



**HAL**  
open science

## Viscoélasticité des milieux granulaires denses

Philippe Marchal

► **To cite this version:**

Philippe Marchal. Viscoélasticité des milieux granulaires denses. Milieux fluides et réactifs. Université de Lorraine (Nancy), 2013. tel-01540780

**HAL Id: tel-01540780**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01540780>**

Submitted on 16 Jun 2017

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Université de Lorraine  
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques  
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme d'

**Habilitation à Diriger les Recherches**

Spécialité: Génie des Procédés et des Produits

par

**Philippe Marchal**

Ingénieur de Recherche CNRS

*Viscoélasticité des milieux granulaires denses*

Soutenue publiquement le vendredi 27 septembre 2013

Rapporteurs	Raffaella OCONE	Heriot-Watt University - Edinburgh
	François BERTRAND	École Polytechnique de Montréal
	Philippe COUSSOT	Laboratoire Navier - Champs-sur-Marne
Examineurs	Laurent MICHOT	LEM (UMR 7569) - Vandoeuvre
Parrain scientifique	Lionel CHOPLIN	GEMICO-LRGP / ENSIC - Nancy
Invitée	Véronique FALK	LRGP (UMR 3339) / ENSIC - Nancy

## AVANT-PROPOS

Les activités de recherche et d'enseignement présentées en annexe de ce manuscrit sont le résultat d'une vingtaine d'années de collaborations avec les différents membres du laboratoire et avec nos partenaires universitaires et industriels, français ou étrangers. Elles s'inscrivent dans un cadre général qui pourrait s'intituler "*phénomènes de transport dans les milieux rhéologiquement complexes*" qui fait appel à des éléments de rhéologie, de formulation, de génie de procédés et de physique.

En raison du nombre et de la diversité de ces collaborations, j'ai été confronté à des milieux complexes extrêmement variés (mascaras, rouges à lèvres, dentifrices, composites dentaires, soupes, purées, ketchup, sauces pour salade, yaourts, crèmes glacées, propergols, enrobés bitumineux, ciments, plâtres, boues de forage, poudres laitières, polymères associatifs... pour n'en citer que quelques uns !). La mise en oeuvre de ces matériaux concerne des domaines industriels aussi divers que la cosmétique, la pharmacie, l'aéronautique, l'agroalimentaire, les matériaux de construction ou la dentisterie. Aussi, afin d'éviter que ce mémoire ne se transforme en un catalogue d'activités résultant d'une multitude de collaborations, j'ai choisi de le focaliser sur la rhéologie des milieux granulaires, thème de recherche que j'ai eu l'opportunité de développer en toute autonomie au sein du laboratoire.

Ce manuscrit est le fruit d'une quinzaine d'années de travaux qui ont débutés en collaboration avec Véronique Falk en 1996, avec la thèse de doctorat d'Aude Barois-Cazenave et qui se poursuivent actuellement avec la thèse de doctorat et de Caroline Hanotin, dont j'ai repris la direction suite au décès prématuré de notre collègue et ami Christophe Baravian qui était le directeur de thèse de Caroline. Entre ces deux thèses une quinzaine d'étudiants, que j'ai eu beaucoup de plaisir à encadrer ou co-encadrer, ont participé à cette aventure granulaire dans le cadre de leur DUT, micro-thèse, stage ingénieur, DEA, Master et Doctorat dont les sujets sont détaillés en annexe au paragraphe "ENCADREMENT"; il s'agit chronologiquement de: Aude Barois-Cazenave (Doctorat), Christelle Bourguignon (DUT), Anne-Sophie Chrissemant (DEA), Laurent Vincens (micro-thèse), Dimitri Faggioni (micro-thèse), Nadia Smirani (DEA), Luis-Fernando Madariaga (Doctorat), Thibaut de Bayle (Stage Ingénieur), Inès Souilem (Master), Nadia Ardila (Stage Ingénieur et Master), Vincent Girard (Doctorat), François Henry (Doctorat), Amal Tita (Doctorat) et Caroline Hanotin (Doctorat).

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Raffaella Ocone (Heriot-Watt University, Edinburgh), François Bertrand (École Polytechnique de Montréal) et Philippe COUSSOT (Laboratoire Navier, Champs-sur-Marne) d'avoir accepté, sans hésiter, de rapporter ce travail en dépit de la distance géographique qui nous sépare, heureusement réduite par notre proximité thématique. Ces remerciements amicaux s'adressent inévitablement aussi à Laurent Michot et Véronique Falk pour leur participation à ce jury, leur complicité amicale et leur implication scientifique sur le sujet au fil des ans.

Pour finir, comment de pas remercier toute l'équipe du GEMICO, Véronique Sadtler, Christophe Castel, Cécile Lemaître, Hervé Simonaire, Josiane Moras pour leur jovialité dans le travail et leur amitié en dehors et *last but not least* Lionel Choplin pour son parrainage et pour la confiance indéfectible qu'il m'a accordée durant ces vingt années d'aventure commune au sein du GEMICO.

## RÉSUMÉ

A l'aide d'un nouveau prototype de rhéomètre à poudre, couplé à une cellule vibrante capable de générer un mouvement brownien à l'échelle macroscopique au sein des échantillons, nous avons montré que les milieux granulaires denses, sous vibrations, se comportent comme des fluides condensés non-newtoniens viscoélastiques et présentent des analogies très étroites avec les milieux moléculaires au voisinage de leur transition vitreuse.

Sur la base de ces résultats, nous avons élaboré un modèle de type "volume libre", fondé sur une approche phénoménologique de type *système à deux états*, associés au caractère bimodal des chaînes de forces dans les empilements granulaires, la transition entre ces états étant induite par les vibrations et le cisaillement. La dynamique du réseau de contacts est ainsi formalisée par une équation cinétique décrivant les probabilités de transitions entre ces deux états. Afin de confronter la théorie à l'expérience via des tests rhéologiques, une équation constitutive différentielle, reliant la contrainte à la déformation, est déduite de l'équation cinétique. Son intégration permet de décrire et de prédire les comportements rhéologiques observés expérimentalement en régimes stationnaires et transitoires, en présence et en l'absence de vibrations: élastique linéaire (hookéen) et non-linéaire, visqueux linéaire (newtonien), viscoélastique linéaire (maxwellien) et frictionnel (coulombien). De plus, l'existence d'un principe de superposition "temps-température granulaire", inhérent aux théories de volume libre et théoriquement prédit par le modèle, a été confirmé par l'expérience, la température granulaire étant contrôlée par l'énergie de vibration.

## ABSTRACT

By means of a stress imposed rheometer coupled with a "vibrating cell", generating a Brownian motion at a macroscopic scale into the samples, we have shown that dense-phase vibrated powders exhibit rheological behaviours archetypal of non-Newtonian visco-elastic fluids and show very close analogies with molecular media near their glass transition.

These behaviours have been described through a "free volume" structural model based on a phenomenological two-state approach related to the inherent bimodal behaviour of chain forces in granular packing, the transition between these two states being induced by shear and vibrations. The dynamics of the contact network is described via a kinetic equation accounting for the dynamics of the contact network. To allow experimental assessment, the kinetic equation is turned into a differential constitutive equation, relating stress to strain, from which rheological properties can be derived. Its integration allows predicting and describing several rheological behaviours, in stationary and non-stationary conditions: elastic linear (Hookean) and nonlinear, viscous linear (Newtonian), viscoelastic linear (Maxwellian) and frictional (Coulombian). In addition, a "time-granular temperature superposition principle", inherent to free volume theories and theoretically predicted by the model, has been experimentally verified, the granular temperature being controlled by the energy of vibration.

## **SOMMAIRE**

- Notations et symboles.....	1
- Introduction .....	7
- Chapitre 1: Rhéométrie des milieux granulaires.....	11
- Chapitre 2 : Distribution du volume libre dans les milieux granulaires .....	21
- Chapitre 3: Viscoélasticité des milieux granulaires en conditions instationnaires.....	37
- Chapitre 4: Viscoélasticité des milieux granulaires en conditions stationnaires.....	69
- Chapitre 5: Imprégnation des milieux granulaires.....	107
- Conclusions et perspectives.....	125
- Références bibliographiques.....	129
- Annexe: Curriculum vitae et dossier de carrière.....	137

**NOTATIONS ET SYMBOLES**

$a, b$	paramètres	(-)
$a_{Tgr}$	facteur de glissement horizontal temps-température granulaire	(-)
$b_{Tgr}$	facteur de glissement vertical temps-température granulaire	(-)
$A$	amplitude de vibration	(m)
$c$	facteur de "frottement visqueux"	(N.m <sup>-1</sup> .s)
$C_{ext}$	couple externe	(N.m)
$C_f$	couple aléatoire fluctuant	(N.m)
$d$	épaisseur d'une couche de grains	(m)
$d_f$	distance libre moyenne d'une particule	(m)
$d_p$	diamètre d'une particule	(m)
$\bar{d}$	distance moyenne / particule	(m)
$\bar{d}_f$	distance libre moyenne / particule	(m)
$D$	coefficient de diffusion moléculaire	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D$	longueur totale d'un système granulaire à une dimension.	(m)
$D_f$	distance libre totale	(m)
$D_p$	distance totale occupée par les particules	(m)
$E_o$	énergie potentielle gravitationnelle minimale	(J)
$E_{pot}$	énergie potentielle gravitationnelle	(J)
$E_{rep}$	énergie potentielle d'un empilement aléatoire compact	(J)
$E_v$	énergie de vibration	(J)
$E_v^{ref}$	énergie de vibration de référence	(J)
$f$	fréquence de vibration	(s <sup>-1</sup> )
$f_b$	fréquence de réorganisation brownienne	(s <sup>-1</sup> )
$f_o$	fréquence de résonance	(s <sup>-1</sup> )
$f^{ref}$	fréquence de référence	(s <sup>-1</sup> )
$F_c$	force critique	(N)
$F_e$	force élastique	(N)
$F_{ext}$	force externe imposée à l'oscillateur	(N)
$F_f$	résultante des forces de "frottement sec"	(N)
$F_t$	force tangentielle	(N)

$F_n$	force normale	(N)
$g$	accélération de la pesanteur	(m.s <sup>-2</sup> )
$g, g', g''$	facteurs de proportionnalité	(-)
$G$	module de rigidité	(Pa)
$G'$	module élastique	(Pa)
$G''$	module visqueux	(Pa)
$H$	hauteur	(m)
$i$	impulsion	(kg.m.s <sup>-1</sup> )
$I_T$	moment d'inertie total	(kg.m <sup>2</sup> )
$k$	indice de consistance	(Pa.s <sup><i>n</i></sup> )
$k$	raideur des ressorts de rappel	(N.m <sup>-1</sup> )
$k_e$	constante d'élasticité	(N.m <sup>-1</sup> )
$K_\gamma$	facteur de proportionnalité vitesse angulaire - gradient de vitesse	(rad <sup>-1</sup> )
$K_\sigma$	facteur de proportionnalité couple - contrainte	(m <sup>-3</sup> )
$\ell_c$	longueur critique	(m)
$L$	longueur du scissomètre	(m)
$m$	masse d'échantillon	(kg)
$m_T$	masse totale de l'oscillateur	(kg)
$n$	indice d'écoulement	(-)
$n$	nombre de grains par unité de volume	(m <sup>-3</sup> )
$n_\ell$	nombre de grains possédant un volume libre $v_{fl}$	(-)
$N$	nombre de mesures	(-)
$N_p$	nombre total de particules	(-)
$N_s$	nombre d'alvéoles	(-)
$p_\ell$	probabilité pour un grain de posséder le volume libre $v_{fl}$	(-)
$p_s$	proportion de sites occupés sur un réseau carré à deux dimensions	(-)
$p_{sc}$	seuil de percolation sur un réseau carré à deux dimensions	(-)
$P$	pression totale	(Pa)
$\bar{P}$	pression moyenne	(Pa)
$P_{ext}$	pression extérieure	(Pa)
$P_{piston}$	pression extérieure exercée par un piston	(Pa)
$P_{sample}$	pression exercée par l'échantillon	(Pa)

$P_C$	fraction de particules dans l'état ( $C$ )	(-)
$P_M$	fraction de particules dans l'état ( $M$ )	(-)
$P_\ell$	probabilité d'occuper l'état ( $\ell$ )	(-)
$P_m$	probabilité d'occuper l'état ( $m$ )	(-)
$r$	position radiale	(m)
$r^*$	rayon caractéristique où $K_j$ est indépendant de $n$	(m)
$R_e$	rayon extérieur du scissomètre	(m)
$R_i$	rayon intérieur du scissomètre	(m)
$s_f$	surface libre d'une particule	(m <sup>2</sup> )
$s_p$	surface projetée occupée par une particule	(m <sup>2</sup> )
$\bar{s}$	surface moyenne / particule	(m <sup>2</sup> )
$\bar{s}_f$	surface libre moyenne / particule	(m <sup>2</sup> )
$S$	entropie informationnelle	(-)
$S$	surface	(m <sup>2</sup> )
$S_f$	surface libre totale	(m <sup>2</sup> )
$S_p$	surface totale occupée par les particules	(m <sup>2</sup> )
$t$	temps	(s)
$t_c$	temps critique	(s)
$t_{cf}$	temps de confinement	(s)
$t_{el}$	temps de dissipation de l'énergie élastique	(s)
$T$	température absolue	(K)
$T_o$	température critique	(K)
$T_{gr}$	température granulaire	(m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup> )
$v$	volume local	(m <sup>3</sup> )
$v_c$	volume critique local	(m <sup>3</sup> )
$v_f$	volume libre d'une particule	(m <sup>3</sup> )
$v_f^*$	volume libre caractéristique	(m <sup>3</sup> )
$\bar{v}_f$	volume libre moyen par particule	(m <sup>3</sup> )
$v_p$	volume d'une particule	(m <sup>3</sup> )
$V$	volume total du système considéré	(m <sup>3</sup> )
$V_f$	volume libre total	(m <sup>3</sup> )
$V_i$	volume interstitiel	(m <sup>3</sup> )

$V_o$	volume minimum	(m <sup>3</sup> )
$V_p$	volume total de particules	(m <sup>3</sup> )
$V_{rep}$	volume d'un empilement aléatoire compact	(m <sup>3</sup> )
$w_{CM}$	probabilité de transition / unité de temps de (M) vers (C)	(-)
$w_{MC}$	probabilité de transition / unité de temps de (C) vers (M)	(-)
$w_{m\ell}$	probabilité de transition / unité de temps de (m) vers (ℓ)	(-)
$w_{\ell m}$	probabilité de transition / unité de temps de (ℓ) vers (m)	(-)
$W$	travail	(J)
$W_b$	largeur des chicanes	(m)
$x$	déplacement	(m)
$x_c$	déplacement critique	(m)
$z$	déplacement vertical	(m)
$\alpha$	coefficient de proportionnalité	(-)
$\gamma$	déformation de cisaillement	(-)
$\gamma_c$	déformation critique	(-)
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement	(s <sup>-1</sup> )
$\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$	tenseur des vitesses de déformation	(s <sup>-1</sup> )
$\Gamma$	nombre d'accélération	(-)
$\delta$	angle de phase	(rad)
$\Delta \bar{d}$	longueur excédentaire / particule	(m)
$\Delta \bar{d}_c$	longueur excédentaire / particule redistribuée avec apport d'énergie	(m)
$\Delta D$	longueur excédentaire totale	(m)
$\Delta D_c$	longueur excédentaire totale redistribuée avec apport d'énergie	(m)
$\Delta \bar{s}$	surface excédentaire / particule	(m <sup>2</sup> )
$\Delta \bar{s}_c$	surface excédentaire / particule redistribuée avec apport d'énergie	(m <sup>2</sup> )
$\Delta S$	surface excédentaire totale	(m <sup>2</sup> )
$\Delta S_c$	surface excédentaire totale redistribuée avec apport d'énergie	(m <sup>2</sup> )
$\Delta \bar{v}$	volume excédentaire/particule	(m <sup>3</sup> )
$\Delta \bar{v}_c$	volume excédentaire/particule redistribué avec apport d'énergie	(m <sup>3</sup> )
$\Delta V$	volume excédentaire total	(m <sup>3</sup> )
$\Delta V_c$	volume excédentaire total redistribué avec apport d'énergie	(m <sup>3</sup> )

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$	paramètres d'ajustement énergétiques	( $\mu\text{J}$ )
$\eta$	viscosité	(Pa.s)
$\eta_0$	viscosité de plateau newtonien	(Pa.s)
$\theta$	paramètre temporel	(s)
$\theta(t)$	déviation angulaire du scissomètre	(rad)
$\dot{\theta}(t)$	vitesse de rotation angulaire	(rad.s <sup>-1</sup> )
$\kappa$	constante de torsion	(N.m.rad <sup>-1</sup> )
$\lambda$	temps de relaxation	(s)
$\mu$	mobilité	(s.kg <sup>-1</sup> )
$\mu_c$	coefficient caractéristique	(-)
$\mu_f$	coefficient de friction	(-)
$\xi$	facteur de recouvrement du volume libre des particules	(-)
$\rho$	masse volumique	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\rho_p$	masse volumique d'une particule	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\sigma$	contrainte de cisaillement	(Pa)
$\sigma_c$	contrainte caractéristique	(Pa)
$\sigma_f$	contrainte frictionnelle	(Pa)
$\sigma_{max}$	contrainte de cisaillement maximale	(Pa)
$\sigma_n$	contrainte normale	(Pa)
$\underline{\underline{\sigma}}$	tenseur des contraintes	(Pa)
$\zeta$	facteur de "frottement visqueux"	(N.m.s.rad <sup>-1</sup> )
$\phi$	fraction volumique	(-)
$\phi_m$	fraction volumique d'entassement maximal	(-)
$\phi_{rlp}$	fraction volumique critique	(-)
$\omega$	pulsation d'un signal sinusoïdal	(rad.s <sup>-1</sup> )
$\omega^{ref}$	pulsation de référence	(rad.s <sup>-1</sup> )
$\Omega$	nombre de micro-états accessibles	(-)

**INTRODUCTION**

*«Celui qui se perd dans les détails ne trouve pas la vérité.»*

Les milieux granulaires sont omniprésents dans notre environnement et constituent, depuis des siècles, un intérêt socio-économique considérable dans tous les domaines d'activités humaines. Dès l'Antiquité, les Perses et les Egyptiens ont fabriqué des briques à base d'argiles agglomérées et séchées. Ces techniques sont encore utilisées de nos jours, notamment, pour la restauration des monuments anciens et des habitats traditionnels. Vers 6000 av J.-C., la métallurgie des poudres était déjà pratiquée en Mésopotamie, par réduction du minerai de fer au charbon de bois et forgeage de l'aggloméré obtenu. Il faudra attendre les années 30 pour voir la métallurgie des poudres se développer à l'échelle industrielle et devenir une activité majeure durant la Seconde Guerre mondiale. Cette évolution, n'est pas l'apanage de l'industrie métallurgique et n'a fait que s'accroître et s'étendre à tous les secteurs industriels tels que la cosmétologie, la pharmacologie, l'agroalimentaire ou les matériaux de construction.

Dans les procédés industriels où interviennent les milieux pulvérulents, ceux-ci subissent un certain nombre d'opérations unitaires (séparation, agitation, mélange, mise en forme) et sont soumis à des sollicitations mécaniques variées (écoulements, déformations, compression) qui en résultent. La rhéologie étant la "science des déformations et écoulements de la matière", il est clair qu'elle ne peut être que profitable à la maîtrise d'un procédé industriel mettant en œuvre des matériaux granulaires, qu'il s'agisse de dimensionner les installations ou d'optimiser la formulation des produits. Un exemple d'application à l'optimisation d'un procédé d'imprégnation de particules poreuses par un polymère fait l'objet du chapitre 5. Par ailleurs, ces milieux présentent de nombreuses analogies avec les milieux rhéologiquement complexes usuels, moléculaires ou colloïdaux (polymères, tensioactifs, dispersions, ...). En particulier, à l'instar des fluides viscoélastiques classiques, ils se caractérisent par leur ambivalence solide-liquide selon les conditions de sollicitations mécaniques auxquelles ils sont soumis : du sable s'écoule comme un "liquide" du compartiment supérieur d'un sablier pour former un tas "solide" dans son compartiment inférieur.

Ainsi, il apparaît naturel d'étendre les méthodes de la rhéologie "traditionnelle" à l'étude des milieux pulvérulents en tenant compte, néanmoins de certaines particularités des milieux granulaires denses.

En effet, si de nombreuses techniques de caractérisation sont actuellement disponibles, aucune ne permet d'établir des relations claires et précises entre les propriétés rhéologiques globales des poudres et les caractéristiques structurelles locales des grains qui les composent dans un cadre théorique unifié. De ce fait, lorsque l'on est confronté à la mise en œuvre et à la caractérisation de milieux granulaires, deux difficultés récurrentes apparaissent:

- 1) Il est difficile d'obtenir des mesures reproductibles,
- 2) Il est difficile d'interpréter les résultats de ces mesures.

La seconde difficulté peut être partiellement résolue en interprétant les résultats expérimentaux sur la base d'un modèle de comportement dont l'exposé sera l'objet des chapitres 4 et 3. La première difficulté, quant à elle, est inhérente à quelques propriétés caractéristiques des poudres denses. En effet, les milieux granulaires sont des systèmes intrinsèquement hors équilibre dont le comportement peut s'apparenter à celui d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz, selon les circonstances. Ainsi, leur mise en œuvre est fortement conditionnée par leurs propriétés rhéologiques qui dépendent essentiellement des caractéristiques physico-chimiques et géométriques de la surface des grains, de la fraction volumique des échantillons, de la pression intergranulaire et du mode de transmission des contraintes qui en résulte (élastique, frictionnel ou collisionnel). Dans ce contexte, la nature de la distribution du volume libre est fondamentale et sera établie au chapitre 2.

En particulier, au sein d'un empilement granulaire dense, le transport des contraintes est assuré via un réseau de contact intergranulaire hétérogène qui peut être mis en évidence, notamment, par des expériences de photoélasticimétrie ou par simulation numérique. Par conséquent, la manière dont se propagent ces contraintes à travers ce réseau ou, en d'autres termes, le comportement rhéologique des échantillons dépend de leur densité apparente et de la topologie de l'empilement, c'est-à-dire de la configuration spatiale adoptée par les grains, notamment lors de leur conditionnement au sein des appareils de caractérisation. Il en résulte une grande variabilité des mesures due à la multiplicité des configurations possibles. De ce fait, la caractérisation intrinsèque d'une poudre est une opération délicate qui passe par une prise de moyenne sur toutes les configurations accessibles. Par conséquent, si l'on souhaite réaliser des mesures qui soient représentatives d'un échantillon et non d'une topologie particulière d'un empilement, il est nécessaire d'effectuer des moyennes sur toutes les

configurations accessibles, pour des conditions extérieures données. Dans les milieux moléculaires, le système explore spontanément ces configurations sous l'effet du mouvement brownien d'origine thermique. Il suffit donc d'effectuer les mesures sur une durée suffisamment longue pour les moyenner au cours du temps (principe ergodique).

Malheureusement, les milieux granulaires sont des systèmes macroscopiques, athermiques, insensibles au mouvement brownien d'origine microscopique. Par conséquent, quand un empilement granulaire est dans une configuration donnée, il demeure dans cette configuration. Dans ces conditions, la seule façon de reproduire un mouvement brownien à l'échelle macroscopique est de remplacer l'énergie thermique par de l'énergie mécanique.

Sur la base de ce constat nous avons élaboré un prototype de cellule de mesure susceptible de générer un mouvement "macro-brownien" au sein de la poudre en soumettant les échantillons à des vibrations mécaniques contrôlées. Sa vocation est de palier le caractère athermique des grains en remplaçant le mouvement brownien d'origine thermique par une agitation granulaire d'origine mécanique, dont la nature brownienne a été démontrée. La source de vibration agit ainsi comme une sorte de "thermostat" avec lequel la poudre est en contact. La "température granulaire" imposée par ce "thermostat" et qui peut être vue comme le paramètre qui gouverne la fréquence d'exploration des configurations accessibles, est contrôlée par la fréquence et l'énergie des vibrations. L'ergodicité du système est ainsi restaurée, ce qui améliore considérablement la reproductibilité des mesures et permet l'application de certaines méthodes de la physique statistique. La mise au point du prototype, son étalonnage et la démonstration de la nature brownienne des fluctuations granulaires sont l'objet du chapitre 1.

Dans son ensemble, ce mémoire a pour objectif de présenter une technique expérimentale originale et de proposer un modèle de comportement rhéologique des milieux granulaires commode d'utilisation, en évitant les sophistications mathématiques superflues, mais aussi complet et rigoureux que possible en le fondant sur certains concepts et résultats fondamentaux de la physique statistique pour lui conférer un caractère descriptif, explicatif et prédictif. Ainsi, il doit être assez général pour être applicable à des matériaux de formes et de compositions variables et suffisamment détaillé pour permettre des interprétations structurelles des mesures. On attribue à Albert Einstein l'aphorisme suivant «*Make things as simple as possible, but not simpler*». Afin d'approcher au mieux cet objectif, nous avons fait le choix d'une échelle de description intermédiaire entre l'échelle microscopique relative aux

milieux discrets et l'échelle macroscopique relative aux milieux continus. A l'échelle mésoscopique à laquelle nous nous situons, les milieux considérés pourraient être qualifiés de *milieux moyennés* au sens où certains détails sont, en quelque sorte, lissés afin de faire ressortir des relations générales, caractéristiques de l'état granulaires tout en conservant un niveau de résolution suffisamment fin pour distinguer les différents milieux pulvérulents considérés.

La philosophie d'une telle approche est parfaitement résumée par ces quelques lignes d' Henri Poincaré extraites de "La Science et l'Hypothèse" en 1902:

*«...pour qu'une explication mécanique soit bonne, il faut qu'elle soit simple; (...) Tous ces rapports seraient demeurés inaperçus si l'on s'était douté d'abord de la complexité des objets qu'ils reliant. (...) C'est un malheur pour une science de prendre naissance trop tard, quand les moyens d'observation sont devenus trop parfaits. (...) ses fondateurs sont gênés dans leurs aperçus par la troisième et la quatrième décimale; ...»*

Un siècle plus tard, Pierre-Gilles de Gennes considérait que notre connaissance de l'état granulaire au début du 21<sup>ème</sup> siècle était au niveau de notre connaissance de la physique du solide du début du 20<sup>ème</sup> siècle [de Gennes, (1998)]. La physique de l'état granulaire est donc bien dans la situation décrite par Henri Poincaré: nous disposons et utilisons de multiples techniques d'observation très sophistiquées qui nous fournissent d'abondantes quantités d'informations, mais nous ne sommes pas en mesure de les traiter efficacement car nos méthodes de description théoriques ne nous permettent pas de faire le tri entre les données surabondantes et les données essentielles, ni même de les corréler clairement entre elles.

L'échelle mésoscopique et l'approche phénoménologique adoptées dans ce manuscrit visent à revenir, temporairement, à une échelle de description plus grossière qui aura le mérite d'effacer les détails qui masquent l'essentiel afin de mieux appréhender les lois générales, sous-jacentes au comportement des milieux granulaires. Lorsque ces lois du premier ordre seront clairement établies il sera temps de s'intéresser aux détails du second ou du troisième ordre.

Il s'agit en cela de transposer une technique bien connue des peintres qui clignent de yeux, paupières mi-closes, afin de masquer les détails et ne conserver que l'essentiel.

## **CHAPITRE 1 Rhéométrie des milieux granulaires**

### **1.1 Introduction**

Afin de palier le caractère athermique et non ergodique des milieux granulaires nous avons élaboré un prototype de rhéomètre à poudre susceptible de générer une agitation granulaire, au sein des échantillons analysés, en remplaçant l'énergie thermique par de l'énergie mécanique [Marchal (2005)]. L'objectif de ce chapitre est d'établir les principales équations qui en régissent le fonctionnement.

### **1.2 Description du prototype**

Ce prototype (Fig. 1.1) est constitué d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000, TA Instruments) (1) équipé d'un excitateur de vibrations (mini-vibreux 4810, Brüel & Kjær) (2). Celui-ci est connecté à un amplificateur (3) et contrôlé par un générateur de fonction (4) et un accéléromètre (5), lui-même relié à un amplificateur de mesure (6). Solidaire de l'excitateur, la cellule de caractérisation est constituée d'un mobile de mesure de type scissomètre à quatre pales (rayon =  $R_i = 10$  mm; longueur =  $L = 30$  mm) (7) qui plonge dans une cuve cylindrique munie de chicanes (rayon de la cuve =  $R_c = 25$  mm; largeur des chicanes =  $W_b = 5$  mm) (8). L'extrémité du scissomètre est positionnée à 10 mm du fond de la cuve. L'ensemble du dispositif est équivalent à une géométrie de type Couette d'entrefer  $R_e - R_i = 10$  mm ( $R_i = R_c - W_b$ ), dont le cylindre intérieur est constitué par le volume d'échantillon entraîné par le scissomètre et le cylindre extérieur par le volume d'échantillon emprisonné entre les chicanes. Ainsi, le volume de poudre effectivement cisailé lors des mesures est confiné entre deux cylindres constitués par l'échantillon lui-même, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de glissement entre les surfaces de la cellule et les échantillons.



1. Rhéomètre
2. Mini-vibreux
3. Ampli. de puissance
4. Générateur de fonction
5. Accéléromètre
6. Ampli. de mesure
7. Scissomètre
8. Cuve et chicanes

**Figure 1.1:** Rhéomètre à poudre et cellule de mesure.

### 1.3 Dynamique de la cellule vibrante

Si la force externe imposée à l'oscillateur est de la forme  $F_{ext}(t) = F_o \cos(2\pi ft) + m_T g$ , où  $m_T$  est la masse totale de tous les éléments en mouvement, la cellule vibrante constitue un oscillateur harmonique forcé avec amortissement dont le mouvement est communément décrit par la seconde loi de Newton (conservation de la quantité de mouvement) sous la forme:

$$m_T \frac{d^2 z}{dt^2} + c \frac{dz}{dt} + kz = F_{ext}(t) + F_f(t) \quad (1.1)$$

où  $z$  est le déplacement vertical,  $c$  est un facteur de "frottement visqueux" prenant en compte les phénomènes dissipatifs proportionnels à la vitesse de déplacement (amortissement "fluide"),  $F_f(t)$  est la résultante des forces de "frottement sec" prenant en compte les phénomènes dissipatifs frictionnels principalement liés à la présence d'échantillons granulaires au sein de la cellule (amortissement "solide") et  $k$  est la raideur des ressorts de rappel (Fig. 1.2).

Dans le cas d'un milieu granulaire vibré le terme  $F_f(t)$  est fluctuant, tant en signe qu'en intensité. L'équation (1.1) est donc une équation différentielle stochastique linéaire du type "équation de Langevin" [Pottier (2007)]. A moins d'émettre des hypothèses sur les caractéristiques statistiques de  $F_f(t)$  il n'est pas possible de résoudre (1.1).

Cependant, nous verrons au cours des prochains chapitres que, dans la limite des faibles énergies de vibrations et des faibles vitesses de déformation, les milieux granulaires vibrés se comportent comme des fluides condensés newtoniens. Dans ces conditions, il est raisonnable de négliger  $F_f(t)$  et de ne conserver que le terme de dissipation visqueuse  $-c dz/dt$ . L'équation (1.2) peut alors s'écrire:

$$m_T \frac{d^2(z - \tilde{z})}{dt^2} + c \frac{d(z - \tilde{z})}{dt} + k(z - \tilde{z}) = F_o \cos(2\pi f t) \quad \text{avec} \quad \tilde{z} = \frac{m_T g}{k} \quad (1.2)$$

En régime permanent (pour  $t \rightarrow +\infty$ ) la solution bien connue de l'équation (1.2) est [Feynman *et al.* (1964); Bertin *et al.* (1982)]:

$$z(t) - \tilde{z} = \frac{F_o \cos(2\pi f t + \vartheta)}{m_T \sqrt{[(2\pi f)^2 - (2\pi f_o)^2]^2 + (c/m_T)^2 (2\pi f)^2}} \quad (1.3)$$

$$\text{avec} \quad \text{tg}(\vartheta) = \frac{(c/m_T)2\pi f}{(2\pi f)^2 - (2\pi f_o)^2} \quad \text{et} \quad 2\pi f_o = \sqrt{\frac{k}{m_T}}$$

L'équation (1.3) est typique de l'existence d'un phénomène de résonance, à la fréquence  $f_o$ , d'autant plus aigu que les effets de frottement (visqueux et sec) sont faibles. Si on considère l'excitateur de vibration à vide, sans la cellule de mesure, les données techniques fournies par le constructeur sont  $m_T = 18 \text{ g}$  et  $k = 2 \times 10^3 \text{ N.m}^{-1}$ . On en déduit  $f_o = \sqrt{k/m_T} / 2\pi = 53 \text{ Hz}$ . Cette valeur est en accord avec la réponse en fréquence de l'excitateur de vibration à  $10 \text{ m.s}^{-2}$  comme le montre la figure (1.3).

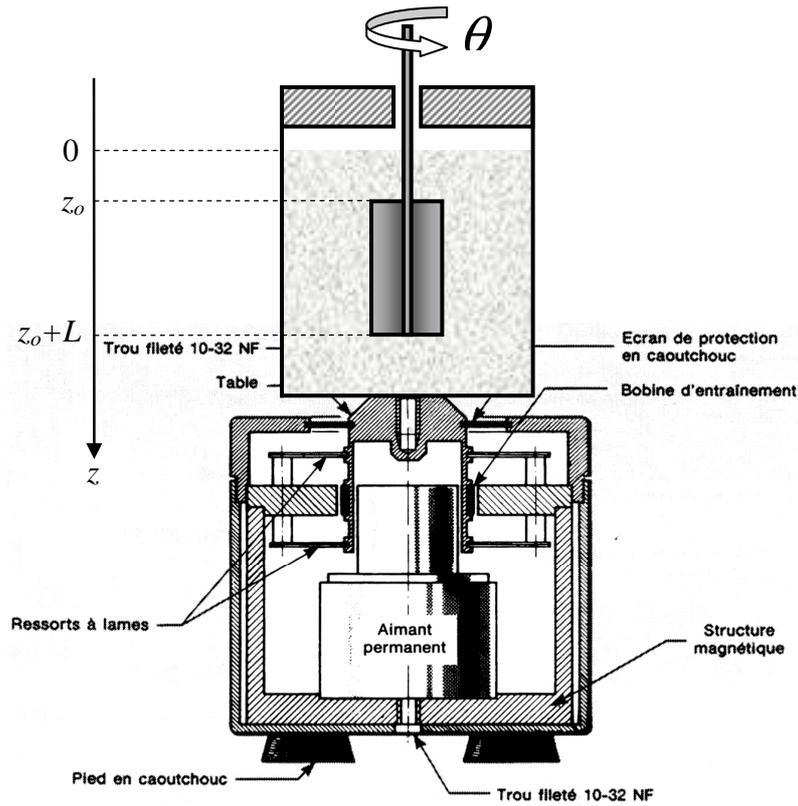


Figure 1.2: Cellule de mesure et excitateur de vibrations (mini-vibreux 4810, Bruel & Kjaer).

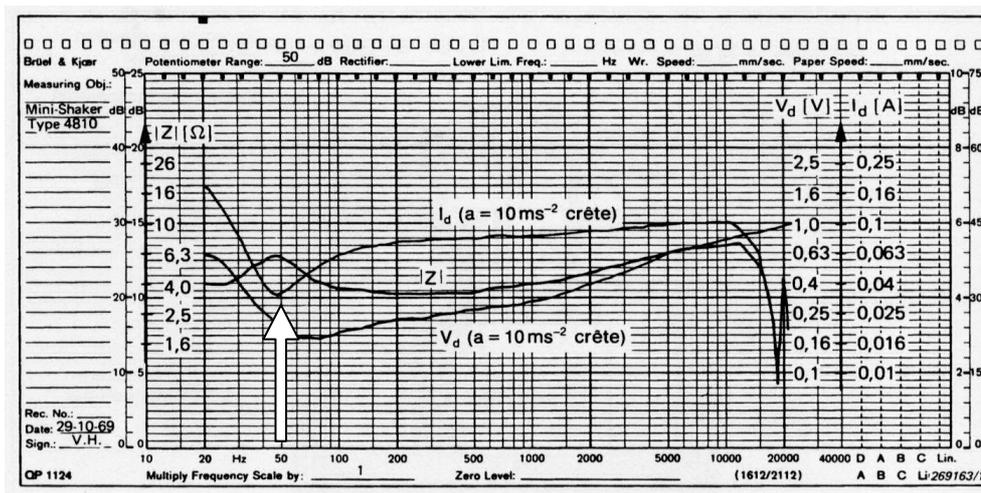


Figure 1.3: Réponse en fréquence de l'excitateur de vibrations "mini-vibreux 4810" (Document technique Bruel & Kjaer).

Cette valeur de l'accélération est du même ordre de grandeur que celles qui seront utilisées avec la cellule de mesure en présence d'échantillon. La masse de la cellule de mesure étant de 130 g  $f_o$  sera typiquement de l'ordre de 15 à 20 Hz pour des échantillons de 50 à 250 g. En pratique on peut donc s'attendre à quelques effets de résonance au voisinage de ces fréquences et de leurs harmoniques, sachant que ces effets seront fortement amortis en raison de la nature dissipative des échantillons.

D'un point de vue rhéologique, c'est l'énergie des échantillons qui va conditionner leur comportement. Dans les milieux moléculaires ou colloïdaux, cette énergie est de nature thermique et le théorème d'équipartition de l'énergie permet d'associer la température du milieu à la composante fluctuante de l'énergie cinétique des particules qui le constitue. Par analogie, dans les milieux granulaires vibrés, les vibrations engendrent une agitation quantifiable par la moyenne de la composante fluctuante de l'énergie cinétique des grains ou, en d'autres termes, par la température granulaire  $T_{gr}$  du système [Ogawa (1978); Haff (1983); Jenkins & Savage (1983)]. La source de vibration agit ainsi comme une sorte de thermostat avec lequel la poudre est en contact. Par conséquent, il devrait être possible, par analogie, de s'inspirer des méthodes de la thermodynamique statistique pour relier le comportement "thermo-mécanique" des poudres aux propriétés statistiques des grains. Cependant, en raison du caractère inélastique des collisions interparticulaires, les milieux granulaires sont des systèmes hors équilibre dont la température cinétique est anisotrope [Haff (1983); Campbell (1990); Hsiao & Shieh (1999); Barrat *et al.* (2004)] avec pour conséquence la non équipartition de l'énergie [Ocone & Astarita (1995); Astarita *et al.* (1998); Barrat *et al.* (2004)]. Dans le cadre de l'élaboration d'une "thermodynamique statistique" des milieux pulvérulents, la température cinétique n'est donc pas la variable conjuguée de l'entropie la plus pertinente.

D'autres approches seront évoquées aux chapitres 2 et 4 et il est important de noter que le sujet est toujours d'actualité, en vue d'élaborer une physique statistique des milieux granulaires dans un cadre unifié [Edwards (1988); Edwards and Mehta (1989); Edwards (1990); Cugliandolo *et al.* (1997); Cugliandolo and Kurchan (1999); Barrat *et al.* (2001); Coniglio and Nicodemi (2001); Edwards (2001); Edwards and Grinev (2001); Berg *et al.* (2002); Cugliandolo (2002); Makse and Kurchan (2002); Mézard (2002); Edwards *et al.* (2003); Makse (2003); Edwards (2005)]. Cependant il n'y a, à ce jour, aucun accord

consensuel quant à la définition exacte de  $T_{gr}$  et il n'existe aucun dispositif expérimental pratique pour la mesurer de manière simple et univoque.

En revanche, l'énergie de vibration  $E_v$  est un paramètre de contrôle aisément maîtrisable et quantifiable. La cellule de mesure étant un oscillateur forcé, de l'énergie mécanique est constamment transférée à l'échantillon, comme dans le cas de milieux moléculaires ou colloïdaux pour lesquels de l'énergie thermique est constamment transférée aux échantillons pour maintenir leur température constante. Ainsi, tout se passe comme si l'échantillon, dans son ensemble, oscillait à une certaine fréquence et une certaine amplitude comme un oscillateur harmonique non-amorti. On peut donc faire le choix de définir l'énergie des échantillons comme celle de l'oscillateur harmonique de même masse. Les vibrations considérées ici étant sinusoïdales, d'amplitude  $A$ , de fréquence  $f$ , il vient :

$$E_v = \frac{1}{2} m (2\pi f)^2 A^2 \quad (1.4)$$

où  $m$  est la masse de l'échantillon de poudre.

### 1.3 Dynamique de l'outil de mesure

Si on s'intéresse maintenant à l'outil de mesure, on peut noter qu'il s'apparente à un pendule de torsion dont l'équation du mouvement (conservation du moment cinétique) est classiquement :

$$I_T \frac{d^2 \theta}{dt^2} + \zeta \frac{d\theta}{dt} + \kappa \theta = C_{ext}(t) + C_f(t) \quad (1.5)$$

où  $I_T$  est le moment d'inertie total de l'ensemble des éléments en rotation (outil de mesure + axe du rhéomètre),  $\theta(t)$  et la déviation angulaire du scissomètre (Fig. 1.2),  $\zeta$  est un facteur de "frottement visqueux",  $\kappa$  est la constante de torsion,  $C_{ext}(t)$  est un couple externe imposé par le moteur du rhéomètre qui dépend du type de test appliqué aux échantillons et  $C_f(t)$  est un couple aléatoire fluctuant dû aux chocs des grains, générés par les vibrations, sur le scissomètre. Dans le cas de ce montage le moment d'inertie total est  $I_T = 17.1 \times 10^{-6} \text{ N.m.s}^2$

( $I_{\text{rhéomètre}} = 15.7 \times 10^{-6} \text{ N.m.s}^2$  et  $I_{\text{scissomètre}} = 1.4 \times 10^{-6} \text{ N.m.s}^2$ ). Par ailleurs, dans la mesure où l'axe du rhéomètre est guidé par un pallier à air  $\kappa$  est nul et  $\zeta$  est essentiellement lié à la présence des échantillons. L'équation (1.5) devient:

$$I_T \frac{d^2 \theta}{dt^2} + \zeta \frac{C\theta}{dt} = C_{\text{ext}}(t) + C_f(t) \quad (1.6)$$

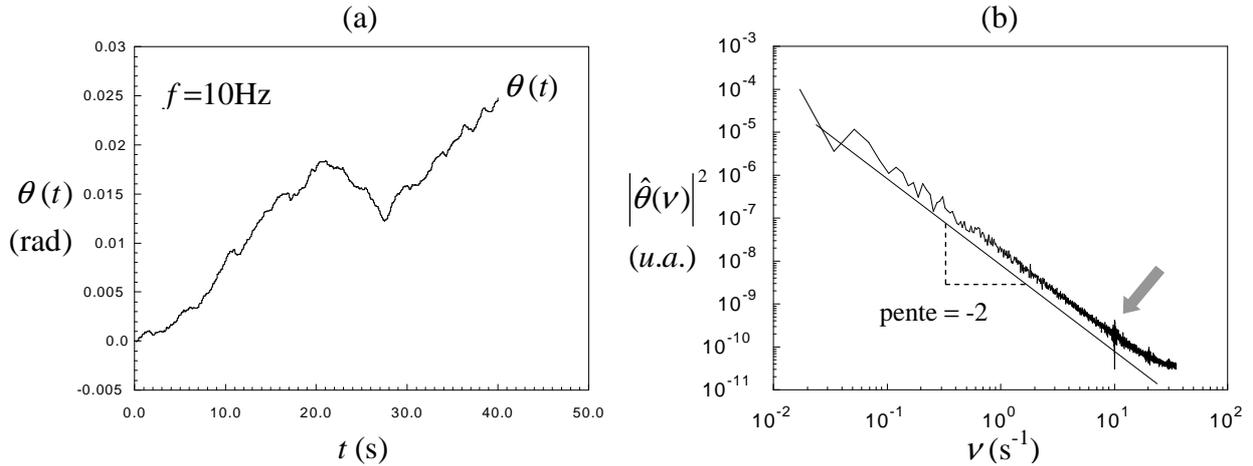
Comme l'équation (1.1), l'équation (1.6) est une équation différentielle stochastique linéaire du type "équation de Langevin" [D'Anna *et al.* (2003)<sup>a</sup>; Mayor *et al.* (2006)]. Les caractéristiques statistiques de  $C_f(t)$  étant *a priori* inconnues, il n'est pas possible de l'intégrer. Expérimentalement, il est cependant possible de suivre les fluctuations libres du scissomètre en imposant  $C_{\text{ext}}(t) = 0$  et en enregistrant l'évolution temporelle de  $\theta(t)$  lorsqu'un échantillon granulaire est soumis à des vibrations. Le rhéomètre joue ainsi le rôle d'un intégrateur analogique qui permet d'étudier la nature des fluctuations granulaires sans avoir à résoudre l'équation (1.6).

La figure 1.4 illustre les résultats d'une telle expérience pour une fréquence de vibration de la cellule  $f = 10 \text{ Hz}$  une énergie de vibration  $E_v$  de  $420 \mu\text{J}$ . La figure 1.4 (a) montre l'évolution temporelle de  $\theta(t)$  et la figure 1.4 (b) le spectre de puissance  $|\hat{\theta}(\nu)|^2$  correspondant, tel que:

$$|\hat{\theta}(\nu)|^2 = \hat{\theta}(\nu)\hat{\theta}(-\nu) \quad (1.7)$$

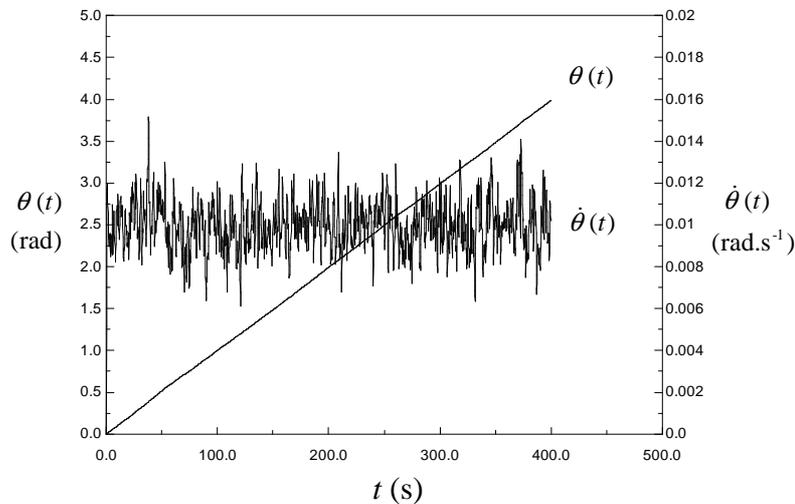
où  $\hat{\theta}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(t)e^{-2i\pi\nu t} dt$  est la transformée de Fourier de  $\theta(t)$ .

En dépit du caractère périodique des vibrations dont on retrouve une trace sous forme de petits pics à 10 Hz suivis des premières et secondes harmoniques (Fig. 1.4 (b)), les spectres de puissance évoluent comme l'inverse du carré de la fréquence d'apparition des fluctuations angulaires. Ce résultat est caractéristique d'un processus de diffusion de type "marche aléatoire" caractéristique de la nature brownienne des fluctuations granulaires [D'Anna et Gremaud (2001)<sup>a,b</sup>; D'Anna *et al.* (2003)<sup>a,b</sup>; D'Anna et Mayor (2003)].



**Figure 1.4:** Analyse des fluctuations libres du scissomètre pour un échantillon constitué de billes de verre de 530 microns de diamètre. (a) Evolution temporelle de la déviation angulaire  $\theta(t)$  du scissomètre  $f = 10 \text{ Hz}$  et  $E_v = 420 \mu\text{J}$ . (b) Spectre de puissance des fluctuations angulaires obtenu par transformée de Fourier du graphe (a).

Comme le montre la figure 1.5, les fluctuations angulaires générées par les vibrations sont généralement d'amplitude très faible en comparaison de la déviation angulaire induite par l'application d'un couple extérieur, si on respecte condition  $C_f(t) \ll C_{ext}(t)$  en paramétrant judicieusement les tests de caractérisation rhéologiques (Fig. 4.2). En dépit des vibrations, il est donc possible de déterminer des valeurs moyennes de  $C_{ext}(t)$ ,  $\theta(t)$  et  $\dot{\theta}(t)$  suffisamment stables pour être exploitées afin d'extraire des informations rhéologique des mesures instrumentales à condition de les relier, respectivement, à la contrainte, à la déformation et à la vitesse de cisaillement.



**Figure 1.5:** Evolution temporelle de la déviation angulaire  $\theta(t)$  et de la vitesse de rotation angulaire  $\dot{\theta}(t)$  du scissomètre pour  $C_{ext}(t) = 0.5 \text{ mN}\cdot\text{m}$ ,  $f = 10 \text{ Hz}$  et  $E_v = 420 \mu\text{J}$ .

### 1.4 Etalonnage de l'outil de mesure

La dernière étape consiste donc à étalonner la cellule de mesure afin de relier le couple  $C_{ext}(t)$  à la contrainte de cisaillement et la déformation angulaire  $\theta(t)$  à la déformation de cisaillement. Compte tenu de sa configuration géométrique et de ses dimensions, la cellule de mesure a été étalonnée sur la base d'une géométrie Couette à entrefer large. La procédure d'étalonnage consiste à déterminer deux facteurs géométriques  $K_\sigma$  et  $K_\dot{\gamma}$  reliant, respectivement, le couple  $C$  à la composante  $\sigma_{r\theta}$  du tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$  et la vitesse de rotation angulaire  $\dot{\theta}$  à la composante  $\dot{\gamma}_{r\theta}$  du tenseur des vitesses de déformation  $\underline{\underline{\dot{\gamma}}} = (\vec{\nabla}\vec{v})' + \vec{\nabla}\vec{v}$ ,  $\vec{v}$  étant la vitesse locale du fluide, sous la forme :

$$\sigma_{r\theta} = K_\sigma C \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}_{r\theta} = K_\dot{\gamma} \dot{\theta} \quad (1.1)$$

En considérant que la cellule de mesure est équivalente à des cylindres coaxiaux,  $K_\sigma$  et  $K_\dot{\gamma}$  sont déterminés par intégration de l'équation de conservation de la quantité de mouvement, pour des conditions aux limites imposées par les dimensions caractéristiques des cylindres interne et externe:

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) - \vec{\nabla} P - \vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \rho \vec{g} \quad \Leftrightarrow \quad \rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\vec{\nabla} P - \vec{\nabla} \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \rho \vec{g} \quad (1.2)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fluide,  $P$  la pression hydrostatique et  $\vec{g}$  l'accélération de la pesanteur.

Dans le cas d'un fluide dont le comportement rhéologique obéit à la loi d'Ostwald-deWaele (loi de puissance) définie par:

$$\sigma_{r\theta} = -k \dot{\gamma}_{r\theta}^n \quad (1.3)$$

où  $k$  est l'indice de consistance (Pa.s <sup>$n$</sup> ) et  $n$  l'indice d'écoulement, l'intégration de l'équation (1.2) conduit classiquement à [Macosko (1994), Carreau *et al.* (1997), Ait Kadi *et al.* (2002), Choplin et Marchal (2007), Choplin *et al.* (2010)]:

$$K_{\sigma}(r) = \frac{\sigma_{r\theta}}{C} = \frac{1}{2\pi L r^2} \quad \text{et} \quad K_{\dot{\gamma}}(r, n) = \frac{\dot{\gamma}_{r\theta}}{\dot{\theta}} = (2/n) \frac{(R_e/r)^{2/n}}{(R_e/R_i)^{2/n} - 1} \quad (1.4)$$

où  $r \in ]R_i; R_e[$  définit la position radiale au sein de l'entrefer. Le choix du modèle d'Ostwald-deWaele n'est pas restrictif dans la mesure où tout modèle de type "fluide newtonien généralisé" tend asymptotiquement vers une loi de puissance sur un plage suffisamment réduite de vitesse de cisaillement.

L'équation (1.4) montre que  $K_{\dot{\gamma}}$  dépend fortement de  $n$  qui est, a priori, inconnu. Cependant, une analyse plus détaillée de  $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$  montre qu'il existe une région étroite autour d'une valeur  $r^*$  pour laquelle l'amplitude de la vitesse de déformation est essentiellement indépendante de  $n$  [Aït-Kadi *et al.* (2002); Choplin et Marchal (2010)]. La valeur de  $r^*$  peut être déterminée analytiquement en notant qu'elle coïncide avec l'intersection de deux courbes  $K_{\dot{\gamma}}(r, n)$  et  $K_{\dot{\gamma}}(r, n')$  où  $n$  et  $n'$  sont deux valeurs extrêmes de l'indice d'écoulement correspondant à la gamme de fluides rhéofluidifiants susceptibles d'être étudiés. La résolution de l'équation  $K_{\dot{\gamma}}(r, n) = K_{\dot{\gamma}}(r, n')$  donne:

$$r^* = \left[ \frac{n'}{n} \times \frac{(R_e/R_i)^{2/n'} - 1}{(R_e/R_i)^{2/n} - 1} \times R_e^{(2/n - 2/n')} \right]^{\left( \frac{1}{(2/n - 2/n')} \right)} \quad (1.5)$$

Compte tenu des dimensions de la cellule ( $R_i = 10$  mm et  $R_e = 20$  mm) et en choisissant  $n=1$  et  $n'=0.15$  on obtient  $r^* = 11.5$  mm. Dans ces conditions,  $K_{\sigma}$  et  $K_{\dot{\gamma}}$  peuvent être assimilés à des facteurs géométriques constants, indépendants de  $k$  et  $n$ , à condition d'être calculés en  $r = r^*$ ,

$$K_{\sigma} = 38580 \text{ Pa.N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$K_{\dot{\gamma}} = 2.037 \text{ rad}^{-1}$$

Dans la suite de l'étude, la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation seront implicitement déterminées en  $r = r^*$ .

## **CHAPITRE 2      Distribution du volume libre dans les milieux granulaires**

### **2.1 Introduction**

Les propriétés de transport des poudres denses sont fortement conditionnées par l'arrangement spatial des grains qui les composent. En particulier, le mode de transfert des contraintes mécaniques et le type de comportement rhéologique qui en résulte, dépendent plus des caractéristiques géométriques des empilements granulaires que de la nature physico-chimique des grains, surtout lorsqu'ils sont de taille macroscopique.

Ainsi, on peut distinguer deux valeurs singulières de la fraction volumique  $\phi$  d'un empilement de grains monodisperses. La première,  $\phi_m$ , correspond à la concentration d'entassement maximal et la seconde,  $\phi_{rlp}$  (*random loose packing fraction*), correspond à la concentration critique en deçà de laquelle il ne peut plus exister de réseau continu de grains interconnectés assurant la tenue de l'échantillon. Cette fraction volumique critique s'apparente à un seuil de percolation tel que pour  $\phi < \phi_{rlp}$  le système granulaire se comporte comme un gaz de particules alors que pour  $\phi > \phi_{rlp}$  il se comporte comme un fluide condensé, voire comme un solide selon la valeur de la température granulaire. Les valeurs extrêmes de  $\phi_{rlp}$  et  $\phi_m$  sont atteintes pour des empilements réguliers organisés en réseaux de type cubique. Ainsi dans le cas d'un réseau cubique simple on atteint la valeur minimale  $\phi = \phi_{rlp} = \pi/6 = 0.52$  alors que pour un réseau cubique à faces centrées on atteint la valeur maximale  $\phi = \phi_m = \pi/(3\sqrt{2}) = 0.74$ . En comparaison, dans le cas d'empilements aléatoires, les simulations numériques donnent  $\phi_{rlp} \cong 0.56$  [Onoda and Liniger (1990)] et  $\phi_m = \phi_{rcp} \cong 0.64$  (*random close packing fraction*) [Finney (1970)]. Contrairement au cas des réseaux réguliers, ces valeurs ne peuvent pas être déterminées exactement et sont d'autant plus floues que la dynamique du système est importante. En effet, lorsque le système granulaire est fluidisé ou en écoulement la configuration géométrique des grains devient transitoire et leur fraction volumique varie dans le temps et dans l'espace. En dépit de cette indétermination, on constate que pour  $\phi < \phi_{rlp}$  le transfert de quantité de mouvement est essentiellement assuré par les chocs intergranulaires et le régime d'écoulement est collisionnel, alors que pour  $\phi > \phi_{rlp}$  les contraintes de cisaillement sont transmises à travers des réseaux de contacts granulaires et, s'il y a écoulement, le régime est frictionnel.

