43
4.2 Modèle d'ajustement pour des émulsions concentrées.....	43
4.3. Mécanisme de rupture d'une dispersion provoquée par un cisaillement .....	44
4.4. Exemple de suivi de l'évolution d'une émulsion : cas des émulsions multiples .....	46
IV. Mesure pratique de la viscosité .....	49
1. Viscosimètre capillaire .....	49
1.1. Écoulement de Poiseuille cylindrique .....	49
1.2. Avantage et inconvénient principaux.....	50
2. Rhéomètre rotatif - Les différentes géométries classiques utilisées dans des rhéomètres rotatifs .....	50
2.1. Géométrie de Couette cylindrique .....	51
2.2. Géométrie double entrefer .....	52
2.3. Géométrie cône-plan.....	52
2.4. Géométrie plan-plan .....	54
V. Viscoélasticité et test oscillatoire.....	55
1. Viscoélasticité .....	55
2. Test oscillatoire .....	55
2.1. Modules élastique $G'$ et visqueux $G''$ .....	56
2.1. Viscosité complexe $\eta^*$ .....	57
3. Modèles mécaniques de fluides viscoélastiques .....	58
3.1. Modèle de Maxwell.....	58
3.2. Modèle de Kelvin-Voigt .....	60
3.3. Modèle de Burgers .....	61
4. Exemple de caractéristiques d'un fluide viscoélastique .....	62
VI. Rhéomètres interfaciaux.....	63
1. Introduction.....	63
2. Rhéomètres interfaciaux de cisaillement.....	63
2.1 Grandeurs rhéologiques interfaciales .....	63
1.2 Nombre de Boussinesq.....	64
1.3 Géométries .....	65
2. Rhéomètre interfacial dilatationnel .....	68
2.1 Grandeurs rhéologiques interfaciales .....	68

2.2 Tensiomètre à goutte .....	69
VI. Bibliographie sélective .....	71

## I. Généralités

### 1. Introduction

**La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation de la matière.**

Le mot « rhéologie » a été inventé le 29 avril 1929 par Eugene Cook Bingham, et provient de deux racines grecs : « rhéo » qui signifie « s'écouler », et « logos » qui signifie « raison ».

Au sens strict, la rhéologie devrait traiter de l'écoulement et/ou de la déformation de tous les états classiques de la matière (solide, liquide, gazeux). En pratique et pour des raisons historiques, la rhéologie traite des matériaux dont le comportement est intermédiaire entre les solides et les liquides. Ainsi, au début du XX<sup>e</sup> siècle, les scientifiques ont noté que des matériaux aussi divers que des solutions de polymères ou des suspensions pouvaient avoir des comportements similaires sous cisaillement.

La rhéologie est donc une discipline à l'interface entre la résistance des matériaux (qui traite des solides déformables) et la mécanique des fluides (qui traite de l'écoulement des liquides et des gaz). Plus spécifiquement, les systèmes étudiés en rhéologie sont des systèmes au comportement intermédiaire entre les **solides hookéens** et les **liquides newtoniens**. Ces systèmes constituent une classe de matériau appelé **matière molle** (*soft matter*). La matière molle regroupe des matériaux aussi divers que les suspensions, les gels, les polymères, les mousses, les matériaux granulaires, les cristaux liquides, etc.

Ainsi, en pratique, la rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation de la matière molle.

#### Corrélation entre structure de la matière et écoulement/déformation

Outre l'accès à des grandeurs physiques telles que la viscosité ou les modules élastiques et visqueux, **la rhéologie permet de corréler la structure de la matière avec son écoulement et sa déformation**. En effet, la manière dont la matière s'écoule ou se déforme est un reflet de son organisation et des interactions entre ses différents constituants. Quelques exemples :

— sous cisaillement, le désenchevêtrement et l'orientation dans le sens de l'écoulement des polymères en solution se traduisent par une diminution de la viscosité,

— une mesure de viscosité permet de remonter à la mesure de la masse molaire d'un polymère,

— la cinétique de réticulation d'un réseau de polymère peut être visualisée par l'évolution des modules élastique et visqueux,

— la viscosité d'une émulsion est modifiée en fonction de la coalescence ou de la fragmentation des gouttelettes d'une émulsion.

### Utilité de l'étude rhéologique des matériaux

Il est souvent nécessaire de contrôler les propriétés rhéologiques d'un matériau afin d'en optimiser la fabrication, la production et/ou l'utilisation. En voici quelques exemples.

Peinture : Il est pratique d'avoir une peinture qui semble solide lors du stockage dans un récipient (ce qui permet à la peinture de ne pas s'éclabousser si on heurte malencontreusement le récipient dans lequel il est contenu), qui devient suffisamment liquide lors de son application, et qui redevient solide pour ne pas dégouliner sur la surface d'application.

Dentifrice : Le dentifrice ne doit pas dégouliner entre les poils de la brosse à dents, mais elle doit s'écouler facilement hors de son tube.

Rouge à lèvres : Le produit doit être facile à appliquer et à enlever, et le film déposé sur les lèvres doit bien tenir, et doit être souple et doit bien tenir sur les lèvres. Le bâton, lui, ne doit pas casser à l'application, et doit pouvoir supporter des variations de températures sans se déformer, ni fondre ou sans se durcir.

Crème cosmétique, shampoing : Ces produits doivent être suffisamment visqueux pour ne pas dégouliner entre les doigts. Les crèmes doivent pouvoir s'appliquer agréablement sur la peau.

## 2. Viscosité de cisaillement d'un matériau

L'accès aux grandeurs rhéologiques passe par la sollicitation d'un matériau, en imposant soit une contrainte, soit une déformation. Ces deux grandeurs nous permettront de définir la **viscosité**, qui caractérise **la résistance à l'écoulement**.

Nous étudions le cas simple d'un **écoulement laminaire**.

### 2.1. Écoulement laminaire de cisaillement

Un **écoulement laminaire de cisaillement** est un écoulement que l'on peut **décomposer en fines lamelles ou couches adjacentes d'épaisseur infiniment mince, et se déplaçant à des vitesses différentes**.

Il s'agit d'un écoulement **ordonné** et **stratifié**, **sans transport de matière d'une couche à l'autre**. Il s'exerce des forces de frottement tangentielles entre les différentes couches, une diffusion de la quantité de mouvement entre les différentes couches, mais également une dissipation d'énergie due à la viscosité.

Exemples d'écoulement laminaire :

*Écoulement de Couette*

Il s'agit d'un **écoulement entre deux « plans » parallèles qui se déplacent à des vitesses différentes** (Figure 1). Ces plans peuvent avoir la même courbure (et donc ne pas être strictement plan), mais en se déplaçant parallèlement l'un par rapport à l'autre. Ce sont les écoulements qui sont mis en œuvre dans les rhéomètres rotatifs.

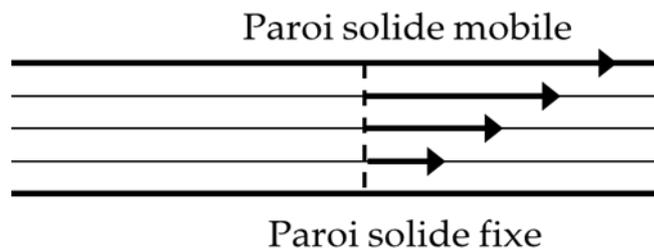


Figure 1 - Écoulement de Couette

*Écoulement de Poiseuille*

Il s'agit d'un **écoulement dans une canalisation dû à une différence de pression** (Figure 2). Un écoulement de Poiseuille suit une loi de Poiseuille. Cet écoulement est mis à profit dans les viscosimètres capillaires pour déterminer la viscosité.

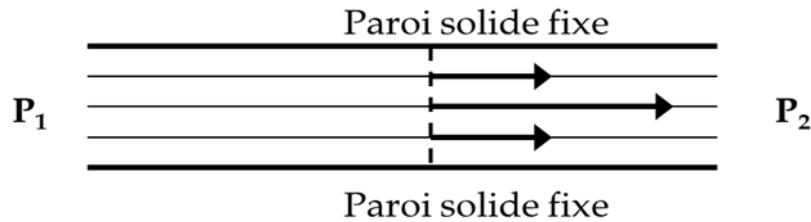


Figure 2 - Écoulement de Poiseuille

Remarque : Dans ces écoulements, nous avons fait l'**hypothèse de non-glissement à la paroi** : la couche de fluide en contact avec une paroi solide est solidaire de cette paroi, et va à la même vitesse. Si la paroi est immobile, la couche reste immobile.

### 2.2. Contrainte de cisaillement (*shear stress*)

Dans un écoulement laminaire, deux couches adjacentes au contact l'une de l'autre sont en déplacement relatif. Ces couches sont soumises à des forces de frottement tangentielles à leur surface : ce sont des forces de cisaillement. Pour s'affranchir de la surface des couches, on définit la **contrainte de cisaillement**  $\tau$  (lettre grecque « tau ») comme étant **une force par unité de surface** :

$$\tau = \frac{dF}{dS}$$

où  $dF$  est la force s'exerçant sur la couche considérée,  $dS$  la surface de la couche (Figure 3).

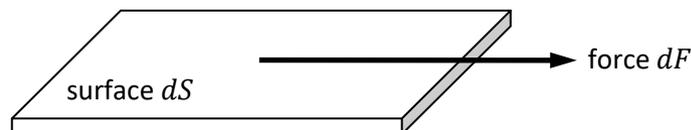


Figure 3 - Contrainte de cisaillement

Unité dans le SI :  $N.m^{-2}$ , ou Pa

Unité en CGS :  $dyne.cm^{-2}$

Dimension :  $[\tau] = M.L^{-1}.T^{-2}$

Autre notation :  $\sigma$

### 2.3. Déformation de cisaillement (*shear strain*)

Soit une couche de matériau cisailée entre deux plans. La déformation de cisaillement  $\gamma$  de cette couche est caractérisée par le déplacement relatif  $dl$  entre les deux plans divisé par l'épaisseur  $dx$  de la couche (Figure 4). On a :

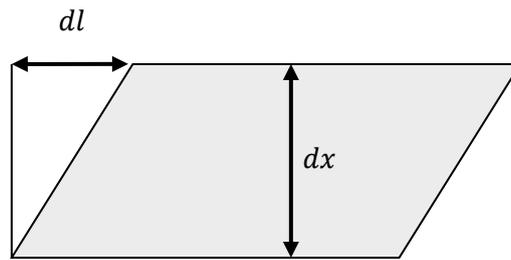


Figure 4 - Déformation de cisaillement

$$\gamma = \frac{dl}{dx}$$

La déformation  $\gamma$  (ou taux de déformation) est un rapport de deux longueurs, et est donc **sans unité**.

$\gamma = 1$  signifie que le déplacement relatif entre les deux plans est égal à l'épaisseur de la couche de matériau.

Autre notation :  $\varepsilon$

Autre appellation : taux de déformation

#### 2.4. Vitesse de cisaillement (*shear rate*)

En attendant suffisamment longtemps, un liquide peut atteindre d'importe quelle déformation souhaitée. Mais un liquide très visqueux atteindra cette déformation en un temps plus long qu'un fluide peu visqueux. On définit ainsi une vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (« gamma point »), qui est une déformation par unité de temps :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv}{dx}$$

avec  $v = \frac{dl}{dt}$ , car  $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{dl}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{dl}{dt} = \frac{dv}{dx}$ .

Unité dans le SI :  $s^{-1}$  (= déformation obtenue en une seconde)

Autre notation :  $\dot{\varepsilon}$

Autres appellations : vitesse de déformation, taux de cisaillement, gradient de vitesse

Exemples d'application :

— mouvement plan (échantillon entre plaque supérieure mobile et plaque fixe)

$$\dot{\gamma} \simeq \frac{\text{vitesse maximum}}{\text{épaisseur de l'échantillon}}$$

Ici, la vitesse maximum est la vitesse de la plaque supérieure.

- étalement d'une crème

$$\dot{\gamma} \simeq \frac{\text{vitesse de la main}}{\text{épaisseur de l'échantillon}}$$

- symétrie cylindrique

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

- application d'une crème cosmétique :  $10$  à  $10^5 \text{ s}^{-1}$

Lors de l'application cutanée, l'épaisseur d'une crème peut varier typiquement entre  $10 \mu\text{m}$  et  $1 \text{ mm}$ . La vitesse d'application, elle, peut varier entre  $1 \text{ cm.s}^{-1}$  et  $1 \text{ m.s}^{-1}$ . La vitesse de cisaillement peut donc varier couramment entre  $10 \text{ s}^{-1}$  et  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , soit un intervalle de cisaillement de 4 décades.

- écoulement sanguin :  $10^2$  à  $10^4 \text{ s}^{-1}$
- brossage d'une peinture :  $10$  à  $10^2 \text{ s}^{-1}$
- rhéomètre rotatif :  $10^{-5}$  à  $10^4 \text{ s}^{-1}$

Un rhéomètre rotatif ne permet pas de reproduire les très hautes vitesses de cisaillement.

### 2.5. Viscosité dynamique de cisaillement

La viscosité dynamique de cisaillement  $\eta$  (lettre grecque « êta ») est le coefficient de proportionnalité entre la contrainte et le taux de cisaillement. On a :

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

soit

$$\frac{dF}{dS} = \eta \frac{dv}{dx}$$

- Unité dans le SI : Pa.s
- Unité en CGS : le Poise, noté P ou Po (avec la conversion :  $1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ P}$ , ou encore  $1 \text{ mPa.s} = 1 \text{ cP}$ )
- Autre unité : le Poiseuille, noté Pl (avec  $1 \text{ Pl} = 1 \text{ Pa.s}$ )
- Dimension :  $[\eta] = M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$
- Autre notation :  $\mu$  (lettre grecque « mu »)

Quelques exemples de viscosité :

- Viscosité dynamique de l'eau : environ  $1 \text{ mPa.s}$  (=  $1 \text{ cP}$ ) à  $20^\circ\text{C}$
- Viscosité dynamique de l'huile d'olive : environ  $80 \text{ mPa.s}$  à  $20^\circ\text{C}$
- Viscosité dynamique de l'air : environ  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$  à  $20^\circ\text{C}$

La viscosité ainsi définie est une viscosité locale, à un endroit précis de l'écoulement. Les rhéomètres classiques ne donnent qu'une viscosité globale, moyennée sur l'épaisseur de la couche de fluide en écoulement.

La viscosité dépend du liquide étudié, de la température, de la pression et de la vitesse de cisaillement. Il ne dépend pas trivialement de la masse volumique : comparer par exemple, à 25°C, le mercure ( $\eta \approx 1,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et  $\rho \approx 13,6 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) à une huile de silicone visqueuse ( $\eta \approx 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et  $\rho \approx 0,90 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Un liquide en écoulement est caractérisé rhéologiquement par son **rhéogramme**, ou **courbe d'écoulement** : il s'agit de la courbe donnant la contrainte  $\tau$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

On trace aussi souvent par commodité la **courbe de viscosité**, qui donne la viscosité  $\eta$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

Les **liquides newtoniens** (par exemple eau, huile, solvant pur) présentent les courbes d'écoulement et de viscosité les plus simples :  $\tau$  est proportionnel à  $\dot{\gamma}$ , et  $\eta$  est indépendant de  $\dot{\gamma}$ .

### 2.6. Viscosité cinématique de cisaillement

La viscosité cinématique de cisaillement  $\nu$  (lettre grecque « nu ») est définie comme étant :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

La viscosité cinématique de cisaillement  $\nu$  représente physiquement le coefficient de diffusion pour la quantité de mouvement (quantité de mouvement transmise d'une couche de liquide à une autre). Une viscosité cinématique élevée signifie donc que la quantité de mouvement diffuse rapidement à travers les différentes couches de liquide, et un régime permanent est plus rapidement atteint.

- Unité dans le SI :  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- Unité en CGS : le Stokes, noté St (avec la conversion :  $1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1} = 10^{-4} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , ou encore  $1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
- Dimension :  $[\nu] = L^2 \cdot T^{-1}$
- Viscosité dynamique de l'eau : environ  $\nu = 1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (= 1 cSt)

Lors de la mesure de la viscosité d'un liquide newtonien à travers un capillaire, la viscosité cinématique est donnée très simplement par la relation  $\nu = K t$ .

### 2.7. Variation de la viscosité avec la température

Généralement, pour  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ , on a :

$$0,5\% \leq \frac{\Delta\eta}{\eta} \frac{1}{\Delta T} \leq 10\%$$

La viscosité peut donc dépendre significativement de la température. Une équation souvent utilisée pour représenter la dépendance de la viscosité avec la température pour les liquides newtoniens est **l'équation d'Andrade** :

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

où  $A$  est une constante,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température.

$E_a$  représente une énergie d'activation molaire d'écoulement.

Des exemples de variations de la viscosité en fonction de la température sont donnés sur les figures ci-dessous (Figure 5 : exemples de l'eau et d'un mélange eau-glycérol, et Figure 6 : exemple avec le glycérol).

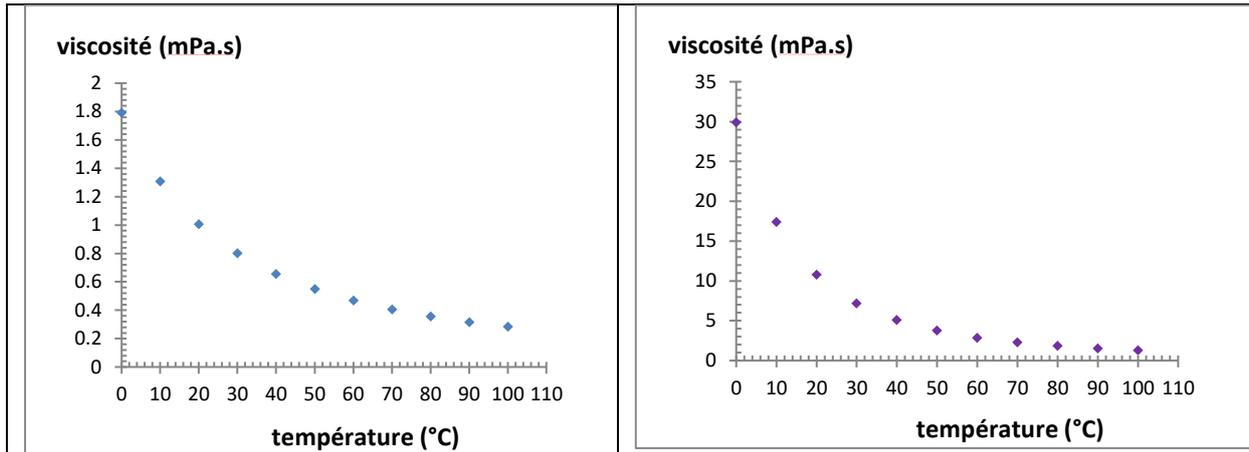


Figure 5 - Viscosité de l'eau (à gauche) et d'un mélange d'eau et de glycérol à 50/50 en masse (à droite) en fonction de la température.

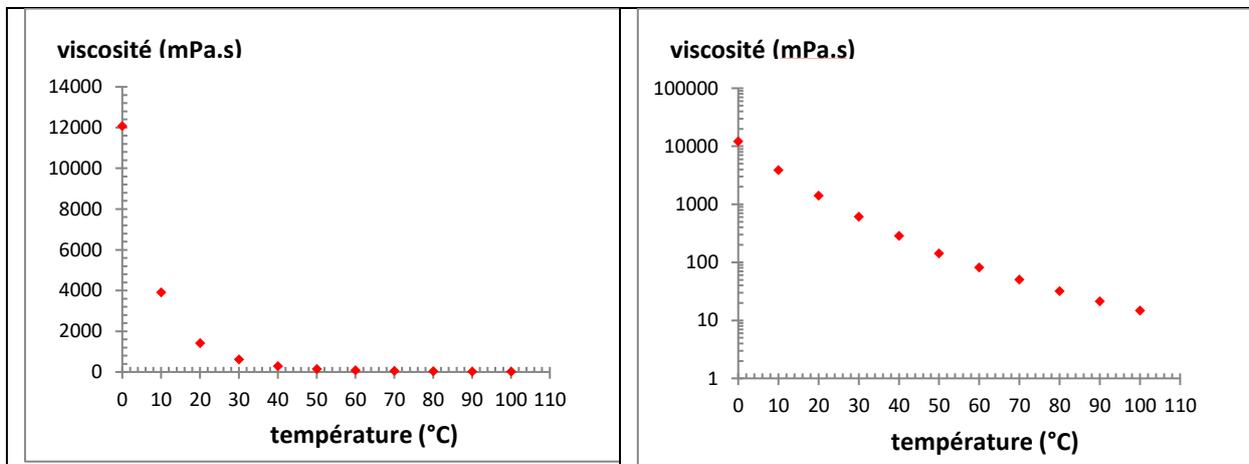


Figure 6 - Viscosité du glycérol en fonction de la température, en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées (à droite).

### 3. Caractérisation d'un écoulement laminaire

En rhéologie, nous étudions des écoulements en régime laminaire. C'est avec l'aide d'un nombre adimensionnel, le nombre de Reynolds, qu'il est possible de savoir si un écoulement est laminaire ou turbulent.

**Nombre de Reynolds**

On trouve, dans un écoulement quelconque, deux mécanismes de transport de la quantité de mouvement du fluide : par convection et par diffusion. Le nombre de Reynolds  $Re$  permet de comparer l'importance relative de chaque mécanisme, et de prédire suivant sa valeur si l'écoulement est laminaire ou turbulent. On a :

$$Re = \frac{\text{contraintes associées à l'inertie du fluide}}{\text{contraintes de frottement visqueux}} = \frac{\rho \bar{v}^2}{\eta \frac{\bar{v}}{L}}$$

soit

$$Re = \frac{\bar{v}L}{\nu} = \frac{\rho \bar{v}L}{\eta}$$

$\bar{v}$  est la vitesse moyenne de l'écoulement, et  $L$  une taille caractéristique de l'écoulement (diamètre d'une canalisation ou diamètre d'une particule sphérique par exemple).

On peut exprimer  $Re$  avec le débit  $Q$  à travers une section circulaire  $S = \pi R^2 = \frac{\pi D^2}{4}$ , sachant que  $Q = \bar{v}S$  et en prenant pour taille caractéristique de l'écoulement le diamètre  $D$  de la section circulaire:

$$Re = \frac{4\rho Q}{\pi\eta D}$$

Autre notation :  $N_R$

Pour  $Re \ll 1$ , le régime est laminaire.

Pour  $Re \gg 1$ , le régime est turbulent.