Par conséquent, dans une poudre dense, chaque particule est engagée par ses plus proches voisines et un écoulement ne peut avoir lieu qu'à condition qu'une fraction minimum de grains disposent d'un espace adjacent suffisamment grand pour permettre leur déplacement. Cet espace disponible est le *volume libre* de la particule. C'est ainsi, qu'en l'absence d'espaces intergranulaires suffisants, la déformation d'un empilement granulaire dense donne naissance au phénomène de dilatance de Reynolds.

Les théories de "volume libre", initialement suggérées par Eyring et Hirschfelder [Eyring (1936); Eyring and Hirschfelder (1937)], ont été développées, notamment, par Cohen et Turnbull [Cohen and Turnbull (1959), Turnbull and Cohen (1961)], pour décrire les propriétés de transport des systèmes moléculaires désordonnés au voisinage de leur point de transition vitreuse. Au voisinage d'une transition vitreuse, les propriétés d'un matériau dépendent plus de l'arrangement mutuel et de la dynamique des molécules que de leur nature physico-chimique [Richert and Blumen (1994)]. Il en résulte de nombreuses analogies de comportement entre des systèmes physiques de natures apparemment très différentes. Ainsi, les poudres denses présentent de nombreuses similitudes avec les milieux moléculaires au voisinage de leur transition vitreuse.

De ce fait, dans certaines circonstances, il est possible de s'appuyer sur des modèles moléculaires pour interpréter, par analogie, les propriétés rhéologiques d'une poudre [Furukawa and Ohmae (1958); Schügerl *et al.*(1961); Hetzler and Williams(1969); Saxton *et al.* (1970); Ritzmann and Schügerl (1974)]. Il faut, néanmoins, tenir compte du fait que les théories moléculaires ne peuvent pas être transposées *in extenso* aux milieux granulaires en raison, notamment de la nature macroscopique des grains [Haff (1983)]. De plus, il n'est pas toujours possible d'établir une correspondance biunivoque entre un modèle moléculaire et son homologue granulaire car les paramètres microscopiques constitutifs du modèle ne possède pas nécessairement un analogue macroscopique [Hetzler and Williams (1969); Jaeger and Nagel (1992)]. Par conséquent, si on fait le choix de développer une approche de type "volume libre", il est souhaitable d'adopter *a priori* un point de vue granulaire macroscopique, quitte à souligner *a posteriori* les analogies pertinentes avec les milieux moléculaires. C'est le point de vue adopté par Edwards dans sa "Théorie des poudres" [Edwards (1988)] qu'il a appliqué, notamment, à la "Rhéologie des poudres" [Edwards (1990)].

Dans ce type d'approche, le paramètre de contrôle de la transition vitreuse est le volume libre moyen du système considéré. Sa diminution induit l'apparition de contraintes géométriques qui réduisent le nombre d'états accessibles de l'espace des phases jusqu'à amener le système à l'état vitreux. Il est donc fondamental de connaître le volume libre moyen et de connaître sa distribution au sein du système pour maîtriser ses propriétés de transport.

En pratique, le volume libre d'un milieu moléculaire est imposé par sa température thermodynamique, fixée par le thermostat avec lequel il est en contact. En revanche, dans le cas d'un milieu granulaire, il est imposé directement par le dispositif de fluidisation. En principe, le volume libre d'un système granulaire fluidifié pourrait être relié à la composante aléatoire de l'énergie cinétique des grains, c'est-à-dire à sa température granulaire, par analogie avec un système moléculaire thermostaté. Il serait alors envisageable de tirer parti de la distribution canonique de l'énergie des particules pour accéder aux distributions statistiques des différentes variables d'état du système. Cependant, il est beaucoup plus aisé de mesurer le volume d'un lit fluidisé que sa température granulaire. En effet, il n'existe pas de "thermomètre à poudre" qui en permette une détermination aussi aisée que son analogue thermodynamique. C'est pourquoi il est plus pertinent de raisonner directement en termes de volume libre. Par ailleurs, les propriétés de transport des milieux pulvérulents étant fortement conditionnées par les propriétés géométriques des empilements granulaires, le volume libre est une caractéristique géométrique naturellement pertinente à leur description.

Le système de fluidisation a donc pour rôle de fixer le volume libre moyen et de le redistribuer au sein du système granulaire. Par conséquent, on peut considérer un tel dispositif comme un réservoir dynamique de volume libre par comparaison avec un thermostat qui n'est rien d'autre qu'un réservoir d'énergie thermique. En d'autres termes, c'est un dispositif permettant d'imposer un volume libre moyen constant, mais continuellement redistribué via des fluctuations locales suffisamment intenses pour induire l'exploration de toutes les configurations accessibles de l'espace des phases et assurer ainsi l'ergodicité du système.

## **2.2 Distribution théorique du volume libre**

La notion de volume libre a été précisée dans les articles de Cohen et Turnbull [Cohen and Turnbull (1959), Turnbull and Cohen (1961)]. Leurs travaux concernent des systèmes

moléculaires modélisés par des sphères dures de volume  $v_p$  dont l'énergie d'interaction inclut les forces attractives de van der Waals et l'interaction répulsive de Born sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones. Le volume  $V$  du système est divisé en deux parties telles que:

$$V = V_p + \Delta V \quad \Leftrightarrow \quad \bar{v} = v_p + \Delta \bar{v} \quad (2.1)$$

où  $V_p$  est le volume total occupé par les  $N_p$  particules de volume  $v_p = V_p / N_p$ ,  $\Delta V$  est le volume excédentaire total,  $\bar{v} = V / N_p$  est le volume moyen par particule et  $\Delta \bar{v} = \Delta V / N_p$  est le volume excédentaire moyen par particule.

Ce volume excédentaire correspond, a priori, au volume dont dispose les molécules pour se mouvoir. Cependant, tout ce volume excédentaire n'est pas uniformément accessible aux molécules car lorsqu'elles se situent à des distances mutuelles correspondant au minimum du puits de potentiel, il est nécessaire de leur fournir de l'énergie pour les rapprocher ou les éloigner. Au contraire, au-delà de la sphère d'influence du potentiel de Lennard-Jones il est possible de redistribuer le volume excédentaire correspondant sans apport d'énergie. Aussi, le volume excédentaire se scinde lui-même en deux parties telles que:

$$\Delta V = V_f + \Delta V_c \quad \Leftrightarrow \quad \Delta \bar{v} = \bar{v}_f + \Delta \bar{v}_c \quad (2.2)$$

où  $V_f$  est le volume libre total et  $\bar{v}_f = V_f / N_p$  est le volume libre moyen par particule. Par définition  $V_f$  correspond à la fraction du volume excédentaire qui peut être redistribuée parmi les molécules sans modifier l'énergie du système. Au contraire,  $\Delta V_c$  correspond à la fraction du volume excédentaire qui ne peut être répartie non-uniformément entre les molécules sans apporter d'énergie supplémentaire au système.

Dans le cas d'un système granulaire, nous conserverons ces définitions en assimilant  $\Delta V_c$  au volume interstitiel résiduel  $V_i$  lorsque l'arrangement granulaire est le plus compact possible. En effet, si on considère un empilement de grains durs monodispersés, le volume interstitiel est, par définition, inaccessible aux particules et il est partagé uniformément entre les grains (la porosité d'un empilement granulaire est uniforme en volume). Il est donc impossible de le distribuer non uniformément sans déformer ou briser les grains, c'est-à-dire sans dépense

d'énergie. Ainsi, les caractéristiques du volume interstitiel sont cohérentes avec la définition de  $\Delta V_c$ . Au contraire, le volume libre  $V_f$  peut être partagé non-uniformément entre les  $N_p$  particules du système granulaire sans en modifier l'énergie. Dans ces conditions le volume libre est défini par:

$$V_f = N_p \bar{v}_f = V - V_p - V_i = V - V_o = V_p \left( \frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi_m} \right) = V \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right) \quad (2.3)$$

avec  $\phi = V_p/V$  et  $\phi_m = V_p/(V-V_f)$ .

En l'absence de contrainte énergétique, la distribution la plus probable du volume libre est celle qui maximise l'entropie du système. L'entropie que nous considérons ici est l'entropie statistique introduite par Claude Shannon en théorie de l'information et définie par:

$$S(p_0, p_1, \dots, p_\ell, \dots) = - \sum_{(\ell)} p_\ell \ln p_\ell \quad (2.4)$$

où  $p_\ell = p(v_{f\ell})$  est la probabilité qu'un grain donné ( $j$ ) ( $j = 1, 2, \dots, N_p$ ) possède un volume libre  $v_{f\ell}$  pouvant prendre les valeurs  $v_{f0}, v_{f1}, \dots, v_{f\ell}, \dots$ , définies par la partition du volume libre, telles que :

$$\xi \sum_{j=1}^{N_p} v_f(j) = \xi \sum_{(\ell)} n_\ell v_{f\ell} = V_f \quad \Leftrightarrow \quad \xi \sum_{(\ell)} p_\ell v_{f\ell} = V_f / N_p = \bar{v}_f \quad (2.5)$$

$$\sum_{(\ell)} n_\ell = N_p \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{(\ell)} p_\ell = 1 \quad (2.6)$$

où  $\xi$  est un facteur de recouvrement des volumes libres de chaque particule et  $n_\ell$  est le nombre de grains possédant un volume libre  $v_{f\ell}$  tel que  $p_\ell = p(v_{f\ell}) = n_\ell / N_p$  pour  $N_p \rightarrow +\infty$ .

Cette définition de  $S$  est d'une portée plus générale que l'entropie thermodynamique et elle est mieux adaptée au point de vue granulaire que nous avons choisi d'adopter puisqu'elle ne comporte aucun terme de nature "moléculaire", contrairement à l'entropie thermodynamique qui fait intervenir la constante de Boltzmann  $k$ . En outre, elle permet de s'affranchir de la constante de poudre  $\lambda$  introduite par Edwards pour respecter la cohérence de l'analogie avec la définition de l'entropie de Boltzmann. L'entropie informationnelle est donc sans dimension.

Pour déterminer le maximum de  $S$  en tenant compte des contraintes (2.5) et (2.6) on utilise la méthode classique des multiplicateurs de Lagrange. Elle consiste, à partir des conditions (2.5) et (2.6) et de l'équation (2.4), à construire la fonction:

$$\mathcal{S} = - \sum_{(\ell)} p_{\ell} \ln p_{\ell} - a \left[ \sum_{(\ell)} p_{\ell} - 1 \right] - b \left[ \xi \sum_{(\ell)} v_{f\ell} p_{\ell} - \bar{v}_f \right] \quad (2.7)$$

où  $a$  et  $b$  sont les multiplicateurs de Lagrange. En annulant sa dérivée par rapport à  $p_{\ell}$  on a:

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p_{\ell}} = - \ln p_{\ell} - 1 - a - b \xi v_{f\ell} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\ln p_{\ell} = \exp(-1 - a - b \xi v_{f\ell}) = p_o \exp(-b \xi v_{f\ell}) \quad (2.8)$$

Pour passer d'une variable discontinue  $v_{f\ell}$  à une variable continue  $v_f$  on considère un intervalle  $\Delta v_f$  suffisamment petit pour que  $v_{f\ell}$  et  $p_{\ell}$  puissent être considérés comme constants, mais suffisamment large pour contenir un grand nombre de valeurs distinctes  $v_{f\ell}$ . En vertu du théorème des probabilités totales, la probabilité  $\Delta p$  que le volume libre appartienne à l'intervalle  $[v_f, v_f + \Delta v_f]$  est égale à la somme des probabilités  $p_{\ell}$  que chacun des volumes  $v_{f\ell}$  appartienne à cet intervalle, il vient:

$$\Delta p = \sum_{\substack{v_{f\ell} \in \\ [v_f, v_f + \Delta v_f]}} p_o \exp(-b \xi v_{f\ell}) = \frac{\Delta v_f}{\delta v_f} p_o \exp(-b \xi v_f) = \rho(v_f) \Delta v_f \quad (2.9)$$

où  $\rho(v_f)$  est une densité de probabilité et  $\Delta v_f / \delta v_f$  est le nombre de valeurs distinctes  $v_{f\ell}$  comprises dans l'intervalle  $[v_f, v_f + \Delta v_f]$ .  $\delta v_f$  est l'intervalle séparant deux valeurs consécutives du volume libre telles que  $\delta v_f = v_{f(\ell+1)} - v_{f\ell}$ . En d'autres termes  $1/\delta v_f$  représente le nombre de valeurs discrètes par unité de volume libre. On en déduit:

$$\frac{\Delta p}{\Delta v_f} = \rho(v_f) = \frac{P_o}{\delta v_f} \exp(-b\xi v_f) = \rho_o \exp(-b\xi v_f) \quad (2.10)$$

Les paramètres  $\rho_o$  et  $b$  peuvent alors être aisément déterminés à l'aide de (2.5) et (2.6):

$$(2.6) \Leftrightarrow \int_0^{\infty} \rho(v_f) dv_f = 1 \Rightarrow \rho_o = b\xi \quad (2.11)$$

$$(2.5) \Leftrightarrow \xi \int_0^{\infty} v_f \rho(v_f) dv_f = \bar{v}_f \Rightarrow b = 1/\bar{v}_f \Rightarrow \rho_o = \xi/\bar{v}_f \quad (2.12)$$

On en déduit que le volume libre obéit à une distribution statistique de type "Boltzmann":

$$\rho(v_f) = \left(\xi/\bar{v}_f\right) \exp\left(-\xi v_f/\bar{v}_f\right) \quad (2.13)$$

On retrouve ainsi, pour un milieu granulaire macroscopique, le résultat obtenu par Cohen et Turnbull pour les milieux moléculaires.

### 2.3 Distribution expérimentale du volume libre

Le volume libre  $v_f$  est une grandeur continue mais la précision de sa détermination expérimentale est limitée par la résolution  $\Delta v_f$  de la méthode de mesure. Par conséquent, en pratique les résultats des mesures sont regroupés par classes de valeurs discrètes  $v_{f0}, v_{f1}, v_{f2}, \dots, v_{fi}, \dots$  de largeur  $\Delta v_f$  telles que:

$$\begin{aligned}
 v_{f1} &= v_{f0} + \Delta v_f = \Delta v_f \\
 v_{f2} &= v_{f1} + \Delta v_f = v_{f0} + 2\Delta v_f = 2\Delta v_f \\
 &\dots \\
 v_{fi} &= v_{f(i-1)} + \Delta v_f = v_{f0} + i\Delta v_f = i\Delta v_f \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

avec  $v_{f0} = 0$  et  $i \in [0; +\infty[$ . Le résultat de la mesure est tel que l'on considère que  $v_f = v_{fi}$  si  $v_f \in [v_{fi}; v_{f(i+1)}) = [i\Delta v_f; (i+1)\Delta v_f]$ . Il vient:

$$\begin{aligned}
 P_o &= P(0) = \Pr(v_f \in [0; \Delta v_f]) \\
 &= \int_0^{\Delta v_f} \rho(v_f) dv_f = \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\xi \Delta v_f}{\bar{v}_f}\right) \right]
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

et

$$\begin{aligned}
 P_i &= P(v_{fi}) = \Pr(v_f \in [i\Delta v_f; (i+1)\Delta v_f]) \\
 &= \int_{i\Delta v_f}^{(i+1)\Delta v_f} \rho(v_f) dv_f = \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\xi \Delta v_f}{\bar{v}_f}\right) \right] \exp\left(\frac{-\xi i \Delta v_f}{\bar{v}_f}\right) \\
 &= P_o \exp\left(\frac{-\xi v_{fi}}{\bar{v}_f}\right)
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Techniquement, il est difficilement envisageable de déterminer le volume libre de grains soumis à des vibrations directement au sein d'une cellule vibrante. Aussi, l'expérience a été transposée à des "poudres" à une et deux dimensions pour lesquelles le volume libre a été remplacé, respectivement, par la longueur libre et la surface libre des particules considérées.

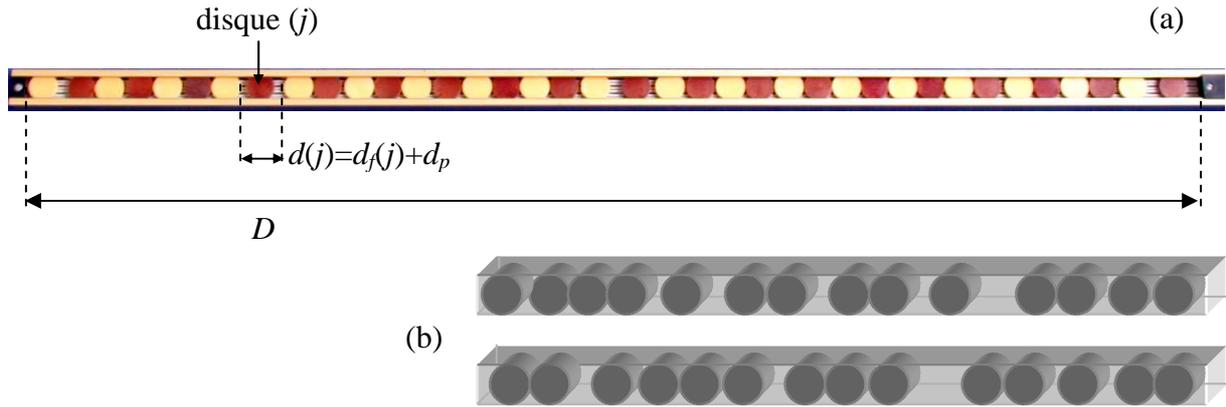
La poudre à une dimension est constituée de  $N_p$  disques, de diamètre  $d_p = 22.8$  mm, astreints à se déplacer dans un cadre rectangulaire d'une longueur  $D = 960$  mm (Fig. 2.1) et le mouvement brownien est généré en secouant le cadre. On retrouve, à une dimension, des équations analogues aux équations (2.1) et (2.2) en posant:

$$D = D_p + \Delta D \Leftrightarrow \bar{d} = d_p + \Delta \bar{d} \quad (2.17)$$

$$\Delta D = D_f + \Delta D_c \Leftrightarrow \Delta \bar{d} = \bar{d}_f + \Delta \bar{d}_c \quad (2.18)$$

avec  $D = N_p \bar{d}$ ,  $D_p = N_p d_p$ ,  $D_f = N_p \bar{d}_f$  et  $\Delta D_c = N_p \Delta \bar{d}_c$ .

Cependant, dans le cas présent  $\Delta D_c = 0$  car l'ensemble de la longueur excédentaire  $\Delta D$  peut être redistribuée non uniformément entre les disques sans apport d'énergie, autre que celle qui est nécessaire à l'agitation des disques. En effet, aucune interaction mutuelle ne vient contrarier leur déplacement tant qu'ils ne sont pas au contact l'un de l'autre. Ils disposent donc librement de toute la longueur excédentaire. En outre, toutes les configurations ont la même énergie quelle que soit la disposition des disques (Fig. 2.1b). On a donc  $D_f = D - D_p = D - N_p d_p$ .



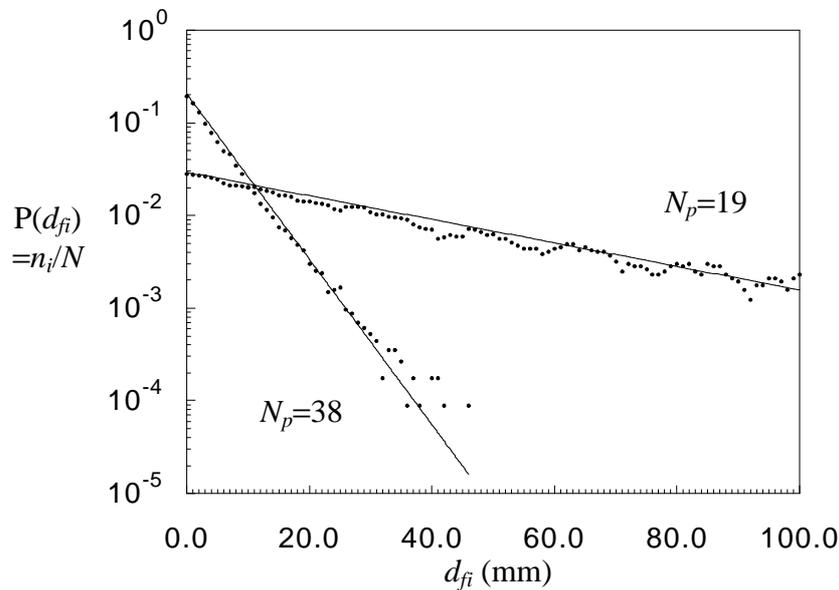
**Figure 2.1:** (a) Dispositif expérimental visant à simuler un milieu granulaire à une dimension. (b) Illustration de deux configurations différentes mais de même énergie et de même volume.

Ainsi, après chaque opération d'agitation, ou *essai*, la distance libre  $d_f(j)$  de chacun des disques ( $j = 1, 2, \dots, N_p$ ) a été déterminée en mesurant la distance  $d(j) = d_f(j) + d_p$  entre ses plus proches voisins. La résolution de la mesure étant de  $\pm 0.5\text{mm}$ , on a choisi une partition de la longueur libre telle que  $\Delta d_f = 1\text{mm}$ , la longueur libre de chaque disque vaut donc un nombre entier de millimètres. La distribution attendue est donc du type :

$$P_i = P(d_{fi}) = \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\xi}{\bar{d}_f}\right) \right] \exp\left(\frac{-\xi}{\bar{d}_f} d_{fi}\right) = P_0 \exp\left(\frac{-\xi}{\bar{d}_f} d_{fi}\right) \quad (2.19)$$

Des expériences ont été réalisées pour  $N_p = 19$  et  $N_p = 38$  disques. Les valeurs correspondantes de la longueur libre  $D_f = D - D_p = D - N_p d_p$  et de la longueur libre moyenne par disque  $\bar{d}_f = D_f / N_p$  sont rassemblées dans le tableau 2.1. Les graphes de la figure 2.2 montrent la fréquence d'apparition  $P_i = P(d_{fi}) = n_i / N$  d'une longueur libre donnée  $d_{fi}$  en fonction de sa valeur, en coordonnées semi-logarithmiques, après 300 essais correspondant à  $N = 300 \times N_p = 5700$  mesures de la longueur libre pour  $N_p = 19$  et  $N = 11400$  pour  $N_p = 38$ . Ils confirment, sans ambiguïté, la nature exponentielle de type "Boltzmann" de la distribution. Il est important de noter que le seul paramètre ajustable de l'équation (2.19) est le facteur de recouvrement  $\xi$ .

Les résultats de cet ajustement sont rassemblés dans le tableau 1. On en déduit alors la valeur du facteur de recouvrement  $\xi = P(0) \bar{d}_f$ . Par ailleurs ils montrent que la pente diminue lorsque la distance libre moyenne par particule augmente. En d'autres termes,  $P(d_{fi}) \rightarrow \text{cte}$  quand  $\bar{d}_f \rightarrow +\infty$ . On retrouve en fait une propriété classique de la distribution de Boltzmann qui tend vers une distribution uniforme lorsque la température thermodynamique tend vers l'infini.



**Figure 2.2:** Distributions expérimentales de la longueur libre de systèmes granulaires à une dimension constitués de  $N_p = 19$  et  $N_p = 38$  disques. Les traits continus matérialisent l'ajustement de l'équation (2.19) aux points expérimentaux.

	$N$	$D_f$ (mm)	$\bar{d}_f$ (mm)	$P(0)$	$\xi$
$N_p = 19$	5700	526.8	27.7	0.0309	0.857
$N_p = 38$	11400	93.6	2.46	0.203	0.501

**Tableau 2.1:** Valeurs des paramètres caractéristiques du système granulaire modèle à une dimension de la figure 2.1 et résultats de l'ajustement de l'équation (2.19) aux points expérimentaux de la figure 2.2.

Afin de conforter les conclusions précédentes, nous avons réitéré ce type d'expériences sur un système granulaire à deux dimensions. Celui-ci se compose de  $N_p$  billes de verre de diamètre  $d_p = 20$  mm astreintes à se déplacer sur une sorte de "jeu de Solitaire" de surface totale  $S$  constitué d'un plateau carré de 305mm de coté percé de  $N_s = 225$  alvéoles (Fig. 2.3). Chaque alvéole comptant pour une unité de surface (u.surf) et chaque bille occupant la surface  $s_p$  d'une alvéole, on a  $s_p = 1$  u.surf.. Comme précédemment, le mouvement brownien a été généré en secouant le plateau et on retrouve, à deux dimensions, des équations analogues aux équations (2.1) et (2.2) en posant :

$$S = S_p + \Delta S \quad \Leftrightarrow \quad \bar{s} = s_p + \Delta \bar{s} \quad (2.20)$$

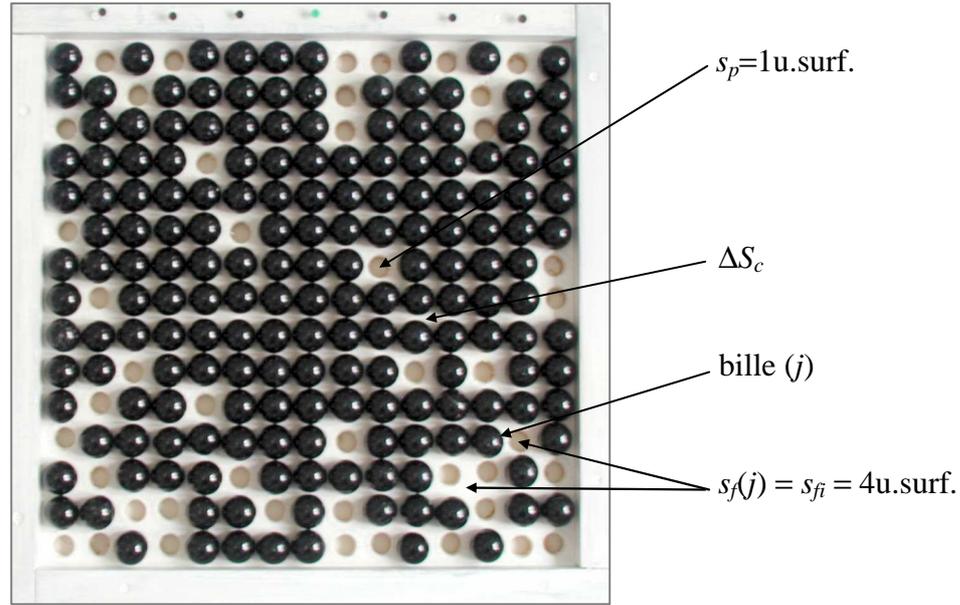
$$\Delta S = S_f + \Delta S_c \quad \Leftrightarrow \quad \Delta \bar{s} = \bar{s}_f + \Delta \bar{s}_c \quad (2.21)$$

avec  $S = N_p \bar{s}$ ,  $S_p = N_p s_p$ ,  $S_f = N_p \bar{s}_f$  et  $\Delta S_c = N_p \Delta \bar{s}_c$ .

Après chaque série de secousses, la surface libre  $s_f(j)$  de chacune des billes ( $j$ ) ( $j = 1, 2, \dots, N_p$ ) a été déterminée en comptant le nombre d'alvéoles vides entre la bille considérée et ses plus proches voisines (Fig. 2.3). Contrairement au cas unidimensionnel,  $\Delta S_c$  n'est pas nul et peut être identifié aux zones interstitielles comprises entre les billes. Néanmoins, le mode de comptage et la mesure de la surface libre qui en résulte exclue, de fait,  $\Delta S_c$  puisqu'on ne compte que les alvéoles libres. On a donc directement  $S_f = N_s s_p - S_p = (N_s - N_p) s_p$ . La surface libre ne pouvant prendre que des valeurs discrètes  $s_{fi}$  valant un nombre entier d'unité de

surface, la partition de la surface libre a été définie de telle sorte que  $\Delta s_f = 1 \text{ u.surf.}$ . Comme précédemment la distribution attendue est donc du type:

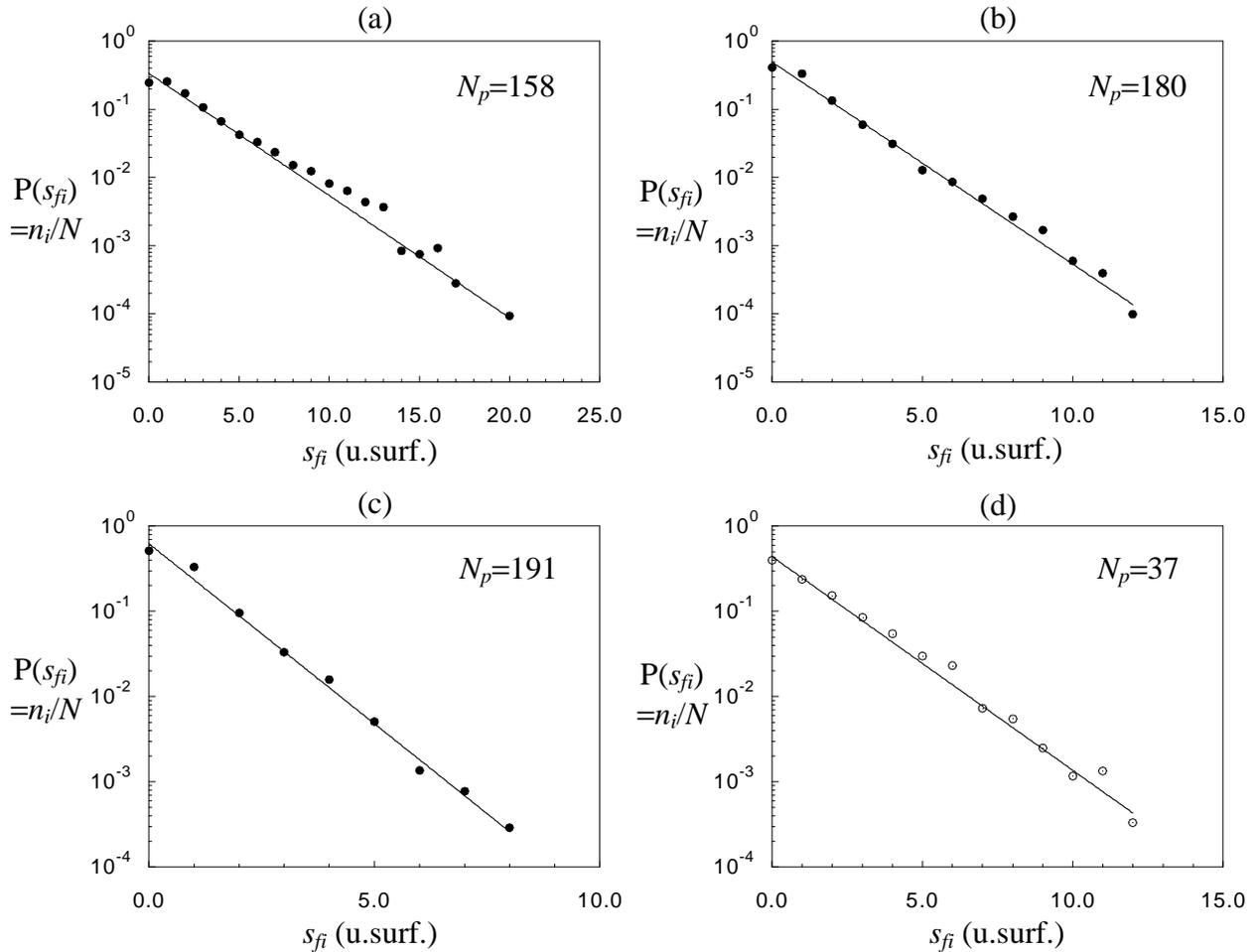
$$P_i = P(s_{fi}) = \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\xi}{\bar{s}_f}\right) \right] \exp\left(\frac{-\xi}{\bar{s}_f} s_{fi}\right) = P_0 \exp\left(\frac{-\xi}{\bar{s}_f} s_{fi}\right) \quad (2.22)$$



**Figure 2.3:** Dispositif expérimental visant à simuler un milieu granulaire à deux dimensions.

Cette expérience ressemble à un problème de percolation de site sur un réseau carré à deux dimensions pour lequel  $p_s = N_p/N_s$  est la proportion de sites occupés par les billes. Le seuil de percolation pour un tel réseau est  $p_{sc} = 0.593$  [Gouyet (1992)]. En dessous de ce seuil, il n'existe plus d'amas infini, constitués de billes adjacentes, percolant de part et d'autre du réseau et le système s'apparente à un gaz à deux dimensions. Dans la mesure où cette étude concerne les poudres denses, nous avons choisi de réaliser les expériences avec des valeurs de  $N_p$  telles que  $p_s > p_{sc}$  de telle sorte que l'on puisse considérer le système granulaire comme l'analogue bidimensionnel d'un liquide condensé. Les valeurs retenues sont donc:  $N_p = 158$ , 180 et 191 billes correspondant respectivement à  $p_s = 0.70$ ,  $p_s = 0.80$  et  $p_s = 0.85$ . Les surfaces libres correspondantes  $S_f = S - S_p = S - N_p s_p$  et les surfaces libres moyennes par bille  $\bar{s}_f = S_f/N_p$  sont rassemblées dans le tableau 2.2.

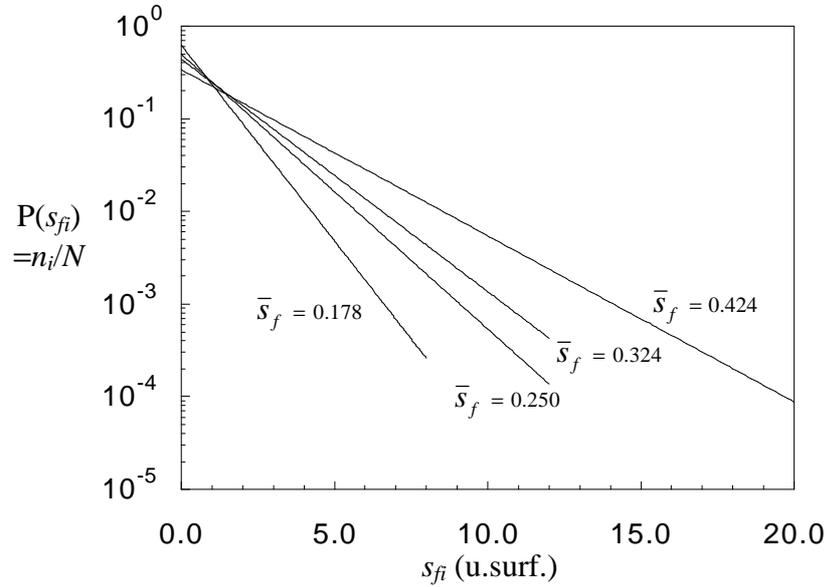
Les graphes de la figure 2.4 montrent la fréquence d'apparition  $P_i = P(s_{fi}) = n_i/N$  d'une surface libre donnée  $s_{fi}$  en fonction de sa valeur, en coordonnées semi-logarithmiques, après 68 essais pour  $N_p = 158$  (a), 56 essais pour  $N_p = 180$  (b) et 54 essais pour  $N_p = 191$  (c) correspondant respectivement à  $N = 68 \times 158 = 10744$ ,  $N = 56 \times 180 = 10080$  et  $N = 54 \times 191 = 10314$  mesures de la surface libre. Ils confirment à nouveau la nature "Boltzmannienne" de la distribution dont la pente diminue lorsque la surface libre moyenne par particule augmente.



**Figure 2.4:** Distributions expérimentales de la longueur libre de systèmes granulaires à deux dimensions constitués de 225 alvéoles pour  $N_p = 158$  (a),  $N_p = 180$  (b),  $N_p = 191$  (c) et de 49 alvéoles pour  $N_p = 37$  (d). Les traits continus matérialisent l'ajustement de l'équation (2.22) aux points expérimentaux.

En complément, des expériences similaires ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de taille réduite constitué de 37 billes dans un cadre carré percé de 49 alvéoles dont les paramètres caractéristiques sont:  $p_s = 0.755$  et  $\bar{s}_f = 0.324$ . Le graphe de la figure 2.4(d) montre les

résultats obtenus après 163 essais correspondant à 6031 mesures de la surface libre des billes. Ces derniers résultats sont cohérents vis-à-vis des précédents puisqu'ils s'y inscrivent dans un ordre logique en regard des valeurs de  $\bar{s}_f$  (Fig. 2.5).



**Figure 2.5:** Superposition des graphes de la figure 2.4 (Les points expérimentaux ont été retirés pour plus de clarté).

	$N$	$S_f$ (u.surf.)	$\bar{s}_f$ (u.surf.)	$P(0)$	$\xi$
$N_p = 158$	10744	67	0.424	0.413	0.175
$N_p = 180$	10080	45	0.250	0.683	0.171
$N_p = 191$	10314	34	0.178	0.973	0.173
$N_p = 37$	6031	12	0.324	0.578	0.187

**Tableau 2.2:** Valeurs des paramètres caractéristiques du système granulaire modèle à une dimension de la figure 2.3 et résultats de l'ajustement de l'équation (2.21) aux points expérimentaux de la figure 2.4.

## 2.4 Conclusions

Le résultat le plus important de ce chapitre est que la distribution de la longueur libre et la surface libre des disques et des billes est une distribution de Boltzmann, en dépit du caractère inélastique des collisions interparticulaires et de l'existence de frottements avec les parois des récipients. Par conséquent, il apparaît qu'il n'est pas nécessaire que le système soit à l'équilibre thermodynamique.

Il suffit, en fait, qu'il soit ergodique grâce à des sollicitations mécaniques agissant sur l'ensemble du système (agitation, vibrations, mélange,...) afin de lui permettre d'explorer toutes les configurations accessibles, compatibles avec les contraintes imposées (énergie, volume, ...). L'hypothèse ergodique impliquant que toute les configuration de même volume sont équiprobables [Edwards (1988), Edwards and Mehta (1989), Mehta and Edwards (1989) Edwards (2001)]. Les résultats présentés dans ce chapitre sont en accord avec cette hypothèse puisque si l'on considère les dispositifs expérimentaux des figures 2.1 et 2.3, il n'y a aucune raison de supposer qu'un arrangement donné des particules soit plus probable qu'un autre, à condition d'agiter convenablement les systèmes entre chaque mesure.

Ces résultats, obtenus pour des configurations bloquées de systèmes statiques 1D et 2D, ont été appliqués à des systèmes dynamiques 3D constitués de lits fluidisés, en s'appuyant sur une étude de Furukawa et Ohmae [Furukawa and Ohmae (1958)]. Ces auteurs ont étudié l'évolution de la viscosité de lits fluidisés constitués de billes de verre de différent diamètre en fonction du rapport  $V/V_{mf}$  où  $V$  est le volume du lit et  $V_{mf}$  son volume à la vitesse minimum de fluidisation du gaz porteur.

On a pu montrer que cette évolution de la viscosité avec  $V$  est tout à fait en accord avec une distribution de Boltzmann du volume libre [Marchal (2002)] ce qui tend à conforter les résultats obtenus en une et deux dimensions. Par conséquent, cette extension de la distribution de Boltzmann à des systèmes granulaires 3D sera exploitée au chapitre 4.

**CHAPITRE 3 Viscoélasticité des milieux granulaires en conditions instationnaires****3.1 Introduction**

Une expérience techniquement très simple, "l'expérience du bâton collé" va servir de point de départ à la modélisation du comportement rhéologique des milieux granulaires denses. Son analyse détaillée est plus complexe qu'il n'y paraît [Duran (2003)], mais son interprétation phénoménologique va nous permettre d'établir une équation différentielle remarquablement simple dont l'intégration va pourtant permettre de décrire avec précision la plupart des comportements rhéologiques observés expérimentalement en régimes transitoire, permanent et oscillatoire, linéaires et non-linéaires.

L'expérience du bâton collé consiste à plonger un bâton de bois dans un récipient rempli d'un milieu pulvérulent tel que du sable, du sel ou du sucre en poudre (figure 3.1). En exerçant une traction verticale sur le bâton on génère une déformation de cisaillement  $\gamma$ . En vertu du principe de dilatance de Reynolds (1885) un milieu granulaire tassé ne peut se déformer qu'en augmentant son volume: les grains doivent s'écarter les uns des autres pour sortir des interstices formés par leurs plus proches voisins et permettre aux couches de particules adjacentes de glisser les unes sur les autres. Dans un milieu confiné par des parois rigides cette tendance à la dilatance va se traduire par une compression des grains les uns contre les autres provoquant la formation d'arches constituées de grain consolidés (b). A moins de tirer très fort sur le bâton, au-delà d'une déformation critique  $\gamma_c$  (c), et de l'extraire du milieu en provoquant la dilatance du milieu via la surface libre (d), ces arches sont d'une résistance telle que le récipient et son contenu accompagnent l'ascension du bâton (e). Cependant, dès que l'on soumet le système à de légères vibrations (f), les arches sont déstabilisées et le récipient retombe (g).

Cette expérience montre que les grains forment un réseau de contacts consolidé par le cisaillement, dans la limite des faibles déformations, mais déstabilisé par ce même cisaillement aux grandes déformations. Les vibrations quant à elles ont pour seul effet, en moyenne, de déstabiliser le réseau puisqu'il s'avère impossible de lever le récipient à l'aide du bâton lorsque l'échantillon est soumis à des vibrations, même si ces dernières amènent localement des grains en contact.

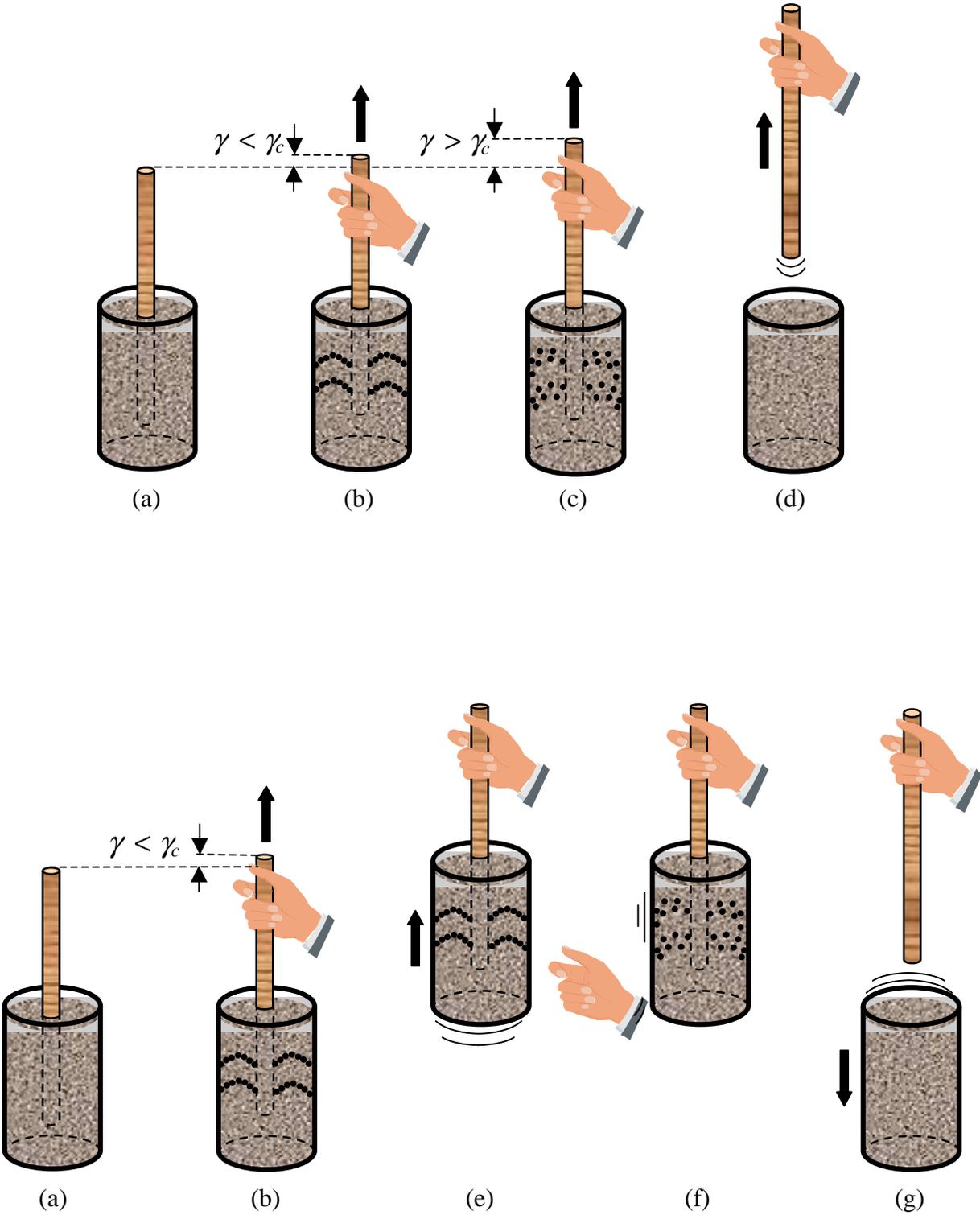


Figure 3.1: Expérience du bâton collé

### 3.2 Le modèle du château de sables mouvants

L'expérience du bâton collé montre que dans un milieu granulaire vibré sous cisaillement, à un instant  $t$  donné, certains grains sont en contact et sont en mesure d'assurer la transmission des contraintes alors d'autres sont déconnectés et incapables d'assurer ce transfert. Ainsi, tout se passe comme si un grain donné ne pouvait occuper que deux états distincts : un état "*château de sable*" ( $C$ ) connecté qui assure la transmission des contraintes et un état "*sable mouvant*" ( $M$ ) déconnecté (" $C$ " comme château, consolidé, contacts, ... et " $M$ " comme mouvant, mou, mobile, ...). Le milieu granulaire se ramène ainsi à un système à deux états, la transition entre ces états étant assurée par les vibrations et le cisaillement.

Sur la base de cette seule expérience (le bâton collé) et de ces quelques remarques il est possible de construire un modèle rhéologique structurel, "*le modèle du château de sables mouvants*" en suivant le même développement logique que pour les fluides rhéologiquement complexes traditionnels. La trame de ce développement comprend essentiellement les quatre étapes suivantes [Quemada (2006)]:

#### i) Définition d'une variable structurelle adimensionnelle:

Puisque seuls les grains dans l'état ( $C$ ) assurent le transport de la quantité de mouvement, nous retenons comme variable structurelle la fraction de grains  $P_C = N_C/N_p$  où  $N_C$  est le nombre de grains dans l'état ( $C$ ) et  $N_p$  le nombre total de grains. En d'autres termes,  $P_C$  est la probabilité d'occupation de l'état ( $C$ ) telle que  $P_M + P_C = 1$  où  $P_M$  est la probabilité d'occupation de l'état ( $M$ ). Cette variable structurelle est conforme aux choix classiques puisqu'elle est adimensionnelle et varie entre 0 et 1.

#### ii) Choix d'une équation cinétique gouvernant l'évolution de la variable structurelle:

Dans le cas des fluides complexes traditionnels, les transitions structurelles, induites par le cisaillement et le mouvement brownien, sont décrites dans la littérature par une multitude d'équations cinétiques que l'on peut, pour simplifier, classer en deux catégories. La première catégorie concerne les approches microscopiques fondées sur une forme généralisée de la théorie de Smoluchowski qui visent à décrire, à l'échelle des particules, la formation et la rupture d'agrégats. La seconde catégorie concerne les approches phénoménologiques de type "réaction chimique" ou "relaxation", qui visent à décrire l'évolution d'une variable structurelle moyenne à l'échelle mésoscopique ou macroscopique. En pratique, la méconnaissance de la

structure des agrégats et le nombre de variables microscopiques que leur description implique orientent le plus souvent le choix vers des équations cinétiques phénoménologiques comme en témoignent les modèles les plus usités (Cross 1965, Krieger-Dougherty 1959, Casson 1959, Denny et Brodkey 1962, Michaels et Bolger 1962, Moore 1959, Quemada 1978, ...) [Quemada (2006)]. On est confronté à cette même situation dans le cas des milieux granulaires car il est difficile, voire impossible pour des poudres non-idéales, de connaître précisément les caractéristiques spatio-temporelles du réseau de contact (fraction volumique locale, nombre de points de contact, orientation des grains, durée des contacts,...). C'est pourquoi nous avons retenu une équation phénoménologique la plus simple possible, telle que:

$$\frac{dP_C(t)}{dt} = w_{CM}(t) P_M(t) - w_{MC}(t) P_C(t) = w_{CM}(t) (1 - P_C(t)) - w_{MC}(t) P_C(t) \quad (3.1)$$

L'équation (3.1) est une équation de bilan qui porte sur les probabilités moyennes  $P_M$  et  $P_C$  d'occupation des états ( $M$ ) et ( $C$ ). Les constantes cinétiques  $w_{CM}$  et  $w_{MC}$  représentent alors les fréquences ou probabilités de transition par unité de temps entre les états ( $M$ ) et ( $C$ ). Comme pour la plupart des modèles rhéologiques phénoménologiques le choix de cette équation cinétique peut sembler arbitraire et dicté par un souci de simplicité. En particulier, la variable structurelle  $P_C$  ne fait intervenir aucun exposant alors que les modèles utilisant des équations cinétiques de type "réaction chimique" incorporent des termes tels que  $(1 - P_C)^{\alpha_1}$  et  $P_C^{\alpha_2}$  où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont des ordres réactionnels différents de l'unité, comme dans les modèles de Krieger-Dougherty ou Denny et Brodkey par exemple. En fait, il est possible de légitimer la forme de l'équation (3.1) par comparaison aux *équations maîtresses* de la physique statistique comme nous le verrons dans la dernière partie de ce paragraphe.

### iii) Expression des constantes cinétiques en fonction des paramètres de contrôle:

Les vibrations et le cisaillement induisent une réorganisation du milieu granulaire qui se traduit par des transitions entre les états ( $M$ ) et ( $C$ ). L'expérience du *bâton collé* montre que les transitions  $C \rightarrow M$ , qui correspondent à la rupture du réseau de contacts, sont dues à la fois au cisaillement et aux vibrations. La fréquence de réorganisation induite par les vibrations est, par définition, égale à la fréquence de réorganisation brownienne  $f_b$ . La fréquence de réorganisation induite par le cisaillement est proportionnelle à la fréquence à laquelle on déconnecte les grains, elle est donc naturellement proportionnelle à  $\dot{\gamma}$ .

Ces deux processus étant non corrélés, la *loi d'addition* stipule que la probabilité (ou fréquence) d'apparition d'un événement donné (la rupture du réseau de contact) est égale à la somme des probabilités (ou fréquences) correspondant aux différentes sources susceptibles de produire cet événement (les vibrations et le cisaillement). Par conséquent, la fréquence de transition totale  $w_{MC}$  est simplement égale à la somme des fréquences de réorganisation, d'où :

$$w_{MC} = g' \dot{\gamma} + f_b \quad (3.2)$$

En revanche, les transitions  $M \rightarrow C$  ne sont dues qu'au cisaillement. En effet, les vibrations ont pour effet de fluidiser la poudre et font passer les grains de l'état "château de sable" ( $C$ ) vers l'état "sables mouvants" ( $M$ ) ou maintiennent les grains "mouvants" ( $M$ ) dans cet état. Même si localement les vibrations peuvent induire des transitions  $M \rightarrow C$ , l'expérience du *bâton collé* montre qu'en moyenne elles ne font que déstabiliser le réseau de contact. Par conséquent, seul le cisaillement contribue à générer un réseau consolidé en comprimant les grains les uns contre les autres. La fréquence à laquelle des grains sont mis en contact les uns avec les autres est également proportionnelle à  $\dot{\gamma}$ , par conséquent :

$$w_{CM} = g'' \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

Dans ces conditions l'équation (3.1) s'écrit:

$$\dot{P}_C(t) = g'' \dot{\gamma}(t)(1 - P_C(t)) - (g' \dot{\gamma}(t) + f_b)P_C(t) \Leftrightarrow \dot{P}_C(t) + \left( \frac{\dot{\gamma}(t)}{\gamma_c} + f_b \right) P_C(t) = g'' \dot{\gamma}(t) \quad (3.4)$$

où  $\gamma_c = 1/(g' + g'')$  est une déformation critique correspondant à la rupture du réseau de contact.

iv) Etablissement d'une relation "grandeur rhéologique - variable structurelle":

En pratique, la variable structurelle n'est généralement pas accessible à l'expérience. Dans ce cas, il est nécessaire de la relier à une grandeur rhéologique observable afin de transformer les équations probabilistes (3.1 et 3.4) en une équation d'état, en relation directe avec les tests rhéologiques.

La plupart des modèles structurels font intervenir arbitrairement une relation affine entre une variable structurelle  $S$  et la viscosité  $\eta$  du type  $\eta(t) = aS(t) + b$ , comme dans les modèles de Cross ou Krieger-Dougherty par exemple [Quemada (2006)]. Dans le même esprit, nous

postulons une relation linéaire entre  $P_C$  et la contrainte de cisaillement  $\sigma$  telle que  $\sigma(t) = aP_C(t)$ . Cependant, afin de minimiser l'arbitraire de ce choix nous pouvons l'étayer par les arguments suivants:

Une contrainte est un flux diffusif de quantité de mouvement. Au sein d'un milieu granulaire, suffisamment dense pour que le régime collisionnel puisse être négligé, la quantité de mouvement est transmise via le réseau de contacts. Comme tout flux (de chaleur, de particules, d'électricité, ...) le flux de quantité de mouvement est proportionnel à la densité de "canaux" susceptibles de le transporter, c'est-à-dire au nombre de branches du réseau de contact capables d'assurer le transfert d'impulsion de grain en grain dans le cas d'un milieu granulaire. De ce fait, on peut raisonnablement postuler que la contrainte est proportionnelle à la fraction de grains dans l'état ( $C$ ) puisque, par définition, ce sont ces grains qui constituent les "canaux" de transmission. En posant  $\sigma(t) = aP_C(t)$  dans l'équation (3.4) il vient :

$$\dot{\sigma}(t) + \left( \frac{\dot{\gamma}(t)}{\gamma_c} + f_b \right) \sigma(t) = G \dot{\gamma}(t) \quad \Leftrightarrow \quad \dot{\gamma}(t) = \gamma_c \frac{\dot{\sigma}(t) + f_b \sigma(t)}{G \gamma_c - \sigma(t)} \quad (3.5)$$

avec  $G = ag'' = cte$  ( $\forall \dot{\gamma}(t)$ )

Les expériences rhéologiques étant réalisées à contrainte imposée, l'équation (3.5) sera intégrée par rapport à  $\gamma(t)$  au cours des paragraphes suivants. Nous verrons qu'elle va permettre de décrire avec précision une multitude de comportements rhéologique en régimes transitoire, permanent et oscillatoire. Cette équation macroscopique, déduite de l'équation cinétique (3.4) constitue donc la base de la modélisation rhéologique. De ce fait il est important de justifier la forme de l'équation cinétique (3.1) qui en constitue l'origine microscopique.

En physique statistique, des équations de bilan analogues à l'équation (3.1), les *équations maîtresses*, sont couramment utilisées pour décrire l'évolution des systèmes hors-équilibre. Elles concernent particulièrement les phénomènes physiques, tel que le mouvement brownien, susceptibles d'être modélisés par des processus aléatoires. Les processus les plus utilisés sont les processus markoviens, en particulier du premier ordre, tels que la probabilité d'évolution du système considéré d'un état ( $m$ ) à l'instant  $t_1$  vers un état ( $\ell$ ) à l'instant  $t_2 = t_1 + \Delta t$  ne dépend que du fait que le système se trouvait dans l'état ( $m$ ) à l'instant  $t_1$  et non de ses états antérieurs.

Ce processus est dit *stationnaire* si la probabilité  $w_{m\ell}\Delta t$  d'effectuer la transition  $(m) \rightarrow (\ell)$  ne dépend que de l'intervalle  $\Delta t = t_2 - t_1$  et non de l'instant  $t$  considéré. Dans ce cas, la probabilité de transition par unité de temps entre l'état  $(m)$  et l'état  $(\ell)$ ,  $w_{m\ell}$ , est indépendante de  $t$ . On montre alors que si l'évolution temporelle d'un système donné peut être assimilée à un processus markovien stationnaire, la probabilité moyenne  $P_\ell(t)$  d'occuper l'état  $(\ell)$  vérifie une équation maîtresse de la forme [Diu *et al.* (1989); Pottier (2007)]:

$$\frac{dP_\ell(t)}{dt} = \sum_m [w_{\ell m} P_m(t) - w_{m\ell} P_\ell(t)] \quad (3.6)$$

C'est une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants qui est une équation de bilan pour les probabilités moyennes d'occupation des états  $P_\ell(t)$  et  $P_m(t)$ . Dans le cas d'un système à deux états l'équation maîtresse (3.6) est formellement analogue à l'équation cinétique (3.1), dans le cas particulier où les constantes cinétiques  $w_{CM}$  et  $w_{MC}$  sont indépendantes du temps. Afin d'exploiter plus complètement cette analogie formelle, il est fondamental de vérifier à quel point un milieu granulaire vibré, sous cisaillement, respecte les hypothèses qui sous-tendent l'établissement de l'équation maîtresse. Autrement dit, les réorganisations granulaires peuvent-elles être assimilées à un *processus markovien stationnaire* ?

De manière générale, pour que l'évolution d'un système macroscopique, induite par un processus aléatoire provoquant des transitions microscopiques, puisse être modélisée par un processus de Markov, il faut que ce système perde la mémoire de ses états microscopiques antérieurs sur des intervalles de temps très inférieurs aux durées caractéristiques de son évolution macroscopique (c'est l'hypothèse du *chaos moléculaire* de Boltzmann). Par conséquent, le processus d'évolution n'apparaîtra markovien que sur des échelles de temps d'observation très supérieures à la durée d'une transition.

Dans le cas d'un milieu granulaire vibré sous cisaillement, chaque réorganisation granulaire correspond à une étape de son processus d'évolution. Cependant, en raison de la complexité des interactions granulaires, il est impossible de retrouver les configurations antérieures des grains après quelques réarrangements, même si leur configuration à un instant donné est parfaitement déterminée. On peut donc raisonnablement supposer que les positions mutuelles qu'adoptent les grains sous l'effet d'une perturbation dépendent surtout des positions qu'ils occupaient juste avant cette perturbation. Cette évanescence de la mémoire du système est

compatible avec un processus de Markov à condition, cependant, de respecter la séparation des échelles de temps de transition microscopique et d'évolution macroscopique.

A l'échelle microscopique, les transitions entre les différents états du système sont dues à la formation et à la rupture de contacts intergranulaires. La durée d'une transition est donc de l'ordre de grandeur de la durée des réarrangements entre les grains. L'étude des écoulements granulaires denses et leur analyse dimensionnelle ont permis de montrer qu'à l'échelle microscopique le seul temps pertinent pour des grains rigides de diamètre  $d_p$  et de masse volumique  $\rho_p$  est le temps de confinement  $t_{cf} = d_p \sqrt{\rho_p / P}$  [GDR MiDi (2004); Forterre et Pouliquen (2008)]. Il correspond au temps que met une particule déstabilisée pour tomber dans un interstice voisin de taille  $d_p$  sous la pression de confinement  $P = \rho g z = \phi \rho_p g z$  correspondant à la contrainte normale qui s'exerce sur les grains.  $\rho = \phi \rho_p$  est la masse volumique apparente d'un échantillon de fraction volumique  $\phi$  et  $z$  la profondeur à laquelle se situe le grain au sein de l'échantillon.

Les autres temps caractéristiques à l'échelle microscopique, le temps de contact hertzien  $t_{hz}$  entre deux grains et le temps de dissipation de l'énergie mécanique par propagation d'ondes élastiques à travers le matériau  $t_{el}$ , interviennent surtout dans le régime collisionnel et restent très inférieurs à  $t_{cf}$  dans le contexte de cette étude. Par exemple, pour des billes de verre telles que  $G \approx 7 \times 10^{10}$  Pa,  $d_p \approx 100$   $\mu\text{m}$ ,  $\rho_p \approx 2500$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\phi \approx 0.6$  et  $z \approx 10^{-2}$  m,  $P \approx 150$  Pa, on a [Coussot (1999)]:

$$t_{cf} \approx d_p \sqrt{\frac{\rho_p}{P}} \approx 4 \times 10^{-4} \text{s}, \quad t_{hz} \approx \left( \frac{d_p^2 \rho_p}{G \dot{\gamma}^{1/2}} \right)^{2/5} \approx 6 \times 10^{-7} \text{s} \quad \text{pour } \dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad t_{el} \approx d_p \sqrt{\frac{\rho_p}{G}} \approx 2 \times 10^{-8} \text{s}.$$

A l'échelle macroscopique, il suffit donc d'étudier l'évolution du système sur des intervalles de temps suffisamment grand devant  $t_{cf}$  pour s'assurer de la séparation des échelles de temps et satisfaire les hypothèses d'une description markovienne des réorganisations granulaires. En pratique, cette condition sera aisément remplie, compte tenu des valeurs typiques de  $t_{cf}$ .

Le caractère markovien des réorganisations granulaires est donc plausible, d'autant plus que leur caractère brownien a été démontré et que les processus browniens sont classiquement

modélisés par des processus markoviens [Pottier (2007)]. Leur caractère stationnaire est lié à la dépendance temporelle de  $w_{CM} = g' \dot{\gamma} + f_b$  et  $w_{MC} = g'' \dot{\gamma}$ . En régime permanent on a  $f_b = cte$  et  $\dot{\gamma} = cte$ . Dans ce cas, le caractère stationnaire est automatiquement satisfait et l'équation cinétique peut être raisonnablement assimilée à une équation maîtresse. En revanche, en régime transitoire on a  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}(t)$  et le processus n'est évidemment plus stationnaire puisqu'il en résulte  $w_{CM} = w_{CM}(t)$  et  $w_{MC} = w_{MC}(t)$ . Cependant, lorsque le régime devient stationnaire, l'équation différentielle à coefficients variables (3.1) doit tendre vers une équation différentielle à coefficients constants du type (3.6) qui ne contient aucun exposant du type "ordre réactionnel" tels que  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Par conséquent, l'équation (3.1) ne doit pas contenir de tels exposants dont il serait difficile de justifier des valeurs différentes de l'unité en régime transitoire qui tendraient vers l'unité en régime permanent.

Dans ce contexte, nous pouvons raisonnablement supposer que l'évolution du système granulaire considéré dans cette étude obéit à une équation cinétique analogue à une équation maîtresse. Nous sommes donc en mesure d'exploiter l'équation (3.5) qui en est déduite sur des bases microscopiques cohérentes en l'intégrant dans diverses circonstances, typiques des tests rhéologiques, afin d'en évaluer les prédictions par comparaison aux mesures expérimentales.

Au préalable, deux cas limites de l'équation (3.5) méritent d'être examinés:

i) Dans la limite des faibles contraintes, pour  $\sigma(t) \ll G\gamma_c$  ou de manière équivalente pour  $\dot{\gamma}(t)/\gamma_c \ll f_b$ , l'équation (3.5) devient:

$$\dot{\sigma}(t) + f_b \sigma(t) = G \dot{\gamma}(t) \quad (3.7)$$

L'équation (3.7) est formellement analogue à l'équation de Maxwell classiquement écrite sous la forme  $\sigma(t) + \lambda \dot{\sigma}(t) = \eta \dot{\gamma}(t)$  avec  $\lambda = 1/f_b$  et  $\eta = G/f_b$ . La conséquence fondamentale de cette analogie avec l'équation de Maxwell est que tous les résultats classiques de la *théorie de la viscoélasticité linéaire* associés au modèle de Maxwell doivent être transposables aux milieux granulaires vibrés, notamment en spectroscopie mécanique. En particulier, dans le cadre de la *théorie de la réponse linéaire* [Pottier (2007)], la décomposition en échelons de  $\gamma(t)$  et  $\sigma(t)$  associée au principe de superposition de Boltzmann et au principe de causalité permettent

d'écrire classiquement les équations de convolutions générales suivantes [Ferry (1970), Barnes *et al.* (1989), Macosko (1994) Strobl (1996), Quemada (2006)]:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') d\sigma = \int_{-\infty}^t J(t-t') \dot{\sigma}(t') dt' \quad (3.8a)$$

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') d\gamma = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.8b)$$

où  $J(t)$  est la fonction de fluage et  $G(t)$  la fonction de relaxation correspondant, respectivement, à la réponse à un échelon de contrainte et de déformation. Dans le cas particulier du modèle de Maxwell, l'intégration de l'équation (3.7) par transformée de Laplace pour des échelons de contrainte et de déformation donne:

$$J(t) = \frac{1}{G} \left( 1 + \frac{t}{\lambda} \right) \quad (3.9a)$$

$$G(t) = G e^{-t/\lambda} \quad (3.9b)$$

La combinaison des équations (3.8) et (3.9) permet d'écrire l'équation différentielle (3.7) sous les formes intégrales suivantes:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{1}{G} \left( 1 + \frac{t-t'}{\lambda} \right) \dot{\sigma}(t') dt' \quad (3.10a)$$

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G e^{-(t-t')/\lambda} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.10b)$$

Le lien avec la forme différentielle (3.7) peut être établi simplement en dérivant les formes intégrales (3.10) par rapport au temps; on a par exemple:

$$\frac{d}{dt} \sigma(t) = \frac{d}{dt} G e^{-t/\lambda} \int_{-\infty}^t e^{t'/\lambda} \dot{\gamma}(t') dt' = - \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda} \dot{\gamma}(t') dt' + G \dot{\gamma}(t) \quad (3.11)$$

En multipliant (3.11) par  $\lambda$  et en l'additionnant à (3.10) on retrouve (3.7).

ii) En l'absence de vibrations ( $f_b = 0$ ) ou plus généralement pour  $f_b \ll \dot{\gamma}(t)/\gamma_c$ , l'équation (3.5) devient:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_c \frac{\dot{\sigma}(t)}{G\gamma_c - \sigma(t)} \quad (3.12)$$

La solution générale de l'équation (3.12) s'obtient aisément en l'intégrant par rapport à  $\gamma(t)$ :

$$\gamma(t) - \gamma(t_o) = -\gamma_c \ln \left( 1 - \frac{\sigma(t)}{G\gamma_c} \right) + \gamma_c \ln \left( 1 - \frac{\sigma(t_o)}{G\gamma_c} \right) = -\gamma_c \ln \left( \frac{1 - \frac{\sigma(t)}{G\gamma_c}}{1 - \frac{\sigma(t_o)}{G\gamma_c}} \right) \quad (3.13)$$

Une conséquence importante de l'équation (3.13) est liée au fait que les arguments des logarithmes doivent être positifs, par conséquent on a nécessairement  $\sigma(t) \leq G\gamma_c$ . En d'autres termes, l'équation (3.13) et l'équation différentielle (3.5) dont elle est issue impliquent qu'il existe une contrainte maximale  $\sigma_{max} = G\gamma_c$  qui ne peut être dépassée, quelle que soit la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Nous verrons au chapitre 4 que cette contrainte maximale s'identifie à une contrainte frictionnelle  $\sigma_f$  conformément à la loi de Coulomb telle que:

$$\sigma_f = \mu_f \sigma_n = \sigma_{max} \quad (3.14)$$

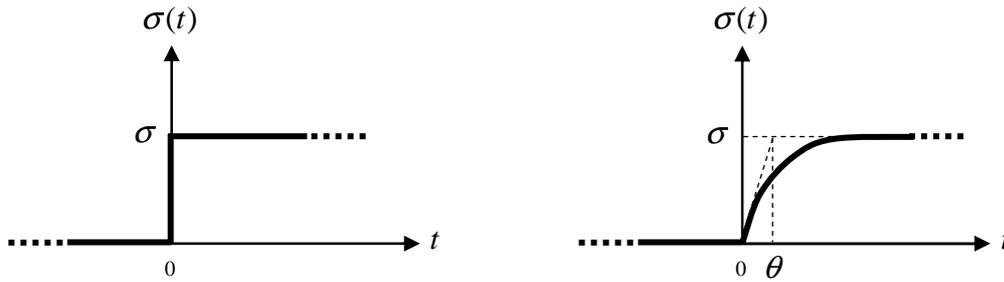
où  $\mu_f$  est le coefficient de friction et  $\sigma_n$  la contrainte normale.

### 3.3 Résolution de l'équation (3.5) pour des sollicitations mécaniques canoniques :

Le modèle sera confronté à l'expérience via des tests rhéologiques consistant à soumettre les échantillons à des sollicitations mécaniques bien définies. Parmi ces sollicitations, que l'on peut qualifier de "canoniques", on considère typiquement les échelons de contrainte, les rampes de contrainte et les contraintes sinusoïdales. Il est donc nécessaire de résoudre l'équation (3.5) pour ce type de contraintes imposées afin de permettre des comparaisons directes entre les prédictions du modèle et les résultats des expériences.

### 3.3.1 Echelon de contrainte

Dans le cas d'un échelon de contrainte défini par  $\sigma(t) = 0$  pour  $t < 0$  et  $\sigma(t) = \sigma$  pour  $t > 0$  (Figure 3.2), le choix de la valeur initiale  $\sigma(0)$  comporte un certain arbitraire et la dérivée à l'origine  $\dot{\sigma}(0)$  présente une discontinuité. Dans les situations linéaires, ces signaux sont aisément traités par transformée de Laplace et l'intégration de l'équation de Maxwell ne pose aucun problème. En revanche, l'incorporation du terme  $\dot{\gamma}(t)/\gamma_c$  induit une non-linéarité de l'équation qui rend caduque l'application de ces méthodes. Dans ce cas, l'équation différentielle (3.5) peut être intégrée en utilisant des fonctions plus régulières, continues et définies sans ambiguïté à  $t = 0$  et dont la limite tend vers un échelon quand un paramètre temporel  $\theta$  tend vers zéro. Dans le cas d'un échelon de contrainte on peut remplacer le créneau par une fonction exponentielle telle que  $\sigma(t) = 0$  pour  $t \leq 0$  et  $\sigma(t) = \sigma(1 - e^{-t/\theta})$  pour  $t \geq 0$ .



**Figure 3.2:** Substitution d'un échelon de contrainte par une fonction exponentielle.

En incorporant la fonction exponentielle  $\sigma(t) = \sigma(1 - e^{-t/\theta})$  dans l'équation (3.5) on obtient:

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}(t) &= \gamma_c \frac{\dot{\sigma}(t) + f_b \sigma(t)}{G\gamma_c - \sigma(t)} = \gamma_c \frac{\frac{\sigma}{\theta} e^{-t/\theta} + f_b \sigma(1 - e^{-t/\theta})}{G\gamma_c - \sigma(1 - e^{-t/\theta})} = \gamma_c \frac{\left(\frac{\sigma}{\theta} - f_b \sigma\right) e^{-t/\theta} + f_b \sigma}{(G\gamma_c - \sigma) + \sigma e^{-t/\theta}} \\ &= \gamma_c \frac{\left(\frac{1}{\theta} - f_b\right) e^{-t/\theta}}{\left(\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1\right) + e^{-t/\theta}} + \gamma_c \frac{f_b}{\left(\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1\right) + e^{-t/\theta}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

En notant que  $\int \frac{e^{cx} dx}{a + be^{cx}} = \frac{1}{bc} \ln(a + be^{cx})$  et que  $\int \frac{dx}{a + be^{cx}} = \frac{x}{a} - \frac{1}{ac} \ln(a + be^{cx})$  il vient:

$$\begin{aligned}
 \gamma(t) &= \gamma_c \frac{f_b t}{\left(\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1\right)} - \theta \ln \left[ \frac{1}{\gamma_c} \left( \frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1 \right) + \frac{1}{\gamma_c} e^{-t/\theta} \right] \left[ \gamma_c \left( \frac{1}{\theta} - f_b \right) - \gamma_c \frac{f_b}{\left(\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1\right)} \right] + cte \\
 &= \gamma_c \frac{f_b t}{\left(\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1\right)} - \ln \left[ \frac{1}{\gamma_c} \left( \frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1 \right) + \frac{1}{\gamma_c} e^{-t/\theta} \right] \left[ \gamma_c (1 - \theta f_b) - \gamma_c \frac{\theta f_b}{\left(\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1\right)} \right] + cte
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

En posant  $\gamma(0) = 0$  on obtient:

$$cte = \ln \left( \frac{G}{\sigma} \right) \left[ \gamma_c (1 - \theta f_b) - \gamma_c \frac{\theta f_b}{\left(\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1\right)} \right] \tag{3.17}$$

En dérivant  $\gamma(t)$  avant de faire tendre  $\theta$  vers 0, on peut vérifier que (3.16) est effectivement solution de (3.5) avec  $\sigma(t) = \sigma(1 - e^{-t/\theta})$ . Lorsque  $\theta \rightarrow 0$ ,  $\sigma(t)$  tend vers une fonction échelon telle que  $\sigma(t) = \sigma$  pour  $t > 0$ , par conséquent  $cte \rightarrow \gamma_c \ln(G/\sigma)$ , d'où:

$$\gamma(t) = \gamma_c \frac{f_b t}{\left(\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1\right)} - \gamma_c \ln \frac{1}{\gamma_c} \left( \frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1 \right) + \gamma_c \ln \left( \frac{G}{\sigma} \right) = \gamma_c \left[ \frac{f_b t}{\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1} - \ln \left( 1 - \frac{\sigma}{G\gamma_c} \right) \right] \tag{3.18}$$

Comme nous le verrons en examinant les cas limites au prochain paragraphe, l'équation (3.18) correspond à un comportement viscoélastique non-linéaire. En dérivant (3.18) on obtient l'expression de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}(t)$  en fonction de la contrainte  $\sigma(t) = \sigma$ :

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{\gamma_c f_b}{\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1} = \dot{\gamma} \quad \Leftrightarrow \quad \sigma = \frac{G\dot{\gamma}}{\frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} + f_b} \quad \Leftrightarrow \quad \eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{G}{\frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} + f_b} \tag{3.19}$$

L'équation (3.19) révèle que l'établissement du régime d'écoulement est "instantané" et que le comportement rhéologique est de type visqueux non-newtonien, rhéofluidifiant. Avant toute confrontation expérimentale, la cohérence des équations (3.18) et (3.19) peut être évaluée en examinant des situations extrêmes pour lesquelles les paramètres de contrôle (contrainte de

cisaillement et fréquence de vibration) prennent des valeurs très faibles ou très élevées. En se rappelant que l'on a nécessairement  $\sigma(t) \leq G\gamma_c = \sigma_{max}$  on a les implications suivantes:

$$\textcircled{1} \quad \sigma \ll G\gamma_c \quad \Rightarrow \quad \gamma(t) = \gamma_c \left\{ \frac{f_b t}{G\gamma_c} + \frac{\sigma}{G\gamma_c} \right\} = \frac{\sigma}{G} (1 + f_b t) \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(t) = \frac{f_b \sigma}{G} \quad (3.20)$$

avec  $\ln(1 - \sigma/G\gamma_c) \cong -\sigma/G\gamma_c$ . Par définition, dans la limite des faibles contraintes, la réponse à un échelon permet de déterminer la fonction de fluage  $J(t) = \gamma(t)/\sigma$ . L'équation (3.20) montre que la réponse obtenue est telle que  $J(t) = (1/G)(1 + f_b t)$ . Cette fonction de fluage est caractéristique d'un comportement viscoélastique linéaire maxwellien, en accord avec l'équation (3.9a). En toute cohérence avec les propriétés d'un fluide de Maxwell, l'équation (3.20) montre que le système granulaire doit se comporter comme un solide hookéen aux temps courts tel que  $\gamma(t) = \sigma/G = \gamma$  et se comporter comme un liquide newtonien aux temps longs tel que  $\dot{\gamma}(t) = \sigma/\eta_o$  où  $\eta_o = G/f_b$  est la viscosité newtonienne.

$$\textcircled{2} \quad \sigma \rightarrow G\gamma_c = \sigma_{max} \quad \Rightarrow \quad \dot{\gamma} \rightarrow +\infty \quad (3.21)$$

Lorsque la contrainte  $\sigma$  tend vers sa valeur limite  $G\gamma_c$  l'équation (3.19) montre que la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  diverge. En d'autres termes, la contrainte devient indépendante de la vitesse de cisaillement, conformément à l'établissement d'un régime frictionnel coulombien et en accord avec l'équation (3.14).

$$\textcircled{3} \quad f_b = 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma(t) = -\gamma_c \ln\left(1 - \frac{\sigma}{G\gamma_c}\right) = \gamma \quad (3.22)$$

Lorsque la fréquence de réorganisation  $f_b$  est nulle, le milieu granulaire est statique et doit se comporter comme un solide. L'équation (3.22) est en accord avec ce fait et montre que le système se comporte comme un solide élastique non-linéaire pour lequel la déformation augmente "instantanément" avec la contrainte.

$$\textcircled{4} \quad f_b = 0 \quad \text{et} \quad \sigma \ll G\gamma_c \quad \Rightarrow \quad \gamma(t) = \frac{\sigma}{G} = \gamma \quad (3.23)$$

Dans la limite des très faibles contraintes, le développement limité au premier ordre de (3.22) est égal à l'expression (3.23) qui s'identifie à l'équation de Hooke, caractéristique d'un comportement de type solide élastique linéaire. Ce comportement linéaire est cohérent avec la limite Maxwellienne (3.7) de l'équation différentielle (3.5).

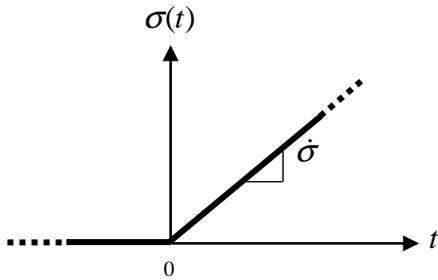
$$\textcircled{5} \quad f_b = 0 \text{ et } \sigma = G\gamma_c = \sigma_{max} \quad \Rightarrow \quad \dot{\gamma} \rightarrow \frac{0}{0} \quad (3.24)$$

Comme au point 2, lorsque la contrainte  $\sigma$  tend vers sa valeur limite  $G\gamma_c$ , la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  devient indéterminée et le régime est frictionnel coulombien.

### 3.3.2 Rampe de contrainte

Dans le cas d'une rampe de contrainte définie par  $\sigma(t) = 0$  pour  $t \leq 0$  et  $\sigma(t) = \dot{\sigma} t$  pour  $t \geq 0$  avec  $\dot{\sigma} = cte$  (Figure 3.3), on a:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_c \frac{\dot{\sigma}(t) + f_b \sigma(t)}{G\gamma_c - \sigma(t)} = \gamma_c \frac{\dot{\sigma} + f_b \dot{\sigma} t}{G\gamma_c - \dot{\sigma} t} \quad (3.25)$$



**Figure 3.3:** Rampe de contrainte

L'équation (3.25) peut être intégrée directement puisque la rampe ne présente aucune

discontinuité. En notant que  $\int \frac{a+bx}{c-ax} dx = \frac{(-a^2-bc)}{a^2} \ln(c-ax) - \frac{bx}{a}$ , il vient:

$$\gamma(t) = -\gamma_c \left[ \frac{\dot{\sigma} + f_b G\gamma_c}{\dot{\sigma}} \ln(G\gamma_c - \dot{\sigma} t) + f_b t \right] + cte \quad (3.26)$$

En posant  $\gamma(0) = 0$  on obtient  $cte = \gamma_c \frac{\dot{\sigma} + f_b G \gamma_c}{\dot{\sigma}} \ln(G \gamma_c)$ , d'où:

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= -\gamma_c \left[ \frac{\dot{\sigma} + f_b G \gamma_c}{\dot{\sigma}} \ln(G \gamma_c - \dot{\sigma} t) + f_b t \right] + \gamma_c \frac{\dot{\sigma} + f_b G \gamma_c}{\dot{\sigma}} \ln(G \gamma_c) \\ &= -\gamma_c \left[ \frac{\dot{\sigma} + f_b G \gamma_c}{\dot{\sigma}} \ln \left( 1 - \frac{\dot{\sigma} t}{G \gamma_c} \right) + f_b t \right] = -\gamma_c \left[ \frac{\dot{\sigma} + f_b G \gamma_c}{\dot{\sigma}} \ln \left( 1 - \frac{\sigma(t)}{G \gamma_c} \right) + f_b t \right] \end{aligned} \quad (3.27)$$

Comme précédemment, la cohérence de l'équation (3.27) peut être évaluée en examinant quelques situations particulières susceptibles d'être vérifiées expérimentalement.

$$\textcircled{1} \quad t \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \sigma(t) = \dot{\sigma} t \ll G \gamma_c \quad \Rightarrow \quad \ln \left( 1 - \frac{\dot{\sigma} t}{G \gamma_c} \right) \cong -\frac{\dot{\sigma} t}{G \gamma_c} \quad \Rightarrow$$

$$\gamma(t) = -\gamma_c \left[ \frac{\dot{\sigma} + f_b G \gamma_c}{\dot{\sigma}} \left( -\frac{\dot{\sigma} t}{G \gamma_c} \right) + f_b t \right] = (\dot{\sigma} + f_b G \gamma_c) \left( \frac{t}{G} \right) - \gamma_c f_b t = \frac{\dot{\sigma} t}{G} = \frac{\sigma(t)}{G} \quad (3.28)$$

L'équation (3.28) montre que le milieu granulaire doit se comporter comme un solide hookéen aux temps courts, tel que  $\sigma(t) = G \gamma(t)$ . Un tel comportement est en accord avec la limite hookéenne d'un fluide de Maxwell décrit par les équations (3.7) à (3.10).

$$\textcircled{2} \quad \sigma \rightarrow G \gamma_c = \sigma_{max} \quad \Rightarrow \quad \dot{\gamma} \rightarrow +\infty \quad (\text{cf. équation (3.25)}) \quad (3.29)$$

Comme précédemment, la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  diverge lorsque la contrainte  $\sigma$  tend vers sa valeur limite  $G \gamma_c$  et le régime devient frictionnel.

$$\textcircled{3} \quad f_b = 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma(t) = -\gamma_c \ln \left( 1 - \frac{\sigma(t)}{G \gamma_c} \right) \quad (3.30)$$

L'équation (3.30) est analogue à l'équation (3.22) caractéristique d'un un solide élastique non-linéaire.

$$\textcircled{4} \quad f_b = 0 \text{ et } t \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \sigma \ll G \gamma_c \quad \Rightarrow \quad \gamma(t) = \frac{\sigma(t)}{G} \quad (3.31)$$

Aux temps courts  $\sigma(t) = \dot{\sigma} t$  est très petit devant  $G \gamma_c$  et le développement limité de l'équation (3.30) s'identifie, comme précédemment, à l'équation de Hooke, caractéristique d'un solide élastique linéaire.

$$\textcircled{5} \quad f_b = 0 \text{ et } \sigma = G\gamma_c = \sigma_{max} \Rightarrow \dot{\gamma} \rightarrow +\infty \quad (\text{cf. équation (3.25)}) \quad (3.32)$$

En toute logique, la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  diverge lorsque la contrainte  $\sigma$  tend vers sa valeur limite  $G\gamma_c$  et le régime devient frictionnel.

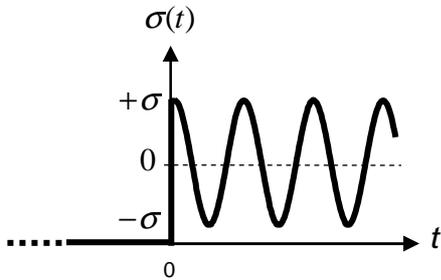
### 3.3.3 Contrainte sinusoidale

Dans le cas d'une contrainte sinusoidale définie par  $\sigma(t) = \sigma \cos(\omega t)$  et  $\dot{\sigma}(t) = -\omega\sigma \sin(\omega t)$  (Figure 3.4), il n'est pas nécessaire d'intégrer l'équation différentielle (3.5) pour en tirer des résultats exploitables. Il suffit d'écrire directement:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_c \frac{\dot{\sigma}(t) + f_b \sigma(t)}{G\gamma_c - \sigma(t)} = -\gamma_c \frac{\omega \sin(\omega t) - f_b \cos(\omega t)}{\frac{G\gamma_c}{\sigma} - \cos(\omega t)} = -\gamma_c \frac{(\omega^2 + f_b^2)^{1/2} \sin(\omega t - \delta)}{\frac{G\gamma_c}{\sigma} - \cos(\omega t)} \quad (3.33)$$

avec  $\text{tg } \delta = \frac{f_b}{\omega}$ . Dans la mesure où  $f_b \in [0; +\infty[$  et  $\omega \in [0; +\infty[$  on a nécessairement

$\text{tg } \delta \in [0; +\infty[$  et par conséquent  $\delta \in [0; \pi/2]$ .



**Figure 3.4:** Contrainte sinusoidale

Une fois encore il est instructif d'examiner quelques cas particuliers de l'équation (3.33) qui pourront être confrontés à l'expérience.

$$\textcircled{1} \quad \sigma \ll G\gamma_c \Rightarrow \dot{\gamma}(t) = -\frac{\sigma}{G} (\omega^2 + f_b^2)^{1/2} \sin(\omega t - \delta) \quad (3.34)$$

$$\Rightarrow \gamma(t) = \frac{\sigma}{\omega G} (\omega^2 + f_b^2)^{1/2} \cos(\omega t - \delta) \quad (3.35)$$

Dans la limite des faibles contraintes on retrouve le même résultats qu'en résolvant directement l'équation de Maxwell,  $\delta$  étant le déphasage entre  $\sigma(t)$  et  $\gamma(t)$ . Le comportement du système est donc typiquement viscoélastique linéaire. Son domaine de linéarité est conditionné par le terme  $(G\gamma_c / \sigma) - \cos(\omega t)$  du dénominateur de l'équation (3.33). La fonction cosinus étant bornée entre  $\pm 1$ ,  $\dot{\gamma}(t)$  va diverger lorsque  $\sigma$  va tendre vers  $G\gamma_c$ . Le domaine de linéarité est donc borné par l'apparition du régime frictionnel. De manière analogue aux milieux moléculaires ou colloïdaux, l'équation (3.35) présente deux cas extrêmes selon les valeurs relatives de la fréquence de réorganisation brownienne  $f_b$  et de la fréquence de sollicitation mécanique  $\omega$  :

$$\textcircled{2} \quad f_b \ll \omega \Rightarrow \operatorname{tg} \delta = \frac{f_b}{\omega} \cong 0 \Rightarrow \delta \cong 0 \quad \text{et} \quad \gamma(t) = \frac{\sigma}{G} \cos(\omega t) \quad (3.36)$$

Lorsque la fréquence de réorganisation brownienne  $f_b$  est très inférieure à la fréquence de sollicitation mécanique  $\omega$ , l'équation (3.36) montre que la contrainte et la déformation sont en phase, en conséquence le modèle prédit un comportement élastique hookéen du système.

$$\textcircled{3} \quad f_b \gg \omega \Rightarrow \operatorname{tg} \delta = \frac{f_b}{\omega} \cong +\infty \Rightarrow \delta \cong \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \gamma(t) = \frac{f_b \sigma}{\omega G} \cos(\omega t - \pi/2) \quad (3.37)$$

Inversement, lorsque la fréquence de réorganisation brownienne  $f_b$  est très supérieure à la fréquence de sollicitation mécanique  $\omega$ , l'équation (3.37) montre que la contrainte et la déformation sont en quadrature de phase et que, de ce fait, le modèle prédit un comportement visqueux newtonien du système.

$\textcircled{4}$  Les deux comportements précédents sont naturellement en accord avec la limite maxwellienne (3.7) de l'équation (3.5). Dans ces conditions, le problème se ramène classiquement à l'intégration de l'équation (3.8a), en posant:  $\bar{\sigma}(t) = \sigma e^{i\omega t}$ ;  $\sigma(t) = \Re\{\bar{\sigma}(t)\}$ ;  $\gamma(t) = \Re\{\bar{\gamma}(t)\}$  et  $t - t' = x$ ; il vient:

$$\bar{\gamma}(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \dot{\bar{\sigma}}(t') dt' = \int_{-\infty}^t J(t-t') i\omega \bar{\sigma} e^{i\omega t'} dt' = \bar{\sigma} e^{i\omega t} i\omega \int_0^{+\infty} J(x) e^{-i\omega x} dx = \bar{\sigma}(t) J^*(\omega) \quad (3.38)$$

Sachant que pour un fluide de Maxwell  $J(t) = \frac{1}{G} \left( 1 + \frac{t}{\lambda} \right)$  (cf. équation (3.9a)), il vient:

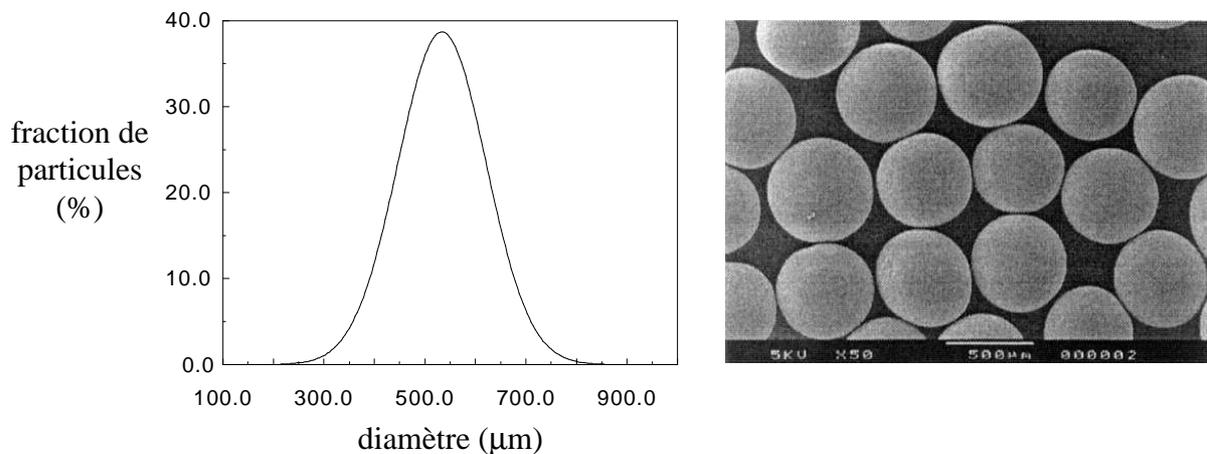
$$J^*(\omega) = i\omega \int_0^{+\infty} J(x) e^{-i\omega x} dx = \frac{1}{G} \left( 1 + i \frac{1}{\omega\lambda} \right) = J' + i J'' . \text{ On en déduit:}$$

$$G^*(\omega) = \frac{1}{J^*(\omega)} = G \left( \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} + i \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \right) = G' + i G'' \quad (3.39)$$

$$\text{avec} \quad G' = G \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad \text{et} \quad G'' = G \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}$$

### 3.4 Confrontations expérimentales

Ce paragraphe vise à vérifier si les comportements théoriques obtenus par intégration de l'équation (3.5) sont en accord avec les données expérimentales. Les expériences qui suivent ont consisté à soumettre des échantillons à des sollicitations mécaniques similaires aux sollicitations canoniques théoriques des paragraphes précédents. Les échantillons, de masse  $m = 130$  g, sont constitués de billes de verre d'un diamètre moyen de  $530 \mu\text{m}$  (Figure 3.5). La cohérence du modèle a été évaluée par ajustement des équations déduites du modèle aux mesures expérimentales et par comparaison des valeurs obtenues pour les paramètres  $G$ ,  $\eta$ ,  $\gamma_c$  et  $\sigma_f$  pour les différentes expériences.



**Figure 3.5:** Distribution granulométrique et cliché microscopique des billes de verre constituant la poudre modèle.

### 3.4.1 Réponses expérimentales à des échelons de contraintes

Les échantillons ont été soumis à des échelons de contrainte (Figure 3.2) de 1, 3, 10 et 30 Pa en présence de vibrations (Figure 3.6) et en l'absence de vibrations (Figure 3.7). La figure 3.6 montre clairement une évolution linéaire de la déformation, comme le prédit l'équation (3.20). A titre d'illustration, pour  $\sigma = 10$  Pa, l'ajustement de l'équation (3.20) sous la forme

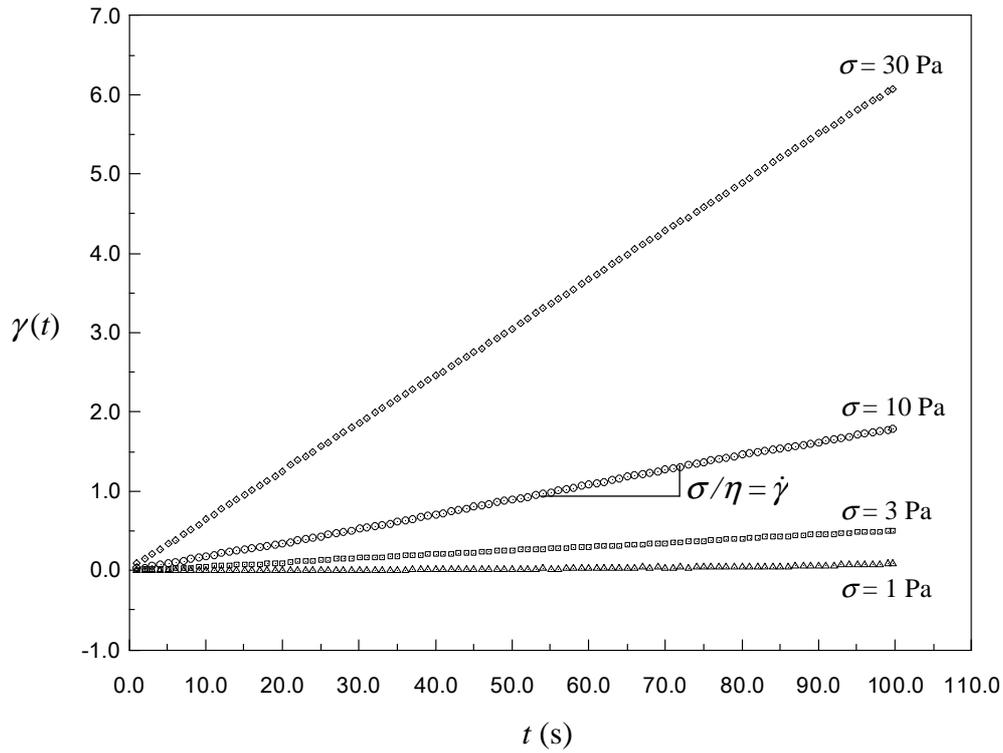
$$\gamma(t) = \frac{\sigma f_b}{G} t + \frac{\sigma}{G} = \frac{\sigma}{\eta_o} t + \frac{\sigma}{G}, \text{ où } \eta_o = G / f_b, \text{ donne } \sigma / \eta_o = 0.0181 \text{ s}^{-1} \text{ et } \eta_o = 552 \text{ Pa.s.}$$

La valeur de l'ordonnée à l'origine  $\sigma / G$  est trop imprécise pour être exploitée et interprétée.

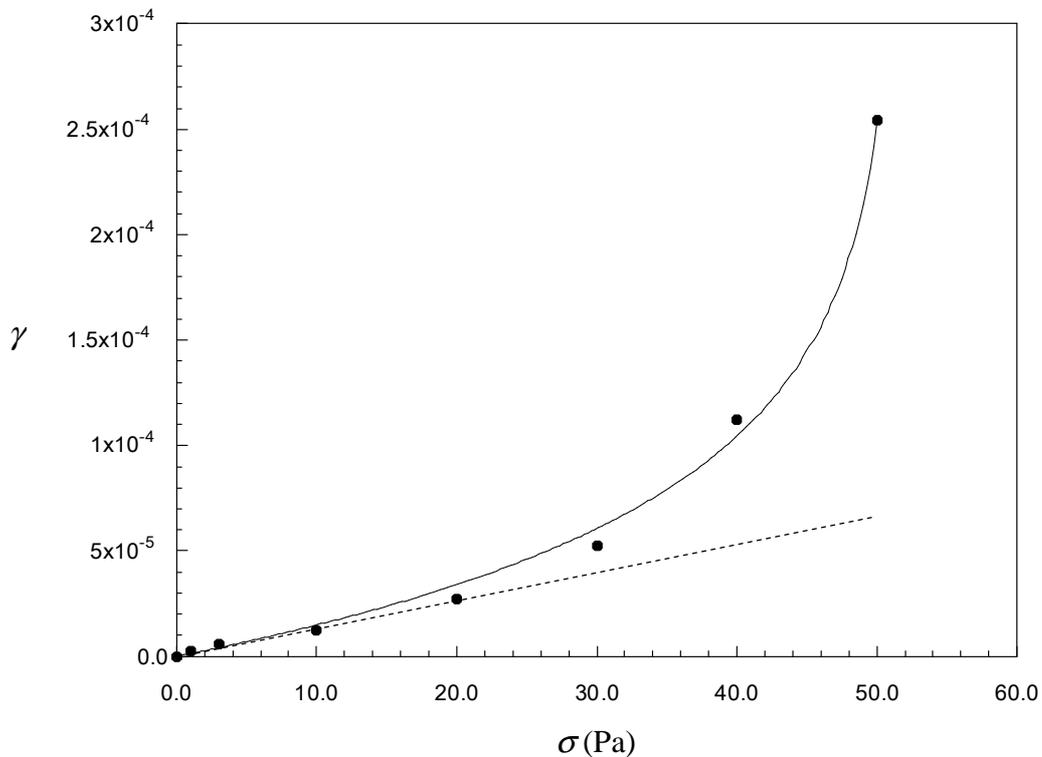
L'expérience suivante a consisté à soumettre l'échantillon à des créneaux de contrainte d'une durée de 20 s de 1, 3, 10 30, 40 et 50 Pa, en l'absence de vibrations. La figure (3.7) montre l'évolution de la valeur moyenne de la déformation ( $\gamma$ ) pour chaque créneau en fonction de la contrainte imposée ( $\sigma$ ). La ligne continue correspond à l'ajustement de l'équation (3.22) aux points expérimentaux avec  $\gamma_c = 6.88 \times 10^{-5}$  et  $G\gamma_c = 51.3 \text{ Pa} \Rightarrow G = 7.45 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Afin d'éviter toute erreur d'interprétation, il est important de noter que les valeurs de ces paramètres se réfèrent à un échantillon non vibré. Elles ne seront donc pas directement comparables aux valeurs de ces mêmes paramètres déterminées sur des échantillons vibrés.

La qualité de l'ajustement montre que le modèle est en excellent accord avec l'expérience, même si l'échantillon est statique, et qu'il est en mesure d'en décrire le comportement non linéaire jusqu'à des contraintes de l'ordre de 50 Pa. Au-delà, les contraintes imposées génèrent des réorganisations granulaires qui perturbent les mesures. De plus, dans la limite des faibles contraintes ( $\sigma < 20$  Pa), l'échantillon se comporte effectivement comme un milieu hookéen, comme le prédit l'équation (3.23).

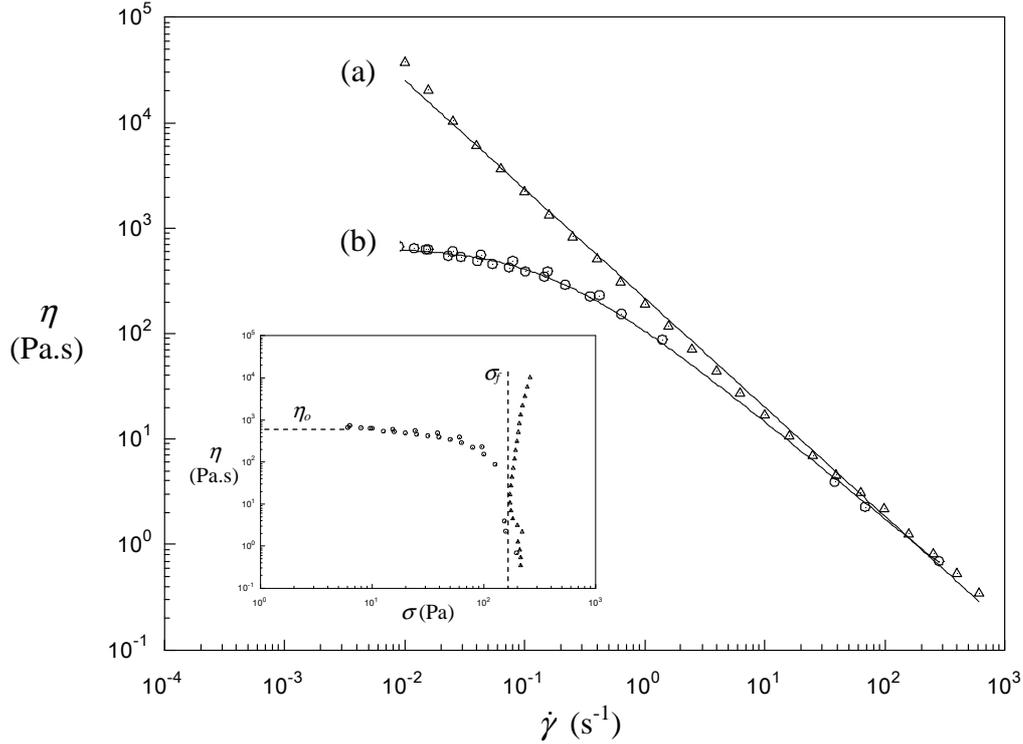
A partir d'expériences telles que celles de la figure (3.6) il est possible d'établir des rhéogrammes en régime permanent en reportant la viscosité  $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$  en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La figure (3.8) montre les résultats obtenus en présence et en l'absence de vibrations.



**Figure 3.6:** Evolution temporelle de la déformation  $\gamma(t)$  pour des échelons de contrainte de 1, 3, 10 et 30 Pa, en présence de vibrations ( $f = 50$  Hz et  $E_v = 164$   $\mu$ J).



**Figure 3.7:** Evolution de la déformation  $\gamma$  en fonction de la contrainte, en l'absence de vibrations ( $f = 0$  Hz et  $E_v = 0$   $\mu$ J). La ligne continue matérialise l'ajustement de l'équation (3.22) aux points expérimentaux. La ligne en pointillés montre la limite hookéenne du comportement de l'échantillon aux faibles contraintes.



**Figure 3.8:** Evolution de la viscosité  $\eta$  en régime permanent en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ : (a) en l'absence de vibrations ( $f = 0$  Hz et  $E_v = 0$   $\mu$ J); (b) en présence de vibrations ( $f = 50$  Hz et  $E_v = 164$   $\mu$ J). Les lignes continues matérialisent l'ajustement de l'équation (3.19) aux points expérimentaux. En médaillon, les mêmes données ont été reportées en fonction de la contrainte de cisaillement.

Les lignes continues matérialisent l'ajustement de l'équation (3.19) aux points expérimentaux

sous la forme  $\eta(\dot{\gamma}) = G / \left( \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} + f_b \right) = \eta_o / \left( 1 + \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)$  avec  $\eta_o = G / f_b = 592$  Pa.s et

$\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b = 0.25$  s $^{-1}$   $\Rightarrow$   $\sigma_f = \eta_o \dot{\gamma}_c = G \gamma_c = 148$  Pa. Aux incertitudes expérimentales près, la valeur de la viscosité de plateau en régime permanent  $\eta_o = 592$  Pa.s est tout à fait cohérente avec la viscosité déterminée via les tests de fluage de la figure (3.6), pour lesquels on avait obtenu  $\eta_o = 552$  Pa.s.

Par ailleurs, les rhéogrammes de la figure (3.8) mettent distinctement en évidence le régime linéaire newtonien prédit par l'équation (3.20) aux faibles contraintes et vitesses de cisaillement et le régime non linéaire coulombien prédit par l'équation (3.21) aux grandes contraintes et vitesses de cisaillement, caractérisé par l'existence d'une contrainte maximale

$$\sigma_{\max} = \sigma_f.$$

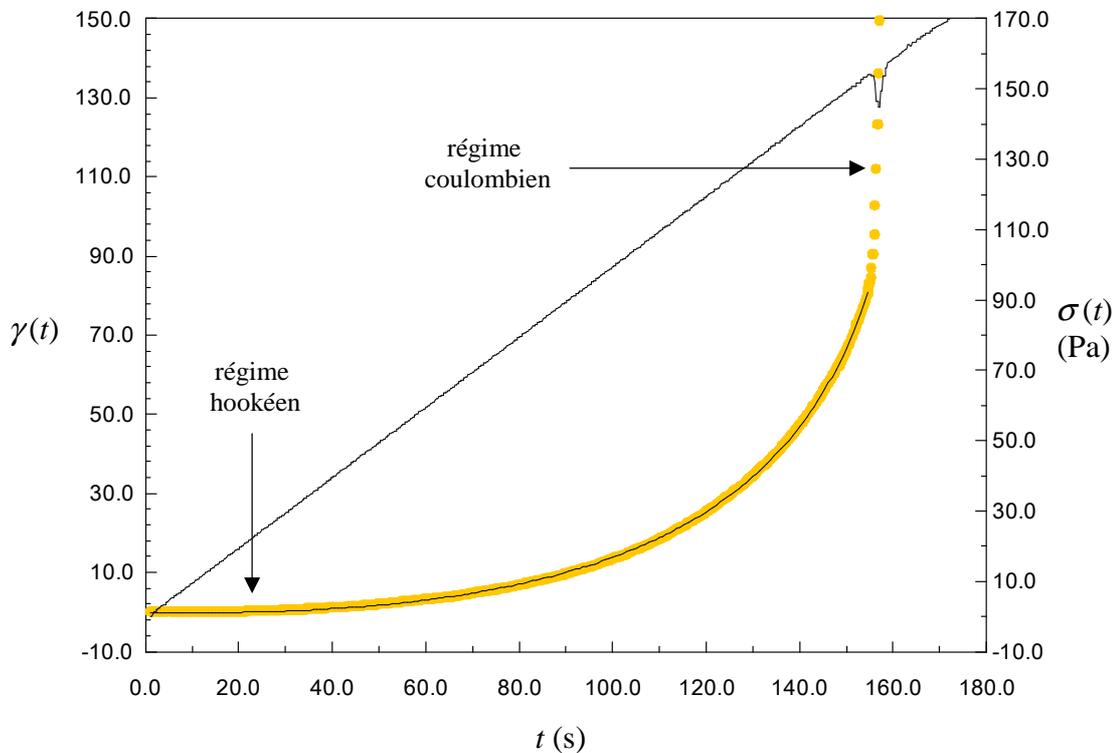
### 3.4.2 Réponses expérimentales à des rampes de contraintes

Dans cette seconde série d'expériences, les échantillons ont été soumis à une rampe de contrainte (Figure 3.3)  $\dot{\sigma} = 1 \text{ Pa.s}^{-1}$ . En présence de vibrations (Figure 3.9), l'évolution temporelle de la déformation est décrite avec précision par l'équation (3.27) jusqu'à l'atteinte de la contrainte frictionnelle. Au-delà, on observe une montée brutale de la déformation et un décrochement visible sur la rampe de contrainte lié à une instabilité de l'échantillon et de l'asservissement du rhéomètre dans cette zone de transition.

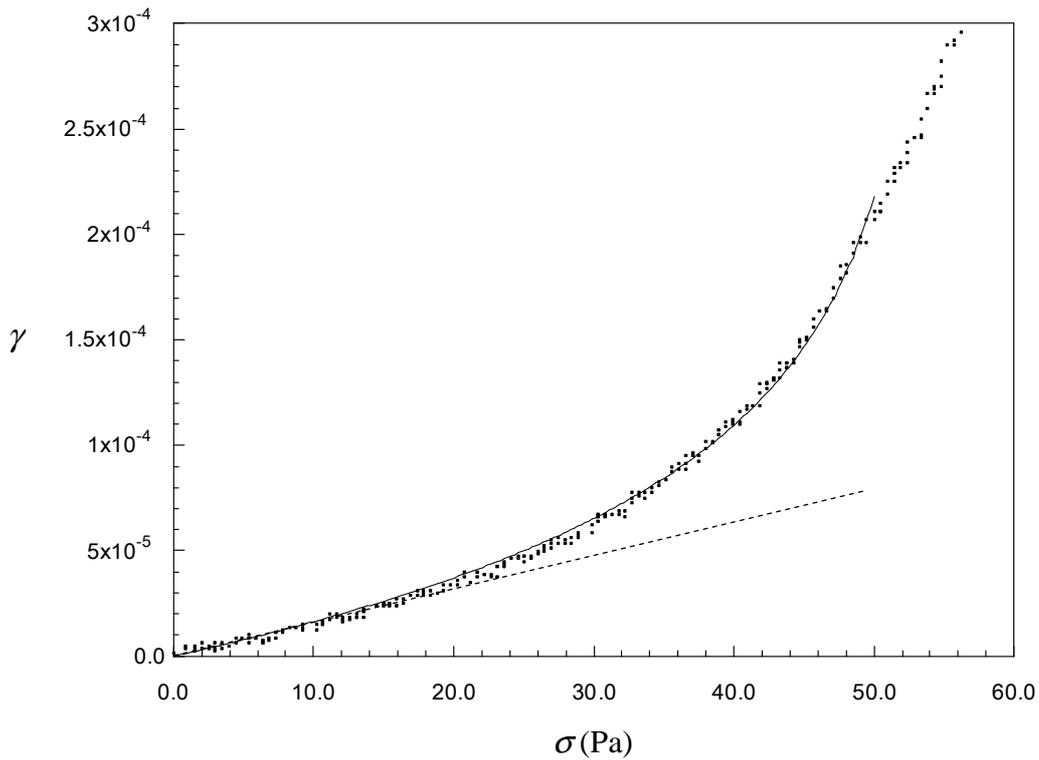
L'ajustement de l'équation (3.27) sous la forme  $\gamma(t) = -c_1 \ln\left(1 - \frac{t}{c_2}\right) - c_3 t$  donne

$$c_1 = \gamma_c \frac{\dot{\sigma} + f_b G \gamma_c}{\dot{\sigma}} = 51.9, \quad c_2 = \frac{G \gamma_c}{\dot{\sigma}} = \frac{\sigma_f}{\dot{\sigma}} = 168 \text{ s} \Rightarrow \sigma_f = 168 \text{ Pa} \text{ et } c_3 = \gamma_c f_b = \dot{\gamma}_c = 0.331 \text{ s}^{-1}.$$

On peut noter que les valeurs ainsi obtenues pour  $\sigma_f$  et  $\dot{\gamma}_c$  sont très voisines de celles obtenues au paragraphe 3.4.1, ce qui conforte l'unité et la cohérence du modèle.



**Figure 3.9:** Evolution temporelle de la déformation  $\gamma(t)$  pour une rampe de contrainte  $\dot{\sigma} = 1 \text{ Pa.s}^{-1}$ , en présence de vibrations ( $f = 50 \text{ Hz}$  et  $E_v = 164 \mu\text{J}$ ). La ligne continue matérialise l'ajustement de l'équation (3.27) aux points expérimentaux.



**Figure 3.10:** Evolution de la déformation  $\gamma$  en fonction de la contrainte  $\sigma$  pour une rampe de contrainte de  $\dot{\sigma} = 1 \text{ Pa.s}^{-1}$ , en l'absence de vibrations ( $f = 0 \text{ Hz}$  et  $E_v = 0 \text{ } \mu\text{J}$ ). La ligne continue matérialise l'ajustement de l'équation (3.30) aux points expérimentaux. La ligne en pointillés montre la limite hookéenne du comportement de l'échantillon aux faibles contraintes.

En l'absence de vibrations l'équation (3.27) décrit avec la même précision que précédemment l'évolution temporelle de l'échantillon. Cependant, afin de faciliter les comparaisons avec l'expérience de la figure 3.7, la déformation a été représentée en fonction de la contrainte à la figure 3.10 et les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de l'équation (3.30) qui a la même structure formelle que l'équation (3.22). La figure 3.10 montre l'excellent accord entre le modèle et l'expérience avec  $\gamma_c = 7.90 \times 10^{-5}$  et  $G\gamma_c = 53.4 \text{ Pa} \Rightarrow G = 6.75 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Comme précédemment, ces valeurs sont très proches de celles obtenues au paragraphe 3.4.1. Par ailleurs, les limites hokéenne (Equations (3.28) et (3.31)) et coulombienne (Equations (3.29) et (3.32)) prédites par le modèle sont, à nouveau, confirmée par les rhéogrammes des figures 3.9 et 3.10.

### 3.4.2 Réponses expérimentales à des contraintes sinusoïdales

La dernière série d'expériences a consisté à soumettre les échantillons à des contraintes sinusoïdales de pulsation  $\omega$  et d'amplitude  $\pm\sigma$  variables, sous vibrations constantes ( $f = 50$  Hz et  $E_v = 164 \mu\text{J}$ ) (Figure 3.4).

Le rhéogramme de la figure 3.11 est le résultat d'un balayage en contraintes réalisé à  $\omega = 1$  rad.s<sup>-1</sup>. En spectroscopie mécanique, les grandeurs typiquement extraites des mesures temporelles à l'issue du traitement du signal opéré par le rhéomètre sont  $\max\{\sigma(t)\}$ ,  $\max\{\dot{\gamma}(t)\}$  et le déphasage  $\delta$ . C'est pourquoi la figure 3.11 montre l'évolution de l'amplitude maximale de la vitesse de déformation  $\max\{\dot{\gamma}(t)\} = \max\{\omega\gamma(t)\}$  en fonction de l'amplitude maximale de la contrainte  $\sigma = \max\{\sigma(t)\}$ .