Il existe un nombre de Reynolds critique  $Re_c$  qui marque la limite entre les deux régimes. Le régime est laminaire si  $Re \ll Re_c$ , et turbulent si  $Re \gg Re_c$ . Le nombre de Reynolds critique  $Re_c$  est compris dans l'encadrement suivant :  $200 \ll Re_c \ll 2000$ . Le passage d'un régime à un autre se fait en passant par un régime transitoire.

Exemples de calcul de vitesses critiques :

$$\bar{v}_c = \frac{\nu Re_c}{D}$$

On prend par exemple :  $Re_c = 1000$ .

Pour un liquide tel que :  $\nu = 1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , on a :

- avec  $D = 1 \text{ mm}$ ,  $\bar{v}_c = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  : par exemple dans le système sanguin, comme la vitesse dans des canaux de 1 mm de diamètre est inférieure à  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , on est en régime laminaire ;

- avec  $D = 1 \text{ cm}$ ,  $\bar{v}_c = 10 \text{ cm.s}^{-1}$  : par exemple dans le système sanguin, comme la vitesse dans des canaux de 1 cm de diamètre est supérieure à  $10 \text{ cm.s}^{-1}$ , on est en régime turbulent.

Les écoulements à petit  $Re$  peuvent être dus à un paramètre physique plus important que les autres, telles que :

— une faible valeur de  $L$  (exemples : déplacement d'objets microscopiques, tels que le mouvement des bactéries ou la dynamique des particules de petite taille dans des suspensions) ;

— une faible valeur de  $\bar{v}$  (exemple : déplacement à vitesse lente de matériaux géologiques, tels que le déplacement des glaciers ou le mouvement du manteau terrestre) ;

— une grande valeur de  $\nu$  (exemple : écoulements de fluides très visqueux, tels que les goudrons, les pâtes, le plastique, le miel, certains pétroles lourds).

Un exemple d'écoulement à bas nombre de Reynolds est présenté sur la Figure 7 ci-après : il s'agit d'un écoulement géologique de type Poiseuille avec une grande valeur de la viscosité. Les bandes alternativement claires et sombres (appelées bandes de Forbes) donnent une idée du profil de vitesse de l'écoulement.



Figure 7 – Bande de Forbes sur la Mer de Glace (sur la face nord du massif du Mont Blanc) et mesure de la vitesse d'avancée du glacier (tiré du site de Pierre Thomas, Laboratoire de Sciences de la Terre / ENS Lyon)

Texte tiré du site et correspondant à la figure :

« La « réglette » de Google Earth indique que dix doublets sombre-clair (entre le point rouge et le point bleu) représentent 1165 m, ce qui montre que ce glacier (la Mer de Glace) avance avec une vitesse de 116,5 m/an dans cette zone. La Mer de Glace mesurant environ 1000 m de large pour 400 m d'épaisseur à cet endroit, cela correspond à  $1000 \times 400 \times 116 = 46\,400\,000 \text{ m}^3/\text{an}$ , soit un débit solide d'environ  $1,5 \text{ m}^3/\text{s}$ .

Un faible pourcentage de glaciers présente dans sa partie aval des alternances de bandes arquées claires et sombres. Ces bandes ont été décrites pour la première fois sur la Mer de Glace par le naturaliste écossais James Forbes au XIX<sup>ème</sup> siècle, d'où leur nom de « bandes de Forbes » en français, ou « Forbes ogives » en anglais. Ces bandes de Forbes (ou du moins les plus visibles d'entre elles) sont rares et toujours localisées en aval d'une chute de séracs, elle-même située à une altitude relativement faible, là où la fusion estivale est importante. Les bandes alternativement claires et sombres correspondent respectivement à de la glace pure et sale. Chaque doublet de bandes correspond à une année. »

Quand un glacier passe sur une rupture de pente, il se forme une chute de séracs [sérac : bloc de glace formé par fracturation d'un glacier]. La surface de la glace au contact de l'atmosphère y est considérablement augmentée, et l'été, la fusion de la glace est accélérée. La glace traversant cette zone perdra du volume, ce qui concentrera les poussières préexistantes de la glace, et pourra même se charger de poussières diverses provenant de l'atmosphère. À l'aval de la chute de séracs, le glacier se reconstitue par collage des différents blocs, mais la glace « sale » aura une teinte relativement sombre. Au contraire, l'hiver, la glace ne fond pas, les espaces entre les séracs se remplissent de neige fraîche, le volume d'eau solide du glacier augmente, et les poussières préexistantes dans le glacier seront « diluées ». À l'aval de la chute de séracs, le glacier se reconstitue par collage des différents blocs, mais la glace, « propre », aura une teinte relativement claire. »

## II. Classification des écoulements

### Introduction - Cas idéaux en rhéologie : le solide élastique hookéen et le liquide visqueux newtonien

Entre les 17<sup>e</sup> et 19<sup>e</sup> siècles, on ne distinguait seulement que deux types de matériaux : les solides élastiques hookéens et les fluides visqueux newtoniens.

Les solides élastiques hookéens obéissent à la loi de Hooke, tandis que les fluides visqueux newtoniens obéissent à la loi de Newton pour les fluides (différente des trois lois de Newton de la mécanique).

• **Loi de Hooke** : décrit le comportement d'un solide élastique parfait (Figure 8).

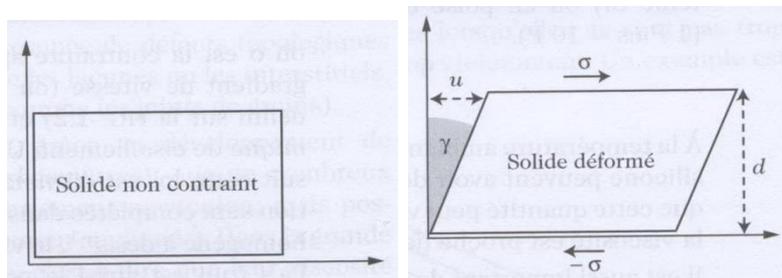


Figure 8 - Déformation de cisaillement pour un solide élastique parfait

$$\sigma = G\gamma$$

$\sigma$  : contrainte de cisaillement (Pa) (*shear stress*)

$G$  : module élastique de cisaillement ( $\neq$  module d'Young, qui est un module élastique longitudinal) (Pa) (*shear elastic modulus*)

$\gamma = \frac{u}{d}$  : déformation (sans unité) (*shear strain*)

Ordre de grandeur de  $G$  : 10 Pa (gel de polymère très dilué) à  $10^{11}$  (métal, roche)

#### Remarques :

- En supprimant la contrainte, le solide retrouve sa forme initiale : mémoire de son état antérieur
- Réponse instantanée à une sollicitation mécanique
- Équation constitutive : relation donnant liant la contrainte à la déformation

- **Loi de Newton** : s'applique à un liquide visqueux (Figure 9).

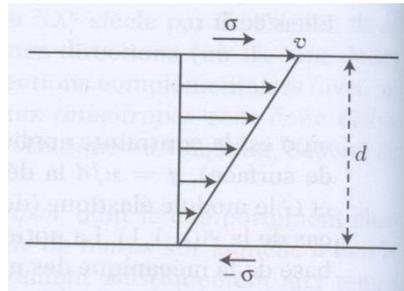


Figure 9 - Déformation de cisaillement pour un liquide visqueux

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

$\sigma$  : contrainte de cisaillement (Pa)

$\eta$  : viscosité dynamique de cisaillement (Pa.s) (*shear dynamic viscosity*)

$\dot{\gamma} = \frac{v}{d}$  : déformation ( $s^{-1}$ ) (*shear rate*)

Dans le cas où  $\eta$  est indépendant de  $\dot{\gamma}$ , on parle de liquide **newtonien**.

Exemples : eau : 1 mPa.s

huile d'olive :  $\approx 100$  mPa.s

miel :  $\approx 10$  Pa.s

huile de silicone : de  $10^{-3}$  à  $10^6$  Pa.s

manteau terrestre :  $10^{21}$  Pa.s

À partir du 19<sup>e</sup> siècle, d'autres types de matériaux ont été étudiés.

— Exemples : En 1835, Weber étudie les fils de soie : solide qui se déforme de façon permanente et irréversible (les fils ne recouvrent leur longueur initiale).

— Grâce aux rhéomètres, on observe que de nombreux fluides n'ont pas un comportement newtonien.

Par la suite, la découverte de matériaux aux propriétés rhéologiques plus complexes a nécessité une classification des différents types d'écoulements rencontrés. On distinguera les propriétés indépendantes du temps des propriétés dépendantes du temps, sachant que, bien évidemment, un matériau peut présenter plusieurs propriétés rhéologiques à la fois.

## 1. Fluides indépendant du temps

### 1.1. Fluides newtoniens (*Newtonian fluids*)

Un fluide newtonien possède une viscosité de cisaillement indépendante du taux de cisaillement.

Cela revient à dire que la contrainte est proportionnelle au taux de cisaillement. Pour un fluide newtonien, comme  $\eta$  ne dépend pas de  $\dot{\gamma}$ , on parle de viscosité absolue. Pour un fluide non-newtonien, comme  $\eta$  dépend  $\dot{\gamma}$ , on parle de viscosité apparente.

Sur la Figure 10 sont représentées des courbes résumant les propriétés d'écoulement du matériau étudié. La courbe de la contrainte en fonction du taux de cisaillement est appelée **courbe d'écoulement** ou **rhéogramme**, tandis que la courbe de la viscosité en fonction du taux de cisaillement est simplement appelée **courbe de viscosité**.

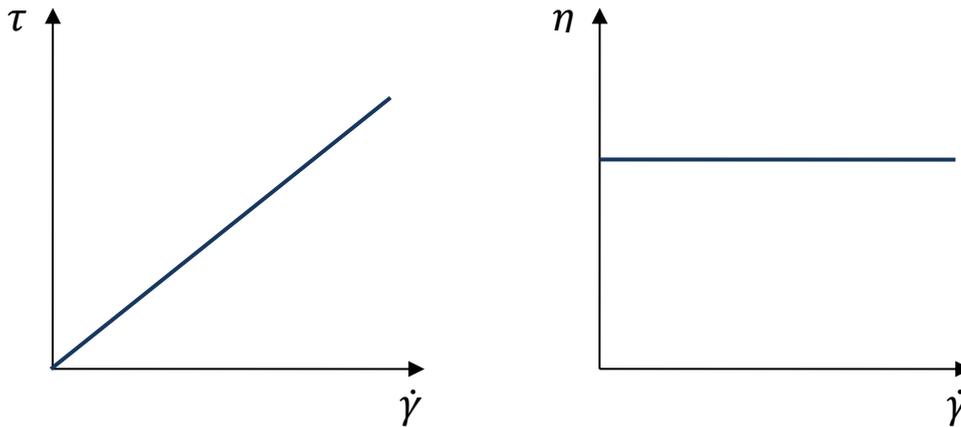


Figure 10 – Courbes d'écoulement et de viscosité pour un liquide newtonien

La plupart des liquides purs, des solutions et des dispersions diluées sont newtoniens.

Remarque : Une viscosité indépendante du taux de cisaillement ne suffit pas pour dire qu'un fluide est newtonien. Tout au plus peut-on dire que le comportement est newtonien en ce qui concerne sa viscosité. En pratique, on parle tout de même de comportement newtonien pour toute partie de la courbe d'écoulement où  $\eta$  est indépendant de  $\dot{\gamma}$ .

Pour qu'un fluide soit "vraiment" newtonien, il faut en particulier qu'il ne présente pas de propriétés élastiques (c'est-à-dire pas de forces normales pour un cisaillement simple, donc entre autres pas d'effet Weissenberg ou de gonflement de jet).

Précision : Un fluide newtonien est un fluide pour lequel, à température et pression constantes :

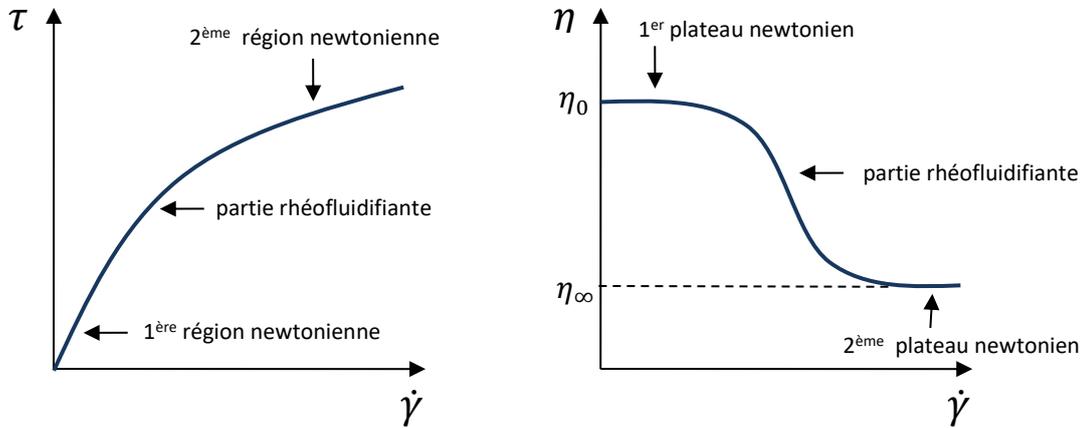
- 1) la viscosité de cisaillement est indépendante du taux de cisaillement ;
- 2) pour un cisaillement simple, les seules contraintes générées sont des contraintes tangentielles, les différences de contraintes normales étant nulles ;
- 3) la viscosité est constante dans le temps, et la contrainte est nulle à l'arrêt de l'écoulement ; si on reprend ultérieurement le cisaillement, la viscosité doit être la même que précédemment ;
- 4) les viscosités correspondantes aux différents types de déformation sont proportionnelles entre elles, et le rapport de proportionnalité est simple : par exemple, la viscosité élongationnelle vaut 3 fois la viscosité de cisaillement.

### 1.2. Fluides rhéofluidifiants (*shear-thinning fluids*)

**Un fluide rhéofluidifiant voit sa viscosité de cisaillement diminuer avec le taux de cisaillement.**

C'est le cas de la grande majorité des fluides : sang, shampoing, jus de fruit concentré, encres d'imprimerie, solutions de polymères de masse moléculaire élevée, suspensions de particules solides, etc.

Les courbes d'écoulement et de viscosité sont représentées sur la Figure 11.



**Figure 11 - Courbe d'écoulement et de viscosité pour un liquide rhéofluidifiant**

On distingue deux cas limites :

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta$$

$$\eta_\infty = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta$$

$\eta_0$  donne des informations sur la structure « au repos » du matériau.

Lorsque  $\dot{\gamma}$  augmente, on détruit progressivement toutes les liaisons entre les différents constituants du matériau.

Entre les deux régions newtoniennes, la viscosité diminue.

### **Interprétation structurelle**

La rhéofluidification s'interprète différemment suivant la composition des dispersions (Figure 12). Intéressons-nous au cas des dispersions diluées.

— Dans les solutions de polymères, on interprète cette diminution de viscosité par la séparation puis l'alignement progressif de macromolécules enchevêtrées pendant l'écoulement.

— Dans les suspensions, la diminution de viscosité provient de la destruction des structures de particules solides qui se sont formées (comme dans les peintures), et également, si les particules ne sont pas sphériques, de l'orientation de ces particules dans le sens de l'écoulement.

— Dans les émulsions, ce sont les gouttelettes sphériques qui se déforment et deviennent elliptiques (par exemple lors de la production industrielle de margarine).

— Dans le cas de particules anisotropes, ce sont les particules qui s'alignent dans le sens de l'écoulement.

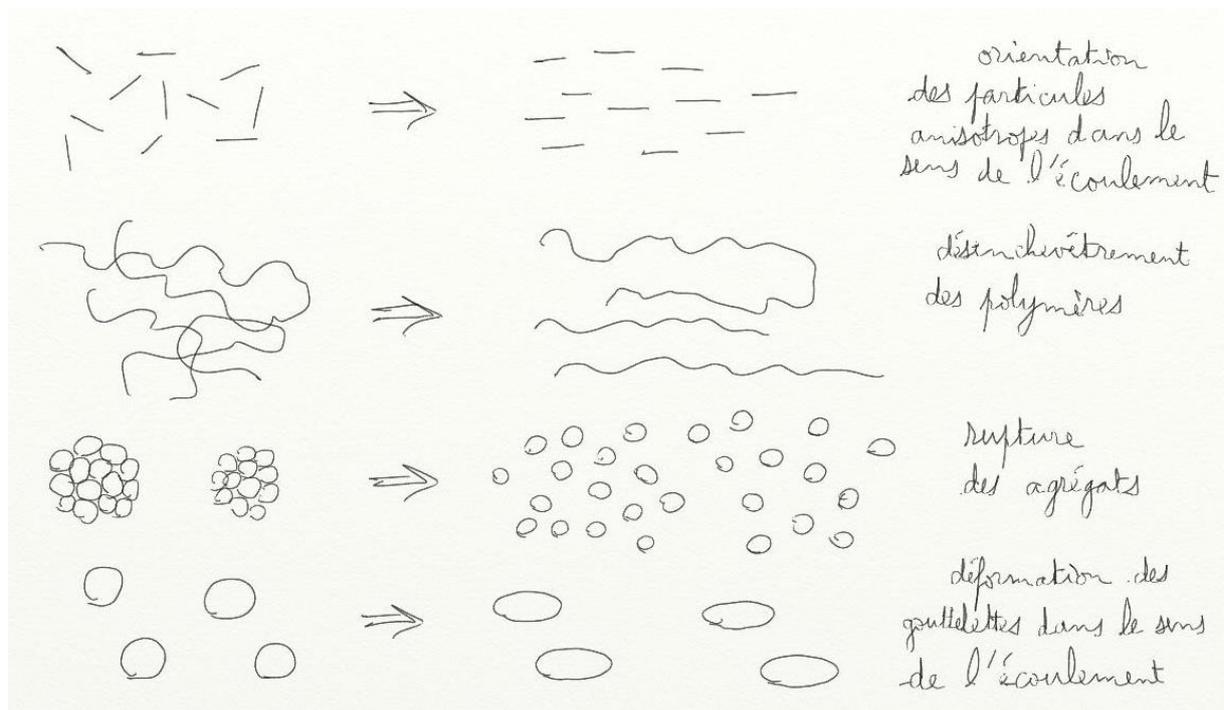


Figure 12 - Interprétation structurelle de la rhéofluidification pour quatre types de dispersion : dispersion de particules anisotropes, de polymères, d'agrégats, de gouttelettes.

Par ailleurs, pour le cas d'une dispersion concentrée non floculée, les éléments constituant la solution se structurent en couches qui glissent les unes sur les autres, ce qui facilite l'écoulement (Figure 13).

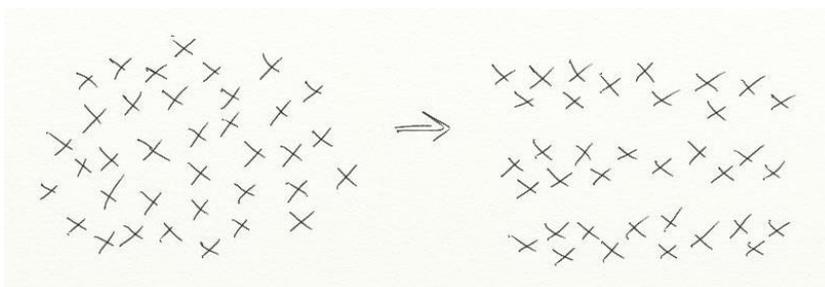


Figure 13 - Structuration en couches d'une dispersion concentrée non floculée.

### Modèles d'ajustement

Les caractéristiques de ces fluides peuvent être décrites par des équations reliant la viscosité et le taux de cisaillement, en utilisant des paramètres ajustables. En plus de pouvoir décrire simplement la courbe avec une équation mathématique, un ajustement permet éventuellement d'extrapoler sur une partie de la courbe où des points expérimentaux feraient défaut.

Les modèles d'ajustement sont nombreux, et nous ne présenterons ici que quelques uns des plus communément utilisés.

### Exemples de modèles d'ajustement :

*Loi de puissance, ou loi d'Ostwald (équation à 2 paramètres)*

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

ou encore :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

ce qui donne, en prenant le logarithme :

$$\log \tau = \log K + n \log \dot{\gamma}$$

ou encore :

$$\log \eta = \log K + (n - 1) \log \dot{\gamma}$$

Représentée sur des axes logarithmiques, une courbe vérifiant cette loi de puissance devient une droite (Figure 14) :

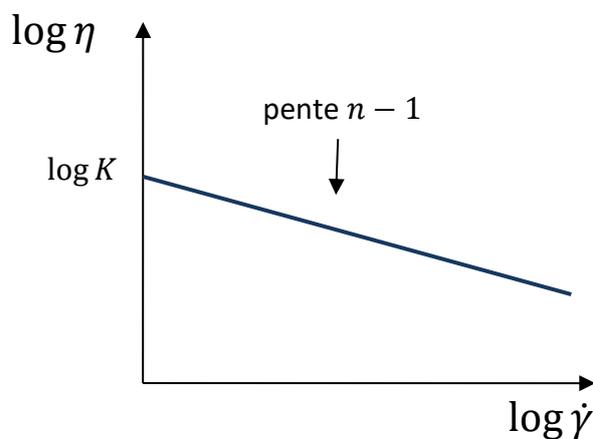


Figure 14 - Courbe de la loi de puissance en log-log

Cette loi ne permet d'ajuster que la partie décroissante de la courbe  $\eta = f(\dot{\gamma})$ . Les plateaux ne sont pas pris en compte. Cela permet de simplifier certains problèmes pour lesquels la connaissance des plateaux n'est pas requise.

*Équation de Williamson (équation à 3 paramètres)*

$$\eta = \eta_0 - k \dot{\gamma}^{n-1}$$

Sur la courbe  $\eta = f(\dot{\gamma})$ , cette équation permet d'ajuster le plateau à bas taux de cisaillement et la partie décroissante.

*Équation de Sisko (équation à 3 paramètres)*

$$\eta = \eta_\infty + k \dot{\gamma}^{n-1}$$

Sur la courbe  $\eta = f(\dot{\gamma})$ , cette équation permet d'ajuster la partie décroissante de la viscosité et le plateau à haut taux de cisaillement. L'équation de Sisko convient très bien pour la description du comportement de la plupart des émulsions et des suspensions usuelles dans la gamme de cisaillement allant de 0,1 à 1000 s<sup>-1</sup>.