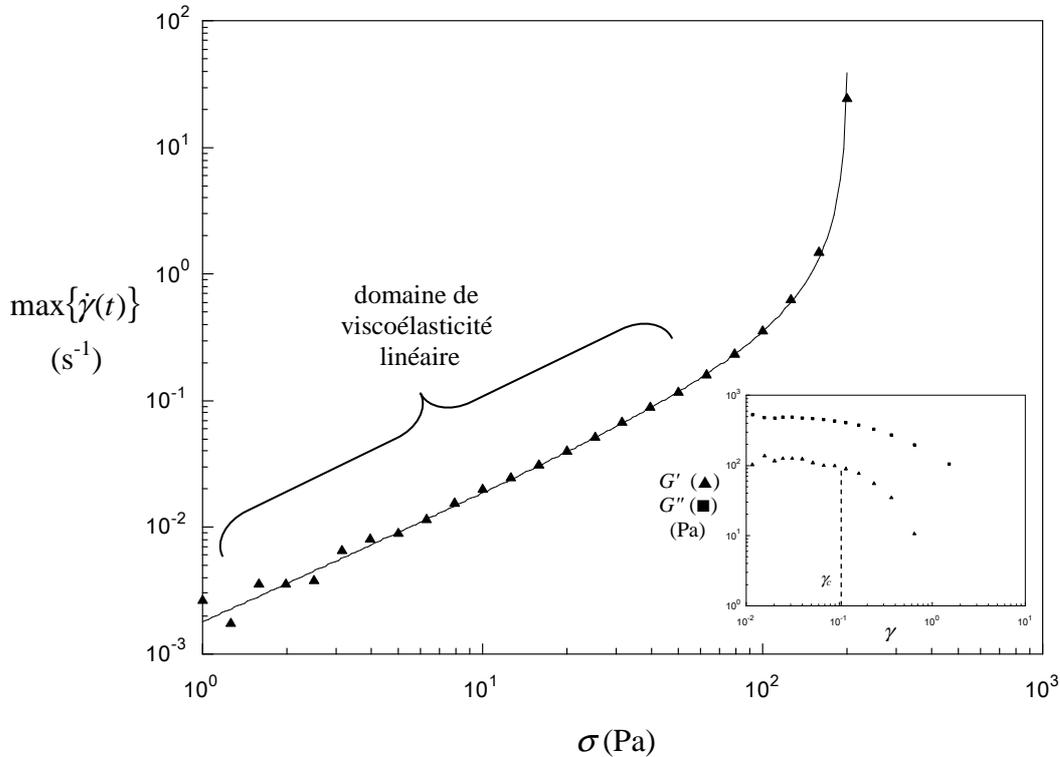
Ainsi, les prédictions du modèle peuvent être évaluées en déterminant la valeur théorique de  $\max\{\dot{\gamma}(t)\}$  déduite de l'équation (3.33). En notant que,  $\max\{\cos(\omega t)\} = 1$  et dans les conditions de l'expérience,  $75^\circ \leq \delta \leq 90^\circ \Rightarrow \sin(\omega t - \delta) \cong -\cos(\omega t)$  il vient:

$$\dot{\gamma}(t) \cong \gamma_c \frac{(\omega^2 + f_b^2)^{1/2} \cos(\omega t)}{\frac{G\gamma_c}{\sigma} - \cos(\omega t)} \Rightarrow \max\{\dot{\gamma}(t)\} \cong \gamma_c \frac{(\omega^2 + f_b^2)^{1/2}}{\frac{G\gamma_c}{\sigma} - 1} \quad (3.40)$$

Dans ces conditions, l'équation (3.40) s'ajuste avec précision aux points expérimentaux, y compris dans la zone de comportement non linéaire des échantillons, avec  $\gamma_c (\omega^2 + f_b^2)^{1/2} = 0.357 \text{ s}^{-1}$  et  $G\gamma_c = \sigma_f = 201 \text{ Pa}$ . On peut noter que cette valeur de la contrainte frictionnelle est voisine des valeurs déterminées précédemment et que l'on observe effectivement un comportement linéaire aux faibles contraintes (Equations (3.34) et (3.35)) suivi de la divergence de  $\dot{\gamma}(t)$ , prédite par l'équation (3.33), lorsque  $\sigma$  tend vers  $G\gamma_c = \sigma_f$ .

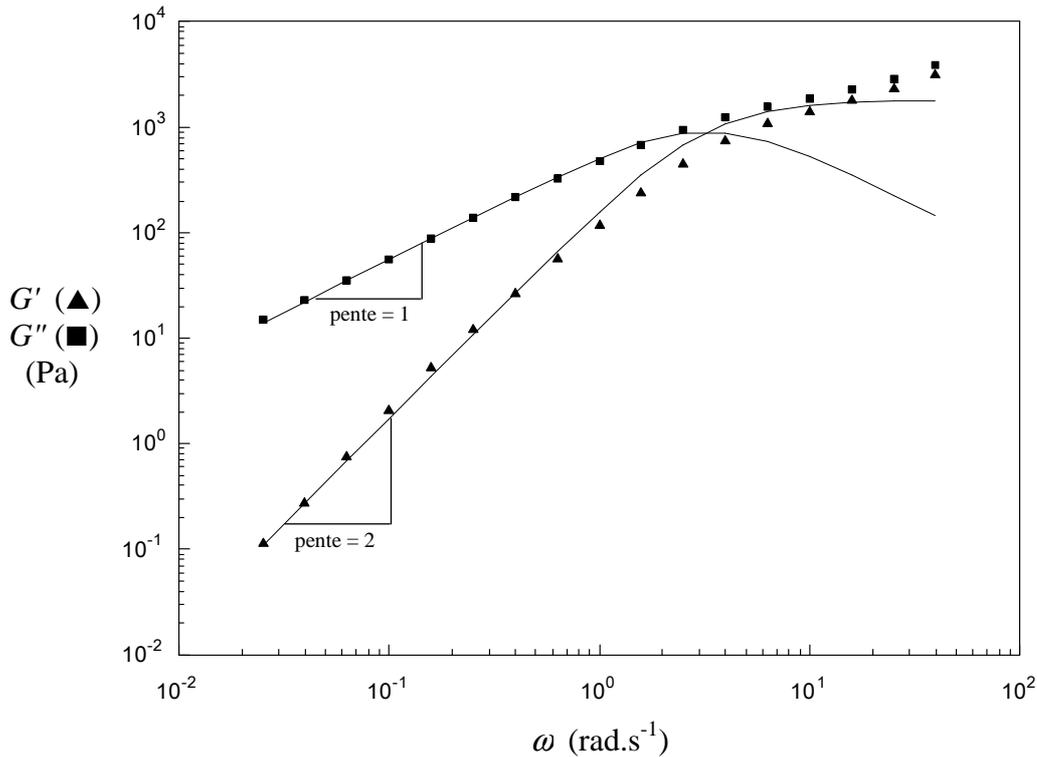
Les résultats de cette expérience peuvent être exploités graphiquement pour évaluer directement la valeur de la déformation critique  $\gamma_c$ . En reportant l'évolution du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  en fonction de l'amplitude de la déformation  $\gamma$  (Médaillon de la figure 3.11), on voit que le domaine de viscoélasticité linéaire est borné par

une valeur de déformation critique  $\gamma_c \cong 0.1$ . On peut donc déduire de l'égalité précédente  $G\gamma_c = \sigma_f = 201 \text{ Pa}$  que  $G \cong 2000 \text{ Pa}$ .



**Figure 3.11:** Evolution de l'amplitude maximale de la vitesse de déformation  $\max\{\dot{\gamma}(t)\}$  en fonction de l'amplitude maximale de la contrainte  $\sigma$  pour  $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ , en présence de vibrations ( $f = 50 \text{ Hz}$  et  $E_v = 164 \mu\text{J}$ ). La ligne continue matérialise l'ajustement de l'équation (3.40) aux points expérimentaux. En médaillon, le graphe montre l'évolution du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  en fonction de l'amplitude de la déformation  $\gamma$ , déterminés à partir de la même expérience.

La dernière expérience est un balayage en fréquences (spectre mécanique) réalisé dans le domaine de viscoélasticité linéaire de l'échantillon à  $\sigma = 10 \text{ Pa}$ . La figure 3.12 montre l'évolution du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  en fonction de la pulsation  $\omega$ . Les lignes continues matérialisent l'ajustement des équations (3.39), typiques d'un comportement maxwellien, avec  $G = 1792 \text{ Pa}$  et  $\lambda = 0.31 \text{ s}$ . Cette valeur de  $G$  est très voisine de celle déterminée sur la base du balayage en contraintes pour lequel on avait  $G \cong 2000 \text{ Pa}$ . Les valeurs de  $G$  et  $\lambda$  permettent de calculer  $f_b = 1/\lambda = 3.23 \text{ s}^{-1}$  et  $\eta = G / f_b = 555 \text{ Pa}$ . Cette valeur de la viscosité, remarquablement proche de celle obtenue au paragraphe 3.4.1 via les tests de fluage, conforte à nouveau l'unité du modèle.



**Figure 3.12:** Evolution du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  en fonction de la pulsation  $\omega$  pour une amplitude maximale de contrainte  $\sigma = 10$  Pa, en présence de vibrations ( $f = 50$  Hz et  $E_v = 164 \mu\text{J}$ ). Les lignes continues matérialisent l'ajustement des équations (3.39) aux points expérimentaux.

La précision de l'ajustement des équations (3.39) est excellente dans la zone dite "terminale" correspondant aux valeurs de  $\omega$  pour lesquelles le comportement visqueux domine ( $G'' > G'$ ). Les valeurs des pentes, correspondant à  $G'' \propto \omega^2$  et  $G' \propto \omega$ , sont caractéristiques du comportement maxwellien prédit par le modèle. En revanche, dans sa version simple ne faisant intervenir qu'un seul temps de relaxation  $\lambda$ , le modèle ne permet pas de décrire correctement le comportement des échantillons lorsque l'on s'éloigne de la zone terminale.

Ce désaccord entre le modèle et l'expérience est dû au fait que, comme dans les milieux moléculaires, au moins deux mécanismes interviennent dans les processus de relaxation: la diffusion  $\alpha$  et la diffusion  $\beta$ . La diffusion  $\alpha$  correspond à la migration d'un grain hors de la cage formée par ses plus proches voisins. C'est ce processus qui permet l'écoulement de l'échantillon et qui correspond à son comportement rhéologique dans la zone terminale du spectre mécanique de la figure 3.12. La diffusion  $\beta$  correspond au déplacement du grain au sein de la cage formée par ses plus proches voisins. De ce fait, les temps caractéristiques  $t_\alpha$  et  $t_\beta$  de ces deux processus sont généralement très différents ( $t_\beta \ll t_\alpha$ ).

En effet, dans le cas présent le processus  $\beta$  est directement lié à la vibration, de fréquence  $f$ , de la cellule de mesure, on peut donc raisonnablement estimer que  $f \sim 1/t_\beta$ . Le processus  $\alpha$  est lui aussi induit par la vibration de la cellule qui induit une réorganisation brownienne (cf. Chapitre 1) du réseau de contacts de fréquence  $f_b \sim 1/t_\alpha \propto f$ . Cependant, la diffusion d'un grain hors de sa cage n'est possible que si ce grain dispose d'un volume libre suffisamment grand. Par conséquent, la fréquence de réorganisation  $f_b$  est égale à la fréquence de vibration de la cellule  $f$ , pondérée par la probabilité  $p(v_f > v_f^*)$  qu'un grain possède un volume libre  $v_f$  supérieur à un volume libre minimum  $v_f^*$  permettant la réorganisation du réseau de contacts avec ses plus proches voisins. En considérant la distribution de Boltzmann du volume libre (cf. chapitre 2), cette probabilité est obtenue par intégration de la fonction de distribution  $\rho(v_f) = (\xi/\bar{v}_f) \exp(-\xi v_f/\bar{v}_f)$  pour tout volume libre supérieur à  $v_f^*$ ; il vient:

$$f_b = f p(v_f > v_f^*) = f \int_{v_f^*}^{\infty} \rho(v_f) dv_f = f \exp(-\xi v_f^*/\bar{v}_f) \sim 1/t_\alpha \quad (3.41)$$

où  $\xi$  is est le facteur de recouvrement des volumes libres des grains et  $\bar{v}_f = V_f/N$  le volume libre moyen par grain,  $N$  étant le nombre total de grains et  $V_f$  le volume libre total.

Ces deux processus peuvent être pris en compte en introduisant deux temps de relaxation  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et deux facteurs de pondération  $G_1$ ,  $G_2$  dans le modèle de Maxwell, tel que:

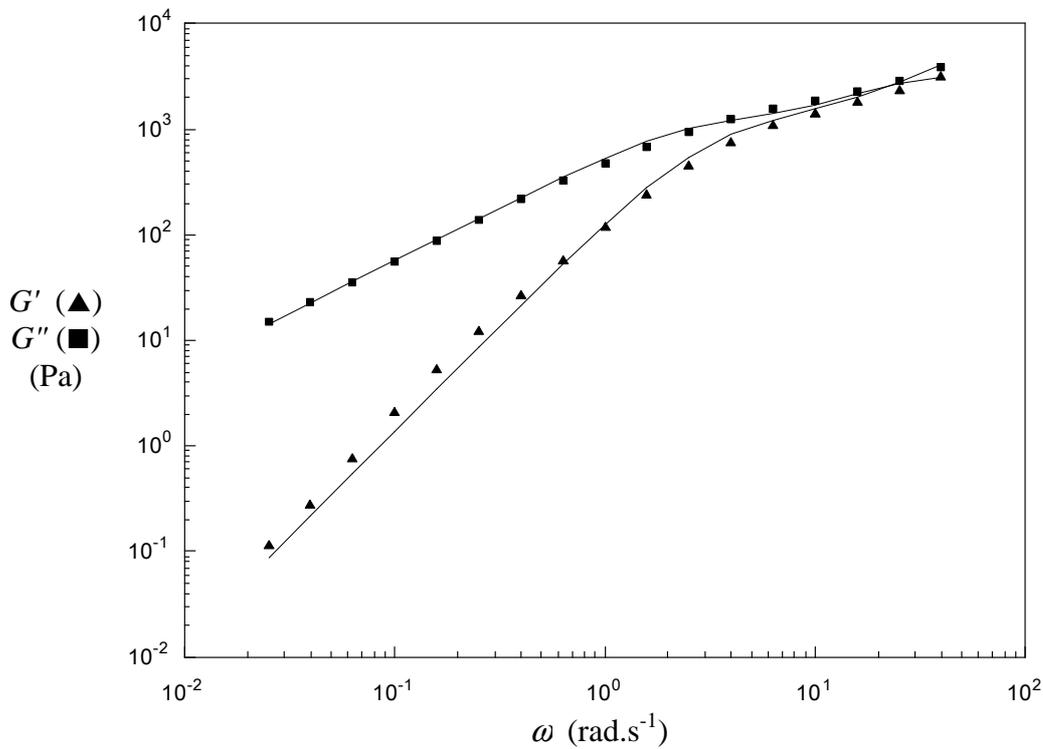
$$G' = G_1 \frac{\omega^2 \lambda_1^2}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} + G_2 \frac{\omega^2 \lambda_2^2}{1 + \omega^2 \lambda_2^2} \quad \text{et} \quad G'' = G_1 \frac{\omega \lambda_1}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} + G_2 \frac{\omega \lambda_2}{1 + \omega^2 \lambda_2^2} \quad (3.42)$$

$$G(t) = G_1 e^{-t/\lambda_1} + G_2 e^{-t/\lambda_2} \quad (3.43)$$

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = i\omega \int_0^{+\infty} G(x) e^{-i\omega x} dx = \int_0^{+\infty} \{G_1 e^{-x/\lambda_1} + G_2 e^{-x/\lambda_2}\} e^{-i\omega x} dx \quad (3.44)$$

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' = \int_{-\infty}^t \{G_1 e^{-(t-t')/\lambda_1} + G_2 e^{-(t-t')/\lambda_2}\} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.45)$$

En posant  $\lambda_1 = t_\alpha$ ,  $\lambda_2 = t_\beta$  et sachant que  $f = 50$  Hz et que  $f_b$  a été estimée à  $3.23$  s<sup>-1</sup>, au paragraphe précédent, par ajustement des équations (3.39) dans la zone terminale, on a  $\lambda_1 = t_\alpha = f_b^{-1} = 0.31$  s et  $\lambda_2 = t_\beta = f^{-1} = 0.02$  s. En imposant ces valeurs de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  dans les équations (3.42) et en ajustant les facteurs de pondération on obtient la courbe théorique représentée en traits continus à la figure (3.13) avec  $G_1 = 1400$  Pa et  $G_2 = 6000$  Pa. Le résultat obtenu montre clairement que la prise en compte simultanée des deux processus de relaxation permet d'améliorer remarquablement l'adéquation entre le modèle et l'expérience.



**Figure 3.13:** Evolution du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  en fonction de la pulsation  $\omega$  pour une amplitude maximale de contrainte  $\sigma = 10$  Pa, en présence de vibrations ( $f = 50$  Hz et  $E_v = 164$   $\mu$ J). Les lignes continues matérialisent l'ajustement des équations (3.42) aux points expérimentaux.

Les expériences précédentes ne permettaient pas de mettre en évidence les effets de la relaxation  $\beta$  en raison de la brièveté de ce processus. En effet, les tests de fluage et les rampes de contrainte permettent, typiquement, d'obtenir des informations rhéologiques précises aux temps longs mais peu fiables aux temps courts en raison de l'inertie du rhéomètre et de la fréquence d'acquisition du signal.

A partir de l'équation (3.45), nous pouvons généraliser les équations (3.5) et (3.7) afin de tenir compte du processus  $\beta$ . En dérivant successivement deux fois l'équation (3.45) on obtient:

$$\frac{d}{dt} \sigma(t) = - \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{G_1}{\lambda_1} e^{-(t-t')/\lambda_1} + \frac{G_2}{\lambda_2} e^{-(t-t')/\lambda_2} \right\} \dot{\gamma}(t') dt' + (G_1 + G_2) \dot{\gamma}(t) \quad (3.46)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \sigma(t) = \int_{-\infty}^t \left\{ \frac{G_1}{\lambda_1^2} e^{-(t-t')/\lambda_1} + \frac{G_2}{\lambda_2^2} e^{-(t-t')/\lambda_2} \right\} \dot{\gamma}(t') dt' - \left( \frac{G_1}{\lambda_1} + \frac{G_2}{\lambda_2} \right) \dot{\gamma}(t) + (G_1 + G_2) \frac{d}{dt} \dot{\gamma}(t) \quad (3.47)$$

En multipliant (3.46) par  $(\lambda_1 + \lambda_2)$  et (3.47) par  $(\lambda_1 \lambda_2)$  puis en additionnant (3.45), (3.46) et (3.47) on obtient:

$$\sigma(t) + (\lambda_1 + \lambda_2) \dot{\sigma}(t) + \lambda_1 \lambda_2 \ddot{\sigma}(t) = (\lambda_1 G_1 + \lambda_2 G_2) \dot{\gamma}(t) + \lambda_1 \lambda_2 (G_1 + G_2) \ddot{\gamma}(t) \quad (3.48)$$

En théorie de la viscoélasticité linéaire l'équation (3.48) est une extension classique de (3.7) (*cf.* Macosko (1994) par exemple) connue sous le nom de "modèle de Burgers". Il est possible de l'étendre aux phénomènes non linéaires via le paramètre  $\lambda_1$  qui est associé au temps d'écoulement des échantillons et qui correspond au temps moyen que passe un grain dans la cage formée par ses plus proches voisins. En d'autres termes,  $\lambda_1^{-1}$  est la fréquence moyenne à laquelle un grain sort de cette cage. Lorsque le milieu granulaire est cisailé en présence de vibrations, deux processus indépendants contribuent à cette sortie: les vibrations à la fréquence  $f_b$  (équation (3.41)) et le cisaillement à la fréquence  $\dot{\gamma}/\gamma_c$  (*cf.* équation (4.8) du chapitre 4). Ces deux processus étant non corrélés, la fréquence totale  $\lambda_1^{-1}$  est égale à la somme des fréquences relatives aux deux processus; il vient:

$$\lambda_1^{-1} = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} + f_b \quad (3.49)$$

Dans ces conditions, l'équation (3.48) permet de décrire avec précision, qualitativement et quantitativement, l'ensemble des phénomènes décrits tout au long de ce chapitre en posant:

$$\lambda_1 = \left( \frac{\dot{\gamma}(t)}{\gamma_c} + f_b \right)^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda_2 = f^{-1} \quad (3.50)$$

### 3.5 Conclusions

Sur la base d'une expérience très simple (Figure 3.1) et de peu d'hypothèses il a été possible d'établir une équation différentielle élémentaire (3.5) dont l'intégration permet de décrire et de prédire une multitude de réponses rhéologiques en régimes linéaires et non linéaires en présence et en l'absence de vibrations. Ces réponses incluent des comportements *visqueux newtonien*, *frictionnel coulombien*, *viscoélastique maxwellien*, *élastique hookéen* et *élastique non linéaire* en régimes transitoire et permanent.

Ces différents comportements sont dictés par une compétition entre les vibrations et le cisaillement, quantifiée par l'analogie d'un nombre de Péclet  $\dot{\gamma}/(\gamma_c f_b)$  et d'un nombre de Deborah  $\omega/f_b$ , définis, respectivement, par le rapport entre le un temps caractéristique de réorganisation granulaire sous l'effet des vibrations ( $1/f_b$ ) et un temps caractéristique de réorganisation granulaire sous l'effet du cisaillement ( $\gamma_c/\dot{\gamma}$ ) ou une durée caractéristique d'observation ( $1/\omega$ ). Quantitativement, l'analyse comparée des valeurs numériques des différents paramètres du modèle (Tableau 3.1) montre que, aux incertitudes expérimentales près, elles sont indépendantes du type de test utilisé pour les déterminer. La cohérence de ces valeurs est indicative de l'unité du modèle, leur interprétation microscopique sera précisée au chapitre 4.

$f = 50 \text{ Hz}$ $E_v = 164 \mu\text{J}$	$G$ (Pa)	$f_b$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\gamma_c$ (-)	$\eta = G/f_b$ (Pa.s)	$\sigma_f = G\gamma_c$ (Pa)	$\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ ( $\text{s}^{-1}$ )
échelon	(1480)	(2.50)	(01)	552 - 592	148	0.25
rampe	(1680)	(3.31)	(0.1)	506	168	0.331
sinusoïde	1792	3.23	0.1	555	179 - 201	0.323

$f = 0 \text{ Hz}$ $E_v = 0 \mu\text{J}$	$G$ (Pa)	$f_b$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\gamma_c$ (-)	$\eta = G/f_b$ (Pa.s)	$\sigma_f = G\gamma_c$ (Pa)	$\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ ( $\text{s}^{-1}$ )
échelon	$7.45 \times 10^5$	0	$6.88 \times 10^{-5}$	$\infty$	51.3 - 148	0
rampe	$6.75 \times 10^5$	0	$7.90 \times 10^{-5}$	$\infty$	53.4	0

**Tableau 3.1:** Valeurs numériques des différents paramètres caractéristiques du modèle en présence de vibrations (tableau du haut) et en l'absence de vibrations (tableau du bas). Les données entre parenthèses ont été déduites de la valeur  $\gamma_c = 0.1$  obtenue en régime oscillatoire.

**CHAPITRE 4 Viscoélasticité des milieux granulaires en conditions stationnaires**

Ce chapitre est la copie intégrale d'un article qui a été publié en janvier 2009 dans la revue "Journal of rheology" sous la référence: Marchal Ph., L. Choplin and N. Smirani, "Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies", Journal of Rheology 53 (1), 1-29 (2009). Il porte sur l'élaboration d'un modèle structurel, de type "volume libre" obtenu en intégrant la distribution du volume libre établie au chapitre 2 au modèle phénoménologique du chapitre 3. Il permet de décrire l'évolution de la viscosité, en régime permanent, avec la vitesse de cisaillement, la contrainte frictionnelle, la fréquence et l'énergie de vibration, la pression granulaire, la durée de vie des contacts intergranulaires, le volume libre et la densité des grains.

**Keywords:** dense powders, vibrations, free volume

### Synopsis

*By means of a stress imposed rheometer coupled with a "vibrating cell", generating a Brownian motion at a macroscopic scale into the samples, we have shown that dense-phase vibrated powders exhibit rheological behaviours archetypal of non-Newtonian visco-elastic fluids. These behaviours have been accurately described through a free volume structural model based on simple "stick-slip" granular interactions. As a result, the evolution of the steady state viscosity has been accurately expressed as a function of the shear rate, the frictional stress, the granular pressure, the mass of the samples, the vibration frequency, the vibration energy, the intergranular contact network mean life and the free volume distribution. The model is consistent with Hookean, Coulombian and Newtonian limits and is not only descriptive but also explicative and predictive of the encountered phenomena. In particular, a "time-granular temperature superposition principle", theoretically predicted by the model, has been experimentally verified, the "granular temperature" being controlled through the vibration energy and frequency. Moreover, this superposition principle has been precisely described by a "Vogel-Fulcher-Tammann" law, leading to very close analogies with molecular systems near their glass transition point.*

## 4.1 Introduction

Granular materials can display a wide variety of mechanical behaviours, archetypal of solids, liquids or gases and their rheological properties are decisive in many operations involving their handling. These properties depend strongly on the stress transmission mode (elastic, frictional or collisional), which is related to the geometrical characteristics of grains and to the topology of local packing. In particular, in the case of monodispersed spherical particles, two typical random packing fractions ought to be pointed out. Below the random loose packing fraction  $\phi_{rlp} \approx 0.56$  the system is a suspension of unconnected particles and the momentum transport is collisional as in a gas. Between  $\phi_{rlp}$  and the random close packing fraction  $\phi_{rcp} \equiv 0.64$  [Onoda and Liniger (1990)], the stress transmission is essentially ensured through intergranular contacts. As a consequence, in dense granular media, the collisional part of momentum transport can generally be neglected and the samples behave rather like a liquid or a solid, depending on the circumstances.

In static piles, experimental studies [Ammi *et al.* (1987); Travers *et al.* (1987)] and numerical simulations [Radjai (1997)] show that intergranular contacts form a bimodal heterogeneous network constituted by a "strong contact network" (SCN) carrying stresses larger than the average stress and a "weak contact network" (WCN) carrying stresses lower than the average stress. Only a small number of grains belong to the strong network, whereas the remaining ones belong to the weak one. Hence, solid-like and liquid-like states coexist in such a way that non-cohesive granular materials can be viewed as an elastic solid immersed in a sea of particles. This duality persists in dynamical experiments related to dense granular flows where a contact network subsists [Veje *et al.* (1999); Pouliquen and Chevoir (2002); Rajchenbach (2003)]. Thus, Mills and co-workers (1999), (2003) have described stationary dense granular flows, along an inclined plane, with a non-local constitutive law accounting for the existence of transient clusters, when the medium is near the random close packing fraction. The flowing system is depicted as a temporary network of solid chains (SCN) immersed in an assembly of mobile particles (WCN) acting like an isotropic interstitial fluid. As a consequence, the stress tensor is written as the sum of three contributions: a frictional term, derived from Coulomb's law, arising from intergranular contacts due to the density of the medium; a viscous term accounting for the viscosity of the liquid-like phase in the WCN; a non-local term, involving the correlation length of the chains, in order to account for the long range influence of grain

clusters. In the same way, a non-local approach has been used by Rajchenbach (2003) in order to describe rapid flows of inelastic particles.

Owing to such an ambivalent solid-liquid state, one could expect a viscoelastic behaviour of dense powders, by analogy with molecular systems [Zhang and Rauenzahn (1997)]. This paper will confirm this inference with, however, some singularities. In particular, the macroscopic nature of granular materials, coupled with the existence of the contact network, and the resulting long-range interactions implies that their transport properties are mainly dependent upon the spatial arrangement of the grains, resulting from sample conditioning [Darwin (1883); De Gennes (1998)]. As a consequence, rheological measurements show a considerable variability due to the multiplicity of the accessible configurations [Vanel *et al.* (1999)]. Therefore, in order to determine any significant physical characteristics of a powder, one needs to obtain an average value (the so-called ensemble-average value) that takes into account a representative set of spatial configurations. Practically, the ensemble-average is generally not accessible and is identified to the time-average, in virtue of the ergodic principle, postulating the equivalence of both averaging procedures. Nevertheless, a system is ergodic only if it can explore all the accessible configurations during the measurement time, thanks to Brownian motion in the case of molecular systems. However, due to their macroscopic nature, granular media are insensitive to thermal agitation and are non-ergodic.

In this study, the non-thermal character of the grains has been counterbalanced by submitting the powders to vertical vibrations, able to generate a granular agitation that have been shown to be Brownian [Marchal *et al.* (1999); D'Anna and Gremaud (2001); D'Anna *et al.* (2003)]. Several advantages arise from this resulting macro-Brownian motion: from an experimental point of view, the reproducibility of the measurements is significantly improved and hysteretic phenomena, generally encountered by submitting a sample to increasing and decreasing stress ramps [Da Cruz *et al.* (2002); Da Cruz (2004)], are virtually eliminated; from a theoretical point of view, the ergodicity restoration allows the application of statistical physics principles [Edwards (2005)].

These vibrations produce a granular agitation which could be quantified through the fluctuating part of the average kinetic energy of the grains in terms of a “granular temperature”  $T_{gr}$  [Ogawa (1978); Haff (1983); Jenkins and Savage (1983)]. Unfortunately, because of the dissipative nature of inter-particle interactions [Haff (1983), Jenkins and

Savage (1983)], the equipartition of the energy is lost [Ocone and Astarita (1995); Astarita *et al.* (1998); Barrat *et al.* (2004)] and the kinetic temperature is anisotropic [Haff (1983); Campbell (1990); Hsiau and Shieh (1999); Barrat *et al.* (2004)].

Consequently, it is difficult to envisage a complete analogy with statistical mechanics of molecular systems on the basis of the concept of granular temperature [Jaeger and Nagel, 1992]. So, it is probably not the most pertinent conjugated variable of the entropy in the framework of a "statistical thermodynamics" of granular systems. In his "theory of powders", Edwards (1988) has proposed an out-of-equilibrium thermodynamic description of static dense granular matter, where the inherent fundamental quantities are the configurational entropy of the system,  $S_{Edw}(E,V)=\ln\Omega_{jam}(E,V)$ , where  $\Omega_{jam}(E,V)$  is the number of jammed configurations, the subsequent configurational temperature,  $T_{Edw}=\partial E/\partial S_{Edw}$  and the compactivity  $X_{Edw}=\partial V/\partial S_{Edw}$  (Edwards and Mehta (1989), Edwards (1990), Edwards and Grinev (2001), Edwards (2001), Edwards *et al.* (2003), Edwards (2005)]. In the case of dynamic granular media, an effective temperature associated to slow relaxation processes ( $\alpha$ -processes) has been defined as  $T_{eff} = D/\mu$ , by analogy with glasses, where  $D$  is the diffusivity and  $\mu$  the mobility of the particles [Cugliandolo *et al.* (1997); Cugliandolo and Kurchan (1999); Cugliandolo (2002); Mézard (2002)].

The granular (kinetic or effective) temperature can be viewed as the control parameter of the random kinetics of the grains. Unfortunately, it cannot be measured as easily as its thermodynamic counterpart. Nevertheless, it is possible to bypass this difficulty by reminding the fact that transport properties, involved in flow [Furukawa and Ohmae (1958); Hetzler and Williams (1959); Saxton *et al.* (1970)] or compaction [Boutreux and de Gennes (1997); Ben-Naim *et al.* (1998); Caglioti *et al.* (1999); de Gennes (2000)] of dense powders, depend strongly on their density since grains need adjacent empty spaces large enough to rearrange themselves. This required space is the free volume  $V_f$  of the system, defined as:

$$V_f = N_p \bar{v}_f = V - V_p - V_i = V - V_o = V_p \left( \frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi_m} \right) = V \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right) \quad (4.1)$$

where  $N_p$  is the total number of particles,  $\bar{v}_f$  is the average free volume per particle,  $V$  is the total volume,  $V_p$  the volume of particles,  $V_i$  the interstitial volume,  $\phi = V_p/V$  the packing volume fraction and  $\phi_m = V_p/(V-V_f)$  the maximum packing volume fraction.

Free volume theories, initially suggested by Eyring and Hirschfelder in the thirties, were developed, in particular, by Cohen and Turnbull [Cohen and Turnbull (1959), Turnbull and Cohen (1961)] two decades later, to describe transport properties of disordered molecular systems, near their glass transition. In the vicinity of such a transition, material properties depend more on the kinetics and the mutual arrangements of the molecules than on their physicochemical nature [Richert and Blumen (1994)]. More generally, geometry is a key factor in non-equilibrium dynamics [Cugliandolo (2002)], especially in non-thermal systems, such as granular media. Because free volume theories account for these topological effects, their extension to granular systems is very natural. For example, Caglioti *et al.* (1999) related dynamic properties of slow relaxation processes to geometrical quantities as free volume and configurational entropy. In particular, they have shown that the free volume provides a measure of the cooperative regions size into the system and that a variation of the corresponding cooperative lengths induces a variation of its configurational entropy. Consequently, free-volume approaches are consistent with non-local models involving correlation lengths, as the one proposed by Mills *et al.* (1999).

Free volume approaches were already applied, a few decades ago, to describe the viscous behaviour of dense fluidized beds [Furukawa and Ohmae (1958); Schügerl *et al.* (1961); Hetzler and Williams (1969); Saxton *et al.* (1970)]. In fluidized beds the free volume is determined by the bed expansion, which is controlled via the sustaining fluid velocity. In addition, hydrodynamic instabilities of the fluid induce a random motion of the particles akin to a Brownian one. On the basis of statistical physics arguments, these authors have developed different models describing the viscosity of the beds taking into account several parameters such as the fluid velocity, the fluid density, the bed expansion, the particles diameter and some energetic terms, emerging from molecular analogies, interpreted as activation energy or kinetic energies of the particles, depending on the model. However, the resulting models do not take into account the frictional regime and more generally the non-Newtonian behaviour of dense granular media [Botterill J. and Bessant (1973); Tardos (1997); Rajchenbach (2000)].

Experimentally, it seems difficult to define an unambiguous rheological behaviour with a single geometrical configuration. This difficulty arises, in particular, from the fact that the random motion of the particles is generated by the flow itself contrary to molecular fluid where the thermal motion can be controlled independently to the hydrodynamic motion, thanks to a thermostat [Ogawa (1978), Haff (1983), Jaeger and Nagel (1992)]. This coupling between random motion and drift velocity leads to heterogeneities and singularities in the samples, in particular at the boundaries, which depend strongly on the geometrical configuration of the shear cell and on the shear rate. As a consequence, the values of the resulting shear stress are more influenced by the characteristics of the surfaces of the shear cell than by the nature of the grains [Craig *et al.* (1987); Hanes *et al.* (1988); Campbell (1990)].

More recently, a comprehensive review of the steady state rheological behaviour of dense granular media has been achieved by the French research group *GDR Milieux Divisés* [Rajchenbach (2004); GDR MiDi (2004)]. This collective work presents a unified analysis of a series of experimental and numerical experiments, realised in six geometrical configurations: plane shear, annular shear, vertical chute flows, inclined plane, heap flow and rotating drum. Among others, one objective of this work was to provide a coherent methodology to extract rheological information from flow tests, through the determination of pertinent quantities. Hence, the GDR MiDi has shown that it is possible to determine kinematic, dynamic and geometrical dimensionless numbers, allowing consistent interpretation of experimental data, independently of the geometrical configuration. Such a conclusion constitutes an important progress towards a unified approach of granular media rheometry, even if the definition of a single rheology remains a challenge.

In the present paper, we propose a complementary approach, aiming at characterising the rheological behaviour dense granular media, where the coupling is minimised thanks to mechanical vibrations. In the following, the vibrations and the shear rate are supposed small enough to keep the samples in a dense state. As a consequence, stress transmission is supposed to be ensured through the intergranular contacts network so that the collisional part of momentum transport is supposed to be negligible. In such a situation, it is worth noting that the diffusive motion of a given grain remains confined by its nearest neighbours. So, despite the vertical orientation of the vibrations, the anisotropy of the random motion of the grains is

minimized and it is reasonable to neglect the orientation effect of the vibration on the grains trajectory.

## 4.2 Phenomenological model

By analogy with molecular systems, this model aims at describing the rheological behaviour of dense granular media through a phenomenological relationship between the shear stress  $\sigma$ , the shear rate  $\dot{\gamma}$  and the viscosity  $\eta$  in the form  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ , according to the following scheme:

- Establishment of the two basic hypotheses of the model: Hookean interactions between the grains (Eq. 4.2) accounting for intergranular pressure effect (Eq. 4.3 to 4.6) and Boltzmannian distribution of intergranular spaces (Eq. 4.11).
- Estimation of mean life of the contact network when the samples are submitted to shear (Eq. 4.8 and 4.9) and vibrations (Eq. 4.12).
- Determination of the flux of impulse transmitted through the sample (Eq. 4.13 to 4.15).
- Establishment of a relation between the free volume and the energy (Eq. 4.17 to 4.24).
- Compilation of the foregoing results to determine a final expression of the Newtonian viscosity as a function of the shear rate, the frictional stress, the granular pressure, the mass of the samples, the vibration frequency and the vibration energy (Eq. 4.25).

### 4.2.1 Dense powder under shear

Common observation of a sand pile evidences that, in absence of vibrations, granular interactions are strong enough to ensure the (meta)stability of the pile provided the tangential force  $F_t$  between two grains does not exceed a critical force  $F_c$ . In such a situation, the contact network is static and we can reasonably admit that the sample behaves as a Hookean solid, capable to respond elastically to tangential forces in the limit of small deformations [Barois-Cazenave *et al.* (1999), Marchal (2002)]. As long as the relative displacement  $x$  between two grains does not exceed a critical distance  $x_c$ ,  $F_t$  is given by:

$$F_t = F_e = k_e x \quad \text{with} \quad x < x_c \quad (4.2)$$

where  $F_e$  is the elastic force and  $k_e$  the elasticity constant. Hooke's law constitutes the first basic hypothesis of the model.

A second common observation is that the pressure exerted on a granular system affects drastically its stiffness. For example, it is the atmospheric pressure, exerted via the bag that gives rise to the remarkable rigidity of vacuum-packed coffee. The pressure at a given point of a sample can be split in two terms:

$$P = P_{sample} + P_{ext} = \rho g z + P_{ext} \quad (4.3)$$

where  $\rho = m/V$  is the apparent density of the powder,  $m$  being the mass and  $V$  the volume of the sample, and  $z$  the vertical axis (see figure 4.2).  $P_{sample} = \rho g z$  is the contribution to the pressure due to the mass of the sample above  $z$ . The “hydrostatic” nature of the pressure arises from the annular configuration of the shear cell employed in this work (Fig. 4.1). The shear generated between the coaxial cylinders induces horizontal friction forces, *i.e.* orthogonal to the gravity.

As a consequence, the “Janssen effect”, usually ensuring that normal stresses are independent of the vertical abscise thanks to wall effect, like in a silo or in an hour-glass, becomes ineffective [Tardos *et al.* (1998)].  $P_{ext}$  is an external contribution acting at the boundaries of the sample (the coffee bag for example). At a local scale, the granular pressure  $P$  exerted on a surface  $\Delta S$  is related to the normal force  $F_n$  exerted on a grain by:

$$\begin{aligned} P &= (\text{total normal force exerted on } \Delta S) / \Delta S \\ &= (\text{number of grains at the surface } \Delta S \times F_n) / \Delta S \\ &= (\text{number of grains on one layer of thickness } d \text{ and surface } \Delta S \times F_n) / \Delta S \\ &= n d \Delta S \times F_n / \Delta S \\ &= n d F_n \end{aligned} \quad (4.4)$$

where  $d$  is the thickness of one layer of grains,  $n = N_p/V$  is the average number of grains per unit volume,  $N_p$  being the total number of grains and  $V$  is the total volume of the sample.

The effect of the pressure has to be taken into account through the unique parameter of Hooke's law, *i.e.* the elasticity constant  $k_e$ . To do so, we consider a given grain submitted to a force  $F_e$ . According to Hooke's law, the response to the force is a displacement  $x = F_e / k_e$ . In a dense granular system, the displacement of the grain implies the movement of the adjacent grains that stand on its way. The work  $W$  done by  $F_e$  when the grain moves from  $x = 0$  to  $x = x_c$  is equal to the work done, against the granular pressure  $P$ , to create the corresponding volume  $v = v_c$  or, equivalently, against  $F_n$  to displace the adjacent grains on a characteristic length  $\ell_c$ . As  $x_c$  is very small,  $P$  and  $F_n$  remain constant, leading to:

$$\begin{aligned}
 W &= \int_0^{x_c} F_e dx = \frac{1}{2} k_e x_c^2 \\
 &= \int_0^{v_c} P dv = P v_c \\
 &= \int_0^{\ell_c} F_n dx = F_n \ell_c
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Combining equations (4.4) and (4.5), one obtains:

$$k_e = \frac{2v_c}{x_c^2} P = \frac{2\ell_c}{x_c^2} F_n = \frac{2\ell_c}{x_c^2} \frac{P}{nd} \tag{4.6}$$

with:

$$v_c = \frac{\ell_c}{nd} \tag{4.7}$$

Equation (4.6) agrees qualitatively with usual observations showing that the rigidity of granular media increases with the pressure exerted on them.

Beyond  $x_c$ , intergranular connections are broken resulting in a plastic irreversible deformation resulting to a new metastable configuration of the contact network until a critical length  $x_c$  is reached one more time and so on, leading to a "stick-slip" process.

Furthermore, the relative displacement  $x$  can be linked to the macroscopic shear strain  $\gamma$  and shear rate  $\dot{\gamma}$ , in steady state regime, through:

$$\gamma = x/d = \dot{\gamma} t \quad \Rightarrow \quad \gamma_c = x_c/d = \dot{\gamma} t_c \quad (4.8)$$

where  $d$  is the distance between to adjacent layers of grains and  $t_c$  the critical time needed to reach the critical strain  $\gamma_c$ , corresponding to the onset of contacts breaking, when the shear rate is  $\dot{\gamma}$ . In order words:

$$t_c^{-1} = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} \quad (4.9)$$

is the reorganization frequency of the contact network induced by shear.

#### 4.2.2 Dense powder under shear and vibrations

The vibrations considered in this paper are sinusoidal, and, in a first approximation, their energy  $E_v$  has been calculated as that of the harmonic oscillator owning the same mass  $m$  than the samples:

$$E_v = \frac{1}{2} m (2\pi f)^2 A^2 \quad (4.10)$$

where  $f$  is the vibration frequency and  $A$  its amplitude.

When a sample is submitted to vibrations, an additional granular reorganization process, which has been shown to be Brownian [Marchal *et al.* (1999), D'Anna and Gremaud (2001), D'Anna *et al.* (2003)], arises from the mechanical energy input. The related reorganization frequency  $f_b$  is equal to the vibration frequency of the cell  $f$ , modulated by the probability  $p(v_f > v_f^*)$  that a given grain has a free volume  $v_f$  greater than a characteristic free volume  $v_f^*$  beyond which spatial arrangement of neighbouring contacts becomes possible. Assuming a Boltzmann distribution of the free volume [Boutreux and de Gennes (1997), Caglioti *et al.*

(1999), Marchal (2002), Marchal and Choplin (2004), de Gennes (2000)], the probability is obtained by integrating the distribution function  $\rho(v_f) = (\xi/\bar{v}_f) \exp(-\xi v_f/\bar{v}_f)$ , over free volumes above  $v_f^*$ , where  $\xi$  is an overlap factor of the grains free volumes and  $\bar{v}_f = V_f/N_p$  is the average free volume per grain,  $N$  being the total number of grains. It comes :

$$f_b = f \text{p}(v_f > v_f^*) = f \int_{v_f^*}^{\infty} \rho(v_f) dv_f = f \exp(-\xi v_f^*/\bar{v}_f) \quad (4.11)$$

Equations (4.2) and (4.11), *i.e.* Hooke's law and Boltzmann's distribution constitute the only basic hypotheses required to derive the model.

Both reorganization processes, induced by shear and vibrations, are independent since they are controlled by two separate devices, *i.e.* the rheometer and the vibration exciter. The non-correlation between shear and vibrations is supported by the fact that experimental measurements of frequency and acceleration, by means of an oscilloscope and an accelerometer, have shown that vibrations amplitudes and frequencies remain unchanged when the shear rate varies.

Considering that the reorganisation process corresponds to a succession of ruptures of intergranular contacts, the reorganization frequency of the system is equal to the number of ruptures per unit of time. If we neglect the number of ruptures provoked exactly at the same time, both by shear and vibration, the *Addition Law* states that the frequency of occurrence of a given event (the reorganisation of the contact network) is equal to the sum of the frequencies corresponding to the different sources producing this event (shear or vibrations). Therefore, the total reorganization frequency  $\lambda^{-1}$  is simply the sum of the frequencies corresponding to each process (Eq. 4.9 and 4.11), so:

$$\lambda^{-1} = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} + f_b \quad (4.12)$$

In other words,  $\lambda$  is the mean life time of intergranular contacts, when the sample is submitted to shear and vibrations. Hence, the granular system can be viewed as an temporary elastic network and the magnitude of impulse per grain  $i$ , transmitted from a fast-moving layer, in the

$x$  direction, to a slower adjacent one, can be obtained by integrating the elastic force  $F_e$  over the contacts average life time  $\lambda$ :

$$i = \int_0^\lambda F_e(t) dt = \int_0^\lambda k_e d \dot{\gamma} t dt = \frac{k_e d \dot{\gamma} \lambda^2}{2} \quad (4.13)$$

The shear stress  $\sigma$  is classically obtained by calculating the flux of impulse per unit area across an elementary surface  $\Delta x \Delta z$ , transmitted between two adjacent layers separated by a distance  $\Delta y = d$  :

$$\sigma = i \frac{n \Delta x \Delta y \Delta z}{\lambda \Delta x \Delta z} = \frac{n k_e d^2 \dot{\gamma} \lambda}{2} = G \dot{\gamma} \lambda \quad \text{with} \quad G = \frac{n k_e d^2}{2} = \frac{\ell_c d}{x_c^2} P = \frac{\mu_c}{\gamma_c} P \quad (4.14)$$

where  $\mu_c = \ell_c / x_c$  and  $\gamma_c = x_c / d$  are two characteristic parameters of the samples depending on the physicochemical and topological properties of the grains. Finally, the steady state viscosity is:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{G}{f_b + \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c}} = \frac{\eta_o}{1 + \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c f_b}} = \frac{\sigma_c}{\gamma_c f_b + \dot{\gamma}} \quad \text{with} \quad \sigma_c = G \gamma_c = \eta_o \gamma_c f_b = \eta_o \dot{\gamma}_c = \mu_c P \quad (4.15)$$

Thus, the model predicts a non-Newtonian rheological behaviour for dense-phase vibrated powders, bounded by two extreme flow regimes:

- if  $\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ ,  $\eta \rightarrow \eta_o$  : the viscosity becomes independent of the shear rate; consequently the regime is Newtonian and  $\eta_o$  is the plateau viscosity. This is an emerging behaviour, predicted by the model, since it was not explicitly postulated as a basic hypothesis. Similarly to molecular systems, the Newtonian regime occurs when the Brownian motion becomes more efficient than the shear, in terms of spatiotemporal reorganization of particles.

- if  $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma_c$  : the stress becomes independent of the shear rate; in addition,  $\sigma_c$  is also proportional to the pressure since  $\sigma_c = \mu_c P$ . Moreover, as the granular system is submitted to shear and/or vibrations and accounting for the low size ratio grain diameter/cup

diameter, wall effect, like arches formation, are switched off. As a consequence,  $P$  can be identified to the normal stress  $\sigma_n$ , leading to:

$$\sigma_c = \mu_c \sigma_n \quad (4.16)$$

Equation (4.16) is nothing but the Amonton-Coulomb's law  $\sigma_f = \mu_f \sigma_n$ ,  $\sigma_f \equiv \sigma_c$  being the frictional stress and  $\mu_f \equiv \mu_c$  the friction coefficient. Therefore the corresponding regime is Coulombian. The frictional regime appears to be a second emerging behaviour predicted by the model, occurring when the Brownian motion becomes negligible. In addition, the model shows that the plateau viscosity is proportional to the frictional stress since  $\sigma_f = \gamma_c f_b \eta_o$ . It is in qualitative agreement with another familiar observation: the more it rubs, the less it flows. As a consequence, since  $\sigma_f \propto \eta_o$ , the viscosity itself is proportional to the pressure. So, contrary to molecular systems, the effect of the pressure on the viscosity can not be neglected and has to be taken into account as a first order parameter, even in customary conditions.

In the previous paragraph, we have shown how the viscosity depends on the shear rate and how the coupling between shear rate and vibrations leads to a transition from a Newtonian regime to a Coulombian one. Therefore, it is important to examine more precisely how the viscosity depends on the vibrations in terms of frequency and energy. Combining equations (4.1), (4.11) and (4.15), one obtains:

$$\eta_o = \frac{G}{f} \exp\left(\frac{\zeta v_f^*}{\bar{v}_f}\right) = \frac{\mu_f P}{f \gamma_c} \exp\left(\frac{N_p \zeta v_f^*}{V_f}\right) \quad (4.17)$$

Hence, the model predicts a  $1/f$  evolution of the plateau viscosity, modulated by the Boltzmann factor, expressed as a function of the average free volume per grain  $\bar{v}_f$ . From a practical point of view, it is easy to control  $f$  when the evaluation of  $\bar{v}_f$  is a challenge. In molecular free volume theories, the difficulty is bypassed by postulating a linear relationship between the average free volume  $\bar{v}_f$  and the absolute temperature  $T$  (experimentally accessible) leading to:

$$\eta_o \propto \exp\left(\frac{\zeta \bar{v}_f^*}{\bar{v}_f}\right) \propto \exp\left(\frac{B}{T - T_o}\right) \quad (4.18)$$

where  $B$  is a constant and  $T_o$  a temperature at which the viscosity becomes infinitely large. The right term of equation (4.18) is the so-called Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation. We can transpose the same idea to granular media by replacing thermal energy by mechanical energy, in order to express the unknown average free volume  $\bar{v}_f$  as a function of the vibration energy  $E_v$ , easy to determine via equation (4.10).

In a first step,  $\bar{v}_f$  can be expressed as a function of the gravitational potential energy  $E_{pot}$  of a powder confined in an open cylinder of section  $S$  [Coniglio and Nicodemi (2001)]. The height  $H$  of the sample depends on its fluidization level or, in other words, on its apparent density  $\rho$ :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{SH} \quad (4.19)$$

where  $m$  is the mass and  $V$  the volume of the sample. The total gravitational potential energy of the granular system  $E_{pot}$  is then obtained by integrating  $dE_{pot} = gh dm$  from the bottom of the cylinder to  $H$ ,  $dm = \rho S dh$  being the mass of the sample lying between the sections located at  $h$  and  $h+dh$  ( $0 < h < H$ ):

$$E_{pot} = \int_0^H gh \, dm = \frac{1}{2} mgH \quad (4.20)$$

Since the section  $S$  is constant,  $H$  is proportional to the sample volume  $V = S \times H$ . Combining equations (4.1) and (4.20), one obtains:

$$E_{pot} = \frac{1}{2} mg \frac{V}{S} = \frac{1}{2} mg \frac{V_f + V_p + V_i}{S} = \frac{1}{2} mg \frac{N_p \bar{v}_f + V_o}{S} \quad (4.21)$$

In a second step,  $E_{pot}$  can be connected to the vibration energy  $E_v$ . Let's consider, at first, a static monodisperse granular system in its maximum packing state, reached for a hexagonal

compact lattice for example. Its gravitational potential energy is minimum and its free volume is zero. Therefore:

$$\phi = \phi_m = 0.74, \bar{v}_f = 0, V = V_p + V_i = V_o \quad \text{and} \quad E_{pot} = E_o \quad (4.22)$$

For practical purpose, the samples generally handled are disordered and characterised by a random packing fraction around  $\phi_{rcp} \cong 0.64$ , a potential energy  $E_{rcp}$  higher than  $E_o$  and a non-zero free volume, in such a way that:

$$\phi = \phi_{rcp} \cong 0.64, \bar{v}_f \neq 0, V = V_{rcp} > V_o \quad \text{and} \quad E_{pot} = E_{rcp} > E_o \quad (4.23)$$

Now, when such a system is submitted to vibrations, the pre-existing free volume is redistributed and, thanks to the vibrations, some additional free volume is created. Its volume and, consequently its potential energy, increases in such a way that:

$$E_{pot} = \alpha E_v + E_{rcp} \quad (4.24)$$

where  $\alpha E_v$  is the part of the vibration energy contributing to the potential energy increase.

Combining equations (4.11), (4.15), (4.17) and (4.21) and noting that, according equations (4.1) and (4.21),  $(E_{rcp} - E_o)/E_{rcp} = (V_{rcp} - V_o)/V_{rcp} = (\phi_m - \phi_{rcp})/\phi_m$ , it comes:

$$\begin{aligned} \eta_o &= \frac{\mu_f (\rho g z + P_{ext})}{f \gamma_c} \exp\left(\frac{N_p \zeta v_f^*}{V - V_o}\right) = \frac{\mu_f m g z}{f \gamma_c V} \exp\left(\frac{N_p \zeta v_f^*}{V - V_o}\right) + \frac{\mu_f P_{ext}}{f \gamma_c} \exp\left(\frac{N_p \zeta v_f^*}{V - V_o}\right) \\ &= \frac{g}{2S} \frac{\mu_f m g z}{f \gamma_c \left(\frac{E_{pot}}{m}\right)} \exp\left(\frac{g}{2S} \frac{N_p \zeta v_f^*}{\left(\frac{E_{pot}}{m} - \frac{E_o}{m}\right)}\right) + \frac{\mu_f P_{ext}}{f \gamma_c} \exp\left(\frac{g}{2S} \frac{N_p \zeta v_f^*}{\left(\frac{E_{pot}}{m} - \frac{E_o}{m}\right)}\right) \left. \vphantom{\frac{g}{2S}} \right\} \text{VFT - type equation} \quad (4.25) \\ &= \frac{\frac{g}{2S} \mu_f m g z}{f \gamma_c \left(\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{rcp}}{m}\right)} \exp\left(\frac{\frac{g}{2S} N_p \zeta v_f^*}{\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{rcp}}{m} \frac{(\phi_m - \phi_{rcp})}{\phi_m}}\right) + \frac{\mu_f P_{ext}}{f \gamma_c} \exp\left(\frac{\frac{g}{2S} N_p \zeta v_f^*}{\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{rcp}}{m} \frac{(\phi_m - \phi_{rcp})}{\phi_m}}\right) \end{aligned}$$

One consequence of equations (4.25) is that we obtain an equation analogue to the VFT equation (4.18), the thermal energy being replaced by the potential energy, which appears to be the control parameter of the free volume. VFT-type equations have already been mentioned in several works dealing with relaxation dynamics in granular media, where the relaxation time has been expressed as a function of the density of the system [Caglioti *et al.* (1999), Aste and Coniglio (2003)], as a function of the vibration acceleration [D'Anna and Gremaud (2001)] and as a function of the square root of vibration amplitude [D'Anna and Mayor (2003), D'Anna *et al.* (2003)]. In addition, the VFT equation, that finds a theoretical justification in molecular free volume theories, is known to be equivalent to the Williams-Landel-Ferry (WLF) equation, related to the time-temperature superposition principle, generally encountered in polymeric systems [Ferry (1970), Böhmer and Angell (1994)]. So, in coherence with our free volume approach, a new emerging property should come out from the model in terms of "time-granular temperature superposition principle".

Equations (4.25) show clearly how the rheological behaviour of the samples depends on their mass at two levels since it influences the granular pressure and the free volume that appears to be controlled by the massic energy. As a consequence, these mass effects have to be carefully taken into account in order to avoid misinterpretation, in particular when a given sample is compared to another.

## 4.3 Material and method

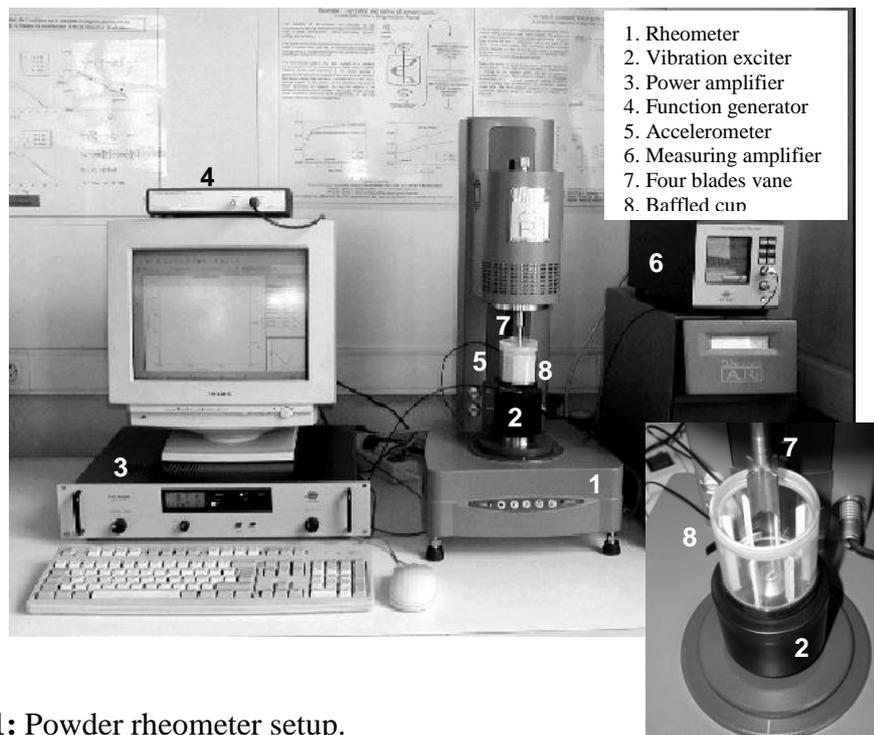
### 4.3.1 Samples

In order to reduce the number of variables likely to affect the rheological behaviour of the samples such as grains morphology, polydispersity or surface interactions, the experiments have been carried out on dry non-cohesive powders constituted of spherical monodisperse glass beads owning an average diameter of  $d_p=530 \mu\text{m}$  and a standard deviation of  $90 \mu\text{m}$ .

Depending on sample conditioning conditions, experimental determinations of the random close packing fraction  $\phi_{rcp}$  gave values ranging from 0.60 to 0.64, so that  $\phi_{rcp} = 0.62 \pm 0.02$ . It gives  $(E_{rcp} - E_o)/E_{rcp} = (V_{rcp} - V_o)/V_{rcp} = (\phi_m - \phi_{rcp})/\phi_m = 0.16 \pm 0.03$  with  $\phi_m = 0.74$ .

### 4.3.2 Powder rheometer

Considering the macroscopic nature of granular media, we have developed a powder rheometer prototype aiming at compensating for the lack of thermal Brownian motion [Marchal *et al.* (2005)]. It is constituted of a stress-imposed rheometer (AR2000, TA Instruments) (Fig. 4.1.1) equipped with a vibration exciter, which is the source of granular temperature (Fig. 4.1.2). It is connected to an amplifier (Fig. 4.1.3) and controlled through a function generator (Fig. 4.1.4) and an accelerometer (Fig. 4.1.5) connected to a measuring amplifier (Fig. 4.1.6) and fixed to the characterisation cell. Attached to the exciter, the characterisation cell includes a four blades vane device (radius =  $R_i = 10$  mm; length =  $L = 30$  mm) (Fig. 4.1.7) installed into a cylindrical baffled cup (cup radius =  $R_c = 25$  mm; baffles width =  $W_b = 5$  mm) (Fig. 4.1.8). Such a configuration prevents from sample slipping at the wall and at the surface of the measuring tool as it is equivalent to a tangential annular flow between two vertical coaxial cylinders constituted of the sample itself: the inner cylinder (radius =  $R_i = 10$  mm) is constituted by the part of the sample dragged by the vane blades and the outer cylinder (radius =  $R_e = R_c - W_b = 20$  mm) is constituted by the part of the sample entrapped between the baffles. Considering the geometrical dimensions of the cell, the space between vane and baffle extremities corresponds to a  $R_e - R_i = 10$  mm effective gap, the distance between the base of the vane and the bottom of the cup has been adjusted to the same value.



**Figure 4.1:** Powder rheometer setup.

In order to extract viscosity/shear rate curves from torque/rotor speed data, the torque  $C$  has to be linked to the stress  $\sigma$  and the angular rate  $\dot{\theta}$  to the shear rate  $\dot{\gamma}$ , through two geometrical factors,  $K_\sigma$  and  $K_{\dot{\gamma}}$ , in such a way that (Fig. 4.2):

$$\begin{aligned}\sigma &= K_\sigma C \\ \dot{\gamma} &= K_{\dot{\gamma}} \dot{\theta}\end{aligned}\tag{4.26}$$

Considering the measuring cell as a Couette device,  $K_\sigma$  and  $K_{\dot{\gamma}}$  are determined by solving the equation of motion with boundary conditions imposed by the geometrical dimensions of the inner and outer cylinders, in the case of a generalised Newtonian fluid obeying a power law model  $\sigma = k\dot{\gamma}^n$ . Such a choice is not restrictive since any generalised Newtonian fluid can be asymptotically assimilated to a power law fluid. Accounting for the large gap configuration of the cell, one obtains classically:

$$\begin{aligned}K_\sigma(r) &= \frac{\sigma}{C} = \frac{1}{2\pi L r^2} \\ K_{\dot{\gamma}}(r, n) &= \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\theta}} = (2/n) \frac{(R_e/r)^{2/n}}{(R_e/R_i)^{2/n} - 1}\end{aligned}\tag{4.27}$$

The result shows that  $K_{\dot{\gamma}}$  depends strongly on the flow index  $n$ , a priori unknown. Nevertheless, it has been shown that an optimal radial position  $r = r^*$  exists where  $K_{\dot{\gamma}}$  is virtually independent of  $n$  [Aït-Kadi *et al.* (2002)]. This position can be determined analytically by noticing the fact that  $r^*$  coincides with the crossover point of the two curves,  $K_{\dot{\gamma}}(n)$  and  $K_{\dot{\gamma}}(n')$  vs  $r$ , where  $n$  and  $n'$  ( $n \neq n'$ ) are the extreme flow indexes representative of the range of the shear-thinning fluids to be studied. The resolution of the equation  $K_{\dot{\gamma}}(n) = K_{\dot{\gamma}}(n')$  gives:

$$r^* = \left[ \frac{n'}{n} \times \frac{(R_e/R_i)^{2/n'} - 1}{(R_e/R_i)^{2/n} - 1} \times Re^{(2/n - 2/n')} \right]^{\left( \frac{1}{(2/n - 2/n')} \right)}\tag{4.28}$$

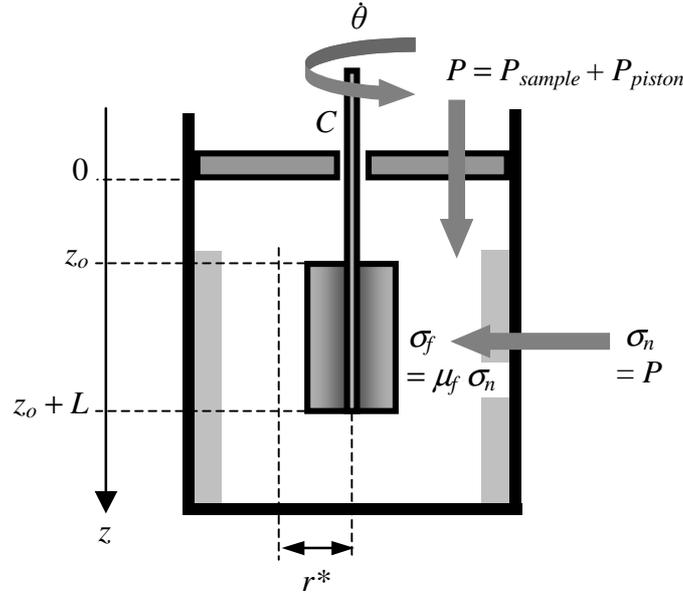
As a result, the factors  $K_\sigma$  and  $K_\gamma$  can be considered as geometrical constants, independent on  $k$  and  $n$ , provided they are calculated at  $r = r^* = 11.5$  mm, according to the dimensions of the cell with  $n=1$  and  $n'=0.15$ . Such a procedure avoids the heavy handling of experimental data and complex mathematical expressions usually used to obtain viscosity/shear rate data with non-Newtonian fluids in large gap configuration [Krieger (1978), Schowalter (1978), Yeow *et al.* (2000)]. In addition,  $r^*$  is located near the moving wall, within the shear band typically observed in annular shear cell [Veje *et al.* (1999); Mueth *et al.* (2000); Bocquet *et al.* (2002)]. If the velocity decay from the moving tool is supposed to follow an exponential law  $\exp(\Delta r/\delta)$  [Hsiau and Shieh (2000); Tardos *et al.* (2003)], where  $\Delta r = r^* - R_i$ , one obtains  $\Delta r = 1.5\text{mm} \cong 2.8 d_p \cong 0.7 \delta$ . It means that  $r^*$  corresponds to a zone where the velocity is approximately reduced by a factor 2.

More generally, in a confined flow the shear zone is localised in the vicinity of the driving wall [GDR MiDi (2004)]. Therefore, unless otherwise specified, all the rheological quantities considered in this paper will be implicitly determined or calculated at  $r = r^* = 11.5$  mm. Moreover, it has been shown that rheograms extracted from torque/rotor speed data remain unchanged by changing the vane radius  $R_i$ , provided it is taken into account in equations (4.27) and (4.28) [Barois-Cazenave (1999)]. As a consequence, it is possible to determine rheological quantities characteristic of the samples and independent on the radial position  $r$ .

In order to check the influence of the granular pressure on the rheological behaviour of the samples [Chambon *et al.* (2003)], a piston of surface  $S = 18.85$  cm<sup>2</sup> and weight  $W = 9$  g has been added to the measuring cell (Fig. 4.2) and ballasted with a series of 6 disk-shaped weights, each of them having a weight of 13.4 g, in order to compress gradually the samples. The resulting pressure  $P_{piston}$  is obtained by dividing the total weight of the piston by its surface.

As the granular pressure increases with the depth inside the sample (Eq. 4.7), the value of the stress  $\sigma(r^*)$ , experimentally determined with relation (4.26), is an average value resulting from the integration of the pressure  $P$  along the vane axis between  $z_0$  and  $z_0+L$  (Fig. 4.2). Noting that  $C = C(r) = C(R_i) = C(r^*)$ , since the torque is totally transmitted, it comes:

$$\begin{aligned}
 \sigma(r^*) &= K_\sigma C = \frac{1}{2\pi L r^{*2}} \int_{z_o}^{z_o+L} \sigma(r^*, z) 2\pi r^{*2} dz = \frac{1}{2\pi L r^{*2}} \int_{z_o}^{z_o+L} \frac{\sigma_f(z) \dot{\gamma}(r^*)}{\gamma_c f_b + \dot{\gamma}(r^*)} 2\pi r^{*2} dz \\
 &= \frac{\mu_f}{L} \frac{\dot{\gamma}(r^*)}{\gamma_c f_b + \dot{\gamma}(r^*)} \int_{z_o}^{z_o+L} (\rho g z + P_{ext}) dz = \frac{\mu_f \left( \frac{1}{2} \rho g (L + 2z_o) + P_{ext} \right) \dot{\gamma}(r^*)}{\gamma_c f_b + \dot{\gamma}(r^*)}
 \end{aligned} \tag{4.29}$$



**Figure 4.2:** Experimental setup showing the relationship between the pressure  $P$ , the normal stress  $\sigma_n$  and the tangential frictional stress  $\sigma_f$ .

Equation (4.29) evidences two important points: the first one is that  $\sigma$  depends on  $z_o$  even if the surface of the sample is free (without piston). It means that the amount of sample above the vane contributes to the shear stress, contrary to classical fluids. From a practical point of view, it implies that the cell has to be filled carefully to avoid inaccuracies. The second one is that the averaging procedure does not modify the form of the local equations (4.15) and (4.25). It comes to replace  $P$  and  $z$ , in the local equations, by their average values:

$$\bar{P} = \frac{1}{L} \int_{z_o}^{z_o+L} (\rho g z + P_{ext}) dz = \underbrace{\rho g \frac{(L + 2z_o)}{2}}_{\bar{P}_{sample}} + P_{ext} = \rho g \bar{z} + P_{ext} \tag{4.30}$$

As a consequence, in the following paragraph, the model has been tested directly against experimental data, without changing the notations.

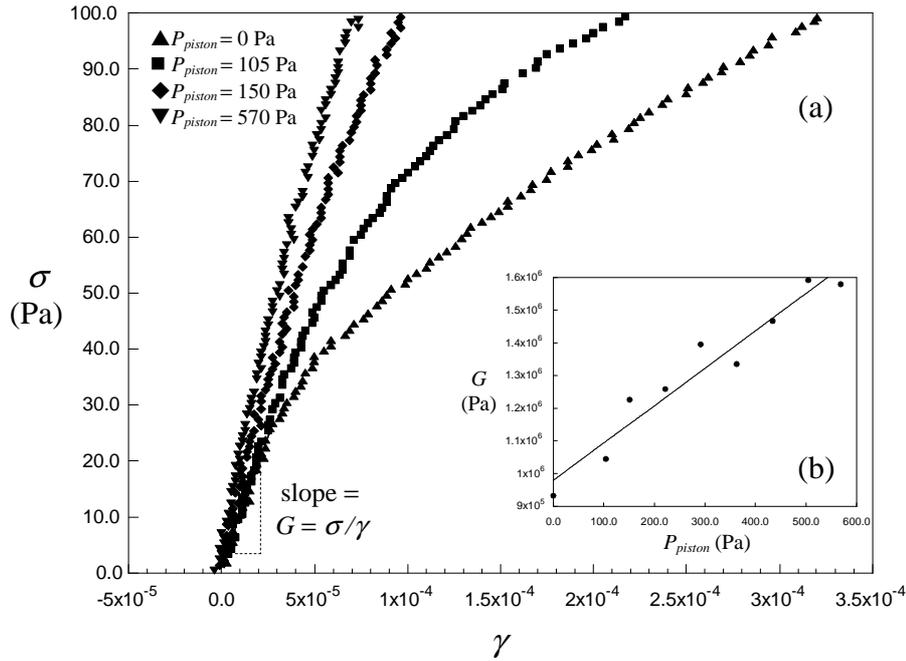
#### 4.4 Experimental results

The third part of this paper, aims at checking the predictions of the model. In particular, equations (4.2), (4.6) (4.15), (4.16) and (4.25) will be tested against experimental results. Except for the experiments related to figures 4.9 and 4.10, the samples considered here are constituted of the non-cohesive spherical monodisperse glass beads described in paragraph 4.3.1. In order to avoid granular pressure variation from an experiment to another, all the samples have been carefully weighed. The mass of the samples has been fixed to 130 g, except for experiments dealing with pressure effect and implying the use of the piston. In that case the volume of the samples has been increased by increasing their mass up to 150 g, in order to avoid contact between the piston and the baffles of the cup (see figures 4.1 and 4.2).

##### 4.4.1 Hookean, Coulombian and Newtonian behaviours

These first series of experiments aims at testing the pertinence of the Hookean hypothesis equations 4.2 and 4.6) and the existence of the Coulombian and Newtonian regimes predicted by the model (Eq. 4.15 and 4.16).

Figure 4.3(a) shows the evolution of the shear stress  $\sigma$  as a function of the strain  $\gamma$  for a sample at rest (*i.e.* without vibrations). The graph clearly displays a linear zone in the limit of small strains, in agreement with Hooke's law (Eq. 4.2). In addition, the slopes of the curves or, in other words, the elasticity constant  $k_e$  and the elastic modulus  $G$ , increase by increasing the pressure via  $P_{piston}$ . The sample contribution to the pressure  $P_{sample}$  being constant for a given mass of powder, the combination of equations (4.3), (4.14) and (4.30) implies that a linear evolution of  $G$  with  $P_{piston}$  is expected. The results of figure 4.3(b) are in agreement with this prediction of the model.

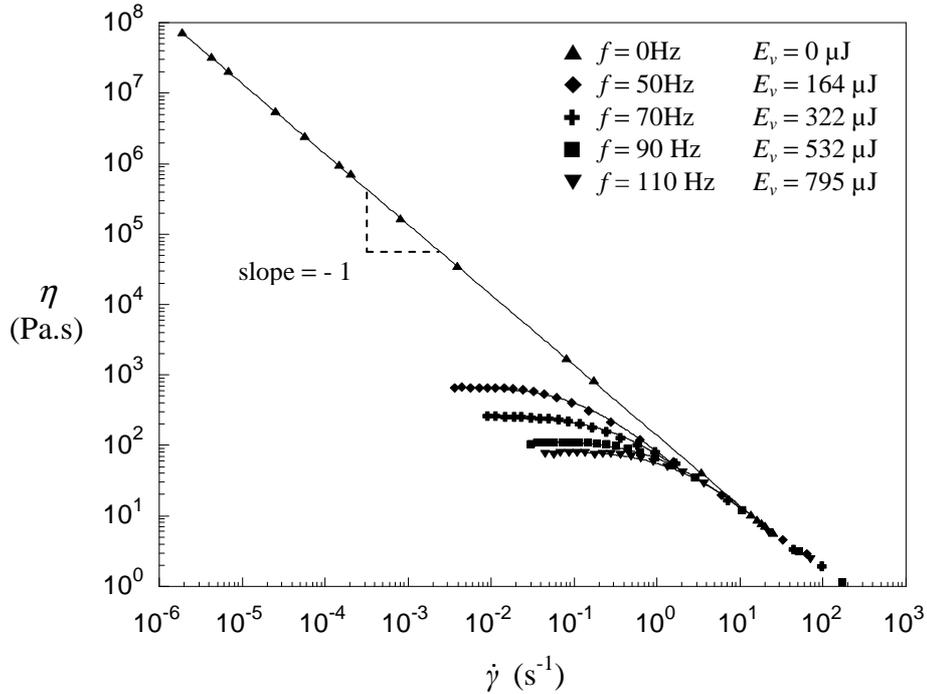


**Figure 4.3:** (a) Evolution of the shear stress  $\sigma$  as a function of the strain  $\gamma$ , for a sample at rest. (b) Evolution of the elastic modulus  $G$ , with the piston pressure  $P_{piston}$ .

Figure 4.4 presents a series of rheograms, resulting from stress imposed experiments in permanent regime *i.e.* corresponding to stationary values of the rheological parameters and material functions. Experimentally, the flow curves are obtained by imposing a given stress during a given time and by measuring the resulting shear rate, in real time. When a steady-state regime is reached, each data point is obtained by averaging the shear stress and the resulting shear rate during a time interval large enough to ensure a proper ratio signal/noise. The resulting rheogram shows the evolution of the steady-state viscosity as a function of the shear rate for different vibration frequencies (0, 50, 70, 90 and 110 Hz) and corresponding energies (0, 164, 322, 532 and 795  $\mu\text{J}$ ) defined by equation (4.10), the amplitude being constant (0.16 mm). The full line represents the fitting of the model to experimental data, the corresponding fitting parameters being displayed in table 4.1.

In the absence of vibrations ( $f = 0$ ), the flow regime is necessarily Coulombian, and the frictional stress being constant, the viscosity is proportional to  $\dot{\gamma}^{-1}$ , as shown by the slope of the straight line. On the contrary, when the samples are submitted to vibrations, the rheograms show a Newtonian plateau followed by a shear thinning zone that tends towards the frictional regime, as soon as the shear becomes more efficient than the vibrations, in terms of granular

reorganisation. Furthermore, all the curves converge towards the straight line, implying that the frictional stress remains constant in all circumstances, in agreement with model predictions. Hence, these experimental results are fully consistent with equation (4.15) and the subsequent extreme flow regimes.



**Figure 4.4:** Evolution of the steady-state viscosity  $\eta$  as a function of the shear rate  $\dot{\gamma}$ , for a sample submitted to vibrations of different frequencies  $f$  and energies  $E_v$ , the amplitude being constant ( $A = 0.16$  mm). The full line represents the fitting of equation (4.15) to experimental data, the corresponding fitting parameters being displayed in table 4.1.

$f$ (Hz)	0	50	70	90	110
$E_v$ ( $\mu\text{J}$ )	0	164	322	532	795
$\eta_o$ (Pa.s)	$+\infty$	702	263	112	80
$\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ ( $\text{s}^{-1}$ )	0	0.195	0.512	1.23	1.79
$\sigma_f = \gamma_c f_b \eta_o$ (Pa)	139	137	135	138	143

**Table 4.1:** Fitting parameters of equation (4.15) corresponding to experimental data of figure 4.4.

It is difficult to extend the Newtonian plateau in the range of very low shear rates, because in this zone the value of the signal ( $\dot{\gamma}$ ) becomes much smaller than the noise, essentially induced by the vibrations. As a consequence, the signal/noise ratio is very low and the resulting data are so scattered that the rheograms become unworkable. An augmentation of the signal/noise ratio implies an increase of the time average inversely proportional to the shear rate. As a result, the duration of the experiments becomes rapidly prohibitive, that is why the curves are cut-off as soon as the Newtonian plateau is attained (around  $\dot{\gamma}=10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). On the contrary, in the absence of vibrations, the noise is considerably reduced and it becomes possible to cover the whole shear rate range accessible with the rheometer, with a good ratio signal/noise. That is why the rheogram corresponding to  $f=0 \text{ Hz}$  can be extended to  $\dot{\gamma}=10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

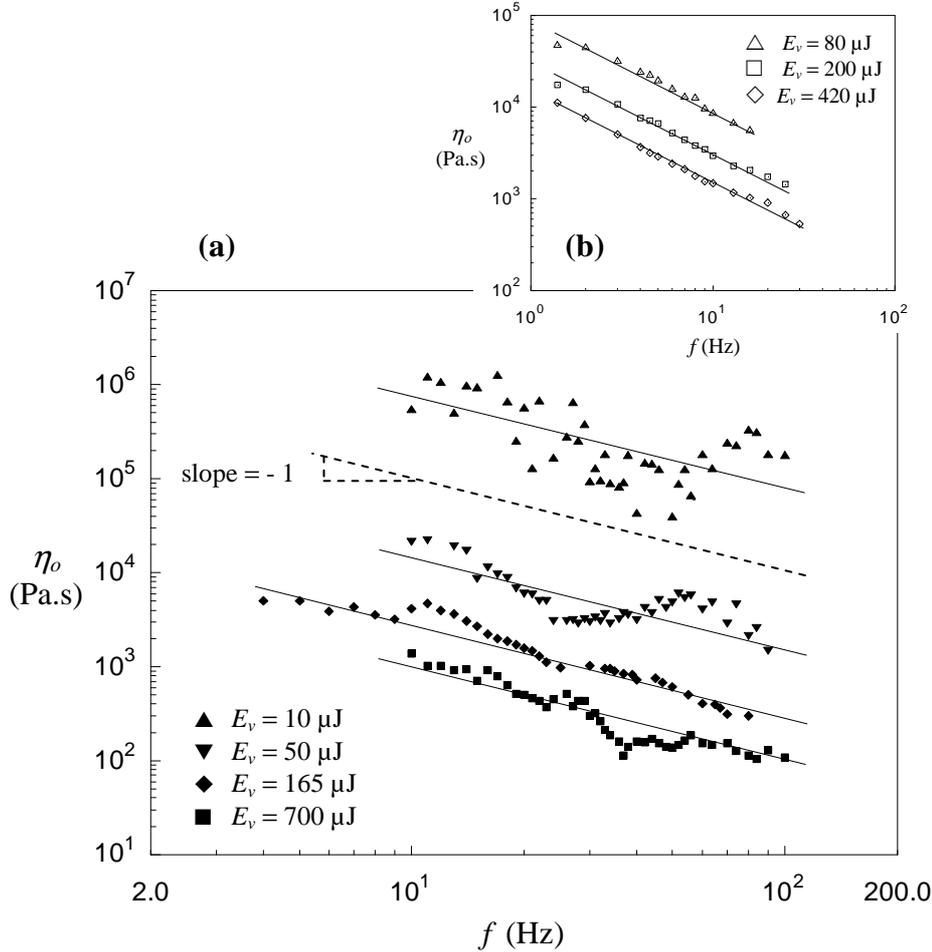
It can be noticed that the viscosity decreases when the vibration energy increases (via frequency) or, in other words, when the granular temperature increases. It means that the sample behaves similarly as a molecular non-Newtonian condensed fluid and that stress transmission is effectively ensured through the contact network, in agreement with basic hypothesis of the model. On the contrary, in the case of a gas of particles, the momentum transport would be collisional and the viscosity would be an increasing function of granular temperature and shear rate, as in a molecular gas. In order to strengthen these conclusions, vibrations influence on the viscosity should be examined more precisely.

#### 4.4.2 Vibration effect: frequency and energy

These second series of experiments aims at testing the dependency of the Newtonian viscosity  $\eta_o$  towards the vibration frequency  $f$  and energy  $E_v$  (Eq. 4.17 and 4.25).

Figure 4.5(a) shows the evolution of the plateau viscosity  $\eta_o$  as a function of the vibration frequency  $f$ , for different vibration energies  $E_v$ . In logarithmic coordinates, the average slope of the curves being -1, the experimental results are consistent with the model that predicts a  $1/f$  evolution modulated by the Boltzmann factor (Eq. 4.17). The undulations around the straight lines are probably due to typical resonances related to the sinusoidal nature of the vibrations, as the vibrating cell is nothing but a damped harmonic oscillator, sustained thanks to energy input. As a matter of fact, if continuous sinusoids are replaced by tapping, the

undulations disappear as it can be seen in figure 4.5(b), where the experimental results were obtained with a previous prototype of vibrating cell [Marchal (2002), Marchal and Choplin (2004)].

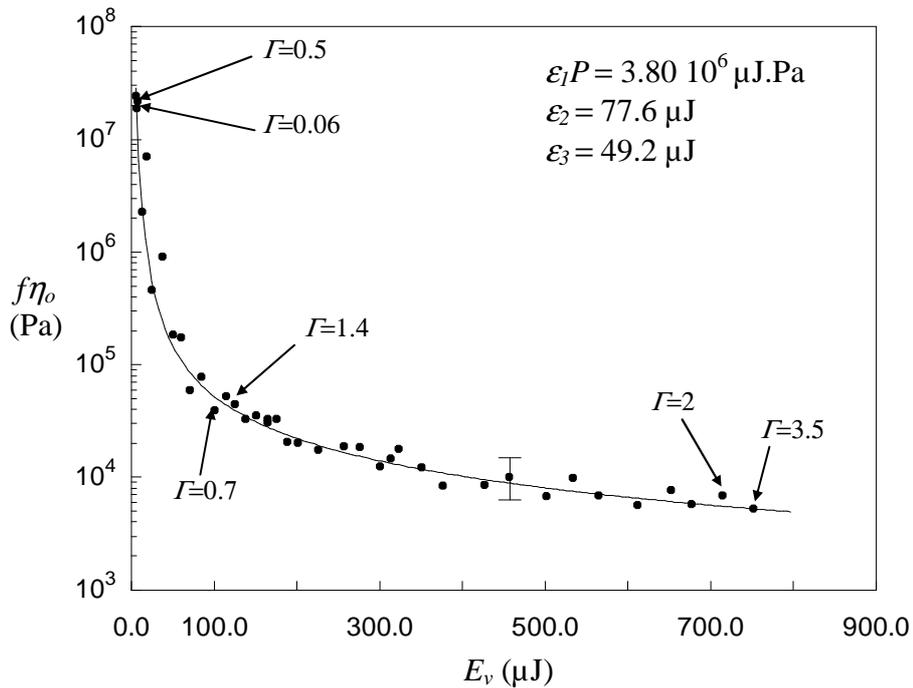


**Figure 4.5:** Evolution of the plateau viscosity  $\eta_o$  as a function of the vibration frequency  $f$ , for a sample submitted of vibrations of different energies  $E_v$ . (a): sinusoidal vibration (present prototype). (b): tapping mode (former prototype).

Furthermore, the fact that, at constant energy, this evolution follows exactly a  $1/f$  law implies that the exponential term does not depend explicitly on the frequency but only on the energy. In order to check this point, the evolution of the exponential term has been investigated by reporting the product  $f\eta_o$  as a function of the energy, for sinusoidal vibrations with various frequencies and amplitudes. The results are reported figure 4.6 where each point corresponds to a given frequency and given amplitude. It can be noticed that all the points are gathered together along a master curve that can be fitted accurately by equation (4.25) written as:

$$f\eta_o = \frac{\varepsilon_1 P}{E_v + \varepsilon_3} \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{E_v + \varepsilon_3(\phi_m - \phi_{rcp})/\phi_m}\right) \quad (4.31)$$

with  $\phi_m = 0.74$  and  $\phi_{rcp} = 0.62$ . So, the energy seems to be the relevant parameter towards the free volume. The data of figures 4.5 and 4.6 have been obtained from independent experiments. Even so, they are consistent since it can be noticed that every values of the product  $f\eta_o$  determined from figure 4.5 falls on the master curve of figure 4.6.



**Figure 4.6:** Evolution of the product  $f\eta_o$  as a function of the vibration energy  $E_v$ , for a sample submitted to sinusoidal vibrations of various frequencies  $f$  and amplitudes  $A$ . The full line represents the fitting of equation (4.31) to experimental data, the corresponding fitting parameters being displayed on the graph. As a comparison, the acceleration number  $\Gamma = A(2\pi f)^2/g$  has been reported all along the curve.

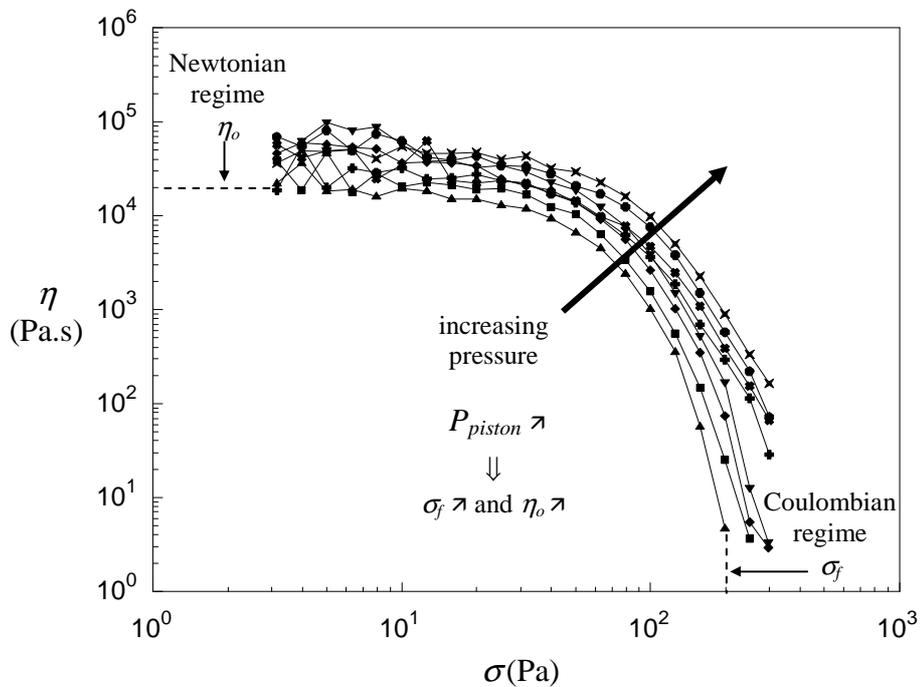
However, since gravity acceleration has to be overcome, in order to expand a granular bed by increasing its average free volume, the acceleration number  $\Gamma = A(2\pi f)^2/g$ , defined as the ratio of the vibration acceleration by the gravity acceleration, is generally used as the control parameter in fluidization processes. The evolution of  $\Gamma$  is displayed figure 4.6, all along the master curve. We can see that  $\Gamma$  can take quite different values, even if the points of the curve are very close to each others. In other words, it means that the acceleration does not determine the value of the exponential term, which is controlled effectively by the energy. Such a

situation is very similar to the one arising in molecular systems near their glass transition point, where the free volume is controlled by thermal energy (Eq. 4.18). In agreement with our model, these results tend to confirm that the energy is actually the control parameter of the free volume of the sample, at least in the conditions considered here corresponding to dense phase systems.

### 4.4.3 Granular pressure effect

These third series of experiments aims at testing the expected effect of external and internal contribution of the granular pressure on the viscosity (Eq. 4.15 and 4.25).

In a first step we have examined the external contribution of the pressure exerted via the piston. Figure 4.7 shows a series of rheograms obtained, in steady-state regime, by increasing the pressure  $P_{piston}$  on a sample submitted to vibrations of 50 Hz and 65  $\mu$ J. It shows clearly that the Newtonian viscosity  $\eta_o$  and the frictional stress  $\sigma_f$  increase simultaneously with the pressure. In other words, these results confirm the interdependence between Newtonian and Coulombian regimes, in agreement with the remark of § 4.2.2.



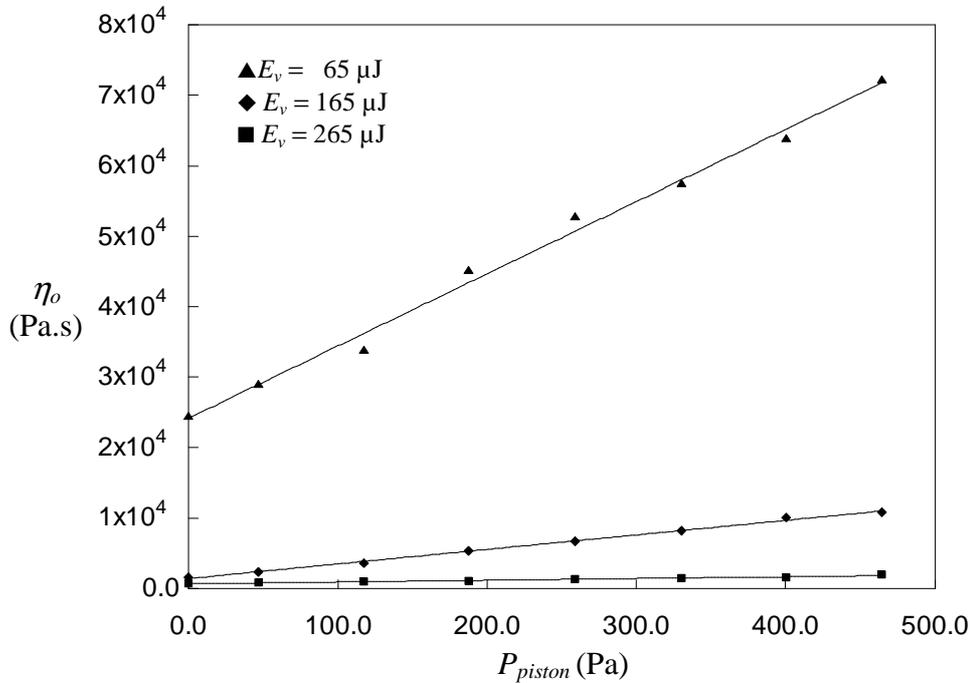
**Figure 4.7:** Evolution of the steady-state viscosity  $\eta$  as a function of the shear stress  $\sigma$ , for a sample submitted to different pressures ( $P_{piston} = 0, 47, 117, 187, 259, 330, 401, 465$  Pa), the vibration frequency and energy being constant ( $f = 50$  Hz;  $E_v = 65$   $\mu$ J).

Furthermore, for the same reasons than in § 4.4.1, equations (4.3) and (4.15) show that the plateau viscosity is expected to follow a linear relationship  $\eta_o = a P_{piston} + b$ . In addition, the slope  $a$  and the intercept  $b$  can be expressed as a function of the vibration energy  $E_v$ , thanks to equation (4.25); we obtain:

$$a = \frac{\varepsilon_1}{f(E_v + \varepsilon_3)} \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{E_v + \varepsilon_3(\phi_m - \phi_{ac})/\phi_m}\right) \quad (4.32)$$

$$b = \frac{\varepsilon_1 P_{éch}}{f(E_v + \varepsilon_3)} \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{E_v + \varepsilon_3(\phi_m - \phi_{ac})/\phi_m}\right)$$

In order to check the consistency of equation (4.32), some experiments have been repeated with vibration energies of 165  $\mu\text{J}$  and 265  $\mu\text{J}$ , at the same frequency than before (50 Hz). The results, presented in figure 4.8, show the evolution of the plateau viscosity  $\eta_o$  as a function of the pressure  $P_{piston}$ . The linearity of the resulting curves and the decreasing evolution of the slope  $a$  and the intercept  $b$  with the vibration energy (table 4.2) are effectively coherent with equations (4.25) and (4.32), in agreement with model predictions, at least if we consider the external contribution of the pressure.



**Figure 4.8:** Evolution of the plateau viscosity  $\eta_o$  as a function of the pressure  $P_{piston}$ , for a sample submitted to vibrations of different energies  $E_v$ , the frequency being constant ( $f = 50$  Hz). The slope and the intercept values are displayed in table 4.2.

$E_v$ ( $\mu\text{J}$ )	65	165	265
$a$ (s)	102	20.6	2.50
$b$ (Pa.s)	$2.42 \cdot 10^4$	$1.42 \cdot 10^3$	$6.66 \cdot 10^2$

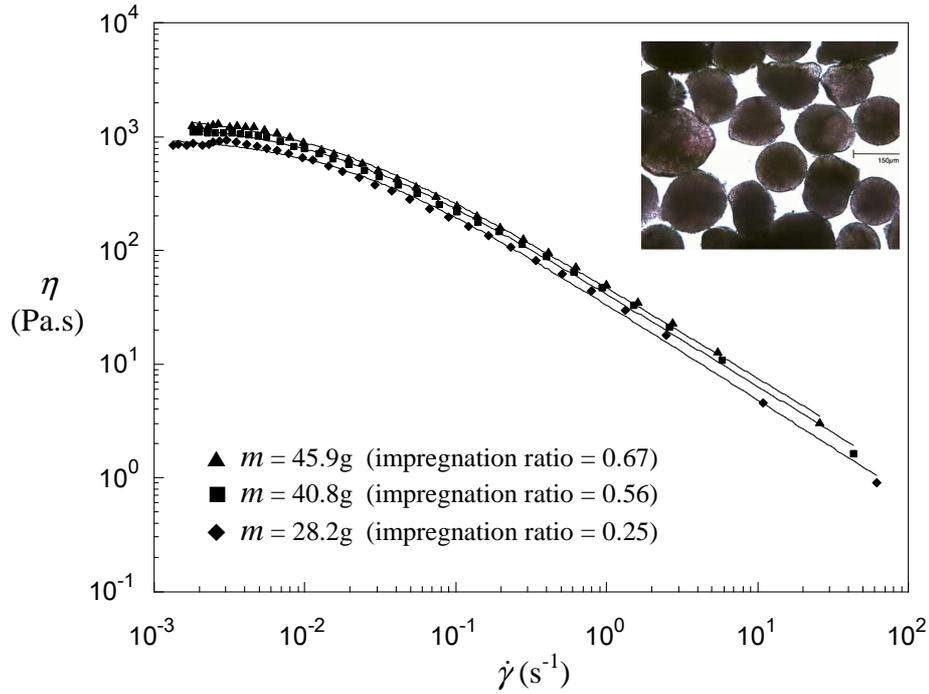
**Table 4.2:** Slope and intercept values corresponding to figure 4.8.

So, in a second step, we have examined the internal contribution of the pressure, arising from the mass of the sample itself. Combining equations (4.25) and (4.30) with  $P_{ext} = 0$  one obtains:

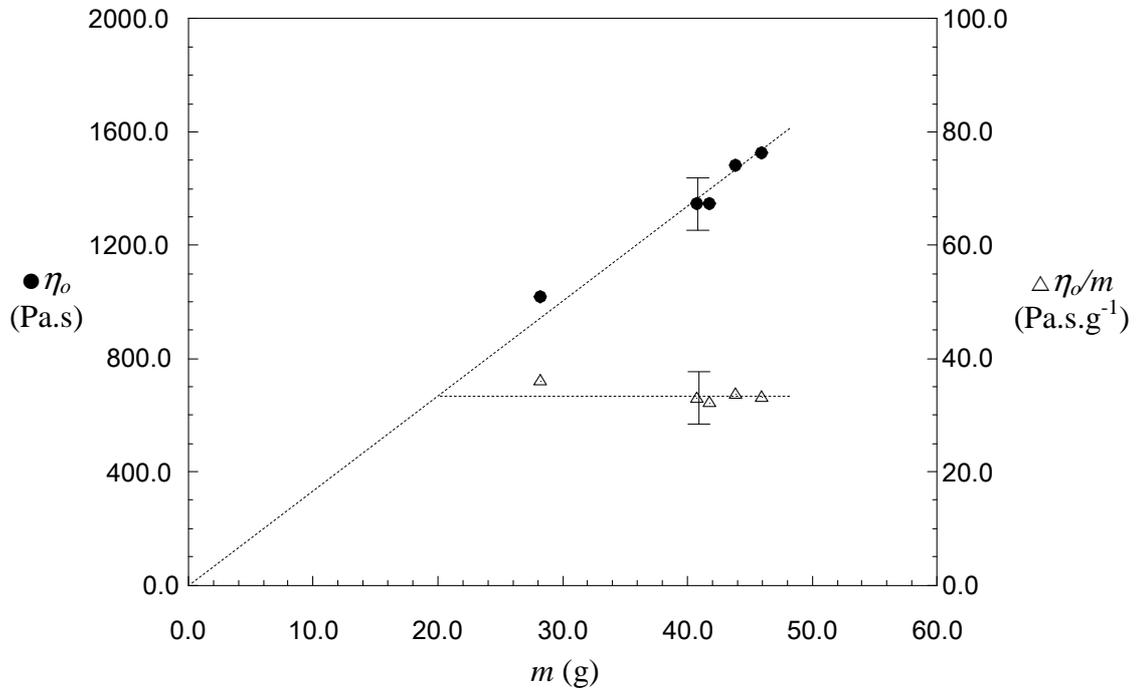
$$\eta_o = \frac{\mu_f \bar{P}}{f \gamma_c} \exp\left(\frac{\xi v_f^*}{\bar{v}_f}\right) = \frac{g}{4S} \frac{\mu_f}{f \gamma_c} \frac{mg(L + 2z_o)}{\left(\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{recp}}{m}\right)} \exp\left(\frac{\frac{g}{2S} N_p \xi v_f^*}{\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{recp}}{m} \frac{(\phi_m - \phi_{recp})}{\phi_m}}\right) \quad (4.33)$$

Equation (4.33) shows that the plateau viscosity is expected to evolve linearly with the sample mass  $m$ , appearing in the pre-exponential factor, provided that the massic energy  $E_v/m$  and the total number of particles  $N$  are kept constant. This feature has been tested by taking advantage of a study concerning the impregnation of porous silica particles by a polymer [Madariaga *et al.* (2008)]. The fabrication of such particles requires the contact of a given mass of porous grains (Tixosil 38X, Rhodia) with solutions containing different amount of polymer (JeffamineT-403, Mw=440g.mol<sup>-1</sup>, Huntsmann), followed by a drying process. The silica particles have an average diameter of 175 $\mu\text{m}$ , a porosity of 82% and a density of 2200kg.m<sup>-3</sup> (Fig. 4.9). The impregnation ratio is defined as (volume of liquid)/(volume of pores).

Thanks to the impregnation process, it was possible to increase the mass  $m$  of the samples for a given number of particles  $N$ , by increasing the impregnation ratio. Thus, such a system is very convenient to study the influence of the mass and density of the samples on their rheological behaviour. Figure 4.9 shows the evolution of the steady state viscosity as a function of the shear rate for different impregnation ratio at a vibration frequency  $f = 50$  Hz and a massic energy  $E_v/m = 2.28 \cdot 10^{-3} \text{J.kg}^{-1}$ . The massic energy, being constant the free volume remains constant whatever the impregnation ration is. The only remaining mass effect arises from the linear term “ $m$ ” in the pre-exponential factor: figure 4.9 shows that the viscosity increases slightly with the mass and the corresponding impregnation ratio of the samples.



**Figure 4.9:** Evolution of the steady-state viscosity  $\eta$  as a function of the shear rate  $\dot{\gamma}$ , for samples constituted of porous silica particles impregnated with different amount of polymer. The samples have been submitted to vibrations of constant frequency  $f = 50$  Hz and massic energy  $E_v/m = 2.28 \cdot 10^{-3} \text{ J.kg}^{-1}$ . The full line represents the fitting of equation (4.15) to experimental data.



**Figure 4.10:** Evolution of the plateau viscosity  $\eta_o$  and the reduced plateau viscosity  $\eta_o/m$  as a function of the mass  $m$  of the samples, corresponding to increasing impregnation ratio.

This effect has been analysed in more details in figure 4.10. It displays the evolution of the plateau viscosity  $\eta_o$  and the reduced plateau viscosity  $\eta_o/m$  as a function of the mass  $m$  of the samples, corresponding to different impregnation ratio. The resulting graph shows clearly that the plateau viscosity evolves linearly with the mass of the sample and that, consequently, the reduced viscosity remains constant. Moreover, an extrapolation of the straight line leads to  $\eta_o=0$  when  $m=0$ , in coherence with equation (4.33).

#### 4.4.4 Time-Granular temperature superposition

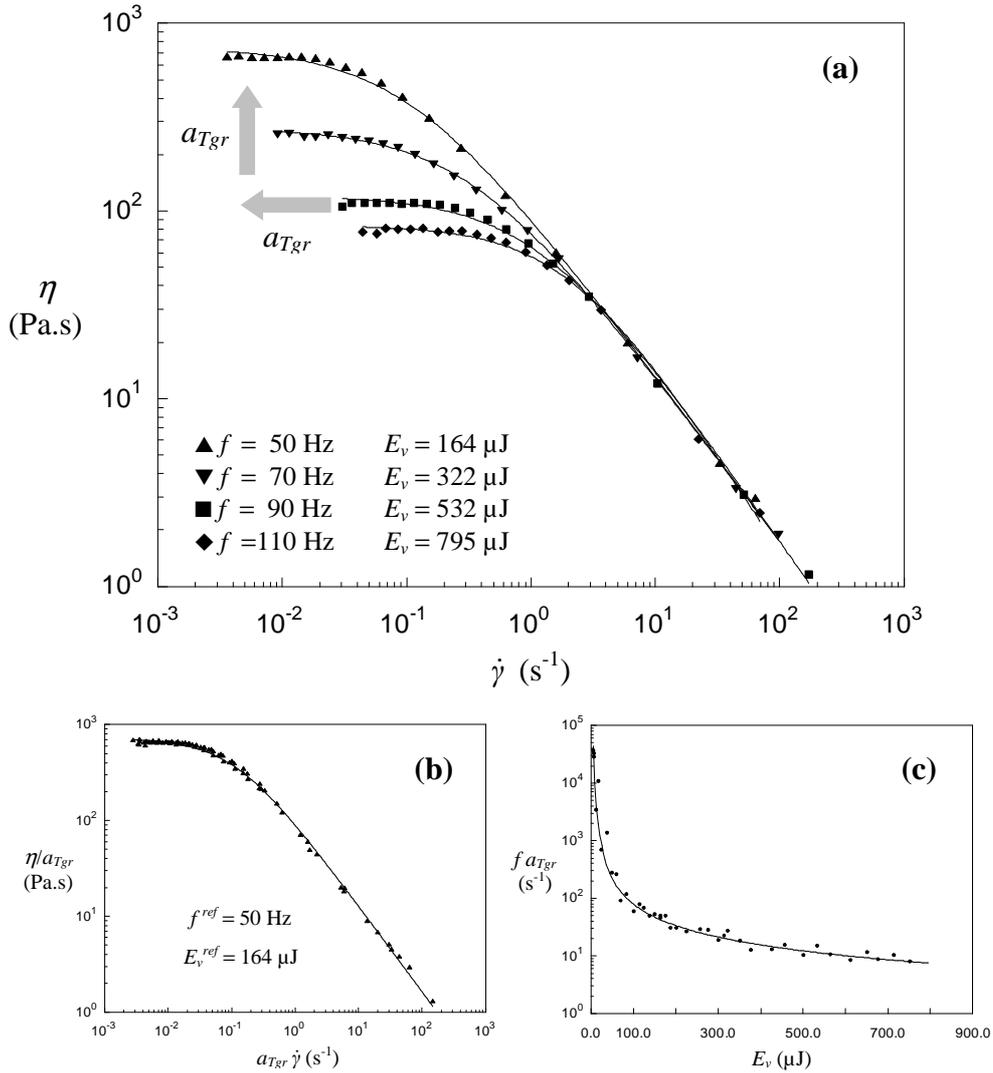
The different rheological behaviours (Hookean, Newtonian and Coulombian) experimentally observed, as well as the influence of shear rate, vibration frequency, vibration energy and granular pressure on these behaviours are consistent with model predictions, from qualitative and quantitative points of view. Therefore, the free volume approach used in this study seems to be relevant to the description of dense-phase granular systems. In order to strengthen the pertinence of such an approach, this paragraph is dedicated to one of the main consequence of a free volume theory: the existence of a "time-temperature superposition principle" (equation 25). The two following paragraphs concern the experimental results obtained, successively, in permanent and oscillatory regimes.

##### i) Permanent regime

Figure 4.11(a) shows the evolution of the viscosity as a function of the shear rate for different vibration frequencies and the corresponding energies, the amplitude of the vibration being constant (0.16 mm). The solid lines represent the fitting of equation (4.15) to experimental data. Similarly to polymer melts, the self-similarity of the graphs allows to build a master curve by shifting all the graphs on a reference rheogram, corresponding to  $f^{ref} = 50$  Hz and  $E_v^{ref} = 164$   $\mu$ J in this case. This is equivalent to divide the viscosity and to multiply the shear rate by the same shift factor  $a_{Tgr}$  ensuring the best superposition of the different rheograms and defined as:

$$a_{Tgr} = \frac{\eta_o}{\eta_o^{ref}} = \frac{\dot{\gamma}_c^{ref}}{\dot{\gamma}_c} \quad (4.34)$$

where  $\eta_o$  is the plateau viscosity and  $\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ , the critical shear rate defined in equation (4.15), and presented in table 4.1. The values of  $a_{Tgr}$  are reported in table 4.3. The accuracy of the resulting master-curve presented in figure 4.11(b) corroborates clearly the existence of a superposition principle. Similar results were obtained in a previous work [Marchal (2002), Marchal and Choplin (2004)] by varying the frequency of taps of a constant energy. Moreover, since  $a_{Tgr}$  is proportional to  $\eta_o$ ,  $\eta_o^{ref}$  being fixed, the evolution of  $f a_{Tgr}$  with the vibration energy  $E_v$  is necessarily correctly described by the VFT-type equation (4.25), as it can be seen in figure 4.11(c).



**Figure 4.11:** (a) Evolution of the steady-state viscosity  $\eta$  as a function of the shear rate  $\dot{\gamma}$ , for a sample submitted to vibrations of different frequencies  $f$  and energies  $E_v$ , the amplitude being constant ( $A = 0.16$  mm). The solid lines represent the fitting of equation (4.15) to experimental data. (b) Master curve obtained by shifting all the graphs on the reference rheogram, chosen at  $f^{ref} = 50$  Hz and  $E_v^{ref} = 164$   $\mu$ J. The corresponding shift factors  $a_{Tgr}$  are displayed in table 4.3. (c) Evolution of the product  $f a_{Tgr}$  with the vibration energy  $E_v$ . The solid line represents the fitting of the VFT-type equation (4.24) to experimental data.

$f$ (Hz)	50	70	90	110
$E_v$ ( $\mu\text{J}$ )	164	322	532	795
$a_{Tgr}$	1	0.38	0.16	0.11

**Table 4.3:** Shift factors, in permanent regime, associated to the master curve of figure 4.11(b) ( $f^{ref} = 50$  Hz and  $E_v^{ref} = 164$   $\mu\text{J}$ ).

## ii) Oscillatory regime

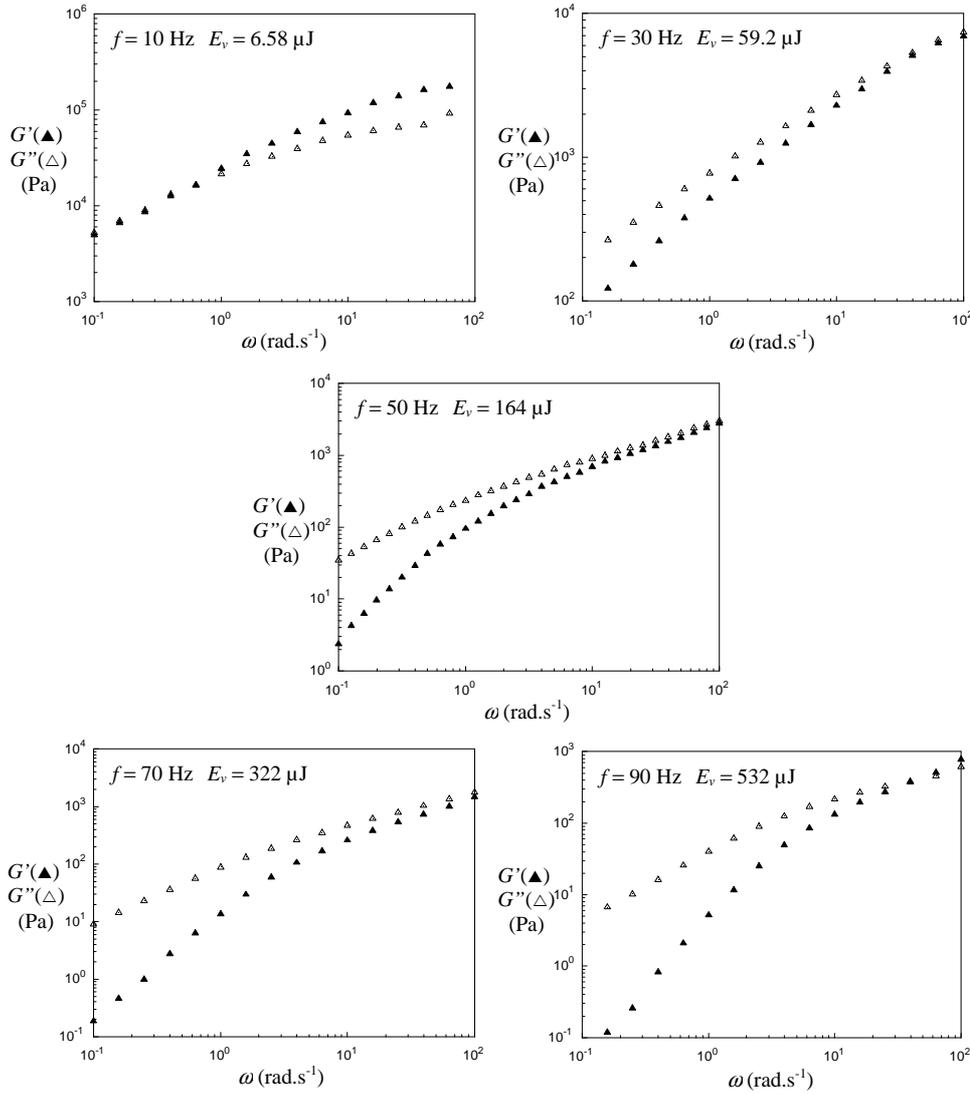
Figure 4.12 displays a series of mechanical spectra showing the evolution of the elastic and viscous moduli,  $G'$  and  $G''$ , as a function of the pulsation  $\omega$ . These experiments have been performed, into the linear viscoelastic domain of the samples, at different vibration frequencies (10, 30, 50, 70 and 90 Hz), the amplitude being constant (0.16 mm).

As in permanent regime, it was possible to build a master curve (Fig. 4.13), by shifting all the spectra, on a reference one corresponding to  $f^{ref} = 50$  Hz and  $E_v^{ref} = 164$   $\mu\text{J}$ . In oscillatory regime, the horizontal and vertical shift factors, respectively  $a_{Tgr}$  and  $b_{Tgr}$ , are defined as:

$$a_{Tgr} = \frac{\omega^{ref}}{\omega} \quad \text{and} \quad b_{Tgr} = \frac{G'(\omega^{ref})}{G'(\omega)} = \frac{G''(\omega^{ref})}{G''(\omega)} \quad (4.35)$$

where  $\omega^{ref}$  is the pulsation of the reference spectrum defined by  $G'(\omega^{ref})$  and  $G''(\omega^{ref})$ . Similarly to permanent regime  $a_{Tgr}$  and  $b_{Tgr}$  are the multiplicative factors ensuring the best superposition of the various spectra  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  on the reference one. The corresponding values are presented in table 4.4.