Équation de Cross (équation à 4 paramètres)

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (C\dot{\gamma})^n}$$

L'équation de Cross permet de décrire toute la courbe d'écoulement  $\eta = f(\dot{\gamma})$ , et donc en particulier les deux plateaux newtoniens  $\eta_0$  et  $\eta_{\infty}$ . Le paramètre  $C$  a la dimension d'un temps. Lorsque la puissance  $n$  tend vers zéro, le comportement du fluide tend vers un comportement newtonien. Lorsque la puissance  $n$  s'approche de 1, le comportement du fluide est de plus en plus rhéofluidifiant.

Remarque : On rencontre encore le terme de « pseudoplastique » pour qualifier les fluides rhéofluidifiant, mais une telle dénomination est obsolète et est à éviter. Ce terme vient de la ressemblance de la courbe d'écoulement  $\tau = f(\dot{\gamma})$  d'un fluide à rhéofluidifiant avec celle d'un fluide à seuil, les fluides à seuil étant anciennement qualifiés de « plastique ».

La Figure 15 synthétise sur un même graphe la gamme d'utilisation des différents modèles d'ajustement pour un fluide rhéofluidifiant.

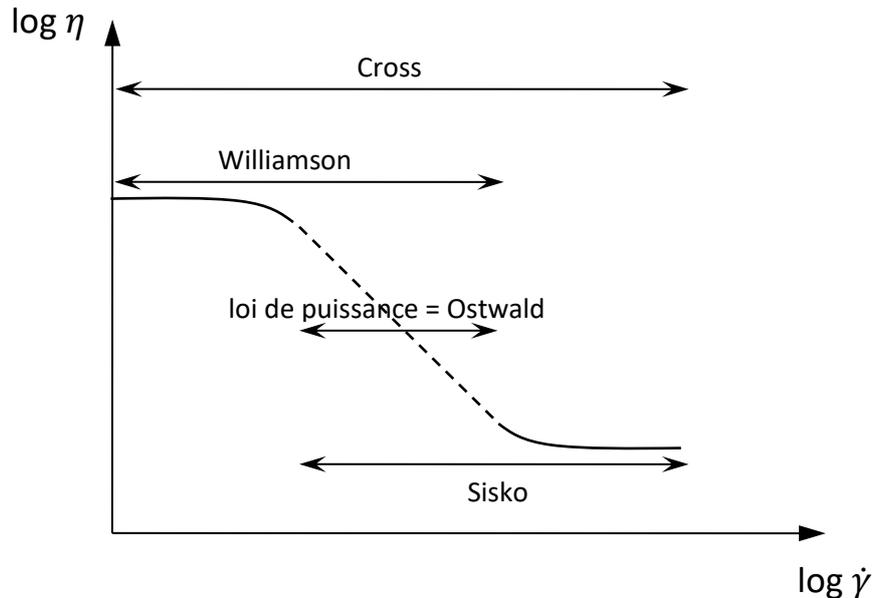


Figure 15 – Gamme d'utilisation des différents modèles d'ajustement pour un fluide rhéofluidifiant

### 1.3. Fluides rhéoépaississants (*shear-thickening fluids*)

**Un fluide rhéoépaississant voit sa viscosité de cisaillement augmenter avec le taux de cisaillement.**

Dans la vie quotidienne, le rhéoépaississement est beaucoup plus rarement observé que la rhéofluidification. Parmi les fluides courants qui présente de manière flagrante le rhéoépaississement, on peut citer les suspensions concentrées d'amidon de maïs. Le rhéoépaississement est également observé pour certaines solutions de polymères ou de surfactants. Dans les procédés industriels, le rhéoépaississement peut être un inconvénient et créer des dommages matériels (sur les pales, voire sur le moteur de mélangeur) ou rendre inhomogènes des fluides de revêtement. Quelques applications du rhéoépaississement sont à

l'étude, en particulier en tant qu'absorbeur de choc, par exemple pour des chaussures de sport ou des gilets pare-balles.

Les courbes d'écoulement et de viscosité sont représentées sur la Figure 16.

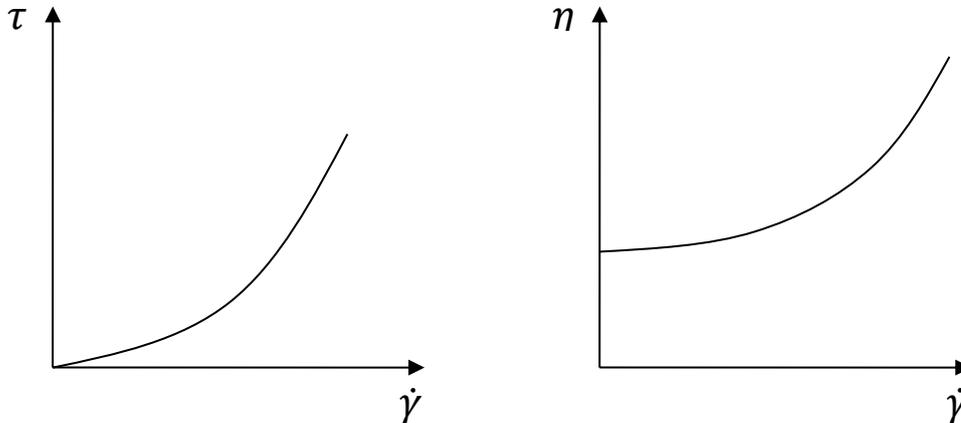


Figure 16 - Courbe d'écoulement et de viscosité pour un liquide rhéoépaississant

#### Interprétation structurelle

- Une interprétation possible du rhéoépaississement est la dilatance de Reynolds. Les fluides dont le rhéoépaississement est dû à la dilatance sont appelés des corps dilatants (c'est-à-dire dont le volume augmente avec le cisaillement). Des exemples typiques sont la maïzena ou le sable mouillé.

Il y a déplacement des couches lors du cisaillement. Le volume interparticulaire augmente, mais pas évidemment le volume du liquide dispersant (Figure 17). Cela engendre un défaut de liquide entre les particules, donc une mauvaise lubrification et beaucoup de forces de frottement. Ce phénomène, appelé dilatance de Reynolds, est responsable de l'assèchement du sable autour du pied lorsque l'on marche sur une plage de sable mouillé.

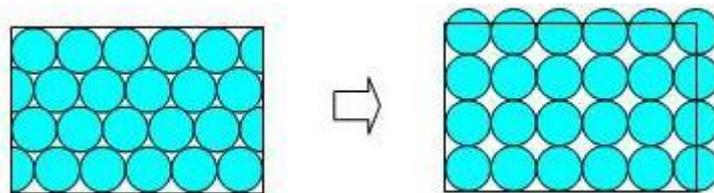


Figure 17 - À gauche, des particules sphériques à l'empilement maximal. À droite, les mêmes particules après cisaillement : le volume occupé par les particules augmente, ainsi que et le volume interparticulaire. Ce phénomène est appelé dilatance de Reynolds.

— Une autre explication possible du rhéoépaississement est le déploiement de chaînes de polymères qui s'enchevêtrent sous l'effet du cisaillement. C'est le cas par exemple de particules de latex greffées avec des polymères à leur surface (Figure 18).

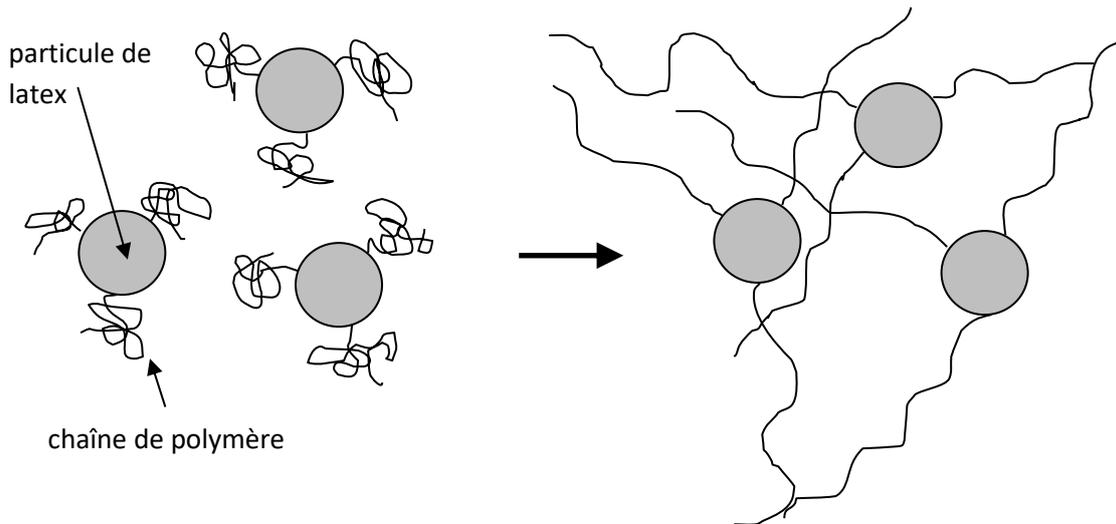


Figure 18 - Déploiement de chaînes de polymères sous l'effet du cisaillement

— Le rhéoépaississement peut également s'expliquer par la formation d'amas de particules sous fort cisaillement. Ces amas de particules forment des blocs qui ralentissent l'écoulement, d'où l'augmentation de viscosité mesurée (Figure 19).

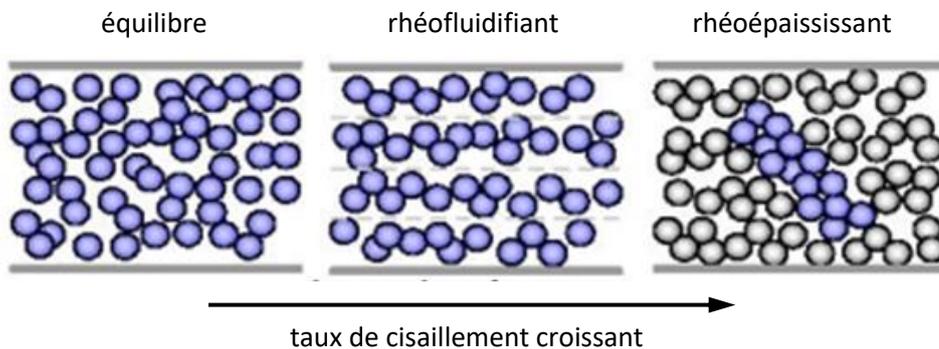


Figure 19 - Formation d'amas sous l'effet du cisaillement

### Modèles d'ajustement

Les modèles mathématiques vus pour les fluides rhéofluidifiants peuvent également s'appliquer ici, en modifiant bien entendu les paramètres ajustables. Toutefois, on ne parviendra souvent à n'ajuster qu'une partie de la courbe  $\eta = f(\dot{\gamma})$ , car celle-ci peut-être complexe. Il y aura par exemple, lorsque  $\dot{\gamma}$  augmente : une partie rhéofluidifiante, une partie rhéoépaississante, puis à nouveau une partie rhéofluidifiante. La Figure 20 représente schématiquement l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension rhéoépaississante de particules, suivant la fraction volumique des particules. La fraction volumique est le rapport entre le volume de la phase dispersée et le volume total du matériau.

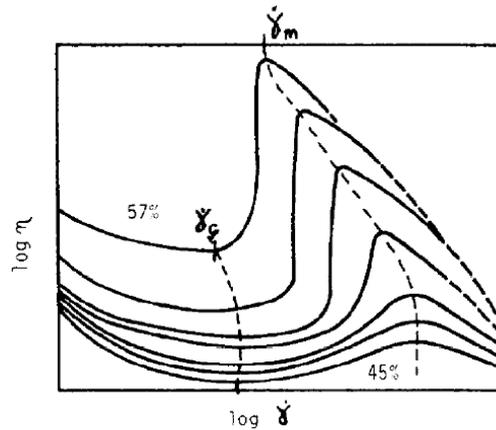


Figure 20 - Allure de l'évolution de la viscosité  $\eta$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour une suspension rhéoépaississante de particules, suivant la fraction volumique des particules (de 45 à 57%). Les échelles sont logarithmiques.  $\dot{\gamma}_c$  est le taux de cisaillement critique au-delà duquel la viscosité commence à augmenter ;  $\dot{\gamma}_m$  marque la fin de l'augmentation de la viscosité

En pratique, les fluides rhéoépaississants sont en général simplement ajustés par une loi de puissance (avec un exposant  $n$  ayant une valeur supérieure à 1), traduisant l'augmentation de la viscosité.

Remarque : On rencontre encore le terme de « dilatant » pour qualifier les fluides rhéoépaississants, car l'explication retenue au départ pour ce phénomène est la dilatance de Reynolds. Or, nous avons vu que le rhéoépaississement peut être dû à d'autres causes. Une telle dénomination est donc obsolète, et doit être évitée.

#### 1.4. Fluides à seuil (*yield stress fluid*)

**Les fluides à seuil sont des fluides qui ne s'écoulent que lorsque qu'on leur applique une contrainte  $\tau$  supérieure à une contrainte seuil ou critique  $\tau_c$ .**

C'est le cas des suspensions concentrées de particules, de certaines solutions concentrées de polymères, des mousses, ou encore des argiles (bentonite ou laponite par exemple). Les exemples pratiques sont nombreux : le dentifrice ou la mousse à raser, le ciment frais, les peintures, les boues de forage, etc., sont des fluides à seuil. Toutefois, il y a eu ces dernières décennies un débat à propos du seuil d'écoulement, tant ce dernier est difficile à mesurer expérimentalement.

La Figure 21 montre les courbes d'écoulement et de viscosité d'un fluide à seuil.

Ces fluides sont anciennement appelés fluides plastiques. (Les fluides rhéofluidifiants sont anciennement appelés fluides pseudoplastiques, par ressemblance aux courbes d'écoulement des fluides à seuil.)

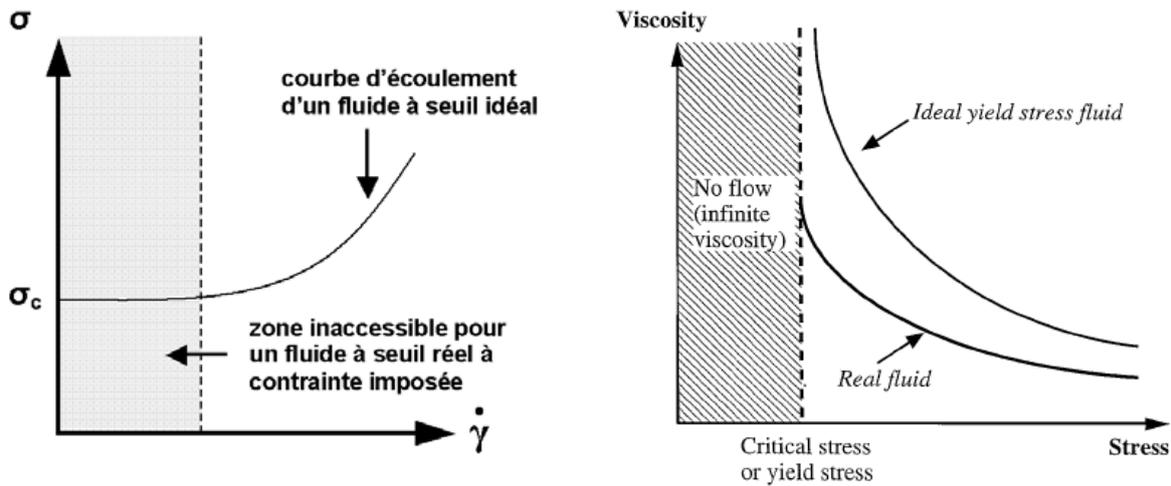


Figure 21 – Courbes d'écoulement et de viscosité d'un fluide à seuil

Pour  $\tau < \tau_c$ , le matériau se comporte comme un solide et ne s'écoule pas. Un tel comportement est caractéristique des matériaux qui possèdent au repos une structure en forme de réseau étendu.

### Modèles d'ajustement

Nous présentons ici quelques modèles d'ajustement répandus pour les fluides à seuil.

#### Exemples de modèles d'ajustement :

##### Loi de Bingham

$$\tau = \tau_c + \alpha \dot{\gamma}$$

Cette relation suppose que le fluide est newtonien lorsqu'il s'écoule. En pratique, cet ajustement n'est pas réaliste.

##### Loi de Casson

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\beta \dot{\gamma}}$$

Cette relation convient pour des fluides qui se comportent comme des fluides newtoniens lorsque la contrainte appliquée est beaucoup plus grande que la contrainte seuil.

##### Loi de Herschel-Bulkley

$$\tau = \tau_c + K \dot{\gamma}^n$$

La loi de Herschel-Bulkley est la plus fréquemment utilisée pour l'ajustement d'un fluide à seuil.

### Détermination expérimentale du seuil d'écoulement

Pour déterminer le seuil d'écoulement  $\tau_c$ , on peut par exemple :

- tracer la courbe d'écoulement  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , et extrapoler la courbe à  $\dot{\gamma} = 0$  (Figure 22) ;

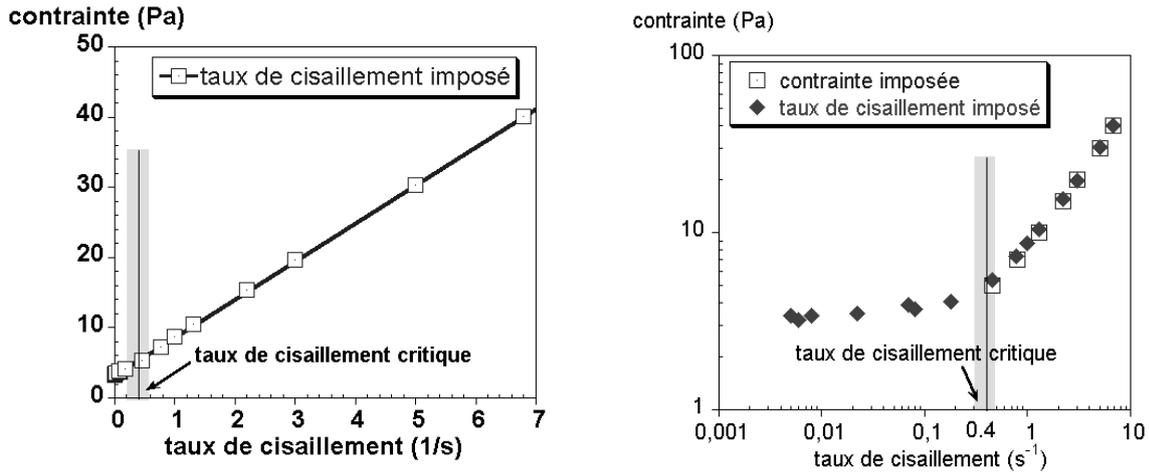


Figure 22 – Courbes d'écoulement pour une suspension de billes de polystyrène de  $290 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$  de diamètre à 58% de fraction volumique solide dans de l'huile de silicone à 20 mPa.s. La zone grisée est la barre d'erreur statistique. À gauche, la courbe obtenue est à taux de cisaillement imposée ; elle est représentée en échelle linéaire. Cela permet de mettre en évidence le caractère newtonien du fluide à haut taux de cisaillement. À droite, les courbes sont obtenues à contrainte imposée (carrés) et à taux de cisaillement imposé (losanges). Elles sont représentées en échelle logarithmique, soulignant l'existence d'un plateau de contrainte à faible taux de cisaillement. À contrainte imposée, on n'obtient que la partie au-delà du taux de cisaillement critique, partie qui se confond avec la courbe à taux de cisaillement imposé.

— tracer les courbes la viscosité en fonction du temps  $\eta = f(t)$  pour différentes contraintes  $\tau$ , et voir à partir de quelle contrainte seuil lorsque la viscosité diverge  $\tau_c$  (Figure 23) ;

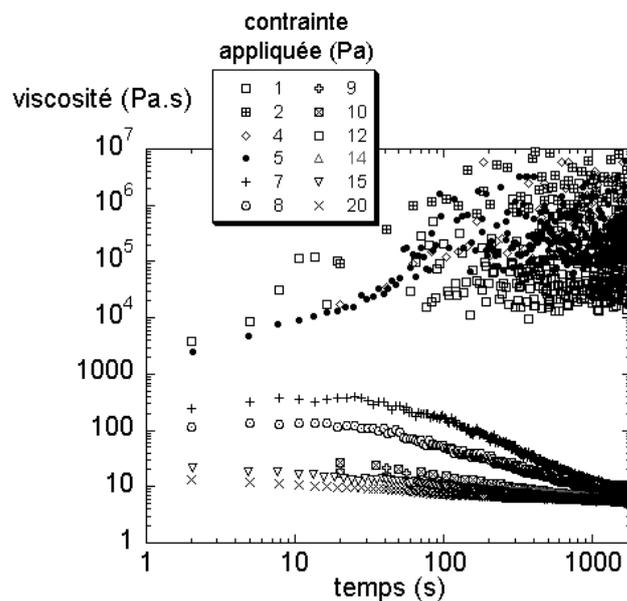


Figure 23 – Bifurcation de viscosité pour une pâte constituée de billes de polystyrène de  $290 \mu\text{m}$  de diamètre dans de l'eau salée. Le mélange est isodense et la fraction volumique est de 60%. À contrainte imposée, la viscosité augmente ou diminue avec le temps. La viscosité à l'état stationnaire diverge à l'infini lorsque le cisaillement passe au-dessous d'une contrainte critique. Avant chaque expérience, le matériau est pré-cisaillé à  $30 \text{ s}^{-1}$  pendant 30 s afin d'obtenir un état initial reproductible.

— tracer la courbe  $\gamma = f(\tau)$  : on observe une courbe avec une rupture verticale au moment du seuil, et des courbes linéaires de part et d'autre de cette rupture (Figure 24).