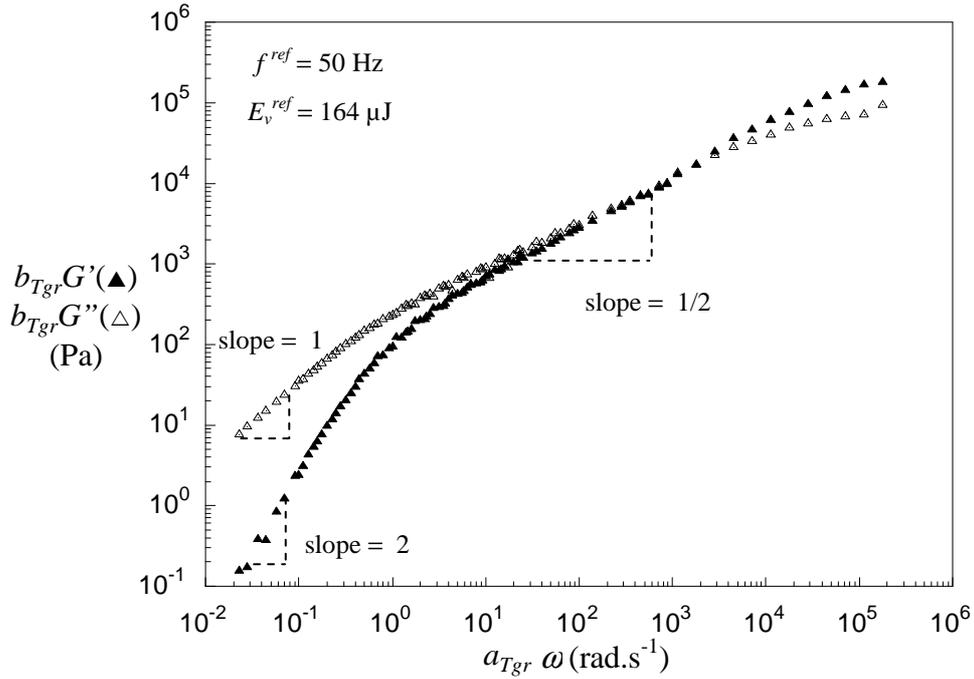
These results evidence several striking similarities with the rheological behaviour of polymeric systems. The first one is that the effective pulsation range of the spectra can be remarkably extended thanks to the horizontal shift  $a_{Tgr}$ : the initial spectra (Fig. 4.12) cover three decades only in  $\omega$ , when the master-curve (Fig. 4.13) covers eight decades.



**Figure 4.12:** Mechanical spectra displaying the evolution of the elastic modulus  $G'$  and the viscous modulus  $G''$  as a function of the pulsation  $\omega$ , for a sample submitted to vibrations of different frequencies  $f$  and energies  $E_v$ , the amplitude being constant ( $A = 0.16$  mm).

The second one is that, by analogy with polymer systems, the existence and the necessity of a vertical shift  $b_{Tg}$  is probably due to the volume expansion induced by the (granular)-temperature increase.

The third important similarity concerns the shape of the master-curve which is archetypal of polymeric systems. In particular, at low frequencies in the so-called terminal zone,  $G'$  and  $G''$  are, respectively, proportional to  $\omega^2$  and  $\omega$ . Moreover, it evidences very close similitude with the Rouse model [Ferry (1970)], in particular if one considers the middle of the curve, where  $G'$  and  $G''$  are proportional to  $\omega^{1/2}$ , like in Rouse model.

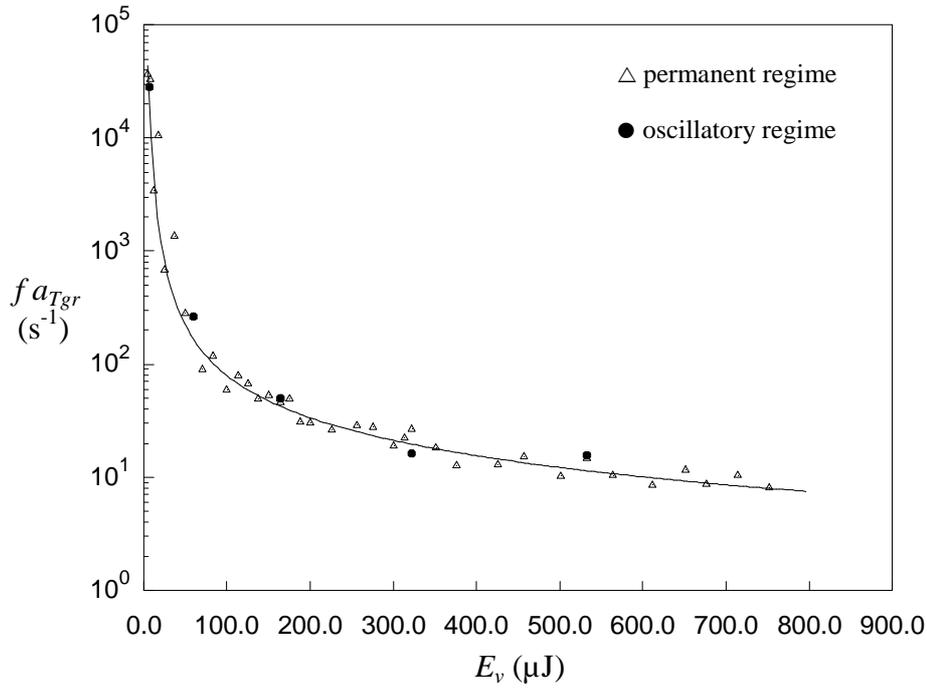


**Figure 4.13:** Master curve obtained by shifting the mechanical spectra of figure 4.10 on the reference one, chosen at  $f^{ref} = 50$  Hz and  $E_v^{ref} = 164$   $\mu$ J. The corresponding shift factors  $a_{T_{gr}}$  and  $b_{T_{gr}}$  are displayed in table 4.4.

$f$ (Hz)	10	30	50	70	90
$E_v$ ( $\mu$ J)	6.58	59.2	164	322	532
$a_{T_{gr}}$	2854	8.84	1	0.23	0.17
$b_{T_{gr}}$	1.03	1.15	1	0.84	1.46

**Table 4.4:** Shift factors, in oscillatory regime, associated to the master curve of figure 4.13 ( $f^{ref} = 50$  Hz and  $E_v^{ref} = 164$   $\mu$ J).

Finally, the evolution of  $fa_{T_{gr}}$  with  $E_v$  in oscillatory regime has been superimposed in figure 4.14 with the one obtained in permanent regime. The graph shows that the results are quite consistent in both regimes and confirms the coherence of the free volume approach.



**Figure 4.14.** Comparison of the shift factors  $a_{Tgr}$  obtained in oscillatory and permanent regimes. The graph shows the evolution of the product  $f a_{Tgr}$  with the vibration energy  $E_v$  in both regimes. The solid line represents the fitting of the VFT-type equation (4.24) to experimental data.

## 4.5 Conclusions

By means of a new powder rheometer prototype, we have shown that dense-phase vibrated powders display non-Newtonian viscoelastic behaviours. More precisely, they exhibit very close analogies with shear thinning molecular fluids, despite the fundamental difference between molecular and granular interactions. Paradoxically, it is precisely by taking into account the archetypal "stick-slip" nature of grains contacts that we were able to explain the phenomenological behaviour of the samples and the correlated analogies with molecular media. The transition from local characteristics to global behaviour has been achieved thanks to a structural "free volume" model derived from only two basic hypotheses (*i.e.* Hooke's law and Boltzmann's distribution). As a result, it was possible to describe, explain and predict many rheological behaviour of dense granular media, according to a very simple picture that shows that the fundamental elastic granular interactions give rise to two kind of dissipative friction forces: a viscous one resulting in a Newtonian behaviour when the granular dynamics is dominated by the vibrations and a frictional one resulting in a Coulombian behaviour when the dynamics is dominated by the shear rate.

Surprisingly, this model describes quite accurately the rheological behaviour of the samples, despite the fact that it does not take into account the non-local character of the interactions, reflecting the cooperative nature of granular rearrangements, in dense packed powders. As suggested by Roux and Combe (2002), it could be explained by the fact that the random superposition of transient granular structures could destroy the long-range correlations, in such a way that they could be neglected in the construction of the model.

The free volume approach has been motivated by the fact that a lot of non-equilibrium properties, like transport properties, of dense disordered systems, are related to configurational entropy and free volume effects. As a consequence, they are robust with regard to the nature of the medium under consideration, leading to very close analogies between *a priori* completely different systems. In the spirit of these remarks, the same experimental and theoretical treatments have been applied to non-ideal powders like milk powders [Marchal *et al.* (2004)] or porous silica particles [Madariaga *et al.* (2008)] notably different from spherical glass beads in terms of nature, shape, roughness, density and polydispersity. To be concise, the results are not presented in this paper but they reinforce our conclusions in regard to the robustness of the free-volume approach. This robustness could be also related to an important upshot of the GDR MiDi (2004) leading to the conclusion that if the characteristic times of energy dissipation and vibration propagation are much shorter than the characteristic flow time, kinematic characteristics of the flow become insensitive to microscopic details such as shape and roughness of the grains.

Therefore, the methodology proposed in this paper would be extended to the study of the rheological behaviour of a wide range of powders, in terms of “structure-properties” relationships, as many industrial areas such as cosmetics, pharmaceuticals, building material or foods are on the lookout for any novel characterization method of granular materials.

### **Acknowledgements**

The authors would like to thank Alain Chérèque for the making of the characterisation cell, Maria Morales Santos for her contribution to the realisation of some experiments and TA Instruments, embodied by D<sup>r</sup> Aly Franck, for financial support. Special acknowledgments go to P<sup>r</sup> Pierre Mills (Université de Marne-la-Vallée) for not only friendly but also fruitful discussions.

**CHAPITRE 5      Imprégnation des milieux granulaires**

Ce chapitre est la copie intégrale d'un article qui a été publié en octobre 2009 dans la revue "Powder technology" sous la référence: Madariaga L. F., Ph. Marchal, C. Castel, E. Favre and L. Choplin, "Characterization of impregnated particles *via* powder rheology", Powder Technology, 196(2), 222-228 (2009). Il porte sur une application de la rhéologie des milieux granulaires, développée au cours des précédents chapitres, à l'étude de la cinétique d'imprégnation de particules de silice poreuses par un polymère.

**Keywords:** Rheology, Porous media, Impregnation, Particle processing, Packed bed.

**Abstract**

*This work presents a specific application of a new powder rheometer prototype, for the characterization of liquid-impregnated particles which are used in chemical engineering for gas treatment on fixed beds. This new type of rheological characterization can provide useful information about the surface state of the particles and could contribute to the optimization of the impregnation process. The rheometer, consisting of a stress-imposed rheometer coupled with a vibrating cell, generates a Brownian-like motion at a macroscopic scale which makes the sample behave as a non-Newtonian condensed fluid, and allows rheological property measurements of powders which are very sensitive to changes on their surface. Their rheological behavior and its relationship with the impregnation ratio have been analyzed for several samples having different impregnation ratios, thanks to a free volume structural model taking into account the shear rate, the frictional stress, the granular pressure, the vibration frequency, the vibration energy, the free volume distribution and the mass of the samples. The resulting interpretation suggests a stepped kinetic of impregnation: first the liquid adsorbs on the surface of the silica matrix, then it fills progressively the pores, and finally it coats the outer surface of the particles.*

## 5.1. Introduction

Impregnated particles have been increasingly used to make solid sorbents for gas separation. They consist of porous particles in which a liquid absorbent is immobilized; the solid support enables the absorbent to be used in a fixed-bed in the manner of any classical adsorbent [Arenillas *et al.* (2005); Birbara and Nalette, T.A., (1996); Filburn *et al.* (2005); Hogendoorn *et al.* (1994); Madariaga *et al.* (2006); Maroto-Valer *et al.* (2005); Satyapal *et al.* (2001); Siriwardane (2005); Xu *et al.* (2003)]. The capacity of absorption of the column will be proportional, among other parameters, to the amount of reacting liquid inside the particles. Therefore, for some cases, the highest possible loading of liquid would be desired. Nevertheless, incorporation of a liquid into granular solids, can cause its accumulation on the outer surface of the particles, especially if the liquid is a polymer. This outer liquid will create liquid bridges and promote the formation of agglomerates and local voidages, leading to a non-homogeneous filling of the column. This lack of homogeneities may create preferential fluid paths and lower gas liquid contact efficiency. Thus, a characterization technique, able to detect any change in the surface conditions of the particules, would be useful to help in producing particles with a high liquid loading but no liquid bridge formation.

### 5.1.1 Powder rheology as a technique of characterization of solids

Characterization of powders is very important in research and industrial areas involving their handling. Fabrication, mixing and transport of powders are strongly conditioned by their rheological properties. These properties depend strongly on the physical-chemical and geometrical characteristics of grains surface, on the intergranular pressure and on the mode in which the stress is transmitted (elastic, frictional or collisional) that is related to the topology of local packing (packing fraction, free volume distribution).

Different kinds of powder rheometers, like the GDR (Gravitational Displacement Rheometer) [Faqih *et al.* (2007)<sup>a,b</sup>], Rotary-Intrusion type rheometers [Freeman (2007); Iwasaki *et al.* (2003); Komoda *et al.* (2006)], and Fluidized bed rheometers [Bruni *et al.* (2007).] have been reported in literature for analyzing some rheological properties of a given powder. However, some devices are limited by the compacting of the sample and most of them do not give a complete rheological characterization.

The study of the rheological behavior of a powder is not an easy task as it is very sensitive upon the spatial arrangement of the grains, resulting from sample conditioning. As a consequence, mechanical measurements show a considerable variability due to the multiplicity of the accessible configurations. Therefore, the evaluation of any significant rheological characteristic requires the determination of an average value (the so-called ensemble-average) by taking into account a representative set of spatial configurations. Under the effect of Brownian motion (thermal energy), a molecular system explores spontaneously these various configurations and time-averaging is enough to integrate them during the measurement. Such a property defines the so-called ergodicity of the system. However, due to their macroscopic nature, granular media are insensitive to thermal agitation and are non-ergodic in nature.

### 5.1.2 The surface of the particles

The rheological properties are related to the conditions and characteristics of the surface in the points of contact of the particles. If moisture, for example, is present in the granular material it could change dramatically its properties, even more if the powder is impregnated with a liquid. After an impregnation process, if the critical liquid amount is reached, *i.e.* the amount of liquid at which the pores are completely filled, liquid bridges are formed and the system pass to a pendular state. Increasing the amount of liquid would lead the system to funicular state, capillary state and to form a slurry [Iwasaki *et al.* (2003); Castel (1995)].

This work is focused on the system before reaching the pendular state and before strong liquid bridges are formed *i.e.* for low amounts of liquid. In these conditions the solid can still be considered as a powder. Here, the purpose is to characterize the impregnation of powders with a liquid. To do so, the theoretical model relating all measured parameters is first described, making special attention on isolating the effect of increasing the mass. Next, a powder rheometer is used to analyze particles with different impregnation ratios.

## 5.2 Material and methods

### 5.2.1 Powder rheometer

According to macroscopic nature of powders, Marchal *et al.* [Marchal *et al.* (2005).] have developed a powder cell aimed at compensating the lack of thermal Brownian motion, replacing thermal energy by mechanical energy in order to generate a granular dynamics, that has been shown to be Brownian [D'anna and Gremaud (2001); D'anna *et al.* (2003); Marchal *et al.* (1999)] at a macroscopic scale into the powder. This cell constitutes an optional accessory of a stress-imposed rheometer.

When sufficient vibration energy is supplied to the system, the powder contained in the cup achieves a particle "temperature" high enough to ensure its ergodicity. In these conditions, it has been shown that dense-phase vibrated powders exhibit rheological behaviors, archetypal of non-Newtonian viscoelastic fluids [Marchal and Choplin (2004); Marchal *et al.* (2007)].

The rheograms obtained with this rheometer make possible to analyze the behavior of a sample not only on frictional regime – as it is usually the case for powders – but also on the zone of the Newtonian viscosity if the analogy with liquid fluids is made. Moreover, the rheometer is selective and sensitive enough to evidence significant rheological differences, even for samples apparently very similar in terms of physical-chemical composition, size distribution and shape of the grains. Rheograms are obtained in both steady-state and dynamic regimes that can be interpreted in terms of equivalent viscosity and equivalent elastic and viscous moduli. In this work the tests are carried out only on the steady-state regime.

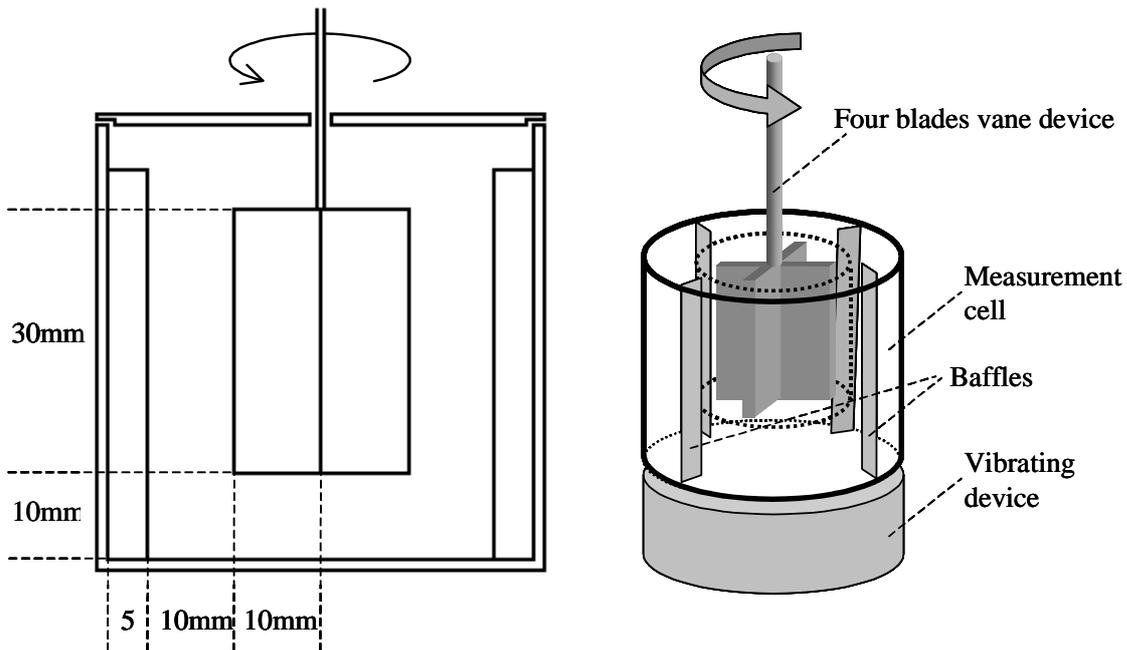
The experimental device (Fig. 5.1) consists of a stress-imposed rheometer (AR2000, TA instruments) equipped with a cylindrical measurement cell including a four bladed vane device (radius =  $R_i = 10$  mm; length =  $L = 30$  mm) installed into a cylindrical baffled cup (cup radius =  $R_c = 25$  mm; baffles width =  $W_b = 5$  mm). Such a configuration prevents the sample from slipping at the wall and at the surface of the measuring tool, as it is equivalent to a tangential annular flow between two vertical coaxial cylinders: the inner cylinder is the powder itself (radius =  $R_i = 10$  mm) which is the part of the sample dragged by the vane blades; the outer cylinder (radius =  $R_e = R_c - W_b = 20$  mm) is constituted by the part of the

sample trapped between the baffles. The gap between the base of the vane and the bottom of the cup has been adjusted to 10 mm. The main advantage of this geometry is to replace powder-wall friction by powder-powder interaction.

Since the measurement tool of the rheometer is not a “classical” geometry, a calibration procedure has been performed based on a Couette analogy [Aït-Kadi *et al.* (2002)], in order to extract shear stress ( $\sigma$ ) vs. shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) curves from torque ( $C$ ) vs. angular velocity ( $\dot{\theta}$ ) data through two geometrical factors,  $K_\sigma$  and  $K_\dot{\gamma}$ , in such a way that:

$$\sigma = K_\sigma C \quad \text{and} \quad \dot{\gamma} = K_\dot{\gamma} \dot{\theta} \quad (5.1)$$

where  $K_\sigma = 38580 \text{ Pa}\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  and  $K_\dot{\gamma} = 2.037 \text{ rad}^{-1}$  according to the dimensions of the cell.



**Figure 5.1:** Rheometer measurement cell

Considering the measuring cell as a Couette device, and are determined by solving the equation of motion with boundary conditions imposed by geometrical dimensions of the inner and outer cylinders, in the case of a generalized Newtonian fluid obeying a power law model.

Such a choice is not restrictive since any generalized Newtonian fluid can be asymptotically assimilated to a power law fluid. According to the large gap configuration of the cell, depends strongly on the flow index  $n$ , a priori unknown. Nevertheless, it has been shown that an optimal radial position  $r = r^*$  exists where is virtually independent of  $n$ . As a result the factors  $K_\sigma$  and  $K_\dot{\gamma}$  can be considered as geometrical constants, independent on the (unknown) rheological behavior of the samples [Aït-Kadi *et al.* (2002); Marchal *et al.* (2009)]. In addition, it has been shown that rheograms extracted from torque/rotor speed data remain unchanged by changing the vane radius  $R_i$  [Barois-Cazenave *et al.* (1999)].

The cylindrical cup is coupled to a vibration exciter (type 4810, Brüel & Kjær) connected to a power amplifier (type 2718, Brüel & Kjær). It is controlled through a function generator (type PCG10/8016, Velleman Instruments) and an accelerometer (type Delta Tron 4508, Brüel & Kjær) connected to a measuring amplifier (type 2525, Brüel & Kjær) [Marchal *et al.* (2005)]. The vibrations considered in this paper are sinusoidal, of frequency  $f$  and amplitude  $A$ , and their energy  $E_v$  has been calculated as that of the harmonic oscillator owning the same mass  $m$  than the samples:

$$E_v = \frac{1}{2} m (2\pi f)^2 A^2 \quad (5.2)$$

In this work, the vibrations and the shear rate remain small enough to keep the samples in a dense state. As a consequence, the collisional part of transport momentum is negligible and stress transmission is ensured through intergranular contacts. In such a situation, the diffusive motion of the grain remains confined by their nearest neighbors. As a result, the grains experience enduring contacts and the rheological behavior of the samples is expected to be strongly influenced by the characteristic properties of the surface of the grains.

### 5.2.2 Samples

The impregnation of the particles requires the contact of the solids support or porous particles with a solution of a polymer and subsequent drying. The solid support is Tixosil 38X provided by Rhodia which is precipitated silica spherical particles with an average diameter of 175 $\mu$ m after being sieved. The pore volume and pore size were measured by mercury

porosimetry analysis and it gives an average porosity value of 82%. The percentage of liquid in silica particles was expressed on volume of liquid by volume of pores. Seven samples of the particles were impregnated with different amounts of liquid from 0 to 120%, being 100% the impregnation ratio corresponding to the theoretical liquid amount for the complete filling of the pore volume. The density of the skeleton of the silica was measured by a gas pycnometer which is  $2200\text{kg/m}^3$ . The polymer liquid used for the tests is the Jeffamine T-403 (Huntsmann)  $\text{MW} = 440 \text{ g/mol}$ , which is mixed with ethanol as a solvent before impregnation. The solution of the polymer is then mixed with a given mass of particles according to the desired impregnation ratio. The process takes place in a vacuum rotating vessel (rotavapor) to avoid the formation of large agglomerates that are normally created when the drying process is carried out without any movement or agitation; stirring with an axial tool would cause excess of attrition. A rotavapor combines the advantage of working under vacuum with a gentle stirring condition.

### 5.2.3 Model

Model derivation and experimental validations can be found elsewhere in more details [Marchal and Choplin (2004); Marchal *et al.* (2009)<sup>a,b</sup>] but, for convenience, the key points are summarized in this section.

This is a free volume structural model based, on simple "stick-slip" granular interactions, describing the evolution of the steady-state viscosity  $\eta$  as a function of the shear rate  $\dot{\gamma}$ , the frictional stress  $\sigma_f$ , the vibration frequency  $f$ , the vibration energy  $E_v$ , the mass of the samples  $m$ , the granular pressure  $P = \rho g z = mgz/V$ ,  $\rho = m/V$  is the apparent density of the sample of volume  $V$ .

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\eta_o}{1 + \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c f_b}} = \frac{\sigma_f}{\gamma_c f_b + \dot{\gamma}} \quad \text{with} \quad f_b = f \exp(-\zeta v_f / \{\bar{v}_f\}) \quad (5.3)$$

where  $\sigma_f = \eta_o \gamma_c f_b = \eta_o \dot{\gamma}_c = \mu_f P$ .  $\eta_o$  is the Newtonian plateau viscosity,  $\sigma_f$  is the frictional stress,  $\mu_f$  is the friction coefficient,  $\gamma_c$  is the critical strain corresponding to the onset of contacts

breaking and  $\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$  is the critical shear rate corresponding to the onset of the Coulombian frictional flow regime.  $f_b$  is the Brownian reorganization frequency,  $\xi$  is an overlap factor of the grains free volumes and  $\bar{v}_f$  is the average free volume per grain defined as:

$$V_f = N_p \bar{v}_f = V - V_p - V_i = V \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right) \quad (5.4)$$

where  $V_f$  is the total free volume,  $N_p$  is the total number of particles,  $\bar{v}_f$  is the average free volume per particle,  $V$  is the total volume,  $V_p$  is the volume of particles,  $V_i$  is the interstitial volume,  $\phi = V_p/V$  is the packing volume fraction and  $\phi_m = V_p/(V-V_f)$  is the maximum packing volume fraction corresponding to  $V_f=0$ .

Equation (5.3) as well as experimental results [Marchal and Choplin (2004); Marchal *et al.* (2009)<sup>a,b</sup>] shows a non-Newtonian behavior of dense-phase vibrated powders bounded by two extreme flow regimes: a Newtonian regime at low shear rate characterized by a plateau viscosity  $\eta_0$  followed by a Coulombian regime at high shear rate characterized by a frictional stress  $\sigma_f$  that agrees with Amonton-Coulomb's law  $\sigma_f = \mu_f \sigma_n$  expressed in terms of stresses with  $\sigma_n \equiv P$ . The transition between these two regimes is characterized by the critical shear rate  $\dot{\gamma}_c = \gamma_c f_b$ .

In equation (5.3), every parameter can be determined experimentally except  $\bar{v}_f$ , since it is difficult to measure the free volume in a dynamic system with high enough accuracy. To bypass this difficulty,  $\bar{v}_f$  has been expressed as a function of potential and vibration energies of the system. The gravitational potential energy  $E_{pot}$  of a powder of volume  $V$  and height  $H$  confined in an open cylinder of section  $S$  is given by:

$$E_{pot} = \int_0^H gh \, dm = \frac{1}{2} mgH = \frac{1}{2} mg \frac{V}{S} = \frac{1}{2} mg \frac{N_p \bar{v}_f + V_p + V_i}{S} \quad (5.5)$$

Combining equations (5.3), (5.4) and (5.5)  $\eta_o$  can be expressed as:

$$\eta_o = \frac{\mu_f \bar{P}}{f\gamma_c} \exp\left(\frac{\xi v_f^*}{\bar{v}_f}\right) = \frac{\mu_f \rho g (L + 2z_o)}{2f\gamma_c} \exp\left(\frac{N_p \xi v_f^*}{V - V_p - V_i}\right)$$

$$\frac{\mu_f mg(L + 2z_o)}{2f\gamma_c V} \exp\left(\frac{N_p \xi v_f^*}{V - V_o}\right) = \frac{g}{4S} \frac{\mu_f}{f\gamma_c} \frac{mg(L + 2z_o)}{\left(\frac{E_{pot}}{m}\right)} \exp\left(\frac{g}{2S} \frac{N_p \xi v_f^*}{\left(\frac{E_{pot}}{m} - \frac{E_o}{m}\right)}\right) \quad (5.6)$$

where  $V_o = V_p + V_i$  and  $E_o$  are, respectively, the volume and the potential energy of the sample at its maximum packing state, corresponding to  $\phi = \phi_m$ . In order to relate the gravitational potential energy to the vibration energy,  $E_{pot}$  can be split in two terms such as  $E_{pot} = \alpha E_v + E_{rcp}$  where  $E_{rcp}$  is the potential energy of a sample at rest with a random close packing fraction  $\phi_{rcp}$  and  $\alpha E_v$  is the part of the vibration energy contributing to increase the potential energy. Finally, noting that, according to equations (5.4) and (5.5)  $(E_{rcp} - E_o)/E_{rcp} = (\phi_m - \phi_{rcp})/\phi_m$ , the following equation is obtained:

$$\frac{\eta_o}{m} = \frac{g}{4S} \frac{\mu_f}{f\gamma_c} \frac{g(L + 2z_o)}{\left(\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{rcp}}{m}\right)} \exp\left(\frac{g}{2S} \frac{N_p \xi v_f^*}{\left(\frac{\alpha E_v}{m} + \frac{E_{rcp}}{m} (\phi_m - \phi_{rcp})/\phi_m\right)}\right) \quad (5.7)$$

Equation (5.7) shows the dependence of rheological behavior of the samples on their mass at two levels: it influences the granular pressure and the free volume. Impregnation changes the sample mass, thus the granular pressure would also be changed; the higher the impregnation ratio, the higher the granular pressure. As a consequence of the pressure being proportional to the mass, the value of Newtonian viscosity is divided by the sample mass. Therefore, the only parameter left as a function of the mass in equation (5.7) is the free volume, represented by the mass energy  $E_v/m$  and  $E_{rcp}/m$ . This equation will be employed in this work to examine the results obtained with the impregnated particles.

### 5.3 Experimental results

Table 5.1 shows the impregnation ratio of each sample. After impregnation, and before making any rheological test, two groups of particles are identified. The first group of particles has a dry and dull-white look, it includes sample P0, which has not been in contact with the polymer, as well as five impregnated samples (P6, P25, P56, P62 and P67). The other group consists of two samples (P100 and P120), that look more shiny and wet, showing that the polymer is coating the particles. Sample P120 was excluded of all other tests because excess of polymer created large agglomerates which made the sample unsuitable for being considered as a non-cohesive powder and characterized with the powder rheometer.

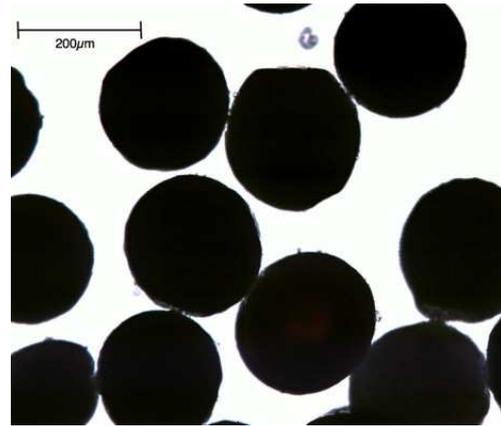
Sample	P0	P6	P25	P56	P62	P67	P100	P120
Impregnation ratio	0%	6%	25%	56%	62%	67%	100%	120%

**Table 5.1:** Impregnation ratio of the sample.

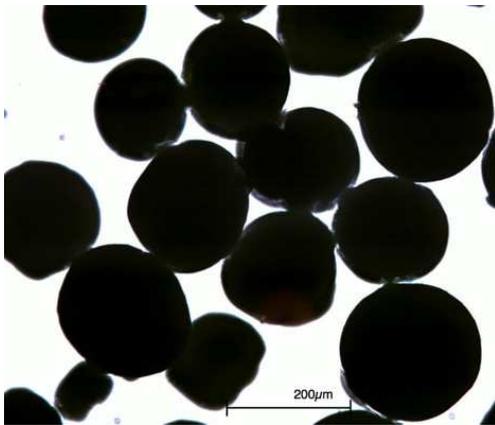
The next step was the analysis of the samples with an optical microscope. The images show the two states previously identified plus an additional one among the less impregnated samples. Figure 5.2 shows sample P0 of transparent particles. Figure 5.3 and 5.4 are pictures of the particles from P25 to P67 obtained by an optical microscope. These particles look like solid dark spheres that do not let any light passing through their structure; the four samples do not present any difference with each other when viewed through an optical microscope. Finally, in figure 5.5, a wet and clear bright look reveals that the particles (sample P100) are completely impregnated and coated with the polymer making them translucent. All pictures were taken with the same conditions and light intensity. The series of pictures describes three stages or states for the impregnated particle: a non-impregnated state, an impregnated state and a state where the particle is brimming with the polymer.



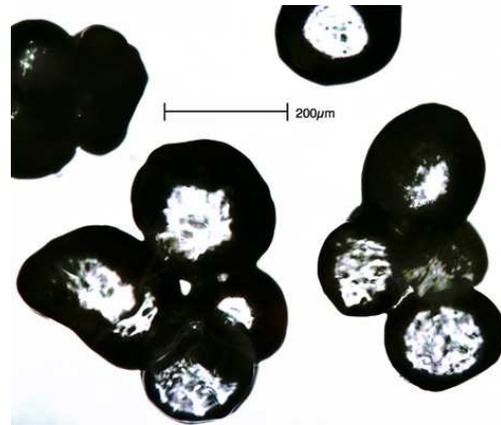
**Figure 5.2:** Sample P0  
(particles without impregnation)



**Figure 5.3:** Sample P25



**Figure 5.4:** Sample P67



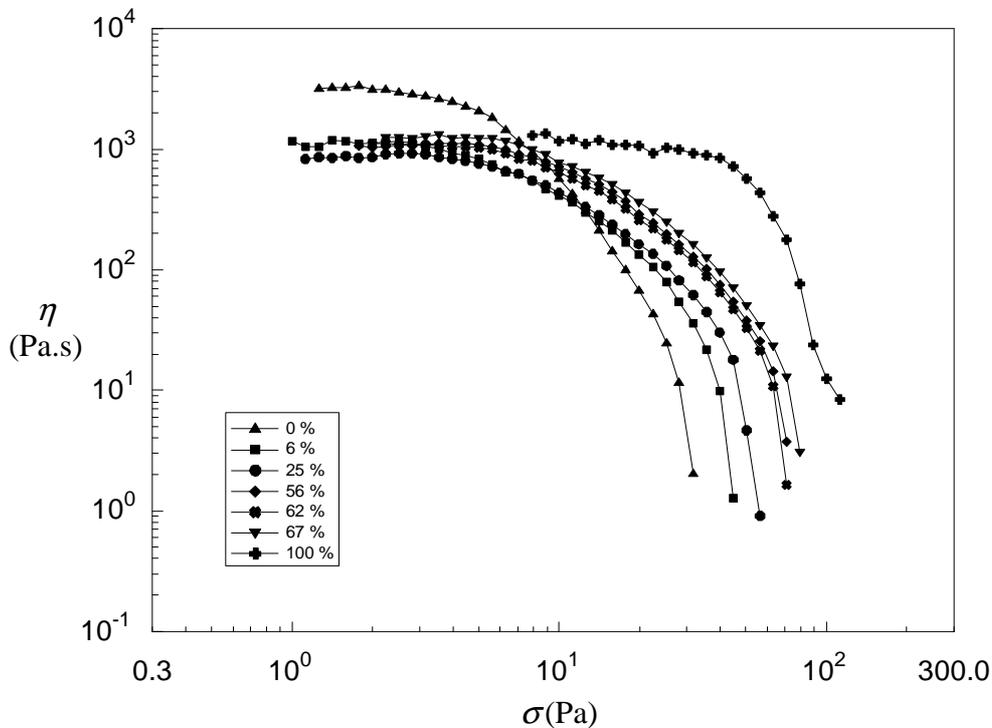
**Figure 5.5:** Sample P100

### 5.3.1 Rheological test

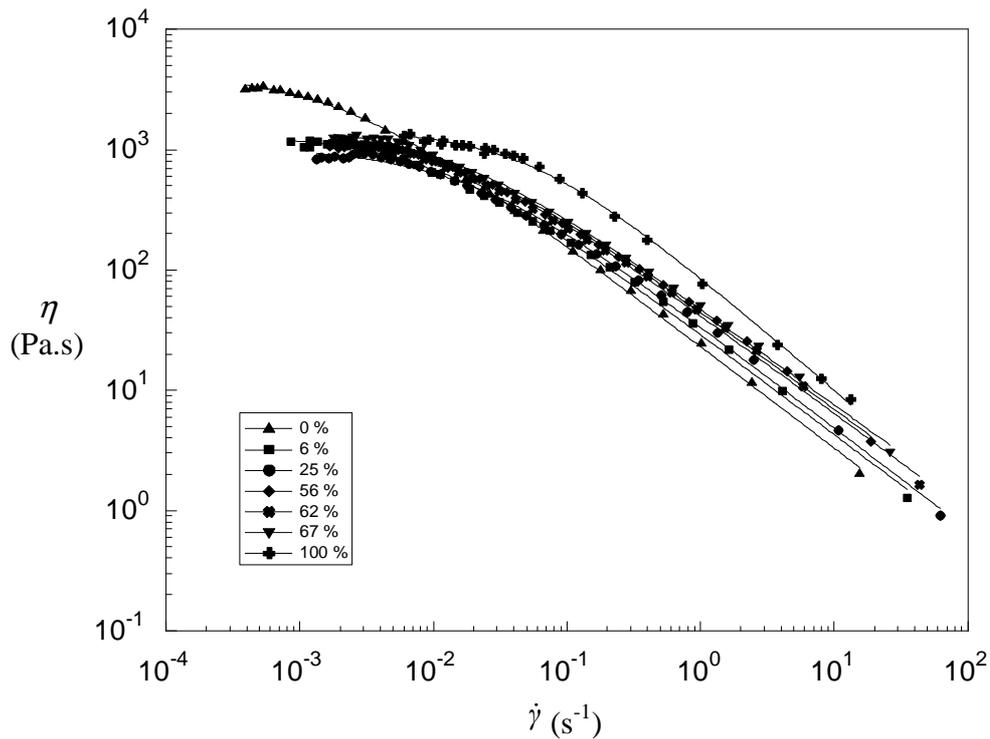
The goal of the characterization with the Powder Rheometer is to report any change on the surface of the particles. Nevertheless, when the liquid is incorporated the mass of the particles changes, increasing granular pressure and influencing the global rheological behavior. As a consequence, when comparing samples, this effect must be isolated to make sure the differences in the rheological properties are not generated by the mass changes but only by the characteristics of the surface. Therefore, to avoid misinterpretation, all experiments were carried out with the same volume of sample (so,  $E_{rcp}/m$  is kept constant) and with constant vibration mass energy ( $E_v/m$ ) by always keeping the same frequency and by adjusting all the other parameters on the vibration cell for every single measurement.

Having constant mass energy means the *free volume* would be the same, therefore the number of particles by volume of sample will be constant. If the number of particles in the same volume is larger, for example, the energy dissipation by friction between particles would increase and the viscosity would be higher. Therefore, according to equation (5.7), if the mass energy is kept constant, the term  $\eta_0 / m$  can be analyzed independently of the sample mass.

Rheograms showed in figures 5.6 and 5.7, obtained for each powder sample, clearly agree with optical observation an model prediction since three different behaviors can be identified: (1) the 0% rheogram, (2) the group formed by the rheograms of all intermediate impregnation ratios, and (3) the rheogram of the 100%. These curves are equivalent to those usually obtained when treating liquid fluids, in which two characteristic values can be identified: the constant value of viscosity, the so-called Newtonian viscosity plateau ( $\eta_0$ ), and the value of shear rate at which the viscosity starts to decrease which is called critical shear rate ( $\dot{\gamma}_c$ ). In the case of powders, a third characteristic value is given by the frictional shear stress ( $\sigma_f$ ) at which the behavior of the powder sample becomes completely independent of shear rate. All these parameters have been determined by fitting equation (5.3) to experimental points.



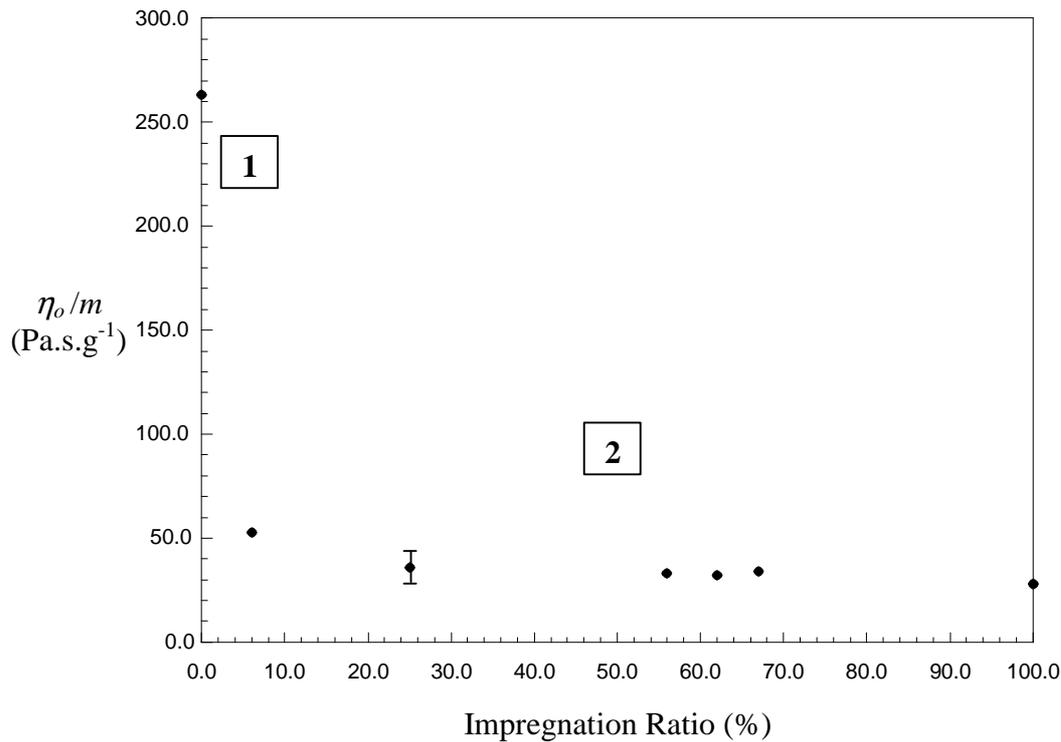
**Figure 5.6:** Evolution of the steady-state viscosity  $\eta$  as a function of the shear stress  $\sigma$ , for samples impregnated with different amounts of polymer and submitted to vibrations of constant frequency  $f = 50$  Hz and mass energy  $E_v/m = 2.28 \times 10^{-3}$  J.kg<sup>-1</sup>.



**Figure 5.7:** Evolution of the steady-state viscosity  $\eta$  as a function of the shear rate  $\dot{\gamma}$ , for samples impregnated with different amounts of polymer and submitted to vibrations of constant frequency  $f = 50$  Hz and mass energy  $E_v/m = 2.28 \times 10^{-3}$  J.kg $^{-1}$ . The full line represents the fitting of equation (5.3) to experimental data.

### 5.3.2 Newtonian regime

Figure 5.8 shows the values of reduced Newtonian viscosity for different impregnation ratios. Equation (5.7) relates the rheological parameters  $\eta_0/m$  and  $\gamma_c$  to the sample vibration mass energy  $E_v/m$  which is kept constant, so, the differences in the reduced Newtonian viscosity  $\eta_0/m$  in figure 5.8 are not given by the mass difference but probably by the changes in the particles surfaces. The sample with no liquid has a much higher value while all the other samples, no matter what amount of liquid is impregnated, show a lower reduced Newtonian viscosity value which, furthermore, is almost constant for each impregnated sample.

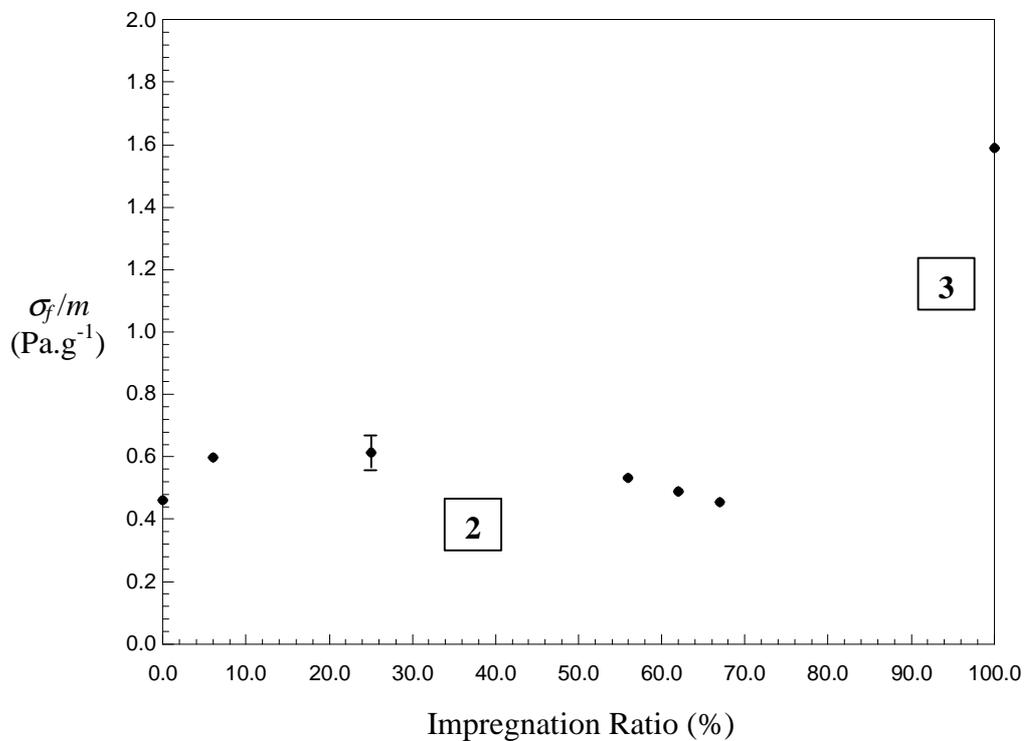


**Figure 5.8:** Evolution of the reduced Newtonian viscosity as a function of the impregnation ratio.

The fact that sample P0, the non-impregnated sample, is the only one located out of the constant value of  $\eta_0/m$  suggests that from the first contact of the liquid with the particle, this compound adsorbs on the solid matrix of the particles changing the composition of the outer surface even for very small amount. At the Newtonian regime, when the shear force applied over the contact points is small, the viscosity is almost independent of the amount of the polymer on the surface and depends more on the composition of the surface. In this case the original particles have a higher reduced viscosity due to the silica-silica contact; any other sample (all of them, already impregnated) has polymer that changes the nature of the contact points between them. This could explain why reduced viscosity does not considerably change for higher impregnation ratio.

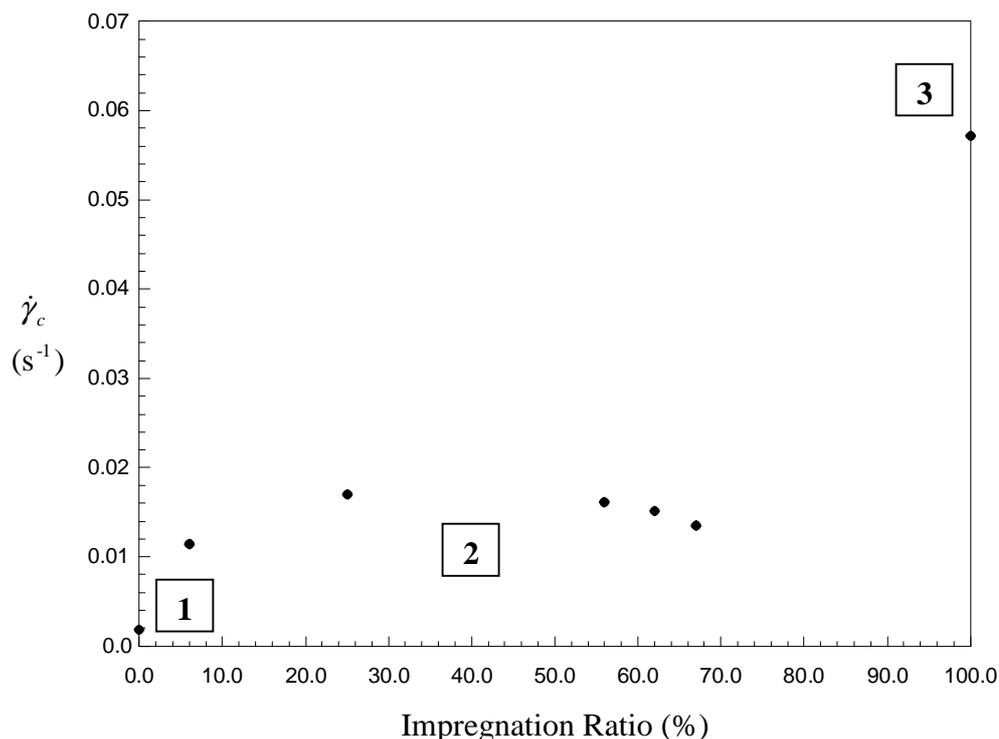
### 5.3.3 Frictional regime

The reduced frictional shear stress  $\sigma_f/m$  (Fig. 5.9) of particles with lower impregnation ratio than 100% remains around a constant value, close to 0.5 Pa/g. When the impregnation polymer has completely filled the pores (around the theoretical value of 100% of impregnation) the value of  $\sigma_f/m$  becomes higher, changing drastically the characteristics of the surface. If the Newtonian viscosity has been related to the composition of the surface, figure 5.9 shows that reduced frictional stress  $\sigma_f/m$  for an impregnated powder could be related to the thickness of the liquid film.



**Figure 5.9:** Evolution of the reduced frictional stress as a function of the impregnation ratio.

The rheological behavior and the characteristics of the surface could be seen more clearly with the critical shear rate  $\dot{\gamma}_c$  (Fig. 5.10) because, appearing in the transition between the frictional regime and Newtonian regime, it relates the two other parameters  $\eta_o$  and  $\sigma_f$  (Eq. 5.3). As we can see,  $\eta_o/m$  (Fig. 5.8) shows zones 1 and 2, and  $\sigma_f/m$  (Fig. 5.9) shows zones 2 and 3, while  $\dot{\gamma}_c$  (Fig. 5.10) which is the result of the combination of the other two parameters  $\eta_o/m$  and  $\sigma_f/m$ , shows the three zones.



**Figure 5.10:** Evolution of the critical shear rate as a function of the impregnation ratio.

Thus, figure 5.10 can be interpreted in the following way: a particle with no liquid has a low critical shear rate value; then, after some polymer has been deposited on the surface, the critical shear rate value increases until a “critical thickness” of the film is reached; this could be the thickness corresponding to an adsorption layer of polymer. From that point and for all the samples “in between” or partially impregnated, the liquid would not contribute to form a film on the outer surface but it would only fill the pores. That explains why the amount of liquid in the particle is increased without changing the rheological properties for the samples P25 to P67. Once the pores are completely filled, the liquid brims over the pores, accompanied with a brutal change on critical shear rate.

### 5.3.4 Kinetics of impregnation

The results give an idea of how the impregnation takes place, allowing us to deduce the kinetics of impregnation which could be described as follows: a first stage (adsorption) where the liquid spreads and adsorbs on the surface of the solid silica matrix, a second stage (filling) where the liquid due to the capillary forces fills all the pore volume of the particles, and a

third stage (coating) where the liquid accumulates on the outer surface of the spherical particle. If more liquid continues to be impregnated the particles would first form a sticky powder, until the formation of slurry. However, since the particles used for the tests are the final product of single impregnation process (dissolution of the polymer, incorporation of the solid and solvent evaporation), the kinetics means the progress of impregnation as a function of the amount of liquid rather than the more conventional meaning that would be the progress of impregnation as a function of time.

In the case of the impregnated particles employed for gas separation in a fixed-bed, the kinetics suggest that large liquid loadings can be achieved while avoiding the formation of agglomerates, because the liquid to be incorporated into the particles would not remain on the surface until the filling of the pores have been completed.

All the information about the surface of granular solids obtained with the powder rheometer can contribute to have a better understanding of the impregnation process and could be useful to industrials and researchers to characterize some materials for which a very small difference on their surfaces (for example the level of moisture, or difference in fabrication protocol) can induce important changes in their global properties.

## **5.4 Conclusions**

Liquid-impregnated particles, recently used for a new gas treatment process, impregnated with different amounts of polymers, have been characterized with an original rheological method for granular solids. True rheograms have been obtained through this powder rheometer, which allows to detect differences on the surface of the impregnated particles. A theoretical model has been successfully adapted to isolate the effect of changes in the particles weight. The main conclusion is that, on the Newtonian regime, the value of viscosity can be related to the physico-chemical composition of the surface while on frictional regime, the reduced frictional stress can be related to the thickness of the film that coats each particle. By varying the impregnation ratio, three steps of the impregnation process have been identified: adsorption, filling and coating. These tests show that the powder rheometer can be a useful tool in industry and research for characterizing granular solids due to its sensibility to subtle changes in the surface properties of the particles.

## CONCLUSIONS - PERSPECTIVES

Afin d'établir des relations entre les propriétés rhéologiques globales des poudres et les caractéristiques structurelles locales des grains qui les composent, nous avons développé un prototype de rhéomètre à poudre qui permet de soumettre les échantillons à des vibrations mécaniques d'énergie variable (température granulaire). Nous avons ainsi étudié le comportement rhéologique d'échantillons de diverses natures, soumises à des vibrations de fréquences et d'amplitudes variables. Les résultats obtenus montrent que, dans les conditions considérées, les milieux granulaires denses se comportent comme des fluides condensés non newtoniens viscoélastiques et présentent des analogies très étroites avec les milieux moléculaires proches de leur transition vitreuse. Leurs comportements rhéologiques, en régimes transitoire permanent et oscillatoire ont pu être décrits à l'aide d'un modèle très simple, le "modèle du château de sables mouvants" dont l'intégration, pour des conditions aux limites et des conditions initiales imposées par les conditions expérimentales (type de test, énergie de vibration, ...), permet de décrire et de prédire sous un même formalisme les comportements observés expérimentalement via des tests rhéométriques classiques: élastique linéaire (hookéen), élastique non-linéaire, visqueux linéaire (newtonien), frictionnel non linéaire (coulombien) et viscoélastique linéaire (maxwellien). En dépit du fait que ce modèle ne comporte que trois paramètres indépendants ( $f_b$ ,  $G$ ,  $\gamma_c$ ), il permet de relier avec les mêmes paramètres, les expériences d'écoulement et de spectroscopie mécanique. Une description aussi unitaire est rare dans le cas des milieux moléculaires ou colloïdaux.

En régime permanent, en incluant le caractère "boltzmannien" de la distribution du volume libre des grains, nous avons montré que l'évolution de la viscosité avec l'énergie potentielle gravitationnelle des grains, liée à l'énergie de vibration, suit une équation de type "Vogel-Fulcher-Tammann" (VFT), couramment rencontrée dans les milieux moléculaires vitreux. L'énergie thermique des molécules est ici remplacée par l'énergie potentielle gravitationnelle des grains. Cette équation qui trouve une justification théorique dans les théories moléculaires de "volume libre", est équivalente à celle de "Williams-Landel-Ferry" (WLF) relative au principe de superposition temps-température. En toute cohérence avec ces analogies nous avons mis en évidence un principe de superposition équivalent, en termes de "superposition temps-température granulaire" qui s'applique également en régime oscillatoire.

En incorporant l'effet de la pression granulaire, le modèle proposé permet de décrire l'évolution de la viscosité avec la vitesse de cisaillement, la contrainte frictionnelle, la fréquence et l'énergie de vibration, la pression granulaire, la durée de vie des contacts intergranulaires, le volume libre et la densité des grains. De ce fait, il devient possible de découpler les effets surfaciques et les effets volumiques lors de l'analyse des rhéogrammes. Grâce à ces avancées la rhéologie des milieux granulaires a été appliquée à plusieurs études universitaires et industrielles.

Nous sommes donc en mesure de proposer un outil de caractérisation suffisamment sensible et sélectif pour établir des relations entre le comportement rhéologique global des matériaux granulaires considérés et certaines caractéristiques physico-chimiques des grains qui les composent. Ainsi, cette technique de caractérisation et le modèle associé devraient trouver de nombreuses autres applications en caractérisation et formulation des solides divisés. Par exemple, Dans le cadre de la thèse de Luis-Fernando Madariaga, elle a permis de relier le taux d'imprégnation de silices micro-poreuses par un polymère au comportement rhéologique de la poudre résultante, utilisée comme absorbant solide pour assurer la séparation des gaz dans les colonnes à lit fixe. En découplant les effets surfaciques et les effets volumiques, il est ainsi possible d'optimiser le procédé en contrôlant conjointement l'état de surface des particules et la fraction de volume imprégné.