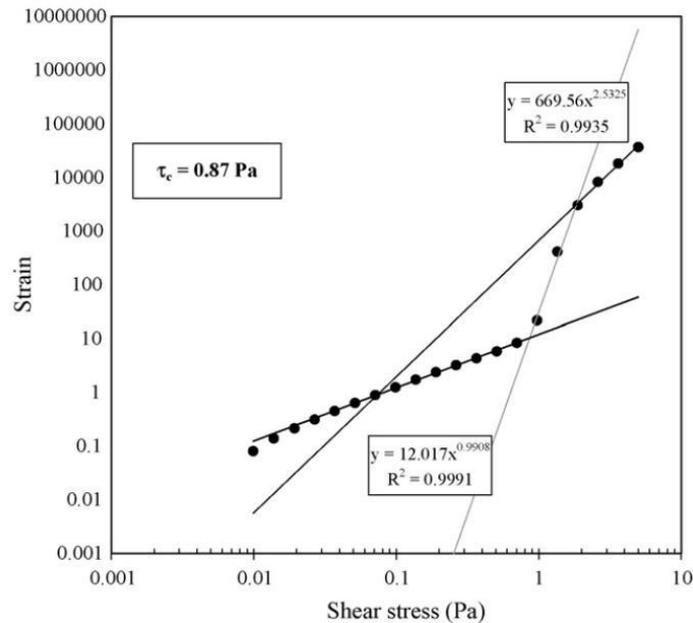


Figure 24 – Rupture de pente de la courbe  $\gamma = f(\tau)$  lors de la détermination expérimentale du seuil d'écoulement

Remarque : On rencontre encore le terme de « plastique » pour qualifier les fluides à seuil, mais une telle dénomination est obsolète et est à éviter. La courbe d'écoulement  $\tau = f(\dot{\gamma})$  d'un fluide rhéofluidifiant ressemblant à celui d'un fluide à seuil, les fluides rhéofluidifiants ont anciennement été qualifiés de « pseudoplastiques », terme également obsolète et à proscrire.

## 2. Fluides dépendant du temps

Les fluides dépendant du temps sont caractérisés par des courbes d'écoulement comprenant des hystérésis lors d'un cycle de cisaillement. Un cycle de cisaillement comprend : une montée de contrainte  $\tau$  ou de taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , puis un palier, et enfin une descente. Dans un cycle d'hystérésis, les courbes de montée et de descente ne se superposent pas.

Toutefois, les hystérésis dépendent du temps passé aux différents cisaillements ou contraintes lors du cycle. Pour approfondir l'étude de la thixotropie, il convient d'observer l'évolution en fonction du temps de la viscosité en gardant la même contrainte ou le même cisaillement.

### 2.1. Fluides thixotropes

**La viscosité d'un fluide thixotrope diminue au cours du temps. La structure, qui se détruit au cours du temps, se régénère *entièrement* après un certain temps de repos.**

La Figure 25 représente des courbes d'écoulement d'un fluide thixotrope : on part d'un cisaillement nul, puis, dans une première étape, on augmente progressivement soit la contrainte, soit le taux de cisaillement. La deuxième étape consiste à imposer une contrainte (resp. un taux de cisaillement) constante pendant un temps donné. La troisième et dernière étape consiste à diminuer la contrainte (resp. le taux de cisaillement) jusqu'au cisaillement nul. Pour un fluide thixotrope, les courbes aller (c'est-à-dire augmentation du cisaillement) et retour (c'est-à-dire diminution du cisaillement) ne sont pas confondues : il y a une boucle d'hystérésis.

Notons que des vitesses lentes d'augmentation ou de diminution du cisaillement aura pour effet de diminuer la boucle d'hystérésis, puisque dans ce cas, on laisse plus de temps au matériau d'atteindre son état d'équilibre à un cisaillement donné.

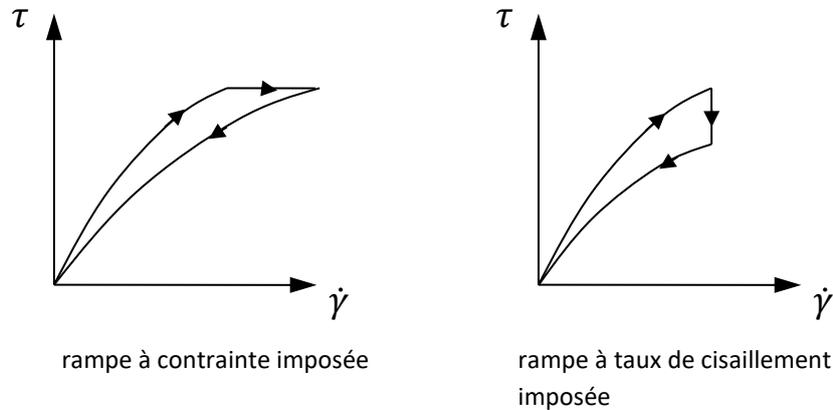


Figure 25 – Cycles d'hystérésis d'un fluide thixotrope

De très nombreux fluides sont thixotropes : peintures, encres, suspensions d'argile, boues de forage, crèmes cosmétiques ou pharmaceutiques, produits alimentaires (yaourts, sauce tomate concentrée par exemple), sang, solutions concentrées de polymères, etc. Une interprétation est que la thixotropie reflète la destruction progressive, en fonction du temps et sous cisaillement, d'une microstructure interne du fluide. La microstructure peut signifier par exemple, suivant le fluide étudié, des enchevêtrements d'amas de macromolécules pour les polymères, ou des configurations spatiales de particules pour les suspensions ou de gouttelettes pour des émulsions. La modification de cette microstructure résulte de la compétition entre les contraintes dues à l'écoulement qui détruisent la microstructure, et les collisions et le mouvement brownien qui amènent les éléments composant le fluide à se rencontrer et à reformer la microstructure. Lorsque la microstructure est détruite, la viscosité du fluide diminue ; on parle alors de "rajeunissement" ("rejuvenation" en anglais). Lorsque la microstructure se reforme, la viscosité augmente ; on parle alors de "vieillissement" ("aging" en anglais). Si le rajeunissement l'emporte sur le vieillissement, il y a thixotropie. On parle de compétition entre vieillissement et rajeunissement.

La Figure 26 montre un exemple de fluide thixotrope sur un plan incliné. La destruction progressive de la microstructure telle que décrite précédemment engendre une avalanche.



Figure 26 – Avalanche d'une suspension d'argile sur un plan incliné (l'inclinaison reste fixe). La structure est progressivement détruite au cours de l'écoulement (thixotropie) : le rajeunissement du liquide l'emporte sur le vieillissement, facilitant la destruction de la structure et engendrant une avalanche. Le fluide ne s'écoule qu'au-delà d'une certaine inclinaison : il s'agit donc également d'un fluide à seuil.

## 2.2. Fluides antithixotropes

La viscosité d'un fluide antithixotrope augmente au cours du temps. Le fluide revient à son état initial après un certain temps de repos.

La Figure 27 représente des courbes d'écoulement d'un fluide antithixotrope pour un aller-retour du cisaillement, à contrainte ou à taux de cisaillement imposé. Comme pour les fluides thixotropes, on observe une boucle d'hystérésis, mais cette fois avec un sens différent (indiqué par les flèches sur la figure).

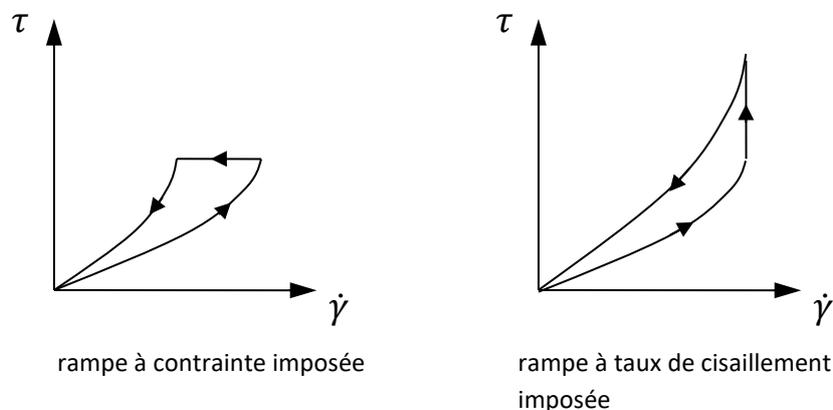


Figure 27 – Cycles d'hystérésis d'un fluide antithixotrope

Les fluides antithixotropes sont plus rarement rencontrés que les fluides thixotropes. Ce sont des fluides pour lesquels la viscosité augmente sous cisaillement et diminue à l'arrêt du cisaillement. Ceci arrive lorsque, le fluide étant au repos, le mouvement brownien détruit les regroupements des éléments du fluide qui se sont faiblement liés et éventuellement étendus spatialement sous cisaillement. Ainsi, pour un fluide antithixotrope, l'écoulement favorise la microstructure, alors que le repos la détruit. Une suspension d'oxyde ferrique dans de l'huile minérale ou une suspension de billes de verre de 4  $\mu\text{m}$  dans du sirop de maïs sont des exemples de fluides antithixotropes.

On rencontre parfois le terme "rhéopexie" pour parler d'antithixotropie. Toutefois, un liquide rhéopexe n'est pas tout à fait équivalent à un liquide antithixotrope : par définition, la rhéopexie caractérise la propriété de solidification progressive par agitation.

### 2.3. Viscoélasticité

**Un solide ou un fluide viscoélastique présente des caractéristiques tantôt d'un solide, tantôt d'un liquide, selon le temps de sollicitation auquel le matériau est soumis.**

Les premières expériences quantitatives sur la viscoélasticité remontent à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et ont porté sur des matériaux tels que le caoutchouc ou la fibre de verre. Sous cisaillement ou élongation, ces matériaux subissent une première déformation instantanée comme un solide élastique, puis continuent à se déformer de manière continue comme un liquide visqueux. À l'arrêt du cisaillement ou de l'élongation, le matériau reprend en partie sa forme initiale. Dans certains cas, le matériau trop sollicité peut se déformer jusqu'à la rupture.

Le **Silly Putty** (nom en anglais qu'on pourrait traduire par le « mastic fou ») est un exemple typique de matériau viscoélastique. Il s'agit d'un polymère à base de silicone qui s'étale comme un liquide au repos, et qui rebondit lorsqu'il est projeté sur le sol. Le Silly Putty peut également être brisé en plusieurs fragments en le frappant suffisamment fort avec un marteau ou sur une surface dure.

Lorsqu'un matériau viscoélastique est soumis à des sollicitations brèves (par exemple une variation rapide de la contrainte, comme lors de l'impact du Silly Putty sur le sol), la configuration moléculaire – ou structure interne – du matériau n'a pas le temps de se réarranger et de s'adapter à ces changements. Le temps de relaxation du matériau (qui correspond à un réarrangement, à un retour à l'équilibre) est alors trop long par rapport à son temps de sollicitation, et le matériau se comporte plutôt comme un solide. Lorsque le réarrangement de la structure interne est plus rapide que le temps de sollicitation, le matériau se comporte comme un liquide.

#### *Nombre de Deborah*

Il existe un nombre adimensionnel, le nombre de Deborah, qui permet d'évaluer si le matériau est plutôt élastique ou visqueux (cf. l'article de Markus Reiner dans *Physics Today*, janvier 1964). Le nombre de Deborah compare le temps caractéristique  $\tau$  de réarrangement de la structure interne du fluide (temps de relaxation du fluide) avec le temps caractéristique  $t$  d'application de la contrainte appliquée. On a :

$$De = \frac{\text{temps de relaxation}}{\text{temps de sollicitation}} = \frac{\tau}{t}$$

Pour  $De \ll 1$ , le comportement du matériau est essentiellement liquide. Le temps de relaxation  $\tau$  étant très petit devant le temps de sollicitation  $t$ , le matériau a le temps de se réarranger lors de l'application de la contrainte.

Pour  $De \gg 1$ , le comportement du matériau est essentiellement solide. Le temps de relaxation  $\tau$  étant très grand devant le temps de sollicitation  $t$ , le matériau ne s'adapte pas à

## **Initiation à la rhéologie**

### *Notes de cours*

---

l'application de la contrainte, et se déforme comme un solide élastique (donc reprend sa forme initiale après l'arrêt de la sollicitation), voire se fracture.

Pour de l'eau, le temps de relaxation est de l'ordre de  $10^{-12}$  s. Pour de l'huile lubrifiante, ce temps est de l'ordre de  $10^{-6}$  s, et pour certains polymères ce temps peut atteindre plusieurs secondes.

### III. Rhéologie des systèmes dispersés

#### 1. Généralités

Les propriétés rhéologiques d'un système dispersé dépendent surtout de la **fraction volumique de la phase dispersée** (par exemple, des particules solides). Rappelons que la fraction volumique est le rapport entre le volume de la phase dispersée et le volume total du matériau.

La viscosité dépend de plus en plus fortement de la fraction volumique  $\phi$  lorsque l'on se rapproche de la fraction volumique maximale possible  $\phi_c$  (notée parfois  $\phi_m$ ) pour la dispersion.

La Figure 28 représente la variation de la viscosité relative  $\eta_r$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  de la phase dispersée. La viscosité relative  $\eta_r$  est définie par le rapport suivant :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s}$$

où  $\eta_s$  est la viscosité du solvant. La viscosité relative  $\eta_r$  est donc le coefficient de proportionnalité entre viscosité  $\eta$  de la dispersion et viscosité  $\eta_s$  du solvant pur.

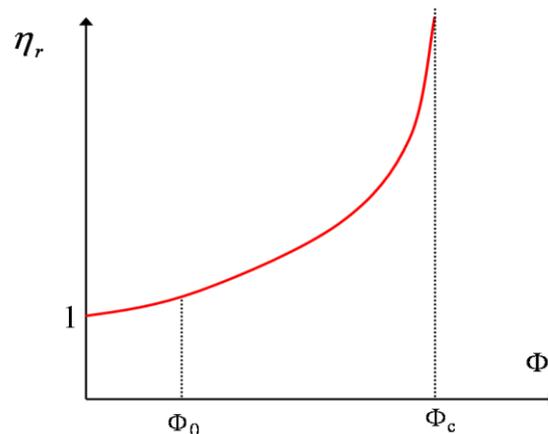


Figure 28 - Variation de la viscosité relative  $\eta_r$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  pour un système dispersé

#### 2. Domaine des dispersions diluées

Pour de très faibles fractions volumiques (typiquement pour  $\phi \leq 0,03$ ), la courbe  $\eta = f(\phi)$  est une droite :  $\eta$  dépend linéairement de  $\phi$ . Il n'y a pas d'interaction entre particules (ni interaction frictionnelle, ni interaction hydrodynamique). On suppose également entre autres une isodensité des particules avec le fluide interstitiel et une répartition homogène des particules dans la suspension. Le comportement est newtonien si les particules sont sphériques. On a la **relation d'Einstein - Perrin** :

$$\eta = \eta_s(1 + \alpha \phi)$$

Le coefficient  $\alpha$  dépend de la forme des particules et de  $\dot{\gamma}$ . Pour des particules sphériques indéformables, on a :  $\alpha = 2,5$ .

Pour des concentrations plus élevées mais tel que  $\phi \leq 0,10$ , la viscosité vérifie la **relation de Batchelor** (pour des particules sphériques) :

$$\eta = \eta_s(1 + 2,5 \phi + 6,2 \phi^2)$$

D'autres termes d'ordre plus élevé peuvent être ajoutés en tenant compte d'interactions à plusieurs sphères, mais chaque terme n'accroît à chaque fois que de très peu le domaine de validité de la formule en fraction volumique.

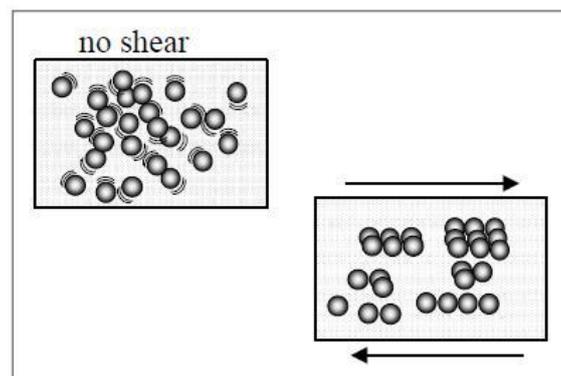
### 3. Domaine des dispersions moyennement et fortement concentrées

Pour des dispersions moyennement et fortement concentrées (typiquement pour une fraction volumique  $\phi > 0,30$ ), le comportement du matériau est rhéofluidifiant, et ce quelle que soit la forme des particules.

#### 3.1. Structuration en couches de particules

Quand on peut négliger les forces d'interaction entre les particules, le cisaillement seul a tendance à aligner les particules selon des plans équidistants.

Prenons une suspension concentrée de particules, sans sédimentation ni crémage, avec des particules colloïdales (particules de taille comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ ). Pour une fraction volumique  $\phi$  supérieure à 30%, la suspension est rhéofluidifiante à haut taux de cisaillement : le cisaillement l'emporte sur l'agitation thermique, et la suspension se structure en couches de particules parallèles à l'écoulement. Par contre, la suspension est newtonienne (pour la viscosité) à bas taux de cisaillement : l'agitation thermique l'emporte sur le cisaillement, et la diffusion brownienne répartit aléatoirement les particules dans la suspension (Figure 29).



**Figure 29 – Structuration en couches d'une suspension concentrée de particules colloïdales sous l'action d'un cisaillement. Lorsque le cisaillement est faible, le mouvement Brownien l'emporte sur la structuration en couches. Lorsque le cisaillement est élevé, le liquide se structure en couches, engendrant une diminution de la viscosité.**

Le cisaillement augmente l'ordre du système, alors que l'agitation thermique augmente le désordre. Le nombre de Péclet permet de comparer le cisaillement et l'agitation thermique.

### 3.2. Nombre de Péclet

**Le nombre de Péclet est un nombre adimensionnel permettant de comparer les effets de cisaillement et les effets d'agitation thermique.**

Construisons le nombre de Péclet  $Pe$ .

Le coefficient de diffusion  $D$  d'une particule sphérique en écoulement laminaire est donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta_s a}$$

avec  $a$  le rayon de la particule,  $\eta_s$  la viscosité du solvant,  $k$  la constante de Boltzmann, et  $T$  la température.

Par agitation thermique (donc par diffusion brownienne), la particule va parcourir une distance équivalente à son rayon  $a$  en un temps  $t_d$  appelé temps de diffusion, distance telle que  $a \approx \sqrt{D t_d}$ , soit :

$$t_d \approx \frac{a^2}{D} = \frac{6 \pi \eta_s a^3}{k T}$$

On compare ainsi le temps de diffusion  $t_d$  avec un temps caractéristique de cisaillement : il s'agit du temps mis par le matériau pour se déformer d'une unité (le matériau est cisailé d'une distance égale à son épaisseur), c'est-à-dire de l'inverse du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}^{-1}$ .

Le nombre de Péclet compare le transport de matière par convection (dû ici au cisaillement) et le transport de matière par diffusion (dû à l'agitation thermique). On écrit donc :

$$Pe = \frac{\text{cisaillement}}{\text{agitation thermique}}$$

On remarque que si l'agitation thermique l'emporte ( $Pe \ll 1$ ), alors  $t_d$  est plus petit que  $\dot{\gamma}^{-1}$ . Au contraire, si le cisaillement l'emporte ( $Pe \gg 1$ ), alors  $t_d$  est plus grand que  $\dot{\gamma}^{-1}$ . On peut donc construire le nombre de Péclet  $Pe$ , avec  $t_d$  et  $\dot{\gamma}^{-1}$  :

$$Pe = \frac{t_d}{\dot{\gamma}^{-1}} = \dot{\gamma} t_d = \frac{6 \pi \eta_s \dot{\gamma} a^3}{k T}$$

En ne tenant compte que des grandeurs physiques (sans les constantes numériques), on a :

$$Pe = \frac{\eta_s \dot{\gamma} a^3}{k T}$$

Les effets rhéofluidifiants se font d'autant plus sentir que le nombre de Péclet est grand (le cisaillement l'emporte que l'agitation thermique), jusqu'à une limite (on ne peut plus ordonner le matériau davantage) (Figure 30).

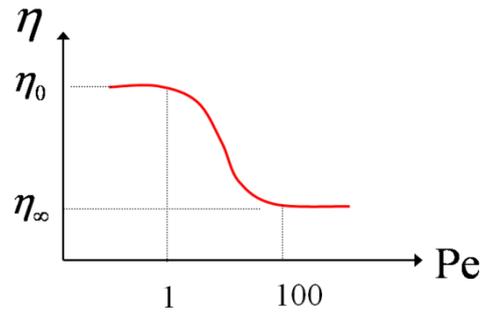


Figure 30 - Évolution de la viscosité en fonction du nombre de Péclet

Ce graphe ne tient pas compte toutefois d'un éventuel effet de rhéoépaississement qui peut apparaître à haut taux de cisaillement, dû à la dilatance ou à des formations d'amas de particules.

Remarque : De manière générale, les nombres adimensionnels permet de comparer l'importance de différents phénomènes physiques.

### 3.4. Rupture des agrégats de particules

Quand on ne peut pas négliger les forces d'attraction entre les particules, il y a formation d'amas de particules (ou agrégats, ou floculats) (Figure 31).

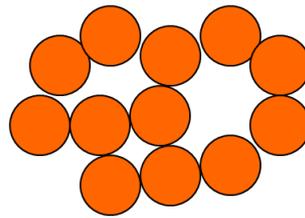


Figure 31 - Agrégats de particules sphériques

La phase continue peut se retrouver emprisonnée dans les amas, ce qui a pour conséquence d'augmenter artificiellement la fraction volumique du matériau (la phase continue emprisonnée ne participant plus à l'écoulement).

Lorsque l'on applique un cisaillement suffisamment élevée, il y a rupture des amas : la phase continue précédemment emprisonnée est libérée et la fraction volumique diminue (Figure 32).

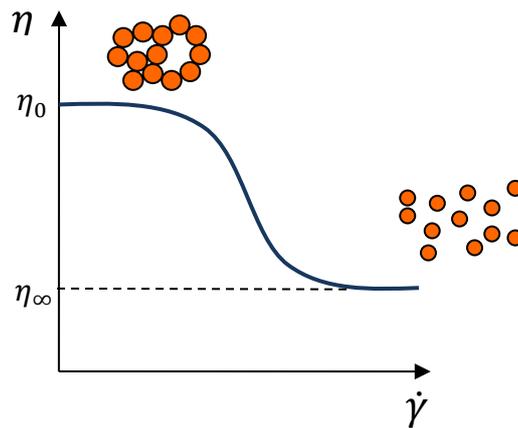


Figure 32 – Courbe d'écoulement  $\eta = f(\dot{\gamma})$  pour des agrégats en suspension. On observe une rupture des agrégats à haut taux de cisaillement, ce qui engendre une diminution de la viscosité.

### Agrégation fractale

Les amas apparaissent et grossissent au fur et à mesure de la floculation. L'augmentation de la taille des amas a été étudiée par diffusion de la lumière dans des milieux dilués ou modérément concentrés en particules. Il ressort de ces études que le nombre  $n$  de particules de rayon  $a$  dans un amas de rayon  $R$  suit une loi de puissance :

$$n \approx \left(\frac{R}{a}\right)^D$$

Si les amas forment des empilements très denses de particules, alors  $D = 3$ , qui est la dimension de l'espace. Cependant, des expériences avec particules d'or neutres donnent  $D \approx 1,8$ , tandis que des expériences avec des particules de silice légèrement chargées donnent  $D \approx 2,1$ . Un paramètre  $D < 3$  implique que les amas ont une structure ouverte et ramifiée. Ces structures sont qualifiées de *fractales*. Plus  $D$  est petit, plus la structure de l'amas est ouverte et ramifiée. On parle ainsi de paramètre d'ordre fractal  $D$ , avec  $D < 3$ .

La Figure 33 montre des amas de particules de forme globalement sphérique de rayon moyen  $R$ .

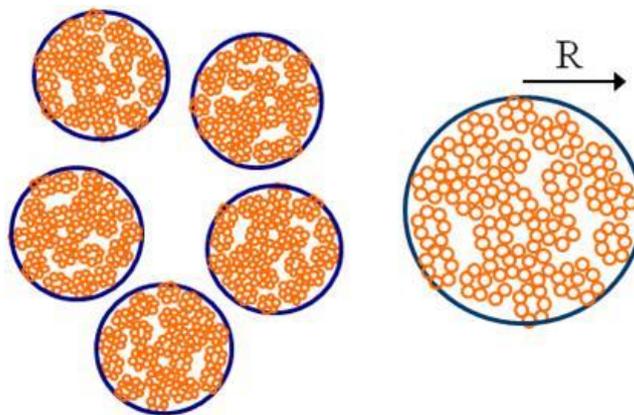


Figure 33 – Amas composés de particules. Les amas, de forme globalement sphérique, possèdent un rayon moyen de  $R$ .

La phase continue de la suspension peut se retrouver piégée dans les amas de structure fractale. On a :

$$\phi = \phi_0 \left( \frac{R}{a} \right)^{3-D}$$

$\phi$  fraction volumique effective (fraction volumique des amas en tenant compte de la phase continue piégée)

$\phi_0$  fraction volumique des particules individuelles immergées dans la phase continue

$R$  rayon des amas

$a$  rayon des particules

Si  $D$  est proche de 3 (ordre fractal élevée), peu de phase continue est emprisonnée.

Si  $D < 3$ ,  $\phi > \phi_0$ . Plus  $D$  est petit (ordre fractal petit), plus il y a de phase continue piégée dans les amas, d'où une augmentation de la viscosité.

Exemple numérique : avec  $\phi_0 = 3\%$ ,  $a = 100 \text{ nm}$ ,  $R = 2 \text{ }\mu\text{m}$  et  $D = 2$ , on a  $\phi = 60\%$ .

La Figure 34 montre des amas de particules d'or. Plus l'échelle est grande, et plus la configuration fractale est manifeste.

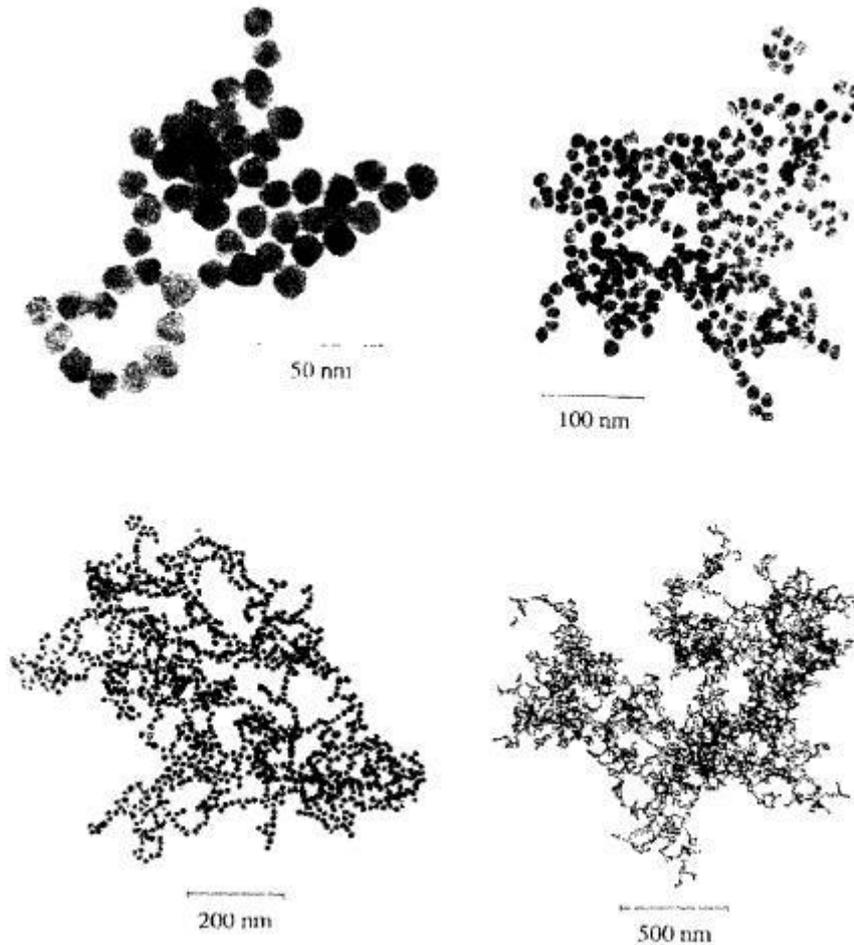


Figure 34 - Amas de particules d'or en solution diluée. Le rayon des particules est de  $7,2 \pm 0,8$  nm. Photographies obtenues par microscopie électronique en transmission.

### 3.5. Modèles d'ajustement de $\eta = f(\phi)$

Les modèles d'ajustement suivants sont des équations permettant de rendre compte de l'augmentation rapide de la viscosité à fraction volumique élevée.

#### Équation de Krieger-Dougherty

L'équation de Krieger-Dougherty est une équation semi-empirique qui rend compte de manière satisfaisante de l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique. Elle s'écrit ainsi :

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-\alpha\phi_c}$$

avec  $\phi_c$  fraction volumique aléatoire maximale (ou compacité maximale aléatoire, ou empilement maximale aléatoire, ou *random close-packing*) et  $\eta_s$  la viscosité du solvant. La grandeur  $\phi_c$  est la fraction volumique maximale possible lorsque que l'on répartit aléatoirement les sphères.

On note que pour  $\phi \ll 1$  et avec un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre, on a :

$$\lim_{x \rightarrow 0} (1 + x)^\alpha = 1 + \alpha x.$$

On retrouve ainsi la formule d'Einstein-Perrin.

La Figure 35 montre un exemple de suspension dont la variation de la viscosité en fonction de la fraction volumique suit l'équation de Krieger-Dougherty.

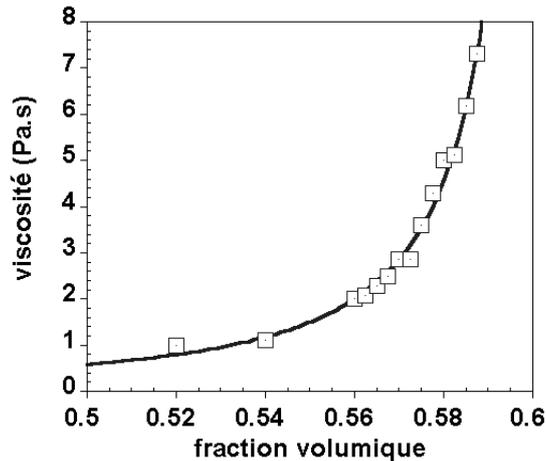


Figure 35 - Viscosité macroscopique en fonction de la fraction volumique pour une suspension de billes sphériques de polystyrène de 290 µm de diamètre, immergées dans de l'huile de silicone à 20 mPa.s. Les mesures de viscosité ont été effectuées dans une cellule de Couette cylindrique avec un entrefer de 5 mm. L'ajustement, ici de type Krieger-Dougherty, donne  $\phi_m = 60,8 \pm 0,1\%$ .

### Équation de Mooney

L'équation de Mooney est une autre équation usitée pour ajuster la viscosité  $\eta(\phi)$  en fonction de la fraction volumique. Elle est de la forme :

$$\eta = \eta_s \exp\left(\frac{\alpha \phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_c}}\right)$$

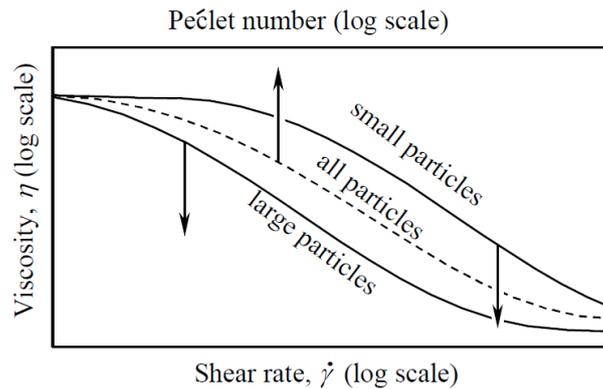
Remarque : La viscosité dépend toujours de la fraction volumique réelle, donc en tenant compte de la phase continue piégée.

### 3.6. Effet de la taille des particules

L'effet de la taille des particules est lié à l'arrangement spatial des particules dans la suspension. Lorsqu'une suspension est au repos, les particules sont dispersées aléatoirement dans la phase continue à cause du mouvement brownien. Quand on commence à cisailier la suspension à faible taux de cisaillement, les particules vont dans le sens de l'écoulement tout en étant aléatoirement distribués : cette distribution aléatoire ne facilite pas l'écoulement, les interactions entre particules sont nombreuses, et la viscosité est élevée. Par contre, quand la suspension est fortement cisailée, les particules s'arrangent sous forme de couches qui glissent les unes sur les autres. En effet, à cause de cette structuration en couche, la distance entre particules augmente dans la direction perpendiculaire à l'écoulement, mais diminue dans la

direction de l'écoulement. La fraction volumique aléatoire maximale est plus élevée à haut taux de cisaillement, ce qui engendre une forte rhéofluidification pour des suspensions concentrées.

Le mouvement brownien est responsable de la répartition aléatoire des particules, donc s'oppose à la structuration en couches, et par suite à la diminution de viscosité. Or le mouvement brownien est d'autant plus important que les particules sont petites. Pour une suspension dont les particules sont petites, le mouvement brownien est plus important, et il faut appliquer un taux de cisaillement plus important pour avoir une même baisse de la viscosité par rapport à une suspension dont les particules sont plus grosses (Figure 36).



**Figure 36 - Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des petites et des grosses particules, à fraction volumique constant. Ces courbes se fondent en une seule courbe maîtresse en traçant la viscosité en fonction du nombre de Péclet.**

Il est possible d'obtenir une courbe maîtresse en reportant la viscosité non pas en fonction du taux de cisaillement, mais en fonction du nombre de Péclet, qui représente le rapport entre force hydrodynamique et force d'agitation thermique. Cette courbe peut être décrite par une équation de Cross, en remplaçant le taux de cisaillement par le nombre de Péclet.

### 3.7. Effet de la polydispersité des particules

Lorsqu'une suspension présente une forte polydispersité, sa fraction volumique maximale aléatoire augmente, les particules fines pouvant se loger dans les espaces laissés par les particules plus grosses. Pourtant, la polydispersité facilite l'écoulement, et la viscosité d'une suspension polydisperse est plus faible que la viscosité d'un système monodisperse.

### 3.8. Effet de la forme des particules

La forme des particules joue une grande influence sur la viscosité d'une suspension. Pour une même fraction volumique, ce sont les particules les plus anisotropes qui occasionnent une viscosité élevée. On remarque que la fraction volumique maximale aléatoire diminue d'autant que les particules sont anisotropes (Figure 37).

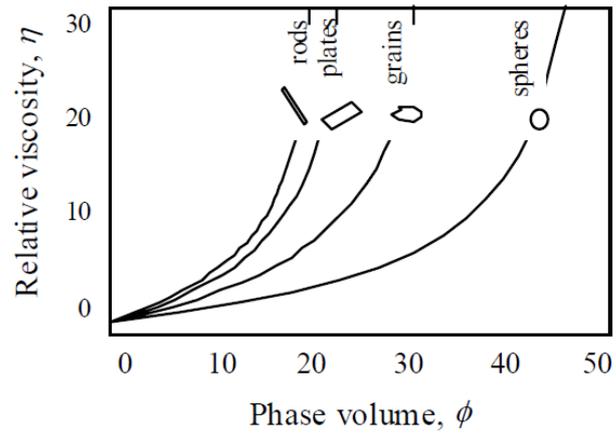


Figure 37 - Viscosité relative (= viscosité du fluide / viscosité du solvant) en fonction de la fraction volumique pour différentes formes de particules. Les particules les plus anisotropes ont une fraction volumique maximale aléatoire plus petite.

## 4. Étude rhéologique des émulsions

### 4.1 Structure d'une émulsion concentrée

La fraction volumique maximale possible pour des sphères monodisperses est de  $\phi = 0,74$  (organisation cristalline cubique à faces centrés ou hexagonal compact).

La fraction volumique aléatoire maximale (ou compacité maximale aléatoire, ou *random close-packing*) pour des sphères monodisperses est d'environ  $\phi = 0,65$ .

Pour des émulsions dont les globules sont monodisperses,  $\phi$  peut être supérieure à 0,74. Cela est rendu possible par la déformation des globules, qui prennent alors une forme polyédriques.  $\phi$  peut se rapprocher de 1, mais la phase externe reste continue (Figure 38).

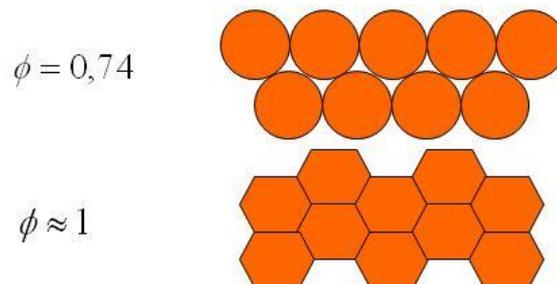


Figure 38 - Formes des globules d'une émulsion pour deux fractions volumiques  $\phi$  différentes

Les dispersions concentrées ont un comportement de fluide à seuil.

Pour une émulsion très concentrée ( $\phi \approx 1$ ), sous un cisaillement croissant (d'après Princen), les globules changent de forme (Figure 39).

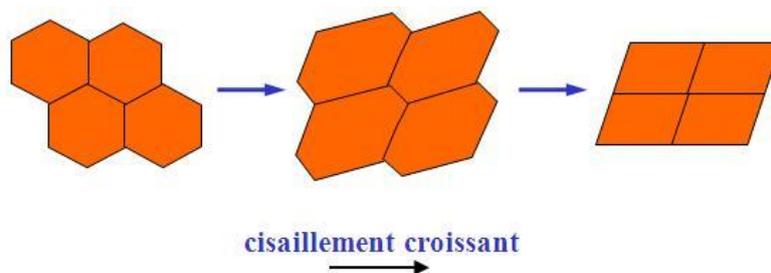


Figure 39 - Configurations successives de globules d'une émulsion très concentrée ( $\phi \approx 1$ ) sous un cisaillement croissant (d'après Princen)

### 4.2 Modèle d'ajustement pour des émulsions concentrées

Pour les émulsions concentrées, un exemple répandu de modèle d'ajustement est le modèle de Princen :

$$\tau = \tau_c + K \sqrt{\dot{\gamma}}$$

La courbe d'écoulement correspondante est la suivante (Figure 40) :

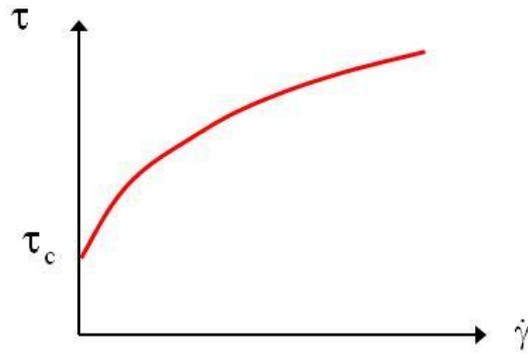


Figure 40 – Courbe d'écoulement  $\tau = f(\dot{\gamma})$  selon le modèle de Princen

On note l'existence d'un seuil d'écoulement et le caractère rhéofluidifiant de l'émulsion.

#### 4.3. Mécanisme de rupture d'une dispersion provoquée par un cisaillement

Nous étudions le cas d'une émulsion simple formée de globules. Les globules peuvent se rompre par cisaillement.

##### Fragmentation de globules simples (modèle de Taylor)

Le globule est soumis :

- à une contrainte de cisaillement  $\tau$  ;
- à une contrainte de cohésion  $\tau_{\text{cohésion}}$ , responsable de la forme sphérique.

Notons que la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du globule est donnée par la loi de Laplace (Figure 41) :

$$P - P_{\text{ext}} = \frac{2\sigma}{r}$$

où  $\sigma$  est la tension interfaciale, et  $r$  le rayon du globule.

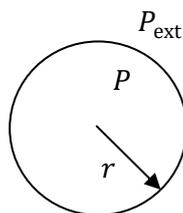


Figure 41 – Différence de pression de part et d'autre de l'interface d'un globule

La contrainte de cohésion  $\tau_{\text{cohésion}}$  du globule est régie par la tension interfaciale (on dit aussi par capillarité), et s'écrit :

$$\tau_{\text{cohésion}} \propto \frac{\sigma}{d}$$

avec  $\sigma$  tension interfaciale (notée parfois  $\gamma$  ou  $\Gamma$ ), et  $d$  diamètre du globule au repos.

Pour qu'il y ait rupture, il faut que  $\tau > \tau_{\text{cohésion}}$ . Pour comparer la contrainte de cisaillement et la contrainte de cohésion, on construit un nombre adimensionnel : le nombre capillaire  $Ca$ , ou nombre de Weber.

$$Ca = \frac{\text{cisaillement}}{\text{capillarité}} = \frac{\tau}{\tau_{\text{cohésion}}} = \frac{\tau d}{\sigma}$$

Il y a rupture du globule pour  $Ca > Ca_c$ . Usuellement, le nombre capillaire critique  $Ca_c$  est d'environ 1 (lorsque  $\frac{\eta_d}{\eta_c}$  est compris entre 0,1 et 1, avec  $\eta_d$  la viscosité de la phase dispersée, et  $\eta_c$  la viscosité de la phase continue (ou externe ou dispersante)).

La condition de fragmentation est donc :

$$\frac{\tau d}{\sigma} > Ca_c$$

soit

$$\frac{\eta \dot{\gamma} d}{\sigma} > Ca_c$$

$\eta$  étant la viscosité de l'émulsion pour le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

Dans le cas d'une solution diluée :

$$\frac{\eta_c \dot{\gamma} d}{\sigma} > Ca_c$$

$\eta_c$  étant la viscosité de la phase continue.

Exemple typique : avec  $d = 10 \mu\text{m}$ ,  $\sigma = 10 \text{ mN/m}$ ,  $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ , il y a fragmentation si  $\eta_c > 1 \text{ Pa.s}$ .

**Remarque** : La courbe représentative de  $Ca_c = f\left(\frac{\eta_d}{\eta_c}\right)$ , avec  $\eta_d$  la viscosité de la phase dispersée, et  $\eta_c$  la viscosité de la phase continue (ou dispersante) se trouve sur la Figure 42. On remarque en particulier que lorsque que  $\eta_d > \eta_c$ , le nombre capillaire critique  $Ca_c$  augmente très vite avec le rapport  $\frac{\eta_d}{\eta_c}$ . Il sera alors très difficile de casser les gouttelettes, le cisaillement nécessaire à cet effet étant alors trop élevé. Pour réduire  $Ca_c$ , on peut épaissir la phase externe (et donc augmenter la viscosité de la phase continue  $\eta_c$ ), par exemple, si la phase externe est aqueuse, en y ajoutant un polymère hydrophile (types carbomère ou poloxamère).

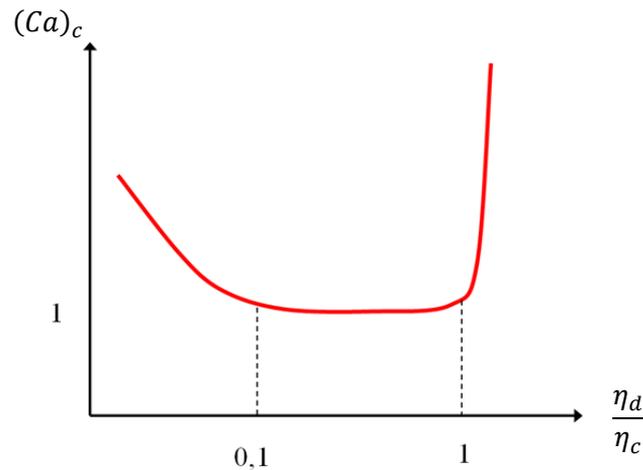


Figure 42 – Évolution du nombre capillaire critique  $Ca_c$  en fonction du rapport  $\frac{\eta_d}{\eta_c}$  entre la viscosité de la phase dispersée  $\eta_d$  et la viscosité de la phase continue  $\eta_c$

#### 4.4. Exemple de suivi de l'évolution d'une émulsion : cas des émulsions multiples

Une émulsion multiple est une émulsion dont les gouttelettes renferment elle-même d'autres gouttelettes plus petites. On peut donc avoir plusieurs phases différentes dans une émulsion multiple.

Par exemple, une émulsion E/H/E est une émulsion dont la phase externe est de l'eau. Cette phase externe contient des gouttelettes d'huile (globules huileux), et les gouttelettes d'huile contiennent elles-mêmes d'autres gouttelettes d'eau plus petites (microglobules aqueux).

La Figure 43 représente un exemple de globule huileux issu d'une émulsion multiple.

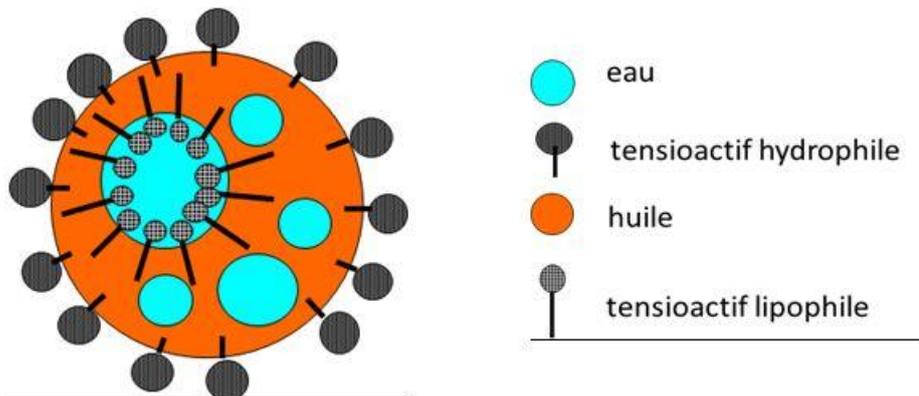


Figure 43 – Globule huileux d'émulsion multiple E/H/E, contenant des microglobules aqueux. Le globule huileux est contenu dans une phase externe aqueuse.