Dans la continuité de ces travaux, en collaboration avec Christophe Baravian, Sébastien Kiesgen (Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée; LEMTA-UMR 7563) et Laurent Michot (Laboratoire Environnement et Minéralurgie; LEM-UMR 7569) nous avons commencé à étudier la transition de comportement entre les états "sec", "humide" et "saturé" de milieux granulaires, soumis ou non à des vibrations, dans le cadre de la thèse de Caroline Hanotin. Il s'agit, notamment, de déterminer les échelles spatiales et temporelles pertinentes permettant de quantifier et de modéliser, dans un cadre conceptuel unifié, les effets de vibrations mécaniques sur la structure et le comportement rhéologique de milieux pulvérulents secs ou saturés en y incorporant l'effet de la viscosité  $\eta_f$  du fluide suspendant. Dans ce modèle plus général, l'état "sec" devient un cas limite de l'état "saturé" lorsque  $\eta_f$  tend vers zéro. Il est fondé sur la même analyse de la dynamique du réseau de contact que dans le cas des milieux granulaires secs, l'effet de la viscosité étant incorporé au modèle en posant :  $\sigma(t) = aP_c(t) + \eta(\phi, \eta_f)\dot{\gamma}$ ;  $\eta(\phi, \eta_f) = \eta_f(1 - \phi/\phi^*)^{-2}$  étant la viscosité de la

suspension granulaire de fraction volumique  $\phi$  et de fraction volumique d'empilement maximum  $\phi^*$  [Hanotin *et al.*, 2012]. Cette dernière équation traduit le fait que le transfert des contraintes de cisaillement est réalisé simultanément via le réseau de contact et le fluide suspensé. En l'incorporant à l'équation (3.4) on obtient:

$$\dot{\sigma}(t) + \left( \frac{\dot{\gamma}(t)}{\gamma_c} + f_b \right) \sigma(t) = G \dot{\gamma}(t) + \eta(\phi, \eta_f) \left( f_b \dot{\gamma}(t) + \frac{\dot{\gamma}^2(t)}{\gamma_c} + \ddot{\gamma}(t) \right)$$

L'équation (3.5) apparaît alors comme un cas limite de l'équation ci-dessus lorsque  $\eta_f, \eta(\phi, \eta_f) \rightarrow 0$ . Les premières applications de cette nouvelle équation aux résultats d'expériences réalisées sur des milieux granulaires saturés, en régime transitoire, permanent et oscillatoire sont particulièrement encourageantes.

En parallèle, des expériences de diffusion de lumière et de tomographie X (Ligne TOMCAT du synchrotron de l'institut Paul Scherrer, Suisse) ont été réalisées afin de relier le comportement rhéologique global des échantillons à la dynamique locale des grains qui les composent. Les résultats de ces expériences ont d'ores et déjà permis de confirmer que le temps de relaxation  $\lambda=1/f_b$  correspond effectivement au temps moyen de sortie de cage (processus  $\alpha$ ) d'un grain et de décrire son évolution avec la viscosité du fluide interstitiel et l'énergie de vibration.

La prochaine étape consistera à généraliser une fois de plus l'équation (3.5) afin qu'elle intègre dès le départ les processus  $\beta$  (relaxation intra-cage) associés au comportement aux temps courts des échantillons. Cette généralisation passera par une distribution continue des temps de relaxation afin de prendre en compte l'étirement des spectres, particulièrement notable pour les milieux saturés, et visera à expliquer leur comportement en loi de puissance d'exposant  $1/2$  aux hautes fréquences (Fig. 4.13).

Ainsi, nous devrions être en mesure dans un futur proche de proposer un modèle général permettant de décrire le comportement rhéologique des milieux granulaires secs et saturés dans un cadre unifié.

A suivre ...

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

Aït-Kadi A., Ph. Marchal, A.S. Chrissemant, M. Bousmina and L. Choplin, "Quantitative analysis of mixer-type rheometers using Couette analogy", *Can. J. of Chem. Eng.*, **80**, 1166-1174 (2002).

Ammi M., D. Bideau and J.-P. Troadec, "Geometrical structure of disordered packings of regular polygons; comparison with disc packings structures", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 424-428 (1987).

Arenillas A., K.M. Smith, T.C. Drage and C.E. Snape, "CO<sub>2</sub> capture using some fly ash-derived carbon materials", *Fuel* **84**, 2204-2210 (2005).

Astarita T., R. Ocone and G. Astarita, "Extension of dynamics of polymeric liquids methodology to new areas", *J. Non-Newtonian Fluid. Mech.* **76**, 5-25 (1998).

Aste T. and A. Coniglio, "Glasses and local packings", *Physica A* **330**, 189-194 (2003).

Barnes H.A., Hutton J.F. and Walter K, "An introduction to rheology", Elsevier, Amsterdam, © 1989.

Barrat A., J. Kurchan, V. Loreto V. and M. Sellitto, "Edwards' measures: a thermodynamic construction for dense granular media and glasses", *Phys. Rev. E* **63**, 051301 (2001).

Barrat A., V. Loreto and A; Puglisi, "Temperature probes in binary granular gases", *Physica A* **334**, 513-523 (2004).

Barois-Cazenave A., "Étude du comportement des milieux granulaires soumis au cisaillement et à la compression. Application aux poudres cosmétiques", Thèse de doctorat I.N.P.L., E.N.S.I.C., Nancy (1999).

Barois-Cazenave A., Ph. Marchal, V. Falk and L. Choplin, "Experimental study of powder rheological behavior" *Powder Technology* **103**, 58-64 (1999).

Ben-Naim E., J. B. Knight, E. R. Nowak, H. M. Jaeger and S. R. Nagel, "Slow relaxation in granular compaction", *Physica D* **123**, 380-385 (1998).

Berg J., S. Franz and M. Sellitto, "Testing the Edwards hypothesis in spin systems under tapping dynamics", *Eur. Phys. B* **26**, 349-356 (2002).

Bertin M., Faroux J.P., Renault J., "Mécanique", Dunod Université, Bordas, © 1982.

Birbara P.J. and T.A. Nalette, "Regenerable supported amine-polyol sorbent", US patent 5, 492,683 (1996).

Böhmer R. and C. A. Angell, "Local and global relaxation in glass forming materials" in *Disorder Effects on Relaxational Processes*, edited by R. Richert and A. Blumen (Springer, Berlin-Heidelberg, 1994) Chap. 2.

- Botterill J. S. M., Bessant D. J., "The flow properties of fluidized solids", Powder Tech., **8**, 213-222 (1973).
- Bocquet L., W. Losert, D. Schalk, T. C. Lubensky, and J. P. Gollub, "Granular shear flow dynamics and forces: Experiment and continuous theory", Phys. Rev.E, **65**, 011307 (2002).
- Boutreux T., and P. G. de Gennes, "Compaction of granular mixtures: a free volume model", Physica A **244**, 59-67 (1997).
- Bruni G., D. Barletta, M. Poletto and P. Lettieri, "A rheological model for the flowability of aerated fine powders" Chemical Engineering Science **62** (1-2), 397-407 (2007).
- Caglioti E., A. Coniglio, H. J. Herrmann, V. Loreto and M. Nicodemi, "Cooperative length approach for granular media", Physica A **265**, 311-318 (1999).
- Campbell C. S., "Rapid granular flows", Annu. Rev. Fluid. Mech. **22**, 57-92 (1990).
- Carreau P. J., D. C. R. De Kee and R. P. Chhabra, "Rheology of polymeric systems: Principles and applications", Carl Hanser Verlag, © 1997.
- Castel B., "Mise en forme de solides", Techniques de l'ingénieur, J3380 (1995).
- Chambon G., J. Schmittbuhl, A. Corfdir, J.P. Vilotte, and S. Roux, "Shear with comminution of a granular material: Microscopic deformations outside the shear band", Phys. Rev. E, **68**, 011304 (2003).
- Choplin L. et Ph. Marchal, "La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits", Rhéologie, 12, 9-18 (2007).
- Choplin L., Ph. Marchal, Ch. Baravian et D. Langevin, "Rhéologie et Produits Formulés Complexes", Techniques de l'ingénieur, Doc. J2 145 (Editions T.I., 2010).
- Cohen M. H. and D. Turnbull, "Molecular transport in liquids and glasses", J. Chem. Phys. **31**, 1164-1169 (1959).
- Coniglio A. and M. Nicodemi, "A statistical mechanics approach to the inherent state of granular media", Physica A **296**, 451-459 (2001).
- Coussot Ph. and C. Ancey, "Rhéophysique des pâtes et des suspensions", EDP Sciences, © 1999.
- Craig K., Buckholtz R. H., Domoto G., "Effect of shear surface boundaries on stress for shearing flow of dry metal powders - An experimental Study", Trans. ASME, J. Tribol. **109**, 232-237 (1987).
- Cugliandolo L. F., J. Kurchan and L. Peliti, "Energy flow, partial equilibration and effective temperatures in systems with slow dynamics", Phys. Rev. E **55**, 3898-3914 (1997).
- Cugliandolo L. F. and J. Kurchan, "Thermal properties of slow dynamics", Physica A **263**, 242-251 (1999).

- Cugliandolo L. F., "Slow non-equilibrium dynamics: parallels between classical and quantum glasses and gently driven systems", *J. Non-Crystalline Solids*, **307**, 161-171 (2002).
- Da Cruz F., F. Chevoir, D. Bonn, and P. Coussot, "Viscosity bifurcation in granular materials, foams and emulsion", *Phys. Rev. E*, **66**, 051305 (2002).
- Da Cruz F., "Friction and jamming in granular flows", Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Marne la Vallée, France (2004).
- D'Anna G. and G. Gremaud, "The jamming route to the glass state in weakly perturbed granular media", *Nature* **413**, 407-409 (2001)<sup>a</sup>.
- D'Anna G. and G. Gremaud, "Vogel-Fulcher-Tamman diffusive slowdown in weakly perturbed granular media", *Phys. Rev. Lett.*, **87** (25), 254302 (2001)<sup>b</sup>.
- D'Anna G., P. Mayor, A. Barrat, V. Loreto and F. Nori, "Observing brownian motion in vibration-fluidized granular matter", *Nature* **424**, 909-912 (2003)<sup>a</sup>.
- D'Anna, G., P. Mayor, G. Gremaud, A. Barrat and V. Loreto, "Extreme events-driven glassy behaviour in granular media", *Europhys. Lett.*, **61** (1), 60-66 (2003)<sup>b</sup>.
- D'Anna G. and P. Mayor, "Hierarchically related process and macroscopic emergence of fluctuations in in weakly perturbed granular media", *Physica A*, **325**, 267-273 (2003).
- Darwin G. H., "On the Horizontal Thrusts of a Mass of Sand", in *Minutes of Proceedings of Institute of Civil Engineering*, **71**, 350-378 (1883).
- De Gennes, P.-G., "Reflections on the mechanics of granular matter", *Physica A*, **261**, 267-293 (1998).
- De Gennes P.-G., "Tapping on granular packs: a model based on local two-level systems", *J. Colloid and Interface Science* **226**, 1-4 (2000).
- Diu B., Guthmann G., Lederer D., Roulet B., "Physique statistique", Hermann, © 1989.
- Duran J., "Sables émouvants - La physique du sable au quotidien", Belin, © 2003.
- Edwards S. F., "The theory of powders", *Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi"* **106**, 849-857 (1988).
- Edwards, S.F. and A. Mehta, "Dislocations in amorphous materials", *J. Phys. France* **50**, 2489-2503 (1989).
- Edwards S. F., "The rheology of powders", *Rheol. Acta* **29**, 493-499 (1990).
- Edwards S. F. and D. V. Grinev, "Transmission of stress in granular materials as a problem of statistical mechanics", *Physica A* **302**, 162-186 (2001).

- Edwards, S. F., "Can learn about glasses from advances in granular materials", *J. Non-Crystalline Solids* **293**, 279-282 (2001).
- Edwards S. F., D. V. Grinev and J. Brujić, "Fundamental problem in statistical physics of jammed packings", *Physica A* **330**, 61-76 (2003).
- Edwards S. F., "The full canonical ensemble of a granular system", *Physica A* **353**, 114-118 (2005).
- Eyring H., *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).
- Eyring H. and J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1937).
- Faqih A. M., A. W. Alexander, F. J. Muzzio and M. S. Tomassone, "A method for predicting hopper flow characteristics of pharmaceutical powders" *Chemical Engineering Science* **62** (5), 1536-1542 (2007)<sup>a</sup>.
- Faqih A. M., S. V. Hammond and F. J. Muzzio, "Effect of moisture and magnesium stearate concentration on flow properties of cohesive granular materials", *International Journal of Pharmaceutics* **336** (2), 338-345 (2007)<sup>b</sup>.
- Ferry J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley and Sons, © 1970.
- Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M., "Le cours de physique de Feynman: Mécanique 1", InterEdition, © 1964.
- Filburn T., J. J. Helble and R. A. Weiss, "Development of supported ethanolamines and modified ethanolamines for CO<sub>2</sub> capture", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 1542-1546 (2005).
- Finney J. L., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **319**, 479 (1970).
- Forterre Y. and O. Pouliquen, "Flows of dense granular media", *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, **40**, 1-24 (2008).
- Freeman R., "Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders - A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell", *Powder Technology* **174** (1-2), 25-33 (2007).
- Furukawa J. and T. Ohmae, "Liquidlike properties of fluidized systems", *Ind. Eng. Chem.* **50**, 821-828 (1958).
- GDR MiDi, "On dense granular flows", *Eur. Phys. J. E* **14**, 341-366 (2004).
- Gouyet J.-F. S., "Physique et structures fractales: Chapitre 3", Masson, © 1992.
- Haff P. K., "Grain flow as a fluid-mechanical phenomenon", *J. Fluid. Mech.* **134**, 401-430 (1983).

- Hanes D. M., Jenkins J. T., Richman M. W., "The thickness of steady plane shear flows of circular disks driven by identical boundaries", *Trans. ASME J. Appl. Mech.*, **55**, 969-974 (1988).
- Hanotin C., S. Kiesgen de Richter, Ph. Marchal, L. Michot and C. Baravian, "Vibration-induced liquefaction of granular suspensions", *Physical Review Letters* (in press) PACS Numbers: 83.80.Hj, 83.80.Fg, 47.57.Gc, 47.57.Qk, (2012).
- Hetzler R. and M. C. Williams, "Fluidized bed viscosity and expansion, correlated with glass-forming liquid model", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **8**, 668-677 (1969).
- Hogendoorn J. A., W. P. M. Van Swaij and G. F. Versteeg, "Experimental study of the absorption of acid gases in porous particles impregnated with aqueous alkanolamide solutions", *Chemical Engineering Science* **49** (20), 3421-3438 (1994).
- Hsiao S.-S. and Y.-M. Shieh, "Fluctuations and self-diffusion of sheared granular material flows", *J. Rheol.* **43**, 1049-1066 (1999).
- Hsiao S.-S. and Y.-M. Shieh, "Effect of solid fraction on fluctuations and self-diffusion of sheared granular flows", *Chem. Eng. Sci.* **55**, 1969-1979 (2000).
- Iwasaki T., M. Satoh, M. Okui, M. Kobayashi, T. Sugawara and R. Tsuchiya, "Evaluation of apparent viscosity of liquid-containing porous particles by the intrusion method using a conical rotor", *Powder Technology* **131**, 40-47 (2003).
- Jaeger H. M. and S. R. Nagel, "Physics of the granular state", *Science*, 255, 1523-1531 (1992).
- Jenkins J. T. and S. B. Savage, "A theory for the rapid flow of identical, smooth, nearly elastic, spherical particles", *J. Fluid. Mech.* **130**, 187-202 (1983).
- Komoda Y., K. Nakashima, H. Suzuki and H. Usui, "Viscosity measuring technique for gas-solid suspensions", *Advanced Powder Technology* **17** (3), 333-343 (2006).
- Krieger I. M., "Shear rate in the Couette viscometer", *Trans. Soc. Rheol.* **12**, 5-11 (1978).
- Macosko C. W., "Rheology, Principles, Measurements, and Applications", VCH Publishers, © 1994.
- Madariaga L. F., C. Castel, E. Favre and L. Choplin, "High capacity impregnated particles for the post combustion recovery of CO<sub>2</sub>", *Proceeding of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8)*, Trondheim, Norway (2006).
- Madariaga L. F., Ph. Marchal, C. Castel, E. Favre and L. Choplin, "Rhéologie des milieux granulaires appliquée à l'étude de l'imprégnation de particules poreuses par un polymère", 43<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Palaiseau (France), 20-22 octobre 2008.
- Madariaga L., Ph. Marchal, C. Castel, E. Favre and L. Choplin, "Characterization of impregnated particles via powder rheology", *Powder Technology*, 196(2), 222-228 (2009).

Makse H. A. and J. Kurchan, "Testing the thermodynamic approach to granular matter with a numerical model of a decisive experiment", *Nature* **415**, 614 (2002).

Makse H. A., "A thermodynamic approach to slowly sheared granular matter", *Physica A* **330**, 83-90 (2003).

Marchal Ph., A. Barois-Cazenave and L. Choplin, "Modélisation structurale du comportement rhéologique de poudres modèles non cohésives" *Les Cahiers de Rhéologie* (ISSN 1149-0039) **XVI**, 143-150 (1999).

Marchal Ph., "Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires: le modèle du château de sables mouvants", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France (2002).

Marchal Ph. and L. Choplin, "Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires", *Rhéologie* (ISSN 1763-5152) **5**, 10-26 (2004).

Marchal Ph., N. Smirani and L. Choplin, "Influence de la nature et de l'état de surface des grains sur le comportement rhéologique de matériaux granulaires vibrés", 39<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Mulhouse (France), 13-15 octobre 2004.

Marchal Ph., L. Choplin and N. Smirani, "System and method for rheological characterization of granular materials", United States Patent 6,971,262, December 6 (2005).

Marchal Ph., L. Choplin and N. Smirani, "Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés", *Les Cahiers de Formulation, Formulation des solides divisés*, vol.14, 139-151, EDP Sciences, © 2009<sup>a</sup>.

Marchal Ph., L. Choplin and N. Smirani, "Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies", *Journal of Rheology* **53** (1), 1-29 (2009)<sup>b</sup>.

Maroto-Valer M.M., Z. Tang and Y. Zhang, "CO<sub>2</sub> capture by activated and impregnated anthracites" *Fuel Processing Technology* **86**, 1487-1502 (2005).

Mayor P., G. D'Anna, G. Gremaud, A. Barrat and V. Loreto, "Mechanical spectroscopy of vibrated granular matter", *Material Science and Eng. A*, **442**, 256-262 (2006).

Mehta A. and S. F. Edwards, "Statistical mechanics of powder mixtures", *Physica A*, **157**, 1091-1100 (1989).

Mézard M., "Statistical physics of the glass phase", *Physica A* **306**, 25-38 (2002).

Mills P., D. Loggia and M. Tixier, "Model for a stationary dense granular flow along an inclined wall", *Europhys.Lett.* **45**, 733-738 (1999).

Mills P., F. Chevoir, F. da Cruz and P. Snabre, "Rheology and structure of concentrated suspensions of non-Brownian hard spheres and jamming transition", *Proc. 38<sup>ème</sup> Coll. Ann. du G.F.R.*, 37-40 (2003).

- Mueth D. M., G. F. Debregeas, G. S. Karczmarc, P. J. Eng, S. R. Nagel and H. M. Jaeger, "Signature of granular microstructure in dense shear flows", *Nature*, **406**, 385-389 (2000).
- Ocone R. and G. Astarita, "Energy partitions", *Nature* **375**, 367 (1995).
- Ogawa S., "Multitemperature theory of granular materials", *Proc. U.S.-Japan Seminar on Continuum-Mechanical and Statistical Approaches in the Mechanics of Granular Materials*, 208-217 (1978).
- Onoda G. Y. and E. G. Liniger, "Random loose packing of uniform spheres and the dilatancy onset", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2727-2730 (1990).
- Poincaré H., "La Science et l'Hypothèse", (ISBN: 2-08-081056-1), Flammarion, Paris, © 1986.
- Pottier N., "Physique statistique hors équilibre", EDP Sciences/CNRS Editions, © 2007.
- Pouliquen, O. and F. Chevoir, "Dense flows of dry granular material", *C. R. Physique*, **3**, 163-175 (2002).
- Quemada D., "Modélisation rhéologique structurelle", Lavoisier, © 2006.
- Radjai F., "La double vie du sable", *La Recherche*, **304**, 44-46 (1997).
- Rajchenbach J., "Granular flows", *Adv. Phys.* **49**, 229-256 (2000).
- Rajchenbach J., "Dense, rapid flows of inelastic grains under gravity", *Phys. Rev. Lett.* **90**, 144302 (2003).
- Rajchenbach J., "Some remarks on the rheology of dense granular flows: A commentary on "On dense granular flows" by GDR MiDi", *Eur. Phys. J.* **14**, 367-371 (2004).
- Richert R. and A. Blumen, "Disordered systems and relaxation" in *Disorder Effects on Relaxational Processes*, edited by R. Richert and A. Blumen (Springer, Berlin-Heidelberg, 1994) Chap. 1.
- Ritzmann H. and K. Schügerl, "The influence of the scale-up on the local rheological properties of gas fluidized beds", *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 427-433 (1974).
- Roux J.-N. and G. Combe, "Quasistatic rheology and the origins of strain", *C. R. Physique* **3**, 131-140 (2002).
- Satyapal S., T. Filburn, J. Trela and Strange J., "Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications", *Energy & Fuels* **15**, 250-255 (2001).
- Saxton A. S., J. B. Fitton and T. Vermeulen, "Cell model theory of homogenous fluidization: density and viscosity behavior", *AIChE Journal* **16**, 120-130 (1970).
- Schowalter W.M., *Mechanics of Non-Newtonian Fluids*, 1st ed. (Pergamon Press, New-York, 1978).

- Schügerl K., Merz M. and Fetting F., "Rheologische eigenschaften von gasdurchströmten fließbettssystemen", *Chem. Ing. Sci.*, **15**, 1 (1961).
- Siriwardane, R., "Solid sorbents for removal of carbon dioxide from gas streams at low temperatures", US patent 6,908,497 (2005).
- Strobl G.R., "The Physics of Polymers", Springer-Verlag, © 1996.
- Tardos G. I., "A fluid mechanistic approach to slow, frictional flow of powders", *Powder Tech.*, **92**, 61-74 (1997).
- Tardos G.I., M.I. Khan and D.G. Schaeffer, "Forces on a slowly rotating, rough cylinder in a Couette device containing a dry, frictional powder", *Phys. of Fluids*, **10**, 335-341 (1998).
- Tardos G.I., S. McNamara and I. Talu, "Slow and intermediate flow of a frictional bulk powder in the Couette geometry", *Powder Tech.*, **131**, 23-39 (2003).
- Travers T., M. Ammi, D. Bideau, A. Gervois, J. C. Messenger and J. P. Troadec, "Uniaxial compression of 2d packings of cylinders. Effects of weak disorder", *Europhys. Lett.* **4**, 329-332 (1987).
- Turnbull D. and M. H. Cohen, "Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition", *J. Chem. Phys.* **34**, 120-125 (1961).
- Vanel L., D.W. Howell, D. Clark, R.P. Behringer and E. Clément, "Memories in sand: experimental tests of construction history on stress distributions under sandpiles", *Phys. Rev. E*, **60**:R5040, (1999).
- Veje C.T., D. W. Howell and R. P. Behringer, "Kinematics of a two-dimensional granular Couette experiment at the transition to shearing", *Phys. Rev. E* **59**, 739-745 (1999).
- Xu X., C. Song, J. M. Andresen, B. G Miller and A. W. Scaroni, "Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41", *Microporous and mesoporous materials* **62**, 29-45. (2003).
- Yeow Y.L., W.C. Ko and P.P.P. Tang, "Solving the invers problem of Couette viscometry by Tikhonov regularization", *J. Rheol.* **44**, 1335-1351 (2000).
- Zhang D. Z. and R. M. Rauenzahn, "A Viscoelastic model for dense granular flows", *J. Rheol.*, **41**(6), 1275-1298 (1997).

# SOMMAIRE

<b>Curriculum vitae</b>	2
<b>Activités d'enseignement et de formation</b>	5
<b>Activités d'administration</b>	8
<b>Activités de recherche</b>	11
- Bilan et perspectives scientifiques	12
- Encadrement	17
- Participation aux jurys	22
- Rayonnement scientifique	23
<b>Production scientifique</b>	27
- Thèse de doctorat	28
- Thèse d'ingénieur	28
- Brevet	28
- Ouvrages collectifs	28
- Notes d'applications	28
- Publications	29
- Actes ce congrès	33
- Présentations orales	37

# **CURRICULUM VITAE**

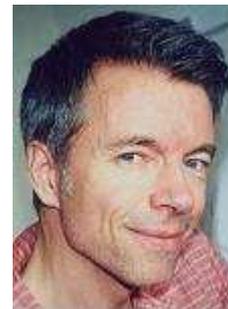
## Philippe Marchal

Ingénieur de Recherche CNRS

Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (UPR CNRS 3349)

1, rue Granville - BP 20451 - 54001 Nancy

Tel : +33 (0)3 83 17 51 43 / Mel : Philippe.Marchal@ensic.inpl-nancy.fr



### Etat civil

- Nationalité : Française.
- 50 ans, père de deux enfants.

### Formation

- Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL): "Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires: le modèle du château de sables mouvants", Thèse INPL en Génie des Procédés, Nancy (2002).
- Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM): "Rhéologie structurale de dispersions argileuses additionnées de polymères". Thèse CNAM en Méthodes Physiques d'Analyses Chimiques, Nancy (1995).

### Expérience professionnelle

**Depuis 1992** Ingénieur au Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC-INPL). Rattaché pour ordre au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC - UPR CNRS 6811) devenu en 2010 le Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés (LRGP - UPR CNRS 3349).

- Responsable de la composante "rhéologie" du laboratoire.
- Membre de Groupe Français de Rhéologie (GFR) depuis 1994.
- Membre du Conseil Scientifique du LSGC de 2002 à 2010.
- Membre élu du Conseil de Laboratoire du LSGC de 1998 à 2000.
- Membre du Comité d'Hygiène et Sécurité du LSGC puis du LRGP depuis 1992.
- Membre du Comité de Pilotage Informatique de l'ENSIC depuis 2001.
- Membre du jury d'admission des "Masters Recherche extérieurs" à l'ENSIC depuis 2002.
- Membre du Comité Scientifique de l'ENSIC depuis 2004.
- Expert métier du groupe national en charge du classement des dossiers d'avancement CNRS en 2009.
- Expert à l' AERES depuis 2009 et auprès de l'ANR depuis 2013.
- Membre élu du Conseil de Laboratoire du LRGP depuis 2010.
- Membre élu (sociétaire) de l'Académie Lorraine des Sciences depuis 2010.
- Présidence de jury de concours CNRS en 2011 et 2012.

**1989 - 1992** Assistant-Ingénieur au Laboratoire de Biochimie Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA - INPL). Responsable de la composante "chimie analytique" du laboratoire (Spectroscopies UV, visible, IR, absorption atomique, émission à plasma - Chromatographies gaz, liquide, HPLC - Electrophorèse - Electrochimie - Diffraction d'électrons - Spectroscopie de masse).

### Distinctions

- Prix de Thèse de l'INPL en 2004.
- Cristal du CNRS en 2009.

### Divers

- Participation à la création d'un site internet : <http://www.polymeres-inpl-nancy.eu/>
- Organisations de colloque : co-organisateur des 13<sup>èmes</sup> Journées de Formulation (Nancy, 2008); organisateur du 46<sup>èmes</sup> Colloque du Groupe Français de Rhéologie (Nancy, 2011).

## Liste des travaux et activités

---

**CONCEPTION ET REALISATION D'APPAREILLAGES** (Rhéologie systémique et rhéologie des poudres): Conception et réalisation de micro-réacteurs et d'une cellule à poudre, adaptables sur des rhéomètres standards, en partenariat avec la société TA Instruments. Développement des concepts théoriques sous-jacents.

**BREVET D'INVENTION** à titre d'inventeur principal, en collaboration avec la société TA Instruments: "System and method for rheological characterization of granular materials", Ph. Marchal, L. Choplin, N. Smirani, United States Patent 6 971 262, December 6, 2005.

### NOTES, RAPPORTS TECHNIQUES: 12

- 3 notes d'applications publiées dans les revues de la société Rheometric Scientific et TA Instruments
- 9 rapports techniques dans le cadre de projets industriels.

### PROJETS DE RECHERCHES:

- Rhéologie et Interface en milieux dispersés (Fédération de Recherche Jacques Villermaux , 2005-2009)
- Solution innovante pour l'emballage métallique (Pôle de Compétitivité MIPI, 2006-2007)
- Interfaces et émulsions réactives photostimulables (ANR Blanc, 2006-2010)
- Procédé Propre de Production de Poudres Polyamides (ANR thématique, 2007-2010)
- Rhéologie Acoustique: Transfert vers l'Industrie (ANR Emergence RHEACTIF, 2011-2012)

### CONTRATS INDUSTRIELS

- Plus de soixante contrats réalisés pour une cinquantaine de partenaires industriels depuis 1992.

**MISSIONS CNRS:** 162 missions effectuées en milieu universitaire et industriel, en France et à l'étranger (Allemagne, Angleterre, Belgique, Canada, Espagne, Ecosse, Guyane, Italie, Slovénie, Suisse, Venezuela).

### OUVRAGES COLLECTIFS: 6

- L. Choplin, Ph. Marchal, V. Sadtler et D. Della Valle; chapitre "Emulsification" de l'ouvrage Mise en œuvre des matières agroalimentaires, Hermès-Lavoisier (2006).
- Ph. Marchal, N. Smirani et L. Choplin; chapitre "Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés" des Cahiers de Formulation, Formulation des solides divisés, vol.14, 139-151 (EDP Sciences, 2009).
- L. Choplin, Ph. Marchal, Ch. Baravian et D. Langevin; chapitre "Rhéologie et Produits Formulés Complexes" des Techniques de l'ingénieur, Doc. J2 145 (Editons T.I., 2010).
- E. Paruta, V. Sadtler, Ph. Marchal, L. Choplin, J.-L. Salager et S. Marfisi; chapitre "Influence de la formulation optimale et de la fraction de phase dispersée sur le comportement rhéologique des émulsions gels" des Cahiers de Formulation, Procédés et formulations au service de la santé, vol.15, (EDP Sciences, 2010).
- L. Choplin and Ph. Marchal, "Mixer-Type Rheometry", in Encyclopedia of Life Support Systems, Rheology, vol. 2, 32-51 (2010).
- L. Choplin, Ph. Marchal, J. Galindo et V. Girard; "La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits" GFR in press (2012).

### PUBLICATIONS: 53

- 44 publications revues internationales
- 9 publications revues nationales

### ACTES DE CONGRES: 70

- 37 actes internationaux
- 33 actes nationaux

**PRESENTATIONS ORALES: 35** comme orateur à des congrès, colloques et séminaires, nationaux et internationaux.

- 17 conf. ou communications invitées
- 12 communications orales
- 2 posters
- 6 journées d'exposés et démonstrations "Grand public".

**ENSEIGNEMENT** sur les thèmes "rhéologie et formulation" et "rhéologie des milieux granulaires:

- 18h/an en 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> année de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC - I2C et FITI)
- 12h/an en 3<sup>ème</sup> année de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA)
- 12h/an en Licence Professionnelle "Industries chimiques et pharmaceutiques" (Univ. H. Poincaré).
- 38 journées de formation en milieu industriel et universitaire, en France et à l'étranger, depuis 1999.

### ENCADREMENT :

6 Post-doctorats - 6 Thèses de Doctorat de l'INPL et de l'UL - 7 Thèses d'Exercice (Pharmacie et Chirurgie Dentaire) - 2 Thèses d'Ingénieur CNAM - 33 DEA et Masters - 15 micro-thèses et projets de fin d'études (stages de recherches des élèves ingénieurs) - 8 DUT.

**ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT  
et de  
FORMATION**

## **ENSEIGNEMENT**

L'enseignement ne constitue pas, en principe, une activité prioritaire en regard des missions inhérentes au métier d'ingénieur CNRS, c'est pourquoi le volume d'heures de cours que j'ai eues l'occasion de dispenser est relativement limité. Cependant, mon goût pour la pédagogie m'a amené à accomplir des tâches d'enseignement et de formation à chaque fois qu'une opportunité s'est présentée. C'est pour cette même raison que j'ai accepté d'être membre de la commission d'admission des Masters extérieurs de l'ENSIC, cette dernière mission étant totalement indépendante de mes activités d'agent CNRS.

Ainsi, ce paragraphe rassemble les différents enseignements que j'ai eu l'occasion de dispenser et leurs intitulés. Il s'agit, pour l'essentiel, de cours d'introduction à la rhéologie et de rhéologie des milieux granulaires dispensés à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), à l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA) et en Licence Professionnelle de l'IUT de Nancy-Brabois. A ces enseignements traditionnels s'ajoutent des "cours d'ouverture" à destination des élèves Ingénieurs des différentes écoles de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) et des cours dispensés dans le cadre de stages organisés par le Service de Formation Continue de l'INPL à destination des Techniciens, Ingénieurs et Chercheurs de l'industrie.

### **Activités d'enseignement sous la tutelle de l'Institut National Polytechnique de Lorraine:**

12h/an dispensées en deuxième et troisième année de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (INPL - ENSIC Nancy) en filière I2C (Ingénieur des Industries Chimiques) sur les thèmes "Rhéologie et application : caractérisation, optimisation et formulation" et "Rhéologie des milieux granulaires".

6h/an dispensées en troisième année de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (INPL - ENSIC Nancy) en filière FITI (Filière d'Ingénieur des Techniques de l'Industrie) sur les thèmes "Rhéologie et application : caractérisation, optimisation et formulation".

12h/an dispensées en troisième année de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (INPL - ENSAIA Nancy), sur le thème "Rhéologie et application : caractérisation, optimisation et formulation"

### **Activités d'enseignement sous la tutelle de l'Université Henri Poincaré:**

12h/an dispensées à l'IUT du Montet (UHP-IUT Nancy-Brabois) sur les thèmes "Rhéologie et application : caractérisation, optimisation et formulation" et "Rhéologie des milieux granulaires" dans le cadre de la Licence Professionnelle "Industries chimiques et pharmaceutiques, option Génie des Procédés Pharmaceutiques".

## **Activités d'enseignement dans le cadre du Service de Formation Continue de l'INPL**

**Stage** "Formulation"(3h cours), ENSIC, Nancy, 1 octobre 2002.

**Stage** "Emulsions et émulsification"(3h cours), ENSIC, Nancy, 4 octobre 2002.

**Stage**, "Emulsions et émulsification"(3h cours), ENSIC, Nancy, 24 septembre 2003.

**Stage** "Emulsions et émulsification"(3h cours), ENSIC, Nancy, 22 septembre 2004.

**Stage** "Emulsions et émulsification "(3h cours - 3h TP), ENSIC, Nancy, 19 octobre 2005.

**Stage** "Emulsions et émulsification "(3h cours - 3h TP), ENSIC, Nancy, 11 octobre 2006.

## **FORMATION**

Ce paragraphe concerne les formations contractuelles à la rhéologie pratique et théorique, que j'ai assurées, en milieux industriel ou universitaire, au profit de Techniciens, Ingénieurs et Chercheurs de laboratoires ou centres de recherches, totalisant 41 journées.

**Enricerche**, Milan, 20 janvier 1999 (2 chercheurs).

**Sollac**, Dunkerque, 7-8 avril 1999 (2 chercheurs, 2 techniciens).

**LAGEP Béghin-Say**, Lyon, 25-26 avril 2000 (1 chercheur, 1 doctorant).

**Total-Cray Valley**, Verneuil, 4-5-6 juillet 2000 (3 chercheurs).

**Total-Cray Valley**, Verneuil, 5-6 septembre 2000 (3 chercheurs).

**Danone Vitapole**, Le Plessis Robinson, Paris, 11 avril 2001 (4 chercheurs).

**Usinor-Sollac**, LEDEPP, Florange, 13-14 juin 2001 (2 chercheurs).

**FIRP-ULA**, Merida, Venezuela, 1-10 septembre 2001 (1 chercheur, 1 doctorant).

**Lafarge-LCR**, Lyon, 4-5 décembre 2002 (15 chercheurs, ingénieurs et techniciens)

**Lafarge-LCR**, Lyon, 21 mai 2003 (3 chercheurs, 1 technicien).

**Pfizer**, Nancy, 18-19-20 juin 2003 (7 ingénieurs et techniciens).

**BP Lavera**, Marseille, 11-12 février 2004 (1 chercheur, 1 technicien).

**Danone Vitapole**, Palaiseau, Paris, 11-12 avril 2005 (6 chercheurs).

**C.E.A.**, Marcoule, 18-19-20 janvier 2006 (10 chercheurs, ingénieurs et techniciens).

**Chanel**, Nancy, 13-14 octobre 2011 (7 ingénieurs et techniciens).

**C.E.A.**, Marcoule, 19-20-21 janvier 2013 (10 chercheurs, post-doc., doctorant et ingénieurs).

## **TUTORAT**

En plus des tâches d'enseignement *stricto sensu*, j'assure, chaque année, le tutorat d'élèves de l'ENSIC durant leur stage ingénieur en milieu industriel. Cette activité comprend une ou deux visites sur site, une évaluation de l'activité de l'élève et la participation à la soutenance de stage en présence du tuteur industriel.

## **ACTIVITES D'ADMINISTRATION**

## **ACTIVITES AU SEIN DU LABORATOIRE ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES (ENSIC)**

Je suis affecté au Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés (LRGP-UPR CNRS 3349) au sein du Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), dirigé par le Professeur Lionel Choplin. Le GEMICO est une équipe du LRGP, associée à une chaire industrielle, dont la mission consiste à développer des activités de recherche dans le domaine du génie des procédés où interviennent des milieux rhéologiquement complexes et évolutifs, en partenariat étroit avec un réseau d'une quinzaine partenaires industriels. Les personnels du GEMICO comprennent un Professeur, trois Maîtres de Conférences, un Technicien, une Secrétaire, un Ingénieur (moi-même) et une quinzaine d'étudiants (Doctorants, Masters, élèves Ingénieurs).

Au sein du GEMICO et plus largement dans le cadre du LRGP mes missions s'articulent autour de quatre tâches principales:

1) Responsabilité technique du parc d'appareillage et du matériel du laboratoire: Ce parc est constitué d'une quinzaine d'instruments dont, notamment, six rhéomètres haut de gamme, un module de rhéo-optique laser, un rhéovisionomètre, un granulomètre laser et un microscope optique avec acquisition d'image. J'ai en charge de veiller au bon fonctionnement et à la maintenance de ces appareils, de les mettre en œuvre afin d'effectuer des mesures à la demande des chercheurs et de former les étudiants et doctorants à leur utilisation. J'assure aussi l'encadrement d'un technicien avec lequel je veille à la gestion et à l'organisation du laboratoire (commandes de produits, de matériels, gestion des stocks de produits chimiques, évacuation des solvants usagés, respect des consignes de sécurité,...).

2) Caractérisations rhéologiques et interprétation des résultats: Ma principale mission porte sur la caractérisation hydrodynamique et structurale des milieux rhéologiquement complexes auxquels sont confrontés les chercheurs des laboratoires, français et étrangers, universitaires ou industriels, avec lesquels le GEMICO collabore, en utilisant toutes les potentialités des appareils et des théories disponibles (viscosimétrie, spectroscopie mécanique, rhéométrie à transformée de Fourier, rhéométrie impulsométrique, rhéo-optique). Les résultats obtenus sont accompagnés systématiquement d'une interprétation et d'une modélisation dans le cadre de théories ad hoc. Ces collaborations, m'ont amené à développer de nouveaux appareils (rhéomètre de procédé, rhéomètre à poudre) et les éléments de théorie qui leur sont associés (rhéologie systémique, rhéologie des milieux granulaires), afin d'être en mesure de répondre plus efficacement aux demandes des chercheurs. Ces développements se sont concrétisés par le dépôt d'un brevet d'invention, à titre d'inventeur principal, en collaboration avec la société TA Instrument aux Etats-Unis, dans le cadre du développement d'un "rhéomètre à poudre".

3) Valorisation et formation: Je me suis toujours attaché à valoriser l'ensemble des travaux que j'effectue. Ainsi, j'ai valorisé mon expérience en rhéologie par une Thèse d'Ingénieur CNAM (1995), une Thèse de Doctorat de l'INPL (2002) et par la rédaction, en tant qu'auteur ou co-auteur, de 47 publications et de six chapitres d'ouvrages collectifs. Cette valorisation prend également la forme d'actions d'information et de formation que je dispense à travers des conférences dans le cadre de congrès internationaux, colloques, séminaires universitaires ou industriels (17 conférences invitées et 12 communications orales) et à l'occasion de manifestations publiques telles que "Sciences en Fête" et en assurant chaque année une trentaine d'heures de cours en Ecoles d'Ingénieurs, en Licence Professionnelle et dans le cadre des stages proposés par le Service de Formation Continue de l'INPL. Pour mener à bien cet

ensemble de missions je suis naturellement amené à actualiser mes connaissances. En particulier, mon appartenance au Groupe Français de Rhéologie, depuis 1994, me permet de maintenir à jour mes compétences en suivant régulièrement les développements récents de mon domaine d'activité.

4) Administration au sein de l'ENSIC: Mes activités scientifiques et techniques s'accompagnent d'une participation concrète à la vie du laboratoire et de l'ENSIC en tant que :

- Membre du Comité Hygiène et Sécurité du LSGC et correspondant sécurité auprès des ACMOS de l'ENSIC depuis 1992.
- Membre élu du Conseil de Laboratoire et de la Commission du Personnel du LSGC de 1998 à 2000.
- Membre du Comité de Pilotage Informatique du Groupe ENSIC depuis 2001.
- Membre du Conseil Scientifique du LSGC depuis 2002.
- Membre du Comité Scientifique de l'ENSIC depuis 2004.
- Expert métier dans le groupe national en charge du classement des dossiers d'avancement CNRS en 2009.
- Expert à l'AERES depuis 2009 et auprès de l'ANR depuis 2013.
- Membre élu du Conseil de Laboratoire du LRGP depuis 2010.
- Membre élu (sociétaire) de l'Académie Lorraine des Sciences depuis 2010.
- Présidence de jury de concours CNRS en 2011 et 2012.

Ces tâches à caractère administratif me permettent, d'une part de rendre service à la collectivité et, d'autre part, de maintenir des contacts réguliers avec les différents acteurs du LRGP, de l'ENSIC et plus généralement de nos tutelles et de mieux appréhender leur organisation et leurs interactions scientifiques et administratives avec l'extérieur.

## **CREATION D'UN SITE INTERNET**

Participation à la création d'un site internet visant à présenter les activités de recherche de l'Institut National Polytechnique de Lorraine dans le domaine des polymères.

Le portail <http://www.polymeres-inpl-nancy.eu/> présente

- les thèmes de recherche orientés "polymères" au sein des laboratoires de l'INPL.
- des exemples d'actions de recherche spécifiques et de projets transversaux.
- des informations sur le potentiel de recherche, de valorisation et de formation à l'INPL.

## **ACTIVITES DE RECHERCHE**

## **BILAN ET PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES**

Ma position d'Ingénieur CNRS implique qu'une grande partie de mes activités de recherche résulte de mes collaborations avec les différents membres du laboratoire et avec nos partenaires universitaires et industriels, français ou étrangers. De ce fait, les sujets abordés m'ont amené mettre en œuvre des milieux complexes extrêmement variés, en relation avec de nombreux domaines industriels. Ainsi, les sujets auxquels j'ai été confronté portent sur la rhéologie systémique, le génie de la formulation et la rhéologie des milieux granulaires. Les libellés de ces sujets sont précisés aux paragraphes "ENCADREMENT", "Projets de recherches" et "PRODUCTION SCIENTIFIQUE".

Cependant, pour ne pas nuire à l'unité du manuscrit j'ai choisi de l'orienter essentiellement sur la rhéologie des milieux granulaires. C'est pourquoi, dans les paragraphes ci-dessous, les deux premières thématiques sont résumées avec beaucoup moins de détails scientifiques que la troisième.

### **Rhéologie systémique**

Classiquement, la caractérisation rhéologique d'un matériau consiste à établir des relations, appelées *fonctions matérielles*, entre les contraintes et les déformations qui règnent au sein d'un matériau. Ces fonctions, telles que la viscosité, le module d'élasticité, le module de perte, la fonction de fluage ou la fonction de relaxation sont des caractéristiques structurelles et hydrodynamiques des milieux considérés et leur connaissance est indispensable au dimensionnement des installations industrielles au sein desquelles ils sont mis en œuvre. Par ailleurs, l'interprétation de ces fonctions matérielles, dans le cadre de théories moléculaires, permet d'approfondir les connaissances fondamentales relatives à ces milieux et de mieux maîtriser la formulation des produits qui en sont dérivés, en termes de relations propriétés macroscopiques-structure microscopique.

Expérimentalement, les fonctions matérielles sont déterminées en soumettant les échantillons à des sollicitations mécaniques au sein de rhéomètres équipés d'outils de mesure axisymétriques (cône/plan, plan/plan, cylindres coaxiaux) dits viscométriques. Les régimes de sollicitation peuvent être permanent, transitoire ou oscillatoire. Selon le régime on parlera de viscosimétrie, de tests de relaxation ou de fluage, de spectroscopie mécanique séquentielle ou à transformée de Fourier ou de rhéométrie impulsionnelle. Le choix du type de rhéomètre, des outils de mesure, des conditions opératoires et des tests rhéométriques dépendent de la nature des échantillons et des informations que l'on souhaite obtenir. Ces tests mécaniques peuvent être couplés à des mesures électriques, thermiques et optiques permettant de mettre en évidence des transitions structurelles induites par les sollicitations thermomécaniques subies par les échantillons.

Malheureusement les outils de mesure standards sont souvent mal adaptés à la caractérisation des fluides complexes couramment mis en œuvre en contexte industriel. Ce sont souvent des milieux réactionnels, à rhéologie évolutive et extrêmement sensibles à leur histoire thermomécanique. Ils peuvent aussi être de nature hétérogène et posséder des microstructures dont la taille est du même ordre de grandeur que les entrefers des géométries conventionnelles. Le conditionnement et l'analyse de tels échantillons se heurtent alors à des difficultés expérimentales importantes telles que l'altération structurale du milieu, le glissement, la fracture, la sédimentation, la caractérisation en état précontraint non contrôlé, ...

C'est pourquoi, en collaboration avec des équipes de l'Université Laval de Québec et de l'École Polytechnique de Montréal, nous avons développé des cellules de mesure mieux adaptées. Celles-ci s'apparentent à des micro-réacteurs agités implantables directement au sein des rhéomètres. L'ensemble constitue alors un *rhéo-réacteur*, pouvant opérer en configuration batch ou semi-batch et au sein duquel il est possible d'effectuer des opérations de mélange, de simuler certaines étapes d'un procédé et de suivre, en temps réel et in situ, l'évolution des propriétés rhéologiques des produits durant leur transformation sans souci d'échantillonnage. De tels suivis rhéologiques ont été rendus possible grâce au développement d'une méthode d'étalonnage, fondée sur une analogie de Couette, permettant d'accéder aux fonctions matérielles, en dépit du caractère non standard des outils de mesure (P15, A11, A16).

La mise au point d'un rhéoréacteur implique deux étapes : il faut, d'une part, remplacer les géométries traditionnelles par des micro-cuves agitées équipées de mobiles d'agitation adaptés (rubans hélicoïdaux, ancres,...) et, d'autre part, étalonner l'ensemble cuve/agitateur afin de permettre la détermination de fonctions matérielles caractéristiques du milieu considéré ; la vocation de rhéomètre est ainsi conservée. Dans ce contexte, l'utilisation de rhéo-réacteur permet d'obtenir des informations rhéologiques pertinentes qui intègrent des paramètres et conditions liés au procédé d'élaboration des produits (O3, P6, P25, A3, A6, A9, A20, N1).

La rhéologie systémique repose ainsi sur une intégration de connaissances provenant de plusieurs disciplines comme, notamment, la rhéologie et le génie des procédés. Elle ne prétend pas se substituer à la rhéologie traditionnelle, mais elle lui apporte un éclairage nouveau et s'avère être un outil d'aide efficace en génie des procédés et en génie de la formulation comme ses applications aux procédés d'émulsification (O1), de polymérisation (A17, A21), de phosphatation de cendres volantes (P16, A33), de thermo-oxydation d'asphaltes (P27) et à la formulation des ciments (A13) ou des mascaras (A26).

## **Génie de la formulation**

Au cours des dernières décennies, de nombreux secteurs industriels (chimie de spécialité, pharmacie, cosmétique, agro-alimentaire, plasturgie, peinture, matériaux de construction...) ont évolué vers une problématique de synthèse de fonctions et de propriétés d'usage. Cette évolution a donné naissance à ce qu'il est désormais convenu d'appeler le *génie de la formulation* ou le *génie des produits*.

La formulation est pluridisciplinaire et se situe au carrefour de différentes sciences telles que la physique, la chimie, la physico-chimie, la biochimie, la rhéologie, la science des interfaces, la science des colloïdes ou le génie des procédés. Elle intègre les concepts et méthodes propres à ces différents champs disciplinaires dans le but de gérer de façon optimale la complexité inhérente à l'association de plusieurs constituants (ingrédients) éventuellement incompatibles en vue d'élaborer ou synthétiser un produit ayant des propriétés ou fonctions d'usage macroscopiques (nutritive, thérapeutique, organoleptique, cosmétique,...) prédéterminées. On considère aujourd'hui que le poids économique des activités de formulation représente près de la moitié de l'ensemble des activités industrielles. Ce simple constat montre à quel point la formulation représente un domaine à forts enjeux scientifiques et industriels.

La plupart des produits formulés (produits alimentaires, produits de soins ou cosmétiques, peintures et vernis, ...) exhibent une rhéologie complexe, en ce sens qu'ils ne peuvent être

caractérisés par une mesure unique de viscosité. En effet, la viscosité de ces produits est une fonction du type et de l'intensité de la sollicitation mécanique impartie, de l'échelle de temps considérée, du niveau de structuration ou d'organisation des différents éléments constitutifs du produit formulé et de l'équilibre des forces d'interaction entre ces différents éléments. D'autre part, les produits formulés doivent présenter des propriétés et fonctions d'usage ou d'application. Contrôler l'action de ces additifs, leur mode et leur protocole d'incorporation au cours d'un procédé d'élaboration de produits formulés est crucial pour l'obtention des caractéristiques ultimes de ces produits. Il existe des couplages forts et irréductibles entre formulation, rhéologie et génie des procédés qu'il est fondamental d'appréhender et de maîtriser.

En tirant parti des complémentarités des différents membres du GEMICO en physico-chimie, génie des procédés, simulation numérique et rhéologie et dans le cadre de nos collaborations avec nos partenaires universitaires et industriels, j'ai ainsi été confronté à la mise en œuvre de polymères associatifs (P1, P'2, P'4, P5, P11, P15, P19, A1, A4, A7, A8, A12, A18, A22, A24, A31, A32, A34, A35), de polymères fondus (P25, P36, A17, A21), de surfactants (P'7, P10), de dispersions solide/liquides (T2, P6, P7, P22, P27, P34, P'1, P'6, A1, A5, A10, A13, A19, A25, A29), liquide/liquide (O1, O4, P12, P14, P217, P26, P29, P30, P32, P33, P35, P39, A30) et gaz/liquide (P2, P23), intervenant dans la formulation de produits aussi divers que les boues de forage, les bitumes, les solutions de comblement de lésions du cartilage, les émulsions cosmétiques, les ciments, les barbotines de stréréolithographie ou les composites dentaires pur n'en citer que quelques uns.

## **Rhéologie des milieux granulaires**

Les milieux granulaires sont omniprésents dans notre environnement et constituent, depuis des siècles, un intérêt socio-économique considérable dans de nombreux secteurs industriels tels que la cosmétologie, la pharmacologie, l'agroalimentaire ou les matériaux de construction. Dans les procédés industriels où interviennent les milieux pulvérulents, ceux-ci subissent un certain nombre d'opérations unitaires (séparation, agitation, mélange, mise en forme) et sont soumis à des sollicitations mécaniques variées (écoulements, déformations, compression) qui en résultent. La rhéologie étant la "science des déformations et écoulements de la matière", il est clair qu'elle ne peut être que profitable à la maîtrise d'un procédé industriel mettant en œuvre des matériaux granulaires, qu'il s'agisse de dimensionner les installations ou d'optimiser la formulation des produits.

C'est précisément dans le contexte de l'industrie cosmétique que ce thème de recherche a débuté au laboratoire en 1997 avec la thèse de doctorat d'Aude Barois-Cazenave ("Etude du comportement des milieux granulaires soumis au cisaillement et à la compression. Application aux poudres cosmétiques"), dans le cadre d'un partenariat avec la société "Parfums Christian Dior" (P3, P'3, A14, A15, A23). Cependant, si de nombreuses techniques de caractérisation sont actuellement disponibles, aucune ne permet d'établir des relations claires et précises entre les propriétés rhéologiques globales des poudres et les caractéristiques structurelles locales des grains qui les composent dans un cadre théorique unifié. En effet, les milieux granulaires sont des systèmes intrinsèquement hors-équilibre dont le comportement peut s'apparenter à celui d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz, selon les circonstances. Ainsi, leur mise en œuvre est fortement conditionnée par leurs propriétés rhéologiques qui dépendent essentiellement des caractéristiques physico-chimiques et géométriques de la surface des grains, de la fraction volumique des échantillons, de la distribution du volume libre, de la pression intergranulaire et

du mode de transmission des contraintes qui en résulte (élastique, frictionnel ou collisionnel). Ces propriétés sont donc liées, pour une large part, à la configuration spatiale adoptée par les grains lors de leur conditionnement au sein des appareils de caractérisation. Il en résulte une grande variabilité des mesures due à la multiplicité des configurations possibles. De ce fait, la caractérisation intrinsèque d'une poudre est une opération délicate qui passe par une prise de moyenne sur toutes les configurations accessibles.

Sous l'effet du mouvement brownien (énergie thermique), un système moléculaire explore spontanément ces différentes configurations et il suffit d'effectuer une moyenne temporelle pour les intégrer au cours de la mesure (ergodicité). Malheureusement, en raison de leur nature macroscopique, les milieux granulaires sont insensibles au mouvement brownien d'origine thermique. Sur la base de ce constat nous avons élaboré un premier prototype de cellule de mesure susceptible de générer un mouvement "macro-brownien" au sein de la poudre. Implantée sur un rhéomètre à contrainte imposée de type SR200 (Rheometric Scientific) cette cellule vibrante comprend un outil de mesure de type "vane" (scissomètre) et une cuve cylindrique dont le fond est constitué d'une membrane semi-rigide en téflon. La membrane est heurtée périodiquement par le noyau d'un électro-aimant susceptible de vibrer à des fréquences  $f$  comprises entre 1 Hz et 100 Hz pour des tensions d'alimentation de 10 V, 15 V et 20 V. Cette cellule permettait de soumettre les échantillons à des vibrations mécaniques contrôlées. Sa vocation est de palier le caractère athermique des grains en remplaçant le mouvement brownien d'origine thermique par une agitation granulaire d'origine mécanique, dont la nature brownienne a été démontrée. La source de vibration agit ainsi comme une sorte de "thermostat" avec lequel la poudre est en contact. La "température granulaire" imposée par ce "thermostat" et qui peut être vue comme le paramètre qui gouverne la fréquence d'exploration des configurations accessibles, est contrôlée par la fréquence et l'énergie des vibrations. L'ergodicité du système est ainsi restaurée, ce qui améliore considérablement la reproductibilité des mesures et permet l'application des méthodes de la physique statistique. En dépit de sa simplicité, voire de sa rusticité, ce premier prototype a permis la réalisation de nombreuses expériences, notamment sur des poudres modèles constituées de billes de verre, qui ont permis les premiers développements d'un modèle structurel de type "volume libre" dans le cadre de la physique statistique hors-équilibre. Ce travail conceptuel a été l'objet de ma propre thèse de doctorat "Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires: le modèle du château de sables mouvants" (T1).

Dans ce contexte, nous avons proposé un modèle de comportement rhéologique sur la base de l'équation maîtresse du postulat d'évolution de la physique statistique. Ce modèle dit du "château de sables mouvants" est fondé sur une équation cinétique qui décrit les transitions granulaires entre les états "château de sable" et "sable mouvant". L'état "château de sable" désigne les grains interconnectés en un réseau temporaire assurant le transport des contraintes et l'état "sable mouvant" désigne les grains mobiles emprisonnés dans les mailles de ce réseau. Les transitions entre ces deux états sont induites par les vibrations (température granulaire) et par les sollicitations mécaniques générées par le rhéomètre (champs de contraintes et de déformations). La dynamique de ces transitions est conditionnée par les fluctuations du volume libre des grains. Le calcul théorique et une série d'expériences ont montré que cette distribution obéit à une loi de Boltzmann, en dépit du caractère dissipatif des échantillons. En combinant la distribution de Boltzmann à l'équation cinétique, nous avons obtenu une expression de la viscosité en régime permanent qui s'ajuste avec précision à l'ensemble des données expérimentales en prenant simultanément en compte la vitesse de cisaillement, le volume du système granulaire, la fréquence et l'énergie de vibration (O2, O3, P20, P'5, P'8, A27, A28, N2).