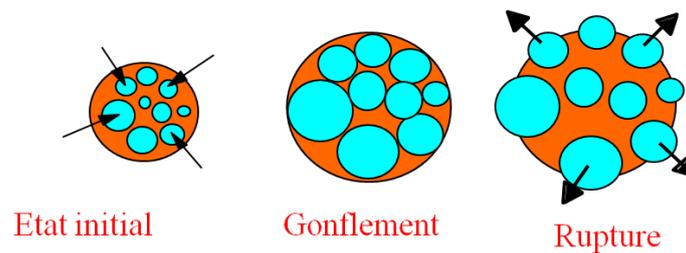
Un tel système présente deux interfaces, et sa formulation nécessite deux émulsionnants : un tensioactif lipophile qui vient se placer à la première interface entre la phase externe aqueuse et les globules huileux, et une deuxième interface qui vient se placer entre les globules huileux et les microglobules aqueux.

*Application : libérer un produit actif fragile encapsulé dans les petits globules aqueux*

L'émulsion sert à protéger le principe actif du milieu extérieur, mais aussi parfois de la phase aqueuse extérieure si elle contient un produit incompatible.

*Libération du produit actif*

Le principe actif est très hydrophile pour qu'il ne puisse pas traverser la phase huileuse. Or il existe un gradient de concentration entre les globules internes et la phase externe : les molécules d'eau migrent de la phase externe vers les globules internes par pression osmotique. Il s'ensuit un grossissement puis un éclatement des globules : on parle de **cinétique de gonflement/rupture (swelling/breakdown kinetics)** (Figure 44).



**Figure 44 – Gonflement et rupture d'une gouttelette d'émulsion multiple. La gouttelette renferme des globules internes qui gonflent par pression osmotique, conduisant à la rupture des globules internes, et donc également de la gouttelette.**

Pour éviter ce phénomène, on fabrique des émulsions très concentrées pour éviter que ce phénomène ne se produise dès la formation de l'émulsion.

Il y a donc très peu de phase externe, et il faut diluer l'émulsion pour l'utiliser.

La cinétique de gonflement/rupture peut être suivie grâce à la rhéologie, par exemple en traçant la variation de la viscosité en fonction du temps (Figure 45) :

— L'augmentation de la viscosité correspond au gonflement des globules huileux en mouvement dans la phase continue cisailée. En effet, le gonflement des globules huileux engendre une augmentation de la fraction volumique de l'émulsion, c'est-à-dire ici une augmentation du rapport entre le volume occupé par les globules huileux dans l'émulsion et le volume total de l'émulsion.

— La diminution de la viscosité correspond à l'éclatement de ces globules huileux, réduisant ainsi la fraction volumique de l'émulsion.

Notons qu'en mesurant la viscosité et grâce aux modèles d'ajustement, il est possible d'en déduire la fraction volumique réelle  $\phi$  de l'émulsion.

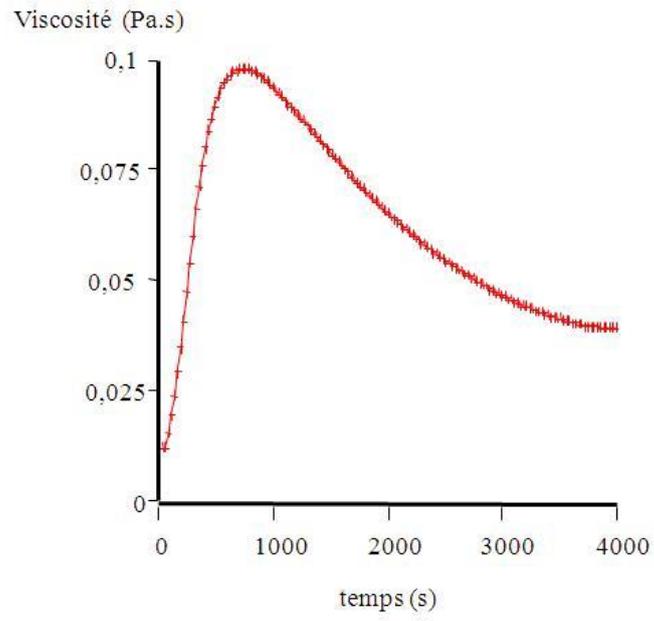


Figure 45 - Évolution de la viscosité avec le temps pour une cinétique de gonflement/rupture d'une émulsion multiple.

## IV. Mesure pratique de la viscosité

Nous nous intéresserons ici à des dispositifs de mesure de viscosité disponibles au Laboratoire de Physique Pharmaceutique.

### 1. Viscosimètre capillaire

Le viscosimètre capillaire est fondé sur un écoulement de Poiseuille cylindrique dans un tuyau en verre dont le diamètre est de l'ordre du millimètre.

#### 1.1. Écoulement de Poiseuille cylindrique

Dans un écoulement de Poiseuille cylindrique, le liquide s'écoule dans un tube cylindrique (Figure 46). Dans le cas le plus général, le tube est incliné et il y a une différence de pression entre l'entrée et la sortie du tube. Pour un liquide newtonien, le profil de vitesse dans le tube est parabolique.

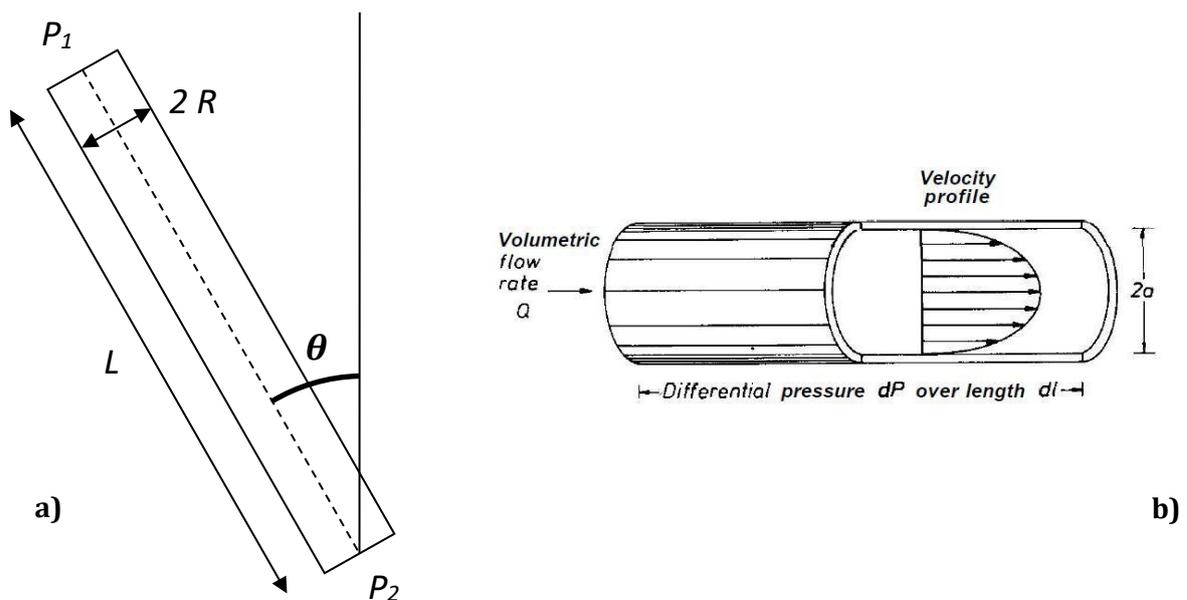


Figure 46 - a) Tube incliné b) Écoulement de Poiseuille pour un liquide newtonien dans un tube horizontal

Le débit  $Q$  vérifie l'équation (avec  $\rho$  la masse volumique du liquide,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $L$  la longueur du tube,  $R$  le rayon du tube,  $\theta$  l'inclinaison du tube par rapport à la verticale,  $\eta$  la viscosité dynamique du liquide,  $P_1$  la pression en amont du tube, et  $P_2$  la pression en aval) :

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta} \left( \frac{P_1 - P_2}{L} + \rho g \cos \theta \right)$$

qui, pour  $P_1 = P_2$  et  $\theta = 0^\circ$ , se réduit à :

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta} \rho g$$

soit, avec  $Q = \frac{V}{t}$  où  $V$  est un volume donné de liquide et  $t$  le temps d'écoulement de ce volume  $V$  à travers le capillaire :

$$\eta = \rho K t$$

où  $K = \frac{\pi R^4}{8V} g$  est une constante d'appareil.

### 1.2. Avantage et inconvénient principaux

L'avantage principal du viscosimètre capillaire, outre sa simplicité d'utilisation, est sa grande précision de mesure. Ainsi, par exemple, la viscosité de l'eau (environ 1 mPa.s à 20° C) peut être mesurée à 0,001 mPa.s près, contre 0,1 mPa.s pour un rhéomètre rotatif.

L'inconvénient principal est que le viscosimètre capillaire ne peut être utilisé que pour des fluides newtoniens.

## 2. Rhéomètre rotatif - Les différentes géométries classiques utilisées dans des rhéomètres rotatifs

On qualifie de « géométrie » l'ensemble rotor-stator d'un rhéomètre rotatif. Le rotor cisaille le liquide dont on désire mesurer la viscosité, tandis que le stator sert de récipient. Le liquide est placé entre le stator et le rotor dans un espace appelé entrefer ou « gap » en anglais. Par extension, le terme d'entrefer qualifie également la distance entre le rotor et le stator.

Les valeurs mesurées ou imposées par le rhéomètre sont le couple  $M$  (mesuré en N.m) et la vitesse angulaire  $\Omega$  (mesurée en rad/s). Il existe des relations de proportionnalité :

— entre la vitesse angulaire  $\Omega$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  d'une part,

— entre le couple  $M$  et la contrainte de cisaillement  $\tau$  d'autre part.

On a ainsi :

$$\tau = A M$$

$$\dot{\gamma} = B \Omega$$

$A$  et  $B$  étant des constantes d'appareil qui dépendent de la forme et des dimensions de la géométrie utilisée.

On a bien sûr alors la viscosité :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Pour toutes les géométries, il est nécessaire d'avoir un entrefer fin pour effectuer des mesures fiables. Pour un entrefer trop épais, le risque est d'avoir des écoulements hétérogènes dans l'entrefer.

Dans le cas particulier des suspensions, il faut que l'entrefer soit d'environ 5 fois le diamètre d'une particule pour valider l'hypothèse de milieu continu et considéré la suspension comme un fluide (autrement, il y a risque de blocage de particules dans l'entrefer).

### 2.1. Géométrie de Couette cylindrique

La géométrie de Couette cylindrique est composée d'un récipient fixe cylindrique de rayon  $R_e$  (rayon extérieur) et d'un cylindre tournant de rayon  $R_i$  (rayon intérieur). L'entrefer vaut donc  $R_e - R_i$ . La Figure 47 montre un schéma de la géométrie de Couette cylindrique.

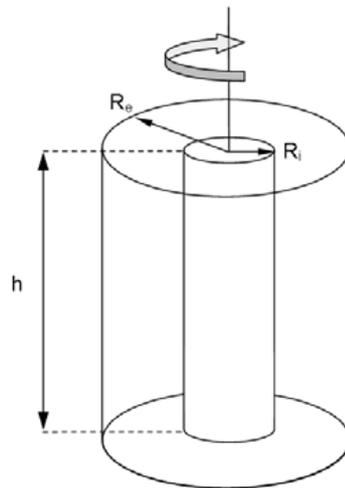


Figure 47 - Schéma d'une géométrie de Couette cylindrique

#### Avantage :

- Grande surface de contact entre la géométrie et le liquide, donc possibilité de mesurer des viscosités faibles.
- Il y a toujours un contact entre le liquide et la géométrie, alors qu'en cône-plan ou en plan-plan, le liquide peut plus facilement s'éjecter sur les côtés à fort taux de cisaillement, et le contact entre le liquide et la géométrie peut être plus difficile si le liquide s'étale bien sur le plan statique inférieur.

#### Inconvénients :

- Nécessité d'utiliser un volume important de liquide.
- Impossibilité de mesurer des contraintes normales à l'écoulement.
- Sédimentation ou crémage marqués pour des suspensions non isodenses (particules de densité différente de celle du solvant).

## 2.2. Géométrie double entrefer

La géométrie double entrefer est un dérivé de la géométrie de Couette cylindrique. La Figure 48 montre un schéma vu de profil de la géométrie double entrefer.

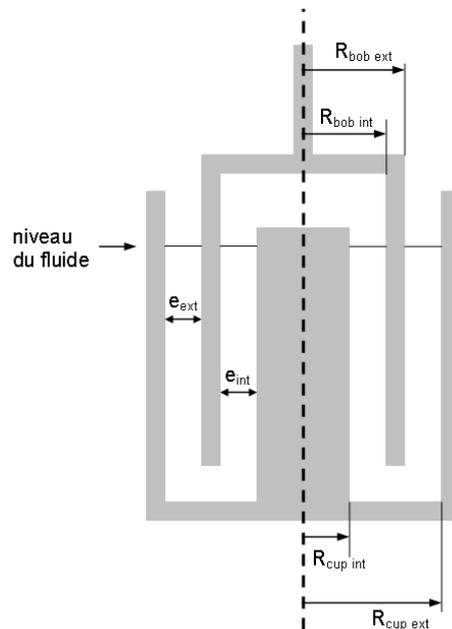


Figure 48 – Schéma de la géométrie double-gap vue de profil

Il y a deux entrefers ou gaps :

$$e_{ext} = R_{cup\ ext} - R_{bob\ ext}$$

$$e_{int} = R_{bob\ int} - R_{cup\ int}$$

Avantage :

— Très grande surface de contact entre la géométrie et le liquide, donc possibilité de mesurer des viscosités très faibles.

Inconvénients :

— Nécessité d'utiliser un volume très important de liquide.

— Impossibilité de mesurer des contraintes normales à l'écoulement.

— Sédimentation ou crémage marqués pour des suspensions non isodenses (particules de densité différente de celle du solvant).

## 2.3. Géométrie cône-plan

La géométrie cône-plan (Figure 49) est une géométrie privilégiée en particulier parce que le taux de cisaillement est constant sur toute la surface de la géométrie. En effet, si on se positionne à un rayon quelconque  $r$  de l'axe de rotation, on a le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}(r)$  au rayon  $r$  qui dépend de la vitesse  $v(r)$  au rayon  $r$  (vitesse tangente au cercle de rayon  $r$ ) et de l'entrefer  $e(r)$  au rayon  $r$  :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{v(r)}{e(r)} = \frac{r \cdot \Omega}{e(r)} = \frac{\Omega}{\tan \alpha_c}$$

avec  $\Omega$  vitesse angulaire du rotor et  $\alpha_c$  angle du cône-plan. On a :  $v(r) = r \Omega$  et  $\frac{e(r)}{r} = \tan \alpha_c$ .

$\Omega$  et  $\alpha_c$  sont indépendants du rayon  $r$ , donc  $\dot{\gamma}$  est également indépendant du rayon  $r$  : le taux de cisaillement est constant sur toute la surface de la géométrie.

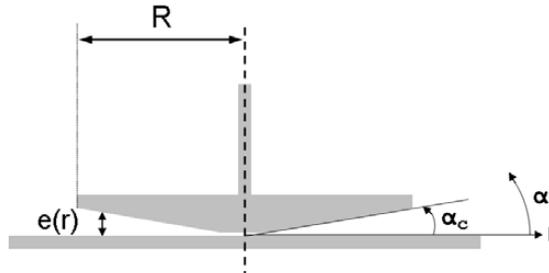


Figure 49 - Schéma de la géométrie cône-plan vue de profil

En pratique, l'angle  $\alpha_c$  est compris entre  $0,5^\circ$  et  $4^\circ$  (au-delà, l'écoulement risque d'être hétérogène). Plus l'angle  $\alpha_c$  est petit (et donc plus l'entrefer est fin), et plus le taux de cisaillement atteignable est grand, et inversement. Les cônes les plus répandus ont un angle  $\alpha_c$  de  $1$  ou  $2^\circ$ .

La pointe du cône est tronquée pour éviter le frottement entre le cône et le plan. La distance entre l'extrémité tronquée du cône et le plan est appelée troncature. Pour que des suspensions s'écoulent comme des liquides (sans que les particules s'entassent et ne bloquent l'écoulement), il faut que la troncature soit supérieure à environ 5 fois le diamètre d'une particule.

Typiquement, le diamètre du cône est de quelques centimètres, et la troncature est d'une dizaine ou d'une centaine de micromètres.

Pour des liquides de faibles viscosités, il faut utiliser un cône de grand diamètre, ou alors changer de géométrie.

Avantages :

- Taux de cisaillement constant sur toute la surface de la géométrie.
- Peu de liquide requis pour les mesures.
- Mesure possible de la contrainte normale à l'écoulement.

Inconvénients :

- Surface de contact plus réduite qu'en Couette cylindrique ou en double-gap.
- Risque de blocage de particules dans la troncature ou dans l'entrefer.

— Ne convient pas à l'étude des matériaux fragiles, qui risquent d'être détruits dans la troncature du cône-plan ou juste autour. Par exemple, dans le cas d'un gel, il y a risque de fracture du gel autour de la troncature.

### 2.4. Géométrie plan-plan

La géométrie plan-plan est une alternative à la géométrie cône-plan, en particulier dans le cas des suspensions et des gels.

Pour une suspension, si la troncature du cône-plan est inférieure à environ 5 fois le diamètre d'une particule de la suspension, il y a risque de blocages de particules dans la troncature et/ou la suspension ne peut être assimilée à un milieu continu : il est alors nécessaire d'utiliser un plan-plan.

Pour un gel, l'utilisation d'un plan-plan et le choix d'un entrefer adéquat permet d'éviter la fracturation possible du gel autour de la troncature. Toutefois, en l'absence de fracturation, un cône-plan est préférable car il offre un taux de cisaillement constant sur toute sa surface : il faut donc tester le gel avec un cône-plan.

Il faut aussi choisir un entrefer  $e$  du plan-plan de sorte que l'entrefer soit supérieure ou égale à environ 5 fois le diamètre d'une particule de la suspension pour éviter un éventuel blocage de particules qui fausserait les mesures.

La Figure 50 montre un schéma vu de profil de la géométrie plan-plan.

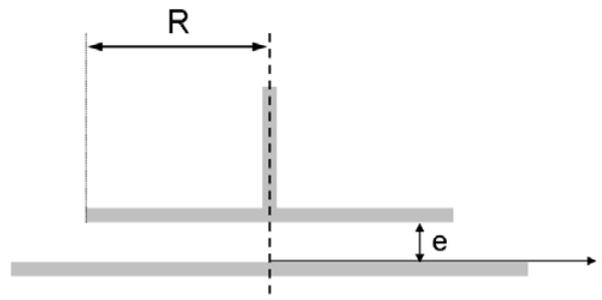


Figure 50 - Schéma de la géométrie plan-plan vue de profil

#### Avantages :

- Peu de liquide requis pour les mesures.
- Mesure possible de la contrainte normale à l'écoulement.
- Possibilité de faire varier l'entrefer, et donc de l'adapter pour l'étude des suspensions ou des matériaux fragiles.

#### Inconvénients :

- Taux de cisaillement pas identique sur toute la surface de plan-plan, d'où un risque d'écoulement inhomogène du liquide (en pratique, le rhéomètre calcule une valeur moyenne du taux de cisaillement sur la surface du plan-plan).
- Surface de contact plus réduite qu'en Couette cylindrique ou en double-gap.

## V. Viscoélasticité et test oscillatoire

### 1. Viscoélasticité

La viscoélasticité correspond à un comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique (déformation proportionnelle à la contrainte appliquée) et celui d'un liquide (déformation qui augmente dans le temps tant qu'une contrainte est appliquée).

Un exemple typique est le Silly Putty, une pâte de silicone particulière qui rebondit élastiquement lorsqu'il est projeté sur le sol, mais qui s'étalent comme un liquide quand on le laisse posé suffisamment longtemps sur un plan. D'autres exemples de fluides viscoélastiques sont des solutions concentrées aqueuses de polymères comme le polyoxyéthylène (PEO), la pâte à pain ou les fibres textiles artificielles.

Dans le cas du Silly Putty, quand la vitesse de variation de contrainte appliquée est très élevée (comme lors d'un impact), la structure interne du matériau n'a pas le temps de se réarranger pour s'adapter, et le matériau réagit comme un solide élastique. Au contraire, dans le cas d'une vitesse de variation faible de la contrainte appliquée (par exemple, contrainte constante pendant un temps très long), la structure interne du matériau a le temps de se réarranger et réagit comme un liquide.

Remarque : Les fluides viscoélastiques présentent également généralement des différences de contraintes normales entre les composantes parallèles et perpendiculaires au plan de cisaillement. Un tel phénomène est la cause du gonflement de jet de certains polymères à la sortie d'un orifice, ou de l'effet Weissenberg dans lequel le fluide remonte l'axe de rotation vertical d'un batteur rotatif.

On observe également parfois pour les fluides viscoélastiques des effets spectaculaires d'étirement dues à leur forte viscosité élongationnelle (résistance à l'étirement). Par exemple, si on plonge l'extrémité d'une seringue dans un tel liquide et que l'on commence à l'aspirer, l'aspiration peut se poursuivre même une fois l'extrémité de la seringue hors du liquide, ce qu'il est impossible de faire avec de l'eau.

### 2. Test oscillatoire

Il s'agit de faire subir au matériau des variations sinusoïdales de la contrainte (resp. de la déformation), et de mesurer la réponse correspondante, c'est-à-dire les variations sinusoïdales de la déformation (resp. de la contrainte).

La réponse du matériau est très variable suivant la fréquence de sollicitation (en contrainte ou en déformation), l'amplitude de la sollicitation, et les temps de réarrangement de la structure interne du matériau.

L'amplitude de la sollicitation est prise suffisamment faible pour que le matériau retrouve son état initial lorsque la sollicitation est nulle (donc à chaque fois que la sinusoïde de la contrainte ou de la déformation en fonction du temps passe par zéro) ; cela n'est pas le cas si

l'amplitude de la sollicitation est trop grande et modifie profondément la structure du matériau de manière irréversible (la période d'oscillation étant petite par rapport au temps d'évolution du matériau). Si les amplitudes des sinusoides sont suffisamment faibles, on est alors dans le domaine des petites déformations, ou domaine linéaire. Dans ce domaine, les modules élastique et visqueux (grandeurs caractéristiques du comportement élastique et visqueux du matériau) ne varient pas avec l'amplitude de la sollicitation.

### 2.1. Modules élastique $G'$ et visqueux $G''$

Soit des oscillations de contrainte de pulsation  $\omega$  engendrant des oscillations de déformation. Quantitativement, les mesures sous sollicitation sinusoïdale permettent de déterminer le module de rigidité complexe  $G^*(\omega)$  qui relie la contrainte complexe  $\tau^*(t) = \tau_0(\omega) e^{i(\omega t + \delta)}$  à la déformation complexe  $\gamma^*(t) = \gamma_0(\omega) e^{i\omega t}$ , avec :

$$\tau^*(t) = G^*(\omega) \gamma^*(t)$$

$\delta$  correspond au déphasage (ou angle de phase, ou angle de perte) entre les oscillations de la contrainte et des oscillations en déformation.

Le module de rigidité complexe  $G^*(\omega)$  s'écrit, par définition d'un nombre complexe :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$$

mais ce module peut s'écrire également :

$$G^*(\omega) = \frac{\tau^*(t)}{\gamma^*(t)} = \frac{\tau_0(\omega) e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0(\omega) e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0(\omega)}{\gamma_0(\omega)} e^{i\delta} = |G^*(\omega)| [\cos \delta + i \sin \delta]$$

avec  $|G^*(\omega)| = \frac{\tau_0(\omega)}{\gamma_0(\omega)}$ .

D'où les définitions des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  :

— La partie réelle  $G'(\omega)$  du module de rigidité complexe  $G^*(\omega)$  est le module élastique (ou module de conservation), et est proportionnelle à l'énergie élastique emmagasinée (et donc « conservée ») puis restituée au cours d'un quart de cycle de sollicitation.  $G'(\omega)$  est ainsi directement liée à l'élasticité du matériau. On a :  $G'(\omega) = |G^*(\omega)| \cos \delta$ .

— La partie imaginaire  $G''(\omega)$  du module de rigidité complexe  $G^*(\omega)$  est le module visqueux (ou module de perte), et est proportionnelle à l'énergie dissipée (et donc « perdue ») par frottement visqueux.  $G''(\omega)$  est ainsi directement liée à la viscosité du matériau. On a :  $G''(\omega) = |G^*(\omega)| \sin \delta$ .

— Le déphasage (ou angle de phase, ou angle de perte)  $\delta$  permet également de décrire un écoulement oscillatoire. Le déphasage  $\delta$  représente l'avance de phase de la contrainte par rapport à la déformation. La relation suivante lie  $\delta$ ,  $G'$  et  $G''$  :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

La valeur du déphasage  $\delta$  est comprise entre 0 et 90°.

Pour un solide purement élastique, on a :  $G'(\omega) = G$  et  $G''(\omega) = 0$ , où  $G$  est le module de cisaillement du matériau. Le déphasage  $\delta$  vaut alors  $0^\circ$ .

Pour un liquide purement visqueux, on a :  $G'(\omega) = 0$  et  $G''(\omega) = \eta\omega$ , où  $\eta$  est la viscosité dynamique du matériau. Le déphasage  $\delta$  vaut alors  $90^\circ$ .

Un déphasage  $\delta$  de  $45^\circ$  correspond à un matériau pour lequel  $G'(\omega) = G''(\omega)$  : le matériau se comporte autant comme un solide élastique que comme un liquide visqueux.

### 2.1. Viscosité complexe $\eta^*$

Pour des fluides ayant un caractère essentiellement visqueux avec une faible composante élastique, il est plus significatif (mais équivalent) d'introduire une viscosité complexe :

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

Or

$$\eta^*(\omega) = \frac{\tau^*(t)}{\dot{\gamma}^*(t)} = \frac{\tau^*(t)}{i\omega\gamma^*(t)} = \frac{G'(\omega) + iG''(\omega)}{i\omega} = \frac{iG'(\omega) - G''(\omega)}{-\omega}$$

Soit

$$\eta^*(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i\frac{G'(\omega)}{\omega}$$

D'où les relations :

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

et

$$\eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

Pour un fluide purement visqueux sans élasticité, on retrouve bien :  $\eta'(\omega) = \eta$  et  $\eta''(\omega) = 0$ .

Pour un fluide viscoélastique quelconque, le lien entre expériences en oscillatoire et en écoulement est le suivant :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma})$$

Lorsque la fréquence d'oscillation tend vers zéro, la partie réelle de la viscosité complexe est égale à la viscosité dynamique en écoulement lorsque le taux de cisaillement tend vers zéro.

La fréquence de transition entre le régime visqueux à basse fréquence (nombre de Deborah petit devant l'unité) et le régime élastique à haute fréquence (nombre de Deborah grand devant l'unité) permet d'obtenir une estimation du temps de relaxation du matériau (puisqu'à la transition, le nombre de Deborah est de l'ordre de l'unité, et que le temps de sollicitation est l'inverse de la fréquence), et donc une estimation du temps caractéristique de réponse de la structure interne du fluide.

### 3. Modèles mécaniques de fluides viscoélastiques

Il est possible de modéliser le comportement des fluides viscoélastiques avec des modèles mécaniques, en considérant que le matériau se comporte tantôt comme un ressort (comportement de solide élastique) ou comme un amortisseur (comportement de liquide visqueux), et ainsi d'obtenir des expressions analytiques approchées des modules.

En effet, dans un matériau viscoélastique, certains éléments de sa microstructure peuvent stocker de l'énergie à la manière d'un ressort, comme un segment de polymère que l'on étire ou une pelote statistique de polymère qui serait déformée de son état de repos en forme de sphère. Ces éléments étant en mouvement dans une phase continue liquide dissipent de l'énergie par frottement visqueux, à la manière d'un amortisseur.

Différentes configurations de ressorts et d'amortisseurs existent suivant la complexité des matériaux rencontrés, donnant naissance à plusieurs modèles mécaniques différents. On peut citer par exemple :

- le modèle de Maxwell, avec un piston et un amortisseur en série (Figure 51) ;
- le modèle de Maxwell généralisé, avec des ensembles ressort-amortisseur de Maxwell en parallèle (Figure 52) ;
- le modèle de Kelvin-Voigt, avec un piston et un amortisseur en parallèle (Figure 53) ;
- le modèle de Kelvin-Voigt généralisé, avec des ensembles ressort-amortisseur de Kelvin-Voigt en série (Figure 54) ;
- le modèle de Burgers, un ensemble ressort-amortisseur de Maxwell en série avec un ensemble ressort-amortisseur de Kelvin-Voigt (Figure 55).

#### 3.1. Modèle de Maxwell

Le modèle du « liquide de Maxwell » rend compte du cas d'un fluide viscoélastique se comportant comme un liquide de viscosité  $\eta$  à des fréquences angulaires  $\omega$  faibles, et comme un solide de module élastique  $G$  à des fréquences angulaires  $\omega$  élevées. Cela correspond qualitativement au comportement des pâtes de silicone de type Silly Putty.

Ce modèle est qualifié de « liquide ». En effet, appliquons une force constante  $F$  pendant un temps donné  $t$  (échelon de force) pour déformer l'ensemble amortisseur-ressort. Lorsqu'on arrête d'appliquer la force  $F$ , le ressort reprend immédiatement sa forme, alors que l'amortisseur reste déformé : le matériau se comporte plutôt comme un liquide.

Du point de vue des relations contrainte-déformation, le matériau se comporte comme un ressort (contrainte proportionnelle à la déformation :  $\tau^* = G \gamma^*$ ) en série avec un amortisseur (contrainte proportionnelle au taux de cisaillement :  $\tau^* = \eta \dot{\gamma}^* = i\omega \eta \gamma^*$ ) (Figure 51).

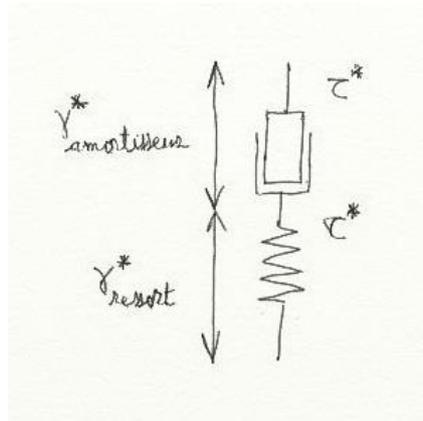


Figure 51 - Modèle mécanique d'un liquide de Maxwell

Pour des excitations à hautes fréquences, l'amortisseur n'a pas le temps de réagir et le système se comporte comme un ressort pur. Pour des excitations à basses fréquences, le ressort est à peine déformé, et seul l'amortisseur intervient. Dans ce système, on retrouve la contrainte appliquée  $\tau^*$  aussi bien sur le ressort que sur l'amortisseur. Les déformations du ressort et de l'amortisseur s'ajoutent, avec :

$$\gamma^*_{Maxwell} = \gamma^*_{ressort} + \gamma^*_{amortisseur} = \frac{\tau^*}{G} + \frac{1}{i\omega} \frac{\tau^*}{\eta}$$

Or, on a :

$$\gamma^*_{Maxwell} = \frac{\tau^*}{G^*} = \frac{\tau^*}{G' + iG''}$$

D'où :

$$G' + iG'' = \frac{i\omega \eta}{1 + i\omega \frac{\eta}{G}} = \frac{i\omega \eta}{1 + i\omega \theta}$$

où  $\theta = \frac{\eta}{G}$  représente le temps caractéristique de relaxation du fluide, qui détermine la fréquence  $\omega$  de transition entre les régimes de fréquence où le fluide apparaît comme un liquide ( $\omega \ll \theta^{-1}$ , soit  $De \ll 1$ ), et comme un solide élastique ( $\omega \gg \theta^{-1}$ , soit  $De \gg 1$ ). On a également :

$$G' = \frac{\eta\omega^2\theta}{1 + (\omega\theta)^2} = G \frac{(\omega\theta)^2}{1 + (\omega\theta)^2}$$

et

$$G'' = \frac{\omega \eta}{1 + (\omega\theta)^2} = G \frac{\omega\theta}{1 + (\omega\theta)^2}$$

On remarque que pour un liquide de Maxwell, le déphasage est donné par :

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega \theta}$$

Un liquide de Maxwell à  $n$  temps de relaxation peut être modélisé par  $n$  ensembles ressort-amortisseur de Maxwell en parallèle, chaque ensemble étant caractérisé par un module élastique  $G_i$  et une viscosité  $\eta_i$  : il s'agit du modèle de Maxwell généralisé (Figure 52).

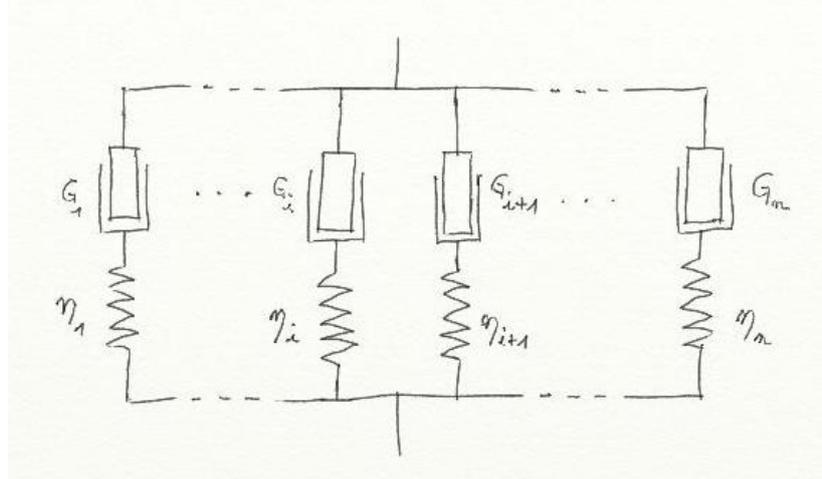


Figure 52 - Modèle de Maxwell généralisé

### 3.2. Modèle de Kelvin-Voigt

Le modèle du « solide de Kelvin-Voigt » se comporte, à l'inverse du modèle de Maxwell, comme un solide élastique à des fréquences d'excitation faibles, et comme un liquide visqueux à des fréquences d'excitation élevées. Le matériau est cette fois modélisé comme un ressort en parallèle avec un amortisseur (Figure 53).

Ce modèle est qualifié de « solide ». En effet, appliquons une force constante  $F$  pendant un temps donné  $t$  (échelon de force) pour déformer l'ensemble amortisseur-ressort. Lorsqu'on arrête d'appliquer la force  $F$ , le ressort et l'amortisseur reprennent immédiatement leur forme initiale, le ressort entraînant l'amortisseur avec lui : le matériau se comporte plutôt comme un solide élastique.

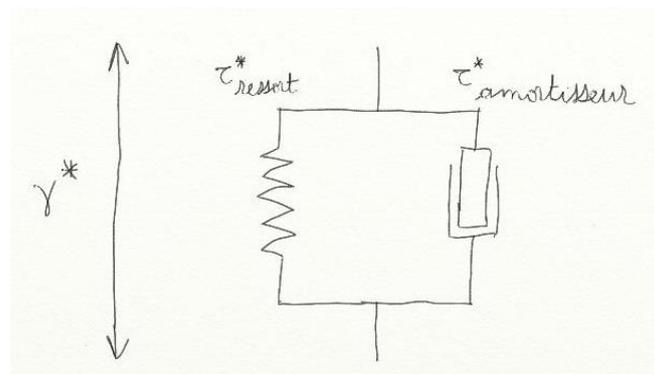


Figure 53 - Modèle mécanique d'un solide de Kelvin-Voigt

Les contraintes du ressort et de l'amortisseur s'ajoutent, avec :

$$\tau^*_{\text{Kelvin-Voigt}} = \tau^*_{\text{ressort}} + \tau^*_{\text{amortisseur}} = G\gamma^* + i\omega\eta\gamma^*$$

Or, on a :

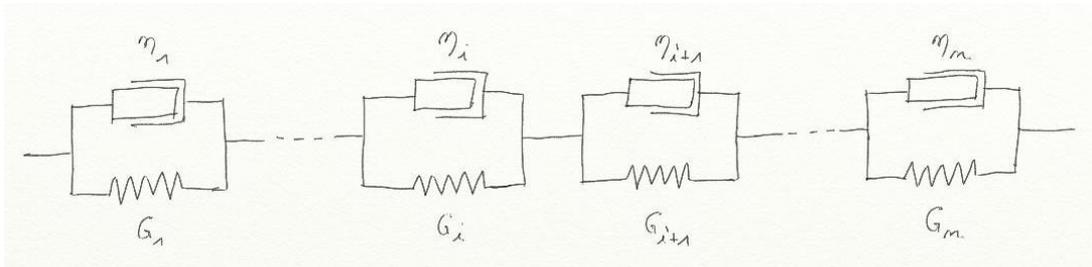
$$\tau^*_{Kelvin-Voigt} = (G' + iG'') \gamma^*$$

D'où :

$$G' + iG'' = G + i\omega \eta = G(1 + i\omega \theta)$$

où  $\theta = \frac{\eta}{G}$  représente le temps caractéristique de relaxation du fluide.

Un solide de Kelvin-Voigt à  $n$  temps de relaxation peut être modélisé par  $n$  ensembles ressort-amortisseur de Kelvin-Voigt en série, chaque ensemble étant caractérisé par un module élastique  $G_i$  et une viscosité  $\eta_i$  : il s'agit du modèle de Kelvin-Voigt généralisé (Figure 54).

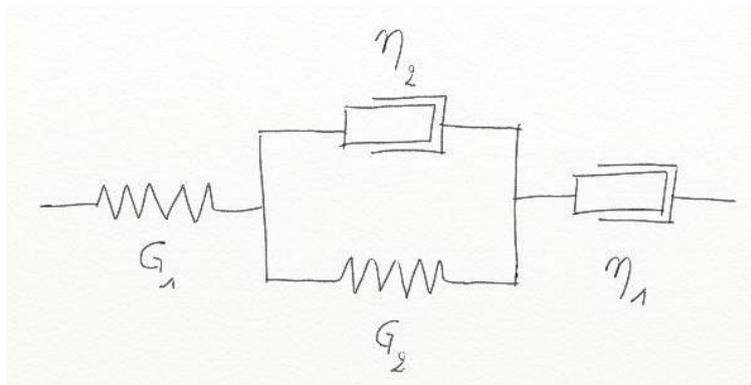


**Figure 54 - Modèle de Kelvin-Voigt généralisé**

On ajoute parfois, dans le modèle de Kelvin-Voigt généralisé, un ensemble ressort-amortisseur de Maxwell en série avec les  $n$  ensembles ressort-amortisseur de Kelvin-Voigt, ceci afin de décrire un comportement élastique à faible déformations et un comportement visqueux à hautes déformations. Il s'agit alors d'un modèle comparable au modèle de Burgers.

### 3.3. Modèle de Burgers

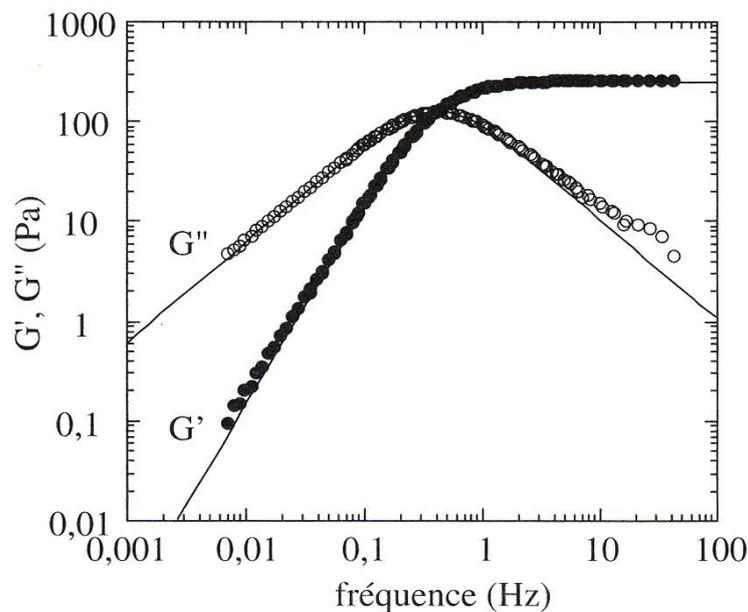
Dans le modèle de Burgers, un ensemble ressort-amortisseur de Maxwell est mis en série avec un ensemble ressort-amortisseur de Kelvin-Voigt (Figure 55). Il permet de modéliser des matériaux plus complexes que les cas limites décrits avec les modèles simples de Maxwell ou de Kelvin-Voigt.



**Figure 55 - Modèle de Burgers**

#### 4. Exemple de caractéristiques d'un fluide viscoélastique

La Figure 56 montre les caractéristiques rhéologiques d'un fluide contenant des micelles géantes : il s'agit de solutions de molécules de composés tensioactifs qui se groupent en structures vermiformes de très faibles diamètres (deux tailles moléculaires) et de grandes longueurs. Ces structures sont qualifiées de « vivantes » car elles se coupent et se rattachent en permanence de manière dynamique.



**Figure 56 - Variation en fréquence des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  d'une solution de micelles géantes neutres à 25°C (solution de chlorure de cetylpyridium et de salicylate de sodium de concentration 12% dans de l'eau salée avec 0,5 M de NaCl). La ligne continue correspond à un ajustement par le modèle de Maxwell avec les valeurs de paramètres  $\theta = 0,38$  s et  $G = 249$  Pa.**

Sur la figure, on distingue deux comportements suivant la fréquence de l'écoulement. Aux fréquences inférieures à 0,2 Hz, les solutions se comportent essentiellement comme des fluides visqueux. Aux fréquences supérieures à 2 Hz, le module élastique  $G'$  est pratiquement constant, et le module visqueux  $G''$  décroît ; le comportement du fluide se rapproche de celui d'un solide élastique. Le modèle de Maxwell convient bien pour décrire ce système.

On remarque qu'à hautes fréquences (supérieures à 10 Hz), le module visqueux  $G''$  dévie vers le haut par rapport au modèle de Maxwell à cause de nouveaux mécanismes de perte d'énergie.

## VI. Rhéomètres interfaciaux

### 1. Introduction

Le formalisme et les techniques développés en rhéologie « volumique » (c'est-à-dire pour l'étude rhéologique d'un volume de fluide) peuvent être transposés et utilisés pour étudier non plus des volumes (espace tridimensionnel), mais des interfaces (espace bidimensionnel). La difficulté réside dans la sollicitation de l'interface, ce qui peut se réaliser classiquement de deux manières : soit par dilatation, soit par cisaillement, tout en s'affranchissant des effets de viscosités de chaque phase volumique de part et d'autre de l'interface. Il est important de relever qu'en rhéologie interfaciale de cisaillement, la sollicitation de l'interface se fait à aire constante, alors qu'en rhéologie interfaciale de dilatation, la sollicitation de l'interface se fait à aire variable (l'interface étant alors dilatée et/ou compressée). Les deux types de sollicitation sont donc complémentaires.

La rhéologie interfaciale est un domaine en plein développement Son intérêt réside dans la corrélation entre la rhéologie d'une interface et le comportement général d'un fluide présentant de nombreuses interfaces, par exemple une émulsion ou une mousse. En effet, la présence de tensioactifs, de protéines, de polymères ou de particules peuvent modifier significativement les propriétés d'une interface, et donc affecter la mouillabilité de fluide ou la viscoélasticité de gouttelettes d'émulsions ou de bulles d'air, par exemple. Ainsi, la formulation, la stabilisation et même le comportement rhéologique volumique d'une émulsion ou d'une mousse dépendent de la rhéologie de leurs interfaces.

Nous parlerons ici des techniques commerciales actuellement disponibles en rhéologie interfaciale de cisaillement et de dilatation.

### 2. Rhéomètres interfaciaux de cisaillement

Le principe de fonctionnement des rhéomètres interfaciaux de cisaillement est proche de celui des rhéomètres volumiques à cisaillement imposé : une géométrie (objet ici en forme d'aiguille, de bi-cône ou d'anneau par exemple), posée à une interface, impose une contrainte de cisaillement, et le déplacement de la géométrie (et par la suite la déformation de l'interface) est enregistré par l'appareil. Il est également possible de travailler à déformation imposée, et de mesurer la contrainte nécessaire pour imposer la déformation voulue. La sollicitation de l'interface se fait à aire constante.

#### 2.1 Grandeurs rhéologiques interfaciales

Le formalisme développé pour ces rhéomètres est directement calqué sur le formalisme des rhéomètres volumiques et adapté pour les spécificités d'une interface. On définit ainsi :

- une contrainte interfaciale de cisaillement  $\tau_i$  (homogène à une force par unité de longueur et dont l'unité est le  $\text{N.m}^{-1}$  ou, de manière équivalente, le  $\text{Pa.m}$ ) ;

- un taux de cisaillement interfacial  $\dot{\gamma}_i$  (homogène à l'inverse d'un temps et dont l'unité est, comme en rhéologie volumique, la  $s^{-1}$ ) ;
- une viscosité interfaciale de cisaillement  $\eta_i$  (définie comme étant le rapport entre contrainte et taux de cisaillement :  $\eta_i = \tau_i / \dot{\gamma}_i$ , et dont l'unité est le N.s.m<sup>-1</sup> ou, de manière équivalente, le Pa.s.m).

Typiquement, les valeurs de la viscosité interfaciale  $\eta_i$  varient entre  $10^{-6}$  Pa.s.m et 1 Pa.s.m, suivant la structuration de l'interface. Notons qu'il n'y a pas forcément de lien entre les viscosités des phases volumiques et la viscosité de l'interface.

Les propriétés d'écoulement de l'interface peuvent ainsi être étudiées avec les rhéogrammes  $\tau_i = f(\dot{\gamma}_i)$ . Il est toutefois plus courant et plus intéressant d'étudier les propriétés viscoélastiques de l'interface, qui sont essentielles pour expliquer le comportement d'un fluide présentant de nombreuses interfaces (par exemple une émulsion). Classiquement, les propriétés viscoélastiques sont déterminées lors de sollicitations sinusoïdales. On introduit alors, comme en rhéologie volumique :

- le module complexe interfacial de cisaillement  $G_i^*$  (unité : Pa.m) ;
- le module élastique (ou de conservation) interfacial de cisaillement  $G_i'$  (ce module est la partie réelle de  $G_i^*$  ; unité : Pa.m) ;
- le module visqueux (ou de perte) interfacial de cisaillement  $G_i''$  (ce module est la partie imaginaire de  $G_i^*$  ; unité : Pa.m).

Les valeurs des modules interfaciaux élastique  $G_i'$  ou visqueux  $G_i''$  varient typiquement entre  $10^{-6}$  Pa.m et 1 Pa.m, suivant l'élasticité de l'interface.

### 1.2 Nombre de Boussinesq

Lors de la sollicitation de l'interface par la géométrie, les viscosités des phases volumiques peuvent gêner les mesures de la viscosité interfaciale  $\eta_i$  ou des modules interfaciaux élastique  $G_i'$  et visqueuse  $G_i''$ . En effet, la géométrie cisaille non seulement l'interface, mais aussi les phases volumiques avec lesquelles elle est en contact, et la contribution des phases volumiques ne sont plus négligeables si la surface de contact entre la géométrie et les phases volumiques est suffisamment grande et/ou si les phases volumiques sont très visqueuses.

Le nombre de Boussinesq, noté  $Bo$ , est un nombre adimensionnel qui exprime le rapport entre la contribution visqueuse de l'interface (force de traînée à l'interface) et la contribution visqueuse des phases volumiques (force de traînée des phases volumiques). Il s'écrit de la manière suivante :

$$Bo = \frac{\eta_i}{\eta_{v1} + \eta_{v2}} \frac{P_c}{A_c}$$

avec  $\eta_i$  la viscosité interfaciale,  $\eta_{v1}$  et  $\eta_{v2}$  les viscosités des deux phases volumiques,  $P_c$  le périmètre de contact entre la géométrie à l'interface et les phases volumiques et  $A_c$  la surface de

contact entre la géométrie à l'interface et les phases volumiques. Dans le cas d'une interface liquide/gaz, la viscosité du gaz est négligée.

Dans le cas où  $Bo \gg 1$ , les effets interfaciaux l'emportent sur les effets volumiques. C'est le contraire dans le cas où  $Bo \ll 1$ . Il est donc plus simple de travailler avec  $Bo \gg 1$ , puisque les effets volumiques sont alors négligeables. Si  $Bo \ll 1$ , il faut effectuer des corrections parfois complexes pour s'affranchir des effets volumiques.

Pour maximiser les chances d'obtenir un nombre de Boussinesq élevé, il est possible de choisir des géométries pour lesquelles le rapport  $P_c/A_c$  est grand. C'est le cas des géométries de type aiguille ou anneau. Inversement, le rapport  $P_c/A_c$  est petit pour des géométries du type bi-cône, et il faut alors tenir compte d'emblée des effets volumiques. Moyennant ces corrections, les mesures avec des géométries du type bi-cônes se révèlent aussi fiables que les mesures avec des géométries du type aiguille ou anneau. Notons enfin que le rapport  $\eta_i/(\eta_{v1} + \eta_{v2})$  a également son importance, et que pour n'importe quelle géométrie, il faut tenir compte des effets volumiques dans le cas où  $Bo \gg 1$ .

### 1.3 Géométries

Nous nous intéressons ici plus particulièrement à trois géométries disponibles commercialement : l'aiguille, le bi-cône et l'anneau.

#### 1.3.1 Aiguille

Dans un rhéomètre interfacial à aiguille, l'aiguille placée à l'interface se déplace le long d'une cuve allongée contenant le ou les liquides (Figure 57).

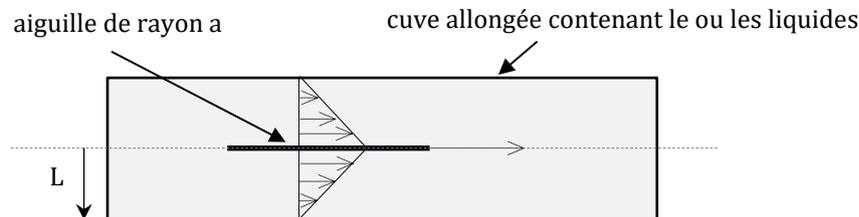


Figure 57 - Schéma d'un rhéomètre interfacial à aiguille (vue de haut). L'aiguille (au centre) est maintenue à l'interface grâce à la tension interfaciale. Entre l'aiguille et les bords de la cuve, l'interface est cisailée, ce qui engendre un profil de vitesse.

L'aiguille métallique est mise en mouvement par un champ magnétique. Typiquement, l'aiguille est de quelques cm de longueur, son rayon  $a$  est inférieur au mm, et la largeur  $2L$  de la zone cisailée (sur laquelle se déploient les deux profils de vitesse sur la figure) est de l'ordre du cm. Le nombre de Boussinesq s'écrit en première approximation :

$$Bo = \frac{\eta_i}{\eta_{v1} + \eta_{v2}} \frac{1}{a}$$

où  $a$  le rayon de l'aiguille (unité : m).

La contrainte interfaciale  $\tau_i$  de cisaillement s'écrit comme étant  $\tau_i = F/(2L)$  où  $F$  est la force appliquée sur l'aiguille et  $2L$  la largeur de la zone cisailée. La déformation  $\gamma_i$  de l'interface

s'écrit  $\gamma_i = z/(L - a)$ , en notant  $z$  le déplacement longitudinal de l'aiguille. Lors d'expériences en oscillation, le module complexe  $G_i^*$  se déduit à partir de la relation  $\tau_i = G_i^* \gamma_i$ .

### 1.3.2 Bi-cône

La géométrie bi-cône se fixe sur un rhéomètre rotatif classique. La tranche du bi-cône est placée au niveau de l'interface à étudier (Figure 58).

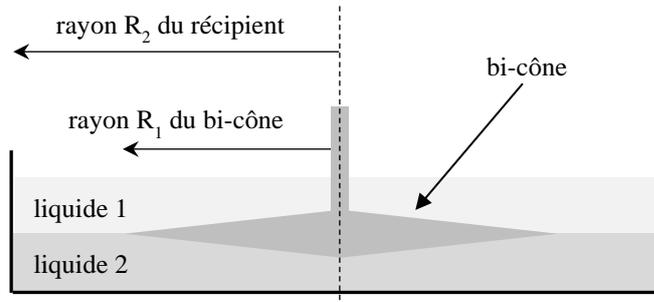


Figure 58 - Schéma d'un rhéomètre interfacial à bi-cône (vue de profil).

Pour le bi-cône, le nombre de Boussinesq s'écrit en première approximation :

$$Bo = \frac{\eta_i}{\eta_{v1} + \eta_{v2}} \frac{1}{R_1}$$

où  $R_1$  correspond au rayon du bi-cône.

La géométrie bi-cône est assimilable à une géométrie de Couette à deux dimensions. Si la contribution des phases volumiques est négligeable ( $Bo \gg 1$ ), les grandeurs rhéologiques  $\tau_i$ ,  $\gamma_i$  et  $\dot{\gamma}_i$  sont déduites des équations suivantes :

$$\tau_i = \frac{1}{4\pi} \frac{R_2^2 - R_1^2}{R_2^2 R_1^2} M$$

$$\gamma_i = \frac{R_2^2 + R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \varphi$$

$$\dot{\gamma}_i = \frac{R_2^2 + R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega$$

où  $M$  est le couple appliqué sur le rotor,  $\varphi$  l'angle de rotation du bi-cône (mesuré à partir d'une position de référence) et  $\Omega = \dot{\varphi}$  la vitesse angulaire du bi-cône. Comme en rhéologie volumique, ces équations ne sont valables que pour des entrefers fins, pour lesquels  $(R_2 - R_1)/R_1 \ll 1$ .

La grande surface de contact entre le bi-cône et les phases volumiques rend souvent nécessaire une correction aux calculs, afin de soustraire les effets visqueux dus à ces phases volumiques et de ne mesurer que les effets interfaciaux. Une telle correction nécessite notamment la connaissance des viscosités de chaque phase volumique. Différents auteurs, en particulier Oh et Slattery (dont les travaux ont été utilisés par Anton Paar dans leur dispositif), ont proposé des études analytiques approfondies permettant des mesures des propriétés interfaciales en s'affranchissant des effets visqueux volumiques.

### 1.3.3 Anneau

Les premières expériences de rhéologie interfaciale de cisaillement utilisant un anneau ont été réalisées avec un anneau de Du Noüy (anneau métallique dont le rayon est de l'ordre du cm et dont la section circulaire est millimétrique). L'anneau de Du Noüy est au départ destiné à la mesure de la tension superficielle (donc tension à l'interface liquide/gaz) en posant l'anneau à la surface d'un liquide et en arrachant l'anneau verticalement de la surface du liquide. Dans le cas de mesures de rhéologie interfaciale, l'anneau est posé à l'interface liquide/liquide ou liquide/gaz, et tourne autour de son axe de symétrie dans un plan horizontal (l'anneau est fixé sur un rhéomètre rotatif classique). Cependant, ce dispositif n'était pas satisfaisant, en particulier à cause de l'interface à l'intérieur de l'anneau, interface dont la contribution à la mesure n'était pas claire. Par ailleurs, une étude approfondie de l'effet visqueux de chaque phase n'existe pas pour l'anneau de Du Noüy.

Pour pallier à ce problème, un autre dispositif plus rigoureux a été développé par la société TA Instruments. L'idée est d'utiliser un récipient de forme torique, afin de cisailer l'interface de part et d'autre de l'anneau (Figure 59). Le dispositif est ainsi l'équivalent à deux dimensions d'une géométrie de Couette à double entrefer.

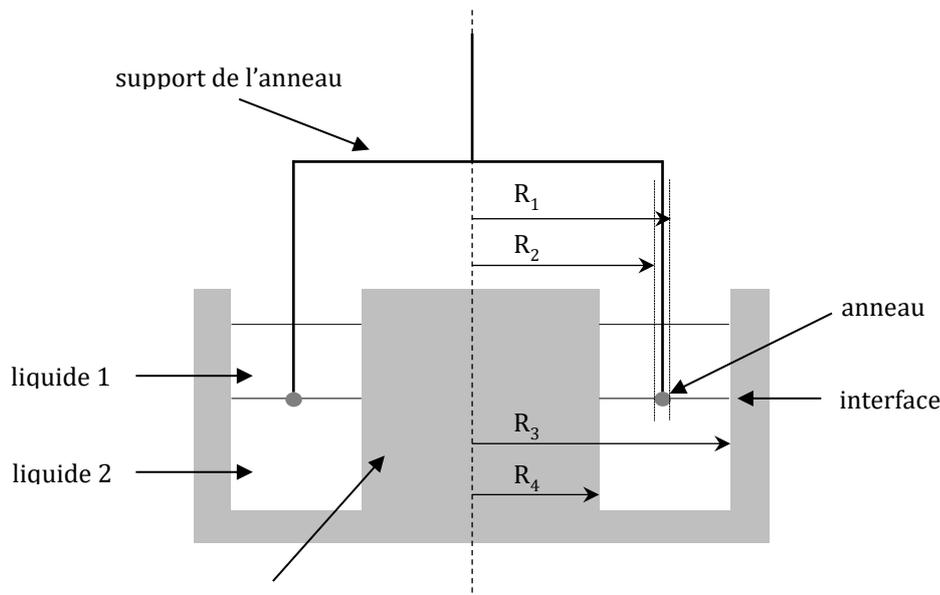


Figure 59 - Schéma d'un rhéomètre interfacial à anneau (vue de profil). On aperçoit sur le schéma la section de l'anneau.

Le nombre de Boussinesq s'écrit comme pour le dispositif à aiguille :

$$Bo = \frac{\mu_i}{\mu_{v1} + \mu_{v2}} \frac{1}{a}$$

avec  $a$  l'épaisseur de la section de l'anneau (unité : m).

Si aucune correction n'est nécessaire pour  $Bo \gg 1$ , des études numériques ont été menées pour tenir compte des effets de chaque phase dans le cas où  $Bo \ll 1$ .

La contrainte  $\tau_i$  et le taux de cisaillement  $\dot{\epsilon}_i$  se définissent de la manière suivante :

$$\tau_i = \frac{1}{2\pi(R_1^2 + R_2^2)} M$$
$$\dot{\gamma}_i = \left[ \frac{1}{\left(\frac{R_2}{R_4}\right)^2 - 1} + \frac{1}{1 - \left(\frac{R_1}{R_3}\right)^2} \right] \Omega$$

où  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont les rayons définis sur la Fig. 60.

## 2. Rhéomètre interfacial dilatationnel

Il s'agit cette fois de solliciter l'interface en la dilatant ou en la comprimant : la sollicitation se fait donc à aire variable. Nous nous intéressons ici à un dispositif disponible commercialement : le tensiomètre dynamique à goutte, commercialisé entre autres par les sociétés IT Concept – Teclis, Sinterface et Krüss. Le principe repose sur la formation d'une goutte de liquide au bout d'une aiguille creuse d'une seringue (la goutte étant soit dans l'air, soit plongée dans un autre liquide), et sur la mesure de la tension interfaciale à partir de la forme de cette goutte. Par la suite, une variation sinusoïdale de l'aire de la goutte peut engendrer une variation sinusoïdale de la tension interfaciale, ce qui permet d'en déduire des modules viscoélastiques.

### 2.1 Grandeurs rhéologiques interfaciales

Les grandeurs rhéologiques fondamentales ne sont pas les mêmes qu'en rhéologie interfaciale de cisaillement. En rhéologie interfaciale dilatationnelle, par comparaison avec la rhéologie interfaciale de cisaillement, l'aire de la goutte joue le rôle de la déformation, et la tension interfaciale joue le rôle de la contrainte.

Rappelons que la tension interfaciale  $\gamma$  est l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire d'une interface d'une unité. L'unité de la tension interfaciale est donc en  $\text{J.m}^{-2}$ , ou de manière équivalente en  $\text{N/m}$ . (La tension interfaciale est parfois notée  $\sigma$ .) Nous emploierons le terme « tension superficielle » dans le cas d'une interface liquide/gaz, et « tension interfaciale » dans le cas d'interfaces liquide/liquide ou liquide/solide. À titre d'exemple, la tension superficielle de l'eau (interface eau/air) est de 72,8 mN/m à 20°C.

Deux forces antagonistes donnent à la goutte sa forme : la force de gravité, qui tend à faire détacher la goutte de l'aiguille creuse, et la force de capillarité (due à la tension interfaciale), qui tend à retenir la goutte dans l'aiguille. L'action de ces deux forces donne à la goutte une forme de poire caractéristique. Connaissant la forme de la goutte par analyse d'image et la force de gravité par connaissance des masses volumiques de chaque phase, on en déduit la force de capillarité, et donc la tension interfaciale.

Les modules viscoélastiques sont mesurés à partir de l'équation suivante :

$$d\gamma = E^* \frac{dA}{A}$$

soit, de manière équivalente :

$$d\gamma = E^* d(\ln A)$$

avec  $E^*$  le module complexe interfaciale,  $A$  l'aire de la goutte,  $d\gamma$  une variation infinitésimale de la tension interfaciale,  $A$  l'aire de la goutte et  $dA$  une variation infinitésimale de l'aire de la goutte. La partie réelle de  $E^*$  est notée  $E'$  : il s'agit du module élastique interfacial de dilatation. La partie imaginaire de  $E^*$  est notée  $E''$  : il s'agit du module visqueux interfacial de dilatation.

La variation de la tension interfaciale provient de la variation de la concentration des molécules tensioactives à l'interface. Une augmentation de l'interface engendre une diminution de la concentration de ces molécules, et par conséquent une augmentation de la tension interfaciale, et inversement. Ainsi, la variation de la tension interfaciale est un signe de la présence de molécules tensioactives à l'interface. Ces molécules tensioactives structurent l'interface et lui confèrent sa viscoélasticité. En l'absence de molécules tensioactives, la tension interfaciale ne varie pas.

## 2.2 Tensiomètre à goutte

Dans un tensiomètre à goutte, une goutte est créée à l'extrémité d'une aiguille creuse par action du piston dans la seringue (Figure 61). La goutte peut être tombante ou montante, suivant la différence des masses volumiques entre les différentes phases. L'image de la goutte est récupérée grâce à une caméra et l'analyse de la forme de la goutte permet de remonter à la tension interfaciale. On parle de tensiomètre dynamique s'il est possible de contrôler l'action du piston pour solliciter l'aire de la goutte (dilatation et/ou compression).

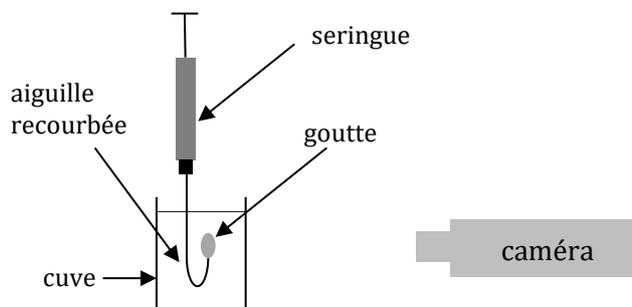


Figure 61 - Tensiomètre à goutte (cas d'une goutte montante)

La Figure 62 montre une goutte montante d'huile dans de l'eau.

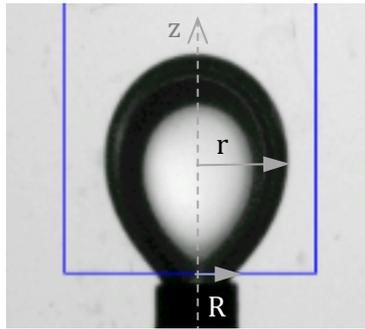


Figure 62 - Goutte montante d'huile dans de l'eau.

Grâce à l'équation de Laplace et la loi de l'hydrostatique, on obtient une équation traduisant l'équilibre sur toute la surface de la goutte :

$$\sigma C = \Delta\rho g z$$

avec  $\sigma$  la tension interfaciale,  $C$  la courbure de la surface,  $\Delta\rho$  la différence des masses volumiques de chaque phase,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $z$  la coordonnée sur l'axe vertical de la goutte. En coordonnées cylindriques, la courbure  $C$  s'écrit :

$$C = -\frac{\frac{d^2r}{dz^2}}{\left[1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2\right]^{3/2}} + \frac{1}{r \left[1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2\right]^{1/2}}$$

Le nombre de Bond  $Bd$  exprime le rapport entre l'effet de la gravité et l'effet de la capillarité sur la goutte. (Attention à la notation : le nombre de Bond est parfois noté  $Bo$ , mais il y a alors risque de confusion avec le nombre de Boussinesq.) Il s'écrit :

$$Bd = \frac{\Delta\rho g r_{apex}^2}{\sigma}$$

avec  $\Delta\rho$  la différence des masses volumiques de chaque phase,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $r_{apex}$  le rayon de la goutte à son apex (« sommet » de la goutte) et  $\sigma$  la tension interfaciale. Le nombre de Bond est un facteur de forme : de sa valeur dépend la forme de la goutte. En effet, la forme de la goutte est directement liée à la compétition entre gravité et capillarité. Le nombre de  $Bd$  doit être suffisamment grand pour que la goutte puisse être déformée par la gravité et avoir une forme de poire caractéristique (en général,  $Bd$  soit être supérieur à 0,15). Si le nombre de Bond est trop grand, la goutte se détache de l'aiguille.

## VI. Bibliographie sélective

### Pour s'initier à la rhéologie :

Barnes H. A., *A handbook of elementary rheology*, The University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.

Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K., *An introduction to rheology*, Elsevier, 1989.

Couarraze G., Grossiord J.-L., Huang N. *Initiation à la rhéologie (4<sup>ème</sup> édition)*, Tec & Doc, 2014.

Coussot P., Grossiord J.-L. (coordinateurs), *Comprendre la rhéologie*, EDP Sciences, 2001.

Guyon E., Hulin J.-P., Petit L., *Hydrodynamique physique (3<sup>ème</sup> édition)*, EDP Sciences, 2012.

Mezger, T. G., *The Rheology Handbook (5<sup>th</sup> edition)*, Vincentz, 2020.

### Pour approfondir :

Coussot P., *Rhéophysique : la matière dans tous ses états*, EDP Science, 2012.

Grossiord J.-L., Ponton A. (coordinateurs), *La mesure en rhéologie*, EDP Sciences, 2013.

Larson R. G., *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press, New York, 1999.

Macosko C. W., *Rheology, principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1994.

Morrison F. A., *Understanding rheology*, Oxford University Press, 2001.

Oswald P., *Rhéophysique*, Belin, 2005.