## Recherches actuelles

Dans la continuité des travaux précédents, nous avons développé une nouvelle cellule de mesure qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet (B1) en partenariat avec la société TA Instruments. Elle s'installe aisément sur un rhéomètre à contrainte imposée de type AR2000, selon le même principe que les autres modules optionnels qui équipent cet appareil. Elle est constituée d'un outil de type scissomètre à quatre pales qui plonge dans une cuve cylindrique munie de chicanes visant à éviter le glissement des échantillons de poudres à la paroi. La cuve est fixée sur un mini-vibreux connecté à un amplificateur et contrôlé par un générateur de signaux et un accéléromètre. Cette nouvelle cellule, plus performante, a permis de nouvelles avancées expérimentales et théoriques. Nous avons ainsi étudié le comportement rhéologique d'échantillons de diverses natures (billes de verre, sucre, semoule, farines, lait en poudre,...), soumises à des vibrations de fréquences et d'amplitudes variables. Les résultats obtenus montrent que, dans les conditions considérées, les milieux granulaires denses se comportent comme des fluides condensés non-newtoniens viscoélastiques et présentent des analogies très étroites avec les milieux moléculaires proches de leur transition vitreuse. En particulier, nous avons montré que l'évolution de la viscosité avec l'énergie potentielle gravitationnelle des grains, liée à l'énergie de vibration, suit une équation de type "Vogel-Fulcher-Tammann" (VFT), couramment rencontrée dans les milieux moléculaires vitreux. L'énergie thermique des molécules est ici remplacée par l'énergie potentielle gravitationnelle des grains. Cette équation qui trouve une justification théorique dans les théories moléculaires de "volume libre", est équivalente à celle de "Williams-Landel-Ferry" (WLF) relative au principe de superposition temps-température. En toute cohérence avec ces analogies nous avons découvert un principe de superposition équivalent, en termes de "superposition temps-température granulaire", en régimes d'écoulement permanent et oscillatoire. Dans ce contexte, le modèle structural précédent a été notablement amélioré. Sur la base d'interactions granulaires élémentaires très simples, il permet maintenant de décrire l'évolution de la viscosité avec la vitesse de cisaillement, la contrainte frictionnelle, la fréquence et l'énergie de vibration, la pression granulaire, la durée de vie des contacts intergranulaires, le volume libre et la densité des grains vibration (O2, O3, P20, P'5, P'8, A27, A28, A36, A37, A38, A39, A40, N2)

Grâce à ces avancées la rhéologie des milieux granulaires a été appliquée à plusieurs études universitaires et industrielles. Elle a permis, par exemple, de relier le taux d'imprégnation de silices micro-poreuses par un polymère au comportement rhéologique de la poudre résultante, utilisée comme absorbant solide pour assurer la séparation des gaz dans les colonnes à lit fixe. Il est ainsi possible d'optimiser le procédé en contrôlant conjointement l'état de surface des particules et la fraction de volume imprégné afin d'éviter la génération de ponts liquides et la formation d'agglomérats à l'origine de l'augmentation de perte de charge dans les colonnes (P21, A41, A42).

Les développements théoriques en cours portent sur la modélisation des comportements rhéologiques en régimes transitoire, permanent et oscillatoire à l'aide d'un modèle cinétique unique fondé sur les équations maîtresses de la physique statistique. L'intégration de l'équation différentielle qui en constitue le fondement, permet de prédire et de décrire avec une étonnante précision, compte tenu de la simplicité du modèle, tous les comportements observés expérimentalement : élastique linéaire (hookéen), élastique non-linéaire, visqueux linéaire (newtonien), frictionnel non linéaire (coulombien) et viscoélastique linéaire (maxwellien) (O6, P43) Ce modèle est en cours de généralisation pour prendre en compte l'influence de la viscosité du fluide interstitiel dans le cas des milieux granulaires saturés (P37, P38).

## ENCADREMENT

Les travaux mentionnés dans ce paragraphe ont fait l'objet d'un co-encadrement ou d'un encadrement direct de ma part, impliquant la formation des étudiants, l'aide à la mise au point des protocoles expérimentaux et à l'interprétation des résultats, la correction des mémoires et la co-rédaction d'articles (*cf.* § PRODUCTION SCIENTIFIQUE).

### Post - Doctorats

- 2010-2011** GUILLEMIN Jean-Philippe - Post doctorat CEA / GEMICO - NANCY  
" Mécanismes de regroupement de particules de ruthénium dans un silicate fondu, et modélisation de la sédimentation."  
Financement : CEA
- 2010-2011** PARUTA Emilio - Post doctorat Bostik / GEMICO - NANCY  
"Rhéologie systémique appliquée à la fabrication d'adhésifs de polyuréthanes"  
Financement : Total - Bostik
- 2011** GALINDO Johanna, - Post doctorats Total / GEMICO - NANCY  
"Optimisation du dimensionnement de cuves agitées pour la dissolution du HPAM"  
Financement : Total Petrochemicals
- 2012** MERCADO Ronald - Post doctorats Total / GEMICO - NANCY  
"Optimisation du dimensionnement de cuves agitées pour la dissolution du HPAM"  
Financement : Total Petrochemicals
- 2013** SOULEM Inès - Post doctorats Total / GEMICO - NANCY  
"Optimisation du dimensionnement de cuves agitées pour la dissolution du HPAM et étude de la dégradation en ligne"  
Financement : Total Petrochemicals
- 2013** PUIG Jean - Post doctorats CEA Marcoule / GEMICO - NANCY  
"Mesure et modélisation du comportement rhéologique de borosilicates fondus"  
Financement : CEA Marcoule

### Thèses de Doctorat

- 1996-1999** BAROIS-CAZENAVE Aude - Thèse de Doctorat de l'INPL - ENSIC NANCY  
"Etude du comportement des milieux granulaires soumis au cisaillement et à la compression. Application aux poudres cosmétiques."  
Financement : BDI CNRS - Parfums Christian Dior  
Articles : P5, P7, A14, A15, A23
- 2004-2009** CHARTON Christophe - Thèse de Doctorat de l'INPL - ENSIC NANCY  
"Matrices expérimentales à usage odontologique : formulation, élaboration, caractérisation et influences sur les contraintes de contraction".  
Article : P23

- 2007-2010** PARUTA Emilio - Thèse de Doctorat de l'INPL - ENSIC NANCY  
 "Influence de la formulation sur les propriétés rhéologiques des émulsions gel"  
 Financement : Bourse du gouvernement vénézuélien.
- 2008-2011** GIRARD Vincent - Thèse de Doctorat de l'INPL - ENSIC NANCY  
 "Procédé Propre de Production de Poudres Polyamides."  
 Financement : ANR - ARKEMA
- 2009-2012** TITA Amal - Thèse de Doctorat de l'INPL - ENSIC NANCY  
 " Mise en forme des poudres par compression : Influence du procédé et de la formulation pour la maîtrise des propriétés d'usage "  
 Financement : Bourse MENRT
- 2010-2013** CASTELLANI Romain - Thèse de Doctorat de l'INPL - ENSIC NANCY  
 "Étude physico-chimique de gels de décontamination hybrides organique/minéral"  
 Financement : CEA

### **Thèses d'Exercice**

- 1996** AURECHE Cathy - Faculté de Pharmacie de NANCY  
 "Comparaison à l'aide de fluides modèles de géométries conventionnelles et non-conventionnelles."
- VALENTIN Anne - Faculté de Pharmacie de NANCY  
 "Etude de l'influence des constituants sur le comportement rhéologique des paper-coating par un plan d'expériences. Plan d'expériences appliqué à la formulation d'une suspension de kaolin à l'aide de paramètres rhéologiques. "
- 1997** MALLAIZEE Fabienne - Faculté Dentaire de NANCY  
 "Comportement rhéologique de verres ionomères."
- VERNIER Emmanuel - Faculté Dentaire de NANCY  
 "Comportement rhéologique des résines composites"
- 1999** DUSSAULX Ludovic - Faculté de Pharmacie de NANCY  
 "Approche rhéologique de la structure de boues activées."
- 2002** KLEINCLAUSS Antoine - Faculté Dentaire de NANCY  
 "Caractérisation rhéologique des résines composites : dynamique de prise."
- 2008** MARCEL Sandry - Faculté de Pharmacie de CHATENAY MALABRY  
 "Emulsification d'huile visqueuse par inversion de phase catastrophique."

### **Thèses CNAM**

- 1997** LECHARTIER Didier - Thèse CNAM - ENSIC NANCY  
 "Rhéologie et écoulement gravitaire de deux suspensions modèles de propegols."  
 Financement : Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE)

**2006** LACROIX Carole - Thèse CNAM - ENSIC NANCY  
"Détermination de la maniabilité des matériaux routiers bitumineux."  
Financement : Société EUROVIA

## **DEA et Masters**

**1992** GRIFFON Geneviève - DEA - ENSAIA NANCY  
"Etude néphélométrique d'associations tanins/protéines."

**1993** CLEMENÇON Jean-Pascal - DEA - ENSIC NANCY  
"Rhéologie de suspensions aqueuses argile-polymère."

**1994** BARRY Alpha Bacar - DEA - ENSIC NANCY  
"Etude rhéologique de suspensions de boues activées."

**1995** GAMBIN Amandine - DEA - ENSIC NANCY  
"Formulation de hot-melt assistée par rhéologie."

GRISONI Philippe - DEA - ENSIC NANCY  
"Give me your T' and I'll tell you who you are."

MOURAILLE Olivier - DEA - ENSIC NANCY  
"Utilisation de la rhéologie systémique pour l'étude de polymères et d'une polycondensation."

N'GO Florence - DEA - ENSIC NANCY  
"Comportement rhéologique et remise en suspension de floccs bactériens par aération de surface."

**1996** COCHARD Isabelle- DEA - ENSIC NANCY  
"Rhéologie et écoulement gravitaire sous vide de propergols modèles."

FAYET Marie- DEA - ENSIC NANCY  
"Utilisation de la rhéologie systémique pour l'étude de la polycondensation du PA 12."

PAGE Agnès - DEA - ENSIC NANCY  
"Synthèse et étude rhéologique de polymères associatifs à partir de dérivés estérifiés de l'alginate."

SERPILLON Julien - DEA - ENSIC NANCY  
"Développement de tests rhéologiques pour la caractérisation de l'ouvrabilité des bétons à partir de pâtes de ciments. Approche compréhensive du malaxage des pâtes de ciment."

**1997** CHRISSEMANT Anne-Sophie - DEA - ENSIC NANCY  
"Rhéométrie de procédé : Analogie de Couette."

LECROERE Céline - DEA - ENSIC NANCY  
"Synthèse et étude rhéologique de polymères associatifs à partir de dérivés estérifiés de l'alginate."

- PAGNY Christelle - DEA - ENSIC NANCY  
"Etude rhéologique de suspensions de boues activées."
- 1998** BERGIN Gaëtan - DEA - ENSIC NANCY  
"Etude de l'écoulement gravitaire d'une suspension de propergol."
- BOUZET Bertrand - DEA - ENSIC NANCY  
"Formulation de fluides modélisant le comportement rhéologique de solutions de caoutchoucs synthétiques."
- MACHERET Christophe - DEA - ENSIC NANCY  
"Fabrication de billes de catalyseur par coagulation en gouttes : Etude rhéologique."
- 2000** JANY Celine - DEA - ENSIC NANCY  
"Coulage et démoulage de rouges à lèvres."
- SELLAMY Jawhar - DEA - ENSIC NANCY  
"Suivi de procédés de fabrication de la pâte PA3 et des super-gelkydes via la rhéologie systémique."
- SFAYHI Dorra - DEA - ENSIC NANCY  
"Interactions entre les liposucres et les polysaccharides associatifs. Etude physico-chimique."
- 2001** DENAIN Sabine - DEA - ENSIC NANCY  
"Caractérisation rhéologique de produits cosmétiques."
- 2002** BUDA Frédéric - DEA - ENSIC NANCY  
"Optimisation d'un pilote d'extrusion à partir de relations entre la qualité de l'extrudat et les propriétés rhéologiques des polymères utilisés."
- GUELY Michèle - DEA - ENSIC NANCY  
"Etude de sucroesters."
- DOMARD Camille - DEA - ENSIC NANCY  
"Caractérisation d'une suspension de copolymères médusa®"
- 2003** REGNAUD Laure - DEA - ENSIC NANCY  
"Formulation, élaboration et mise en œuvre d'une encre conductrice."
- 2004** ALLANORE Antoine - DEA - ENSIC NANCY  
"Pétrissage des pâtes biscuitières."
- SMIRANI Nadia - DEA - ENSIC NANCY  
"Conception et mise au point d'un rhéomètre à poudre."
- 2008** MENNEL Olivier - Master - ENSIC NANCY  
"Etude rhéologique de barbotine de fonderie pour l'industrie aéronautique."

**2009** SOUILEM Inès - Master - ENSIC NANCY

"Utilisation des adjuvants pour améliorer la coulabilité des poudres."

ALEXIS Huguens - Master "Dyn. des Fluides et Energétique", Paris-Sud 11 - PARIS  
"Mécanismes de regroupement de particules de ruthénium dans un silicate fondu, et modélisation de la sédimentation."

OUATARA Daniel - Master "Mécanique", Université Pierre et Marie Curie - PARIS  
"Simulation numérique de l'agitation d'une suspension visqueuse".

**2010** ARDILA Nadia - Master - ENSIC NANCY

"Etude de l'écoulement de poudres alimentaires: méthodes et applications".

**2011** CAMPOS Diana - Master - ENSIC NANCY

"Effet des conditions de fabrication et de stockage sur des comprimés modèles, contenant des billes de verre et un liant sous forme liquide".

### **Microthèses, Projets de Fin d'Etudes et DUT**

**1993** BEGRAND Delphine - DUT - IUT METZ

"Caractérisation du comportement rhéologique de fluides modèles viscoélastiques."

**1994** BONTEMPS Lionel - DUT - IUT METZ

"Caractérisation rhéologique de fluides complexes commerciaux."

**1995** PRINGAULT Ralph - DUT - IUT METZ

"Caractérisation du comportement rhéologique de fluides alimentaires complexes chargés de particules."

**1996** BOURGUIGNON Christelle - DUT - IUT METZ

"Caractérisation rhéologique de poudres."

MATHIS Laurence - Microthèse Pharma+ - ENSIC NANCY

"Emulsions cosmétiques : 1- Caractérisation et études comparées 2- Caractérisation du micro-réacteur d'émulsification."

ROBERT Valérie - Microthèse - ENSIC NANCY

"Caractérisation rhéologique de vernis à ongles."

SPANG Alain - DUT - IUT METZ

"Utilisation de la rhéologie systémique pour l'étude de la polycondensation du polyamide 12."

**1997** VINCENS Laurent - Microthèse - ENSIC NANCY

"Rhéologie d'un empilement de billes de silice."

- 1998** PAZDEJ Sandra - DUT - IUT METZ  
"Relation entre les propriétés rhéologiques et les performances d'impression des encres de l'industrie textile."
- WARTEL Frédéric- Microthèse - ENSIC NANCY  
"Etude de l'incorporation de fibres longues dans des bétons de poudres réactives."
- 1999** FAGGIONI Dimitri - Microthèse - ENSIC NANCY  
"Etude rhéologique des systèmes granulaires. Application aux poudres cosmétiques."
- FELLI Vittorio - Microthèse - ENSIC NANCY  
"Influence des propriétés rhéologiques des suspensions d'alumine sur le procédé de fabrication de billes de catalyseur par coagulation en gouttes."
- 2001** OFFERLE Carole - Microthèse - ENSIC NANCY  
"Caractérisation rhéologique de produits cosmétiques."
- 2003** DIFFALAH Malika - Microthèse - ENSIC NANCY  
"Etude du comportement rhéologique des émulsions concentrées fluorées."
- REGNAUD Laure - Microthèse - ENSIC NANCY  
"Formulation, élaboration et mise en œuvre d'une encre conductrice."
- 2004** MAGNE Isabelle- Microthèse - ENSIC NANCY "La sédimentation."
- 2006** LAM Sylvie - Projet de fin d'études - ENSIC NANCY  
"Investigation of the material behaviour of Pickering emulsions."
- 2007** SANDRINI Anne - DUT - IUT METZ  
"Caractérisation rhéologique de solutions de pullulane en vue de l'optimisation d'un procédé d'encapsulation."
- 2008** De BAYLE Thibaut - Stage Ingénieur - Nestlé PTC Orbe  
"Experimental study of the flowability of food powders: Method development and relations to other physical properties".
- 2009** COËNEN Damien - DUT - IUT METZ  
"Etude de la stabilité des émulsions inverses gels."
- MARTIN Amandine - Stage - Faculté de Pharmacie et ENSIC NANCY  
"Etude rhéologique du phénomène d'hétérofloculation des émulsions huile dans eau".
- SOUILEM Inès - Projet de fin d'études - ENSIC NANCY  
"Utilisation des adjuvants pour améliorer la coulabilité des poudres".
- ARDILA Nadia - Stage Ingénieur - Nestlé PTC Orbe

## **PARTICIPATION AUX JURYS**

J'ai participé au jury de thèse de doctorat de Christophe Charton, Hala Fersadou, Vincent Girard, Ronald Mercado, Ines Souilem, François Henry, Amal Tita et Romain Castellani et à tous les jurys de thèses d'exercice, thèses CNAM, DEA, masters microthèses, projets de fin d'études, stages ingénieurs et DUT des paragraphes ci-dessus.

## **RAYONNEMENT SCIENTIFIQUE**

### **Projets de recherches**

Ce paragraphe rassemble les projets de recherches auxquels j'ai participé (rédaction des dossiers scientifique, des fiches de renseignements, des demandes de subventions, encadrement scientifique des ingénieurs, doctorants, post-doctorants...).

#### Rhéologie et Interface en milieux dispersés

Fédération de Recherche Jacques Villermaux Pour la Mécanique, l'Energie et les procédés  
CNRS FR 2863,

Durée : 4 ans (2005-2009)

Partenaires :

LEMTA - UMR 7563 (ENSEM - Nancy)

LCPM - UMR 7568 (ENSIC - Nancy)

GEMICO - EA 1743 (ENSIC - Nancy)

LSGC - UPR 6811 (ENSIC - Nancy)

LPGA - EA 1144 USC (INRA - Nancy)

IMFS - UMR 7507 (Université Louis Pasteur - Strasbourg)

Aides accordées : 164 k€ dont 30 k€ pour le GEMICO

#### Solution innovante pour l'emballage métallique

Pôle de Compétitivité MIPI ("Matériaux Innovant et Produits Intelligents")

Durée : 2 ans 2006-2008

Partenaires :

ARCELOR Research (Maizières-lès-Metz)

ARCELOR Packaging (Florange)

LPM 6 - UMR 7556 (ENSMN - Nancy)

PLASTINNOV - LMOPS (Saint-Avold - Metz)

CROWN Bevcan France Custines

QUALTECH S.A (Vandoeuvre)

LSGC/GEMICO - UPR 6811 (ENSIC - Nancy)

APPOLOR - (ENSMN - Nancy)

Coût total : 3 289 k€

Aides accordées : 2 679 k€ dont 63 k€ pour le GEMICO

Interfaces et émulsions réactives photostimulables (ANR PhIREm)

ANR Blanc 2006 - BLAN06-2 140414

Durée : 4 ans (2006-2010)

Partenaires :

PPMD - UMR 7615 (ESPCI - Paris)

LCPM - UMR 7568 (ENSIC- Nancy)

GEMICO - EA 1743 (ENSIC - Nancy)

Coût total : 1 209 k€

Aides accordées : 393 k€ dont 110 k€ pour le GEMICO

Procédé Propre de Production de Poudres Polyamides (ANR 5P)

ANR thématique "Chimie et Procédés pour un Développement Durable"

Durée : 3 ans (2007-2011)

Partenaires :

ARKEMA (CERD - Paris Puteaux)

RAPSODEE (Ecole des Mines d'Albi)

GEMICO - EA 1743 (ENSIC - Nancy)

Coût total : 1367 k€

Aides accordées : 618 k€ dont 140 k€ pour le GEMICO

Rhéologie Acoustique: Transfert vers l'Industrie (ANR RHEACTIF)

ANR Emergence

Durée : 2 ans (2011-2012)

Partenaires :

UMR "Imagerie et cerveau" (INSERM U930 - CNRS ERL 3106 - Tours)

Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (UMR CNRS 7615 - ESPCI Paris)

Dép. Innovation Matériaux et Technologies (Parfums et Cosmétiques - LVMH Recherche)

GEMICO/LRGP (UPR CNRS 3349 - Nancy)

Coût total : 270 k€

Aides accordées : 270 k€ dont 24 k€ pour le GEMICO

FONctionnalisation par un procédé innovant d'imprégnation voie sèche de revêtements, sous-couches TEXTiles et MOusses aux propriétés barrières améliorées (FOMOTEX)

Pôle labelisateur : Techtera - Pôle co labelisateur : Up tex

Durée : 42 mois (2012-2015)

Partenaires :

FIBROLINE France (Ecully)

GEMTEX (laboratoire des matériaux textiles) ENSAIT

Laboratoire réactions et génie des procédés (LRGP UPR CNRS 3349 - Nancy)

EURACLI (Chasse sur Rhône)

DUFLOT Industrie sas (Caudry)

TRAMICO (Brionne)

Coût total: 1 945 574 €

Aide demandée : 909708 €

## **Contrats industriels**

Sociétés industrielles au profit desquelles j'ai réalisé des travaux contractuels depuis 1992:

Alcon, Amylum, Arcelor, ARKEMA, ATILH, Béghin Say, Bluestar Silicones, Bostik, Bourjois, Catalent, Chanel, BP, Capsugel, CEA, Christian Dior, Danone, Elf, Eniricerche, ERAMET, Essilor, Eurovia, Fabergé, Ferring, Flamel Technologies, Fromageries Bel, General Electric IFP, IFTS, Laboratoires Génévrier, Huntsman, Hutchinson, Lafarge, Loiret & Haëntjens, Luissier Bordeaux Chesnel, Maurel et Prom, Michelin, Nestlé, OM Pharma, Pfizer, Philips, Plasto, Procter & Gamble, Rheometric Scientific, ROM Innovation, Rhodia, Schneider Electric, Solvay, SNECMA, SNPE, Structil, TA Instruments, Tetra Pak, Total, Unilever, USINOR, Vicat.

## **Organisation de colloque :**

- C1** Coorganisateur des 13<sup>èmes</sup> Journées de Formulation de la Société Française de Chimie organisées à Nancy les 4 et 5 décembre 2008 sur le thème "Procédés et Formulations au Service de la Santé". Ces journées ont rassemblé une centaine de participants et une quinzaine de conférenciers invités.
- C2** Organisateur du 46<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie organisé à Nancy du 19 au 21 octobre 2011 sur le thème "Rhéologie et Génie de Procédés et des Produits".

## **Site internet**

- S1** "Recherche polymères à Nancy-Université", (<http://www.polymeres-inpl-nancy.eu/>).

## **Distinctions**

- D1** Prix de Thèse de l'INPL en 2004.
- D2** Cristal du CNRS en 2009.

## Collaborations universitaires

Ce paragraphe rassemble les laboratoires universitaires avec lesquels j'ai des collaborations ayant abouties à une production scientifique commune (thèses de doctorat, post-doctorat, publications).

- Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (UMR 7568-CNRS), ENSIC-INPL, Nancy (France)  
Pr. A. Durand, Dr. E. Marie-Begué
- Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Milieux Dispersés (PPMD) (UMR 7615-CNRS), Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle, ESPCI, Paris 5ème  
Prof. P. Perrin, Dr. C. Tribet
- Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides (UMR 5613-CNRS), Université de Bourgogne, Dijon (France)  
Dr. J.C Mutin, Dr. A. Nonat et Pr. S. Garrault
- Centre Energétique Environnement - LGPSD (UMR 2392-CNRS), Ecole des Mines Albi-Carmaux, Albi (France)  
Dr. A. Nzihou
- Centre RAPSODEE (UMR 2392-CNRS), Ecole des Mines Albi-Carmaux, Albi (France)  
Pr. J. Fages, Dr E. Rodier, Dr M. Sauceau
- Laboratoire de Polymères (LP)  
Universidad Simon Bolivar, Caracas (Venezuela)  
Prof. A. Müller
- Laboratoire FIRP (Formulation-Interfaces-Rhéologie-Procédés)  
Universidad de Los Andes, Mérida - (Venezuela)  
Prof. J.L. Salager
- Laboratoire de Rhéologie  
Université de Huelva (Espagne)  
Prof. C. Gallegos
- Laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (UMR 7565-CNRS), Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, Vandoeuvre (France)  
Dr. M.J. Stébé
- Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée LEMTA –UMR 7563 CNRS, ENSEM-INPL, Nancy (France)  
Pr. C. Baravian
- Département de génie chimique  
Ecole Polytechnique de Montréal (Canada)  
Pr. F. Bertrand

# **PRODUCTION SCIENTIFIQUE**

## **THESE DE DOCTORAT**

- T1** Ph. Marchal , "Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires: le modèle du château de sables mouvants", Thèse INPL en Génie des Procédés, Nancy (2002). Prix de Thèse de l'INPL.

## **THESE D'INGENIEUR CNAM**

- T2** Ph. Marchal , "Rhéologie structurale de dispersions argileuses additionnées de polymères", Thèse CNAM en Méthodes Physiques d'Analyses Chimiques, Nancy (1995).

## **BREVET D'INVENTION**

- B1** Ph. Marchal , L. Choplin, N. Smirani, "System and method for rheological characterization of granular materials", United States Patent 6 971 262, December 6, 2005.

## **OUVRAGES COLLECTIFS**

- O1** L. Choplin, Ph. Marchal, V. Sadtler et D. Della Valle, chapitre "Emulsification" de l'ouvrage *Mise en œuvre des matières agroalimentaires*, (Hermès-Lavoisier, 2006).
- O2** Ph. Marchal, N. Smirani et L. Choplin, chapitre "Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés" des Cahiers de Formulation, *Formulation des solides divisés*, vol.14, 139-151 (EDP Sciences, 2009).
- O3** L. Choplin, Ph. Marchal, Ch. Baravian et D. Langevin, "Rhéologie et Produits Formulés Complexes", Techniques de l'ingénieur, Doc. J2 145 (Editions T.I., 2010).
- O4** E. Paruta, V. Sadtler, Ph. Marchal, L. Choplin, J.-L. Salager, S. Marfisi, chapitre "Influence de la formulation optimale et de la fraction de phase dispersée sur le comportement rhéologique des émulsions gels" des Cahiers de Formulation, *Procédés et formulations au service de la santé*, vol.15, (EDP Sciences, 2010).
- O5** L. Choplin and Ph. Marchal, "Mixer-Type Rheometry", in *Encyclopedia of Life Support Systems*, Rheology, vol. 2, 32-51 (2010).
- O6** L. Choplin, Ph. Marchal, J. Galindo et V. Girard, "La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits" GFR in press (2012)

## **NOTES D'APPLICATIONS**

- N1** Marchal Ph., L. Choplin  
"Rhéologie systémique : le rhéoréacteur"  
Note d'application Rheometric Scientific, 2, septembre (1998).
- N2** Marchal Ph., L. Choplin  
"Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des poudres"  
Note d'application Rheometric Scientific, 3, décembre (2000).
- N3** Marchal Ph., A. Franck  
"Vibrating cell for powder testing"  
Doc-RHO2 TA instruments (2006).

## PUBLICATIONS

### Revues internationales

- P1** Siquin A., P. Hubert, Ph. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie  
"Rheological properties of semi-dilute aqueous solutions of hydrophobically-modified propylene glycol alginate derivatives"; *Colloids and Surfaces*, 112, 193-200 (1996).
- P2** Li H.Z., Y. Mouline, D. Funfschilling, Ph. Marchal, L. Choplin and N. Midoux  
"Evidence for in-line bubble interactions in non-Newtonian fluids"  
*Chem. Eng. Sci.*, 53:12, 2219-2230 (1998).
- P3** Barois-Cazenave A., Ph. Marchal, V. Falk, L. Choplin  
"Experimental study of powder rheological behavior"  
*Powder Technology*, 103:1, 58-64, (1999).
- P4** Choplin L., Ph. Marchal  
"Rheo-reactor for in situ rheological follow-up of chemical or physical processes"  
*Annual Transaction of the Nordic Rheology Society*, 7, 5-12 (1999).
- P5** Pelletier S., P. Hubert, E. Payan , Ph. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie  
"Amphiphilic derivatives of sodium alginate and hyaluronate for cartilage repair: Rheological properties"; *Journal of Biomedical Material Research*, 54, 102-108 (2001).
- P6** Dufaud O., Ph. Marchal, S. Corbel  
"Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography"  
*Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2081-2092 (2002).
- P7** Vivier R., H. Muhr, Ph. Marchal, P. Remy and E. Plasari  
"Rheological behaviour and heat effects during the formation and phase transformation of silver oxide gels obtained by precipitation"  
*Powder Technology*, 128:2-3, 178-187 (2002).
- P8** Ait-Kadi A., Ph. Marchal, A.S. Chrissmant, M. Bousmina and L. Choplin  
"Quantitative analysis of mixer-type rheometers using Couette analogy"  
*Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80:6, 1166-1174 (2002).
- P9** Nzihou A., B. Bournonville, Ph. Marchal and L. Choplin  
"Rheology and Heat Transfer during Fly Ash Phosphatation in a Rheo-reactor"  
*Trans. I.Chem.E, part A : Chem. Eng. Res. & Des.*, 84(5A), 637-641 (2004).
- P10** Sadtler V., M. Guély, Ph. Marchal and L. Choplin  
"Shear-induced phase transitions in sucrose ester surfactant"  
*Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 270-275 (2004).
- P11** Leonard M., M. Rastello De Boisseson, P. Hubert, Ph. Marchal, A. Stequert, C. Castel, E. Favre, and E. Dellacherie  
"Physical alginate networks made of hydrophobic or mixed hydrophobic/ionic cross-linking: Bead formation, structure, and stability"  
*Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 131-139 (2004).

- P12** Dagréou S., B. Mendiboure, A. Allal, G. Marin, J. Lachaise, Ph. Marchal, and L. Choplin  
"Modelling of the linear viscoelastic properties of oil in-water emulsions"  
Journal of Colloid and Interface Science, 282(1), 202-211 (2005).
- P13** Choplin L., V. Sadtler, Ph. Marchal, D. Sfayhi, M. Ghoul and J.M. Engasser  
"Phase behavior and rheological properties of enzymatically synthesised trehalose decanoate aqueous solutions"  
Journal of Colloid and Interface Science, 294, 187-193 (2006).
- P14** Mougel J., O. Alvarez, C. Baravian, F. Caton, Ph. Marchal, M.-J. Stébé and L. Choplin  
"Aging of an unstable w/o gel emulsion with a non-ionic surfactant"  
Rheologica Acta, 45, 555-560, (2006).
- P15** Huin-Amargier C., Ph. Marchal, E. Payan, P. Netter and E. Dellacherie  
"New physically and chemically cross-linked HA-based hydrogels for cartilage repair"  
Journal of Biomedical Materials Research, 76A, 416-424 (2006)
- P16** Charton C., V. Falk, Ph. Marchal, F. Pla and P. Colon  
"Influence of  $T_g$ , viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins", Dental Materials, (2007).
- P17** Rondon-Gonzalez M., V. Sadtler, Ph. Marchal, L. Choplin and J.L Salager  
"Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 7. Emulsion evolution produced by continuous stirring to generate a very high internal phase ratio"  
Ind. Eng. Chem. Res., 47, 2314-2319 (2008).
- P18** Vargasa X.A., N. Afanasjevab, M. Álvarez, Ph. Marchal and L. Choplin  
"Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor"  
Fuel, 87(13-14), 3018-3023 (2008)
- P19** Gouveia L. M., A. J. Müller L. Choplin and Ph. Marchal  
"Time effect on the rheological behaviour of hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions mixed with sodium dodecyl sulphate (SDS) "  
Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects, 330, 168-175 (2008).
- P20** Marchal Ph., N. Smirani and L. Choplin  
"Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies"  
Journal of Rheology, 53 (1), 1-29 (2009)
- P21** Madariaga L., Marchal Ph., C. Castel, E. Favre and L. Choplin  
"Characterization of impregnated particles via powder rheology"  
Powder Technology, 196(2), 222-228 (2009).
- P22** Roques-Carmes T., Ph. Marchal, A. Gigante and S. Corbel  
"Stereolithography Fabrication and Characterization of Syntactic Foams containing hollow glass microspheres"  
Russian Chemical Reviews, 78 (4), 375-386 (2009)

- P23** Mehmood N., E. Olmos, Ph. Marchal, J-L. Goergen and S. Delaunay  
 "Relation between pristinamycins production by *Streptomyces pristinaespiralis*, power dissipation and volumetric gas-liquid mass transfer coefficient,  $k_{La}$ "  
*Process Biochem.*, 45(11), 1779-1786 (2010).
- P24** Paruta-Tuarez E.A., H. Fersadou, V. Sadtler, P. Marchal, C. Baravian and L. Choplin  
 "Average drop size determination by analysis of incoherent polarized steady light transport in highly concentrated O/W emulsions"  
*Journal of Colloid and Interface Science*, 346(1), 136-142 (2010).
- P25** Penu C.,G.-H. Hu, C. Fonteix, Ph. Marchal and L. Choplin  
 "Effects of Carbon Nanotubes and Their State of Dispersion on the Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam: I. Calorimetry"  
*Polymer Engineering & Science*, 50 (12), 2287-229 (2010).
- P26** Alvarez O., L. Choplin, V. Sadtler, Ph. Marchal, M.J. Stébé, J. Mougel and C. Baravian  
 "Influence of semibatch emulsification process conditions on the physical characteristics of highly concentrated water-in-oil emulsions"  
*Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (13), 6042-6046 (2010).
- P27** Patural L., Ph. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot ,O. Devès  
 "Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars"  
*Cement and Concrete Research*, 41, 46-55 (2010).
- P28** Rotureau E., C. Tribet, S. Fouilloux, Ph. Marchal, V. Sadtler, E. Marie-Bégué, A. Durand, P. Perrin  
 "Light-responsiveness of C12E6/polymer complexes swollen with dodecane"  
*J. Phys. Chem. B*, 114 (42), 13294-303 (2010).
- P29** Galindo-Alvarez J., D. Boyd, Ph. Marchal, C. Tribet, P. Perrin, E. Marie-Bégué, A. Durand, V. Sadtler  
 "Miniemulsion polymerization templates: A systematic comparison between low energy emulsification (Near-PIT) and ultrasound emulsification methods"  
*Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 374 (1-3) 134-141 (2011).
- P30** Paruta-Tuarez E.A., V. Sadtler, Ph. Marchal, L. Choplin and J.-L. Salager  
 "Making use of the formulation-composition map to prepare highly concentrated emulsions with particular rheological properties"  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (4), 2380-2387 (2011).
- P31** Chavez E., N. Ardila, Gumy J.-C. and Ph. Marchal  
 "Moisture induced caking of beverage powders"  
*Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91, 2582-2586 (2011)
- P32** Paruta-Tuarez E., Ph., Marchal, V. Sadtler and L. Choplin  
 "Analysis of the Princen and Kiss equation to model the storage modulus of highly concentrated emulsions"  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 10359-10365 (2011).

- P33** Galindo J., K.-A. Le, V. Sadtler, Ph. Marchal, P. Perrin, C. Tribet, E. Marie and A. Durand  
"Enhanced stability of nanoemulsions using mixtures non-ionic surfactant and amphiphilic polyelectrolyte"  
Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Aspects, 389 (1-3), 237-245 (2011).
- P34** Guillemin J.-P., E. Schaer, Ph. Marchal, C. Lemaître, H. Nonnet and A. Ledieu  
"A mass conservative approach to model the ultrasonic de-agglomeration of ZnO nanoparticle suspension in water"  
Powder Technology, 219, 59-64 (2011).
- P35** Penu C., G.-H. Hu, C. Fonteix, Ph. Marchal, L. Choplin and L.F. Feng,  
"Effects of carbon nanotubes and their state of dispersion on the anionic polymerization of epsilon-caprolactam: II. Rheology "  
Polymer Engineering & Science, 51 (6), 1116-1121 (2011).
- P36** Galindo J., V. Sadtler, Ph. Marchal, P. Perrin, C. Tribet, E. Marie and A. Durand  
"Nanoemulsions with enhanced temperature stability using thermo-sensitive association of nonionic surfactant and amphiphilic polyelectrolytes"  
Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng., 396 (20) (2012).
- P37** Hanotin C., S. Kiesgen de Richter, Ph. Marchal, L. Michot and C. Baravian  
"Vibration-induced liquefaction of granular suspensions"  
Physical Review Letters, 108, 198301, 1-5 (2012)
- P38** Tita A., D. Campos, V. Sadtler, Ph. Marchal and V. Falk  
"Influence of the binder on the mechanical strength of compacts prepared by modified wet compression method",  
Powder Technology, doi: 10.1016/j.powtec.2012.06.058, (2012)
- P39** Mercado R., V. Sadtler, Ph. Marchal and L. Choplin.  
"Heteroflocculation of a cationic oil-in-water emulsion resulting from fontainebleau's sandstone powder addition and its implication with asphalt emulsion"  
Ind. Eng. Chem. Res., 51, 36, 11688-11694 (2012).
- P40** Mehmood N., E. Olmos, J.-L. Goergen, F. Blanchard., Ph. Marchal, W. Klöckner, J. Büchs and S. Delaunay  
"Decoupling of oxygen transfer and power dissipation for the study of the production of pristinamycins by *Streptomyces pristinaespiralis* in shaking flasks"  
Accepted in Biochemical Engineering Journal. (2012).
- P41** Dufour A., M. Castro-Diaz, Ph. Marchal, N. Brosse, R. Olcese, M. Bouroukba and C. Snape  
"In-situ analysis of biomass pyrolysis by high temperature rheology in relations with 1H NMR"  
Accepted in Energy & Fuels, Manuscript ID: ef-2012-01310x (2012)
- P42** Castellani R., A. Poulesquen, F. Goettmann, Ph. Marchal and L. Choplin  
"Ions effects on Sol-Gel Transition and Rheological Behavior in Alumina Slurries"  
Accepted in Colloids and Surfaces A, (2013)

- P43** Marchal Ph., C. Hanotin, L. Michot and S. Kiesgen de Richter,  
"Two-state model to describe the rheological behavior of vibrated granular matter"  
Accepted in Physical Review E, (2013)
- P44** Hanotin C., Ph. Marchal, L. J. Michot, C. Baravian and S. Kiesgen de Richter,  
"Dynamics of vibrated granular suspensions probed by mechanical spectroscopy and  
diffusing wave spectroscopy measurements"  
Accepted in Soft Mater, (2013)

### Revue française

- P'1** Marchal Ph. , M. Moan et L. Choplin  
"Rhéologie structurale et percolation dans des dispersions argileuses"  
Les Cahiers de Rhéologie (ISSN:1149-0039), XV:2, 407-422 (1997).
- P'2** Choplin L., P. Hubert, A. Page, M.C. Houzelle, A. Siquin, Ph. Marchal and E.  
Dellacherie, "Rheological study of aqueous solutions of hydrophobically-associating  
derivatives of propylene glycol alginate", Revue de l'IFP, 52:2 (1997).
- P'3** Marchal Ph., A. Barois-Cazenave , L. Choplin  
"Modélisation structurale du comportement rhéologique de poudres modèles non cohésives"  
Les Cahiers de Rhéologie (ISSN:1149-0039) , XVI:3, 143-150 (1999).
- P'4** Choplin L., S. Pelletier, Ph. Marchal, P. Hubert et E. Dellacherie  
"Propriétés rhéologiques de solutions de hyaluronates associatifs destinées à la  
viscosupplémentation et au comblement de lésions du cartilage"  
Les Cahiers de Rhéologie (ISSN:1149-0039), XVI:3, 103-111 (1999).
- P'5** Marchal Ph., L. Choplin  
"Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des poudres"  
Récents Progrès en Génie des Procédés, 15(77), 379-384 (2001).
- P'6** Jamis P., Marchal Ph., Muhr H., Plasari E., Vivier R.  
"Etude rhéologique d'un gel d'oxyde d'argent obtenu par précipitation"  
Récents Progrès en Génie des Procédés, 15(77), 441-446 (2001).
- P'7** Marchal-Heussler L., C. Castel, Ph. Marchal, E. Favre  
"Adaptation à l'échelle pilote d'un procédé de fabrication de microsphères par émulsion  
double - évaporation de solvant"  
Récents Progrès en Génie des Procédés, 15(84), 79-86 (2001).
- P'8** Marchal Ph., L. Choplin  
"Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des milieux granulaires non-  
cohésifs : le modèle du château de sables mouvants"  
Rhéologie, 5, 10-26 (2004).
- P'9** Choplin L. et Ph. Marchal  
"La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits"  
Rhéologie, 12, 9-18 (2007).

## ACTES DE CONGRÈS

- A1** Marchal Ph., M. Moan and L. Choplin, "Rheological properties of clay-polymer suspensions", Progress and Trends in Rheology IV, Steinkopff Darmstadt, 669-671 (1994).
- A2** Siquin A., P. Hubert, Ph. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie, "Influence of the hydrophobic character of the alkyl-side chains on the associating properties of amphiphilic propylene glycol alginate (PGA) derivatives", Symposium "Associating polymers", Loen (Norway), June 1995.
- A3** Choplin L., Ph. Marchal, "Rheology-aided formulation for industrial mixing", AIChE Annual Meeting, Miami (Florida, USA), Nov. 1995.
- A4** Siquin A., Ph. Marchal, L. Choplin, P. Hubert and E. Dellacherie, "Dérivés hydrophobes de l'alginate propylène glycol. Comportement rhéologique en régime semi-dilué", 25<sup>ème</sup> Colloque national du Groupe Français des Polymères, Nancy (France), Nov. 1995.
- A5** Mukhopadhyay P., P.A. Tanguy, E. Brito de la Fuente, Ph. Marchal and L. Choplin, "Influence of ingredients on the rheological behaviour of coating color formulations", Proc. of the 1996 Int. Paper and Coating Chemistry Symp., Ottawa, (Canada), 231-237 (1996).
- A6** Choplin L., Ph. Marchal, "Systemic rheology or how to extend the process viscosity concept", Proceedings XIIth Int. Congr. on Rheology, A. Aït-Kadi et al. (Eds), 665-666 (1996).
- A7** Choplin L., P. Hubert, A. Page, M.C. Houzelle, A. Siquin, Ph. Marchal, and E. Dellacherie, "Rheological study of aqueous solutions of hydrophobically-associating derivatives of propylene glycol alginate ", Int. Conf. On Complex Colloidal System in Oil Industry, Rueil-Malmaison (France), Dec. 1996.
- A8** Siquin A., P. Hubert, M.L. Viriot, Ph. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie, "Rheology of hydrophobically associating propylene glycol alginate (PGA) aqueous solutions", Proceedings XII<sup>th</sup> Int. Congr. on Rheology, A. Aït-Kadi et al. (Eds), 207 (1996).
- A9** Choplin L., Ph. Marchal, "Mixer-type rheometry for food products", Proceedings I<sup>st</sup> Int. Symp. on Food Rheology and Structure, E.J. Windhab (Ed.), 40-44 (1997).
- A10** Aït-Kadi A., Ph. Marchal, A. Ramazani, A. Mongruel, L. Choplin and M. Grmla, "Rheological study of fiber suspensions in viscoelastique matrices : experiments and model predictions ", 1<sup>st</sup> Eur. Cong. on Chem. Eng., Florence (Italy), May 1997.
- A11** Aït-Kadi A., Ph. Marchal, A.S. Chrissemant, M. Bousmina and L. Choplin, "Mixer-type rheometry for complex fluids", ASME Congress, Dallas (USA), Nov. 1997.
- A12** Houzelle M.C., P. Hubert, M.A.V. Axelos, Ph. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie, "Hydrophobically-associating derivatives of pectin : synthesis and rheological characterisation", Abstract Abbaye de Fontevrault, 1997.

- A13** Nachbaur L., J.C. Mutin, A. Nonat, Ph. Marchal and L. Choplin, "Rhéologie des pâtes de ciment et le mécanisme de la prise", 2<sup>ème</sup> Colloque Science et Technologie des Poudres, Lyon (France), Mars 1998.
- A14** Barois A., Ph. Marchal and V. Tréguer, "Etude expérimentale du comportement rhéologique de poudres", 2<sup>ème</sup> Colloque Science et Technologie des Poudres, Lyon (France), Mars 1998.
- A15** Marchal Ph., A. Barois, V. Tréguer, D. Tondeur and L. Choplin, "Rheology of free-flowing granular materials", 5<sup>th</sup> European Rheology Conference, Portoroz (Slovenia), Sept. 1998, Progress and Trends in Rheology V, (Ed. : I. Emri), Steinkopff Darmstadt, 206-207(1998).
- A16** Aït-Kadi A., Ph. Marchal, A.S. Chrissemant, M. Bousmina and L. Choplin, "Quantitative analysis of mixer-type rheometers", 5<sup>th</sup> European Rheology Conference, Portoroz (Slovenia), Sept. 1998, Progress and Trends in Rheology V, (Ed. : I. Emri), Steinkopff Darmstadt, 449-450(1998).
- A17** Gimenez J.P., Ph. Cassagnau, A. Michel, Ph. Marchal et L. Choplin, "Polymérisation en chaîne de l' $\alpha$ -Caprolactone en rhéoréacteur", Coll. Génie des Procédés Chim., Phys. et Biotechno., Toulouse (France), Nov 1998.
- A18** Houzelle M.C., Ph. Marchal, L. Choplin, M.A.V. Axelos, P. Hubert, E. Dellacherie, "Propriétés rhéologiques de solutions semi-diluées de pectines amphiphiles", 28<sup>ème</sup> Colloque Annuel du GFP "Polymères et Futur", Villeneuve d'Ascq, Nov. 1998.
- A19** Choplin L., Ph. Marchal, J.C. Mutin, A. Nonat, Nachbaur L., E. Finot, E. Lesniewska and J.P. Goudonnet, "Hydratation et prise des pâtes de ciment ", 33<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Biarritz (France), Oct. 1998.
- A20** Choplin L., Ph. Marchal, "Rheo-reactor for in situ rheological monitoring of chemical or physical processes", Int. Conf. on Process Innovation and Intensification, Manchester (England), Oct.1998.
- A21** Choplin L., Ph. Marchal, Gimenez J.P., Ph. Cassagnau, A. Michel and P.A. Tanguy, "Influence of Mixing Conditions on the  $\alpha$ -Caprolactone Polymerization Kinetics", 3<sup>rd</sup> Int. Symposium on Mixing in Industrial Processes, Osaka (Japan), 289-295 (1999).
- A22** Choplin L., S. Pelletier, Ph. Marchal, E. Payan, P.Hubert, E. Dellacherie, "Propriétés rhéologiques d'hydrogels de hyaluronates associatifs destinés au comblement de lésions du cartilage", 34<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Paris (F), Oct. 1999, Les Cahiers de Rhéologie, Vol. XVI:3, 103-111 (1999).
- A23** Marchal Ph., A. Barrois-Cazenave et L. Choplin, "Modélisation structurale du comportement rhéologique de poudres modèles non cohésives ", 34<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Paris (France), Oct. 1999, Les Cahiers de Rhéologie, Vol. XVI:3, 143-150 (1999).
- A24** Choplin L., S. Pelletier, Ph. Marchal, E. Payan, P.Hubert et E. Dellacherie, "Dérivés associatifs de l'alginate et du hyaluronates de sodium: propriétés rhéologiques en régime semi-dilué", 29<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français des Polymères, Nantes (France), Novembre 1999.

- A25** Vivier R., P. Jamis, Ph. Marchal, H. Muhr et E. Plasari, "Rheological and calorimetric study on silver oxide gelation obtained by precipitation from very concentrated solutions", Int. Symp. on Industrial Crystallization, 144, Cambridge, (UK) (1999).
- A26** Tranchant J.F., A. Poulin, Ph. Marchal and L. Choplin, "How to measure the rheological behaviour and the take up by means of mascara brush in the container", 21<sup>st</sup> IFSCC International Congress, Berlin (Germany), 2000.
- A27** Marchal Ph. and L. Choplin, "Rheological Behaviour of dry Granular Materials: a Free Volume Structural Model", 13<sup>th</sup> Int. Congress on Rheology, Cambridge (UK), August 2000, British Society of Rheology (Ed.: D. M. Binding), Vol. 2, 395-397 (2000).
- A28** Marchal Ph., L. Choplin, "Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des poudres", 3<sup>ème</sup> Colloque Science & Technologie des Poudres, Nancy (France), Avril 2001, Récents Progrès en Génie des Procédés, No. 77, Vol. 15, 379-384 (2001).
- A29** Vivier R., P. Jamis, Ph. Marchal, H. Muhr et E. Plasari, "Etude rhéologique et calorimétrique d'un gel d'oxyde d'argent obtenu par précipitation", 3<sup>ème</sup> Colloque Science & Technologie des Poudres, Nancy (France), Avril 2001, Récents Progrès en Génie des Procédés, No. 77, Vol. 15, 441-446 (2001).
- A30** Marchal-Heussler L., C. Castel, Ph. Marchal et E. Favre, "Adaptation à l'échelle pilote d'un procédé de fabrication de microsphères par émulsion double- évaporation de solvant", 3<sup>ème</sup> Colloque Science & Technologie des Poudres, Nancy (France), Avril 2001, Récents Progrès en Génie des Procédés, 15(84), 79-86 (2001).
- A31** Amargier C., H. Laouri, P. Hubert, Ph. Marchal, E. Payan, P. Netter and E. Dellacherie, "Associative hyaluronate hydrogels : new biomaterials for cartilage repair", 12th Eurocarb Symposium, Grenoble, 6-9 juillet 2003.
- A32** Sfayhi, D., Ph. Marchal, V. Sadtler, P. Hubert, L. Choplin, E. Dellacherie, M. Ghoul and J.M. Engasser, "Rheological study of hydrophobically associating alginate-non ionic sugar ester aqueous solutions", 17<sup>th</sup> European Colloid and Interface Society (ECIS) Conference, Florence (I), Sept. 21-26, 2003.
- A33** Nzihou A., B. Bournonville, Ph. Marchal et L. Choplin, "Rhéologie et transfert thermique en rhéoréacteur lors de la phosphatation de cendres volantes d'incinération", 9<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, St-Nazaire (F), Septembre 2003.
- A34** Sfayhi, D., Ph. Marchal, V. Sadtler, P. Hubert, L. Choplin, E. Dellacherie, M. Ghoul et J.M. Engasser, "Propriétés rhéologiques de mélanges d'alginate associatif et de caprate de tréhalose", 9<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, St-Nazaire (F), Septembre 2003.
- A35** Sfayhi, D., Ph. Marchal, V. Sadtler, P. Hubert, L. Choplin, E. Dellacherie, M. Ghoul et J.M. Engasser, "Rhéologie de mélanges aqueux d'alginate associatif et de caprate de tréhalose", 38<sup>ème</sup> colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Brest (France), 15-17 octobre 2003.

- A36** Marchal Ph., N. Smirani, L. Choplin, "Principe de superposition temps-température granulaire en rhéologie des poudres", Proc. 9<sup>èmes</sup> Journées de la Matière Condensée, 66-67 (2004).
- A37** Marchal Ph., N. Smirani, L. Choplin, "Influence de la nature et de l'état de surface des grains sur le comportement rhéologique de matériaux granulaires vibrés", 39<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Mulhouse (France), 13-15 octobre 2004.
- A38** Marchal Ph., L. Choplin, "Rheometry of dense granular materials: new instrumental and theoretical tools", Proc. 2<sup>nd</sup> Annual European Rheology Conference, Grenoble (France), 136, April 2005.
- A39** Marchal Ph., L. Choplin, "Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés et analogies moléculaires ", 41<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg (France), 18-20 octobre 2006.
- A40** Marchal Ph., L. Choplin, "Rhéologie des milieux granulaires denses sous vibrations", 12<sup>èmes</sup> Journées de Formulation, Compiègne (France), 6-7 décembre 2006.
- A41** Gouveia L.M., Ph., Marchal L. Choplin, E.K. Penott, A.J.Müller, "Estudio del comportamiento tixotropics de poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas en presencia de un surfactante anionico", XII Coloquio Venezolano de Polimeros, Cumana (Venezuela), may 2007.
- A42** Alvarez O.A., L. Choplin, V. Sadtler , Ph. Marchal, M.J. Stebe, " Influence of process variables on the rheological properties of highly concentrated water-in-oil emulsions", 81st ACS Colloid & Surface Science Symposium Newark (USA), June 24-27 2007.
- A43** Penu C., Ph. Marchal, L. Choplin, G.H. Hu, "Effect of Carbon Nanotubes on the Anionic Polymerization Kinetics of  $\epsilon$ -Caprolactam", Autrans (F), Oct. 2007.
- A44** Alvarez O.A., L. Choplin, V. Sadtler , Ph. Marchal, M.J. Stebe, "Influence of process variables on the rheological properties of highly concentrated water-in-oil emulsions", AIChE Annual Meeting, Nov. 2007.
- A45** Madariaga L. F., Ph. Marchal, C. Castel, E. Favre, L. Choplin, " Rhéologie des milieux granulaires appliquée à l'étude de l'imprégnation de particules poreuses par un polymère", 43<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Palaiseau (France), 20-22 octobre 2008.
- A46** Paruta E., V. Sadtler, Ph. Marchal, L. Choplin, J.-L. Salager, S. Marfisi., C. Baravian, "Gel emulsion: Influence of optimum formulation and fraction of dispersed phase on their rheological properties", 22<sup>nd</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society, Cracovie (Pologne), Septembre 2008.
- A47** Paruta E., V. Sadtler, Ph. Marchal, L. Choplin, S. Marfisi, J.-L. Salager, "Effect of Physicochemical Formulation and Composition on Gel emulsions rheological behavior", 8<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering: Incorporating the 59<sup>th</sup> Canadian Chemical Engineering Conference and the 24<sup>th</sup> Interamerican Congress of Chemical Engineering, Montreal, , p.p. 516e, 2009.

- A48** Madariaga L. F., Ph. Marchal, C. Castel, E. Favre, L. Choplin, 8<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, Montreal (Canada) August 23-27, 2009.
- A49** Guillemin J.-P., H. Nonnet, Ph. Marchal, C. Lemaître, A. Ledieu, "Etude expérimentale du regroupement de particules de ZnO dans des mélanges eau/glycérol", 45<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Lyon (France), 3-5 novembre 2010.
- A50** Girard V., Ph. Marchal and L. Choplin  
"Influence of Water and Supercritical Carbon Dioxide on the Rheological Behaviour of Polycondensate Melts", 43<sup>rd</sup> IUPAC World polymer congress (MACRO2010), Glasgow (SECC), UK, 11-16 July 2010.
- A51** Girard V., Ph. Marchal and L. Choplin  
"Follow-up of the viscosity during the injection of supercritical carbon dioxide in polycondensate melts", 9<sup>th</sup> Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, Sorrento (Napoli), Italy, 5-8 September 2010.
- A52** Girard V., Ph. Marchal et L. Choplin  
"Rhéologie d'un polycondensat sous pression de vapeur d'eau et en présence de dioxyde de carbone supercritique", 45<sup>ème</sup> colloque du Groupe Français de Rhéologie, Lyon, 3-5 novembre 2010.
- A53** Paruta E., V. Sadtler, Ph. Marchal, L. Choplin and C. Baravian,  
"Relationship between elastic modulus, average drop size and interfacial tension in highly concentrated emulsions", Proceedings of the 5<sup>th</sup> World Congress on Emulsions, Lyon, France (2010).
- A54** Fersadou H., V. Sadtler, C. Castel, P. Marchal, L. Choplin, and C. Baravian.  
"A new approach to determine structure-properties relationships of highly concentrated emulsions", Formula VI. Stockholm (2010).
- A55** Tita A., D. Campos, V. Sadtler, Ph. Marchal et V. Falk.  
"Etude de la résistance mécanique de comprimés modèles : Influence de l'activité de l'eau et de la nature des sucres utilisés comme liants", Séminaire 2011 de l'Ecole Doctorale RP2E « Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement », Nancy, 20 janvier 2011, ISBN 2-9518564-9-0.
- A56** Tita A., D. Campos, C. Vallières, V. Sadtler, Ph. Marchal and V. Falk  
"Relationship between mechanical strength and binder properties for agglomerates", 5<sup>th</sup> International Granulation Workshop, Lausanne (Suisse), 20 - 22 Juin 2011.
- A57** Hanotin C., S. Kiesgen de Richter, C.Baravian, P.Marchal et L.Michot,  
"Liquéfaction des milieux granulaires denses sous vibrations", 46<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nancy (France), 19-21 octobre 2011.
- A58** Tita A., D. Campos, V. Sadtler, Ph. Marchal et V. Falk,  
"Effet des conditions de stockage et de la nature des sucres utilisés comme liants sur la résistance mécanique de comprimés modèles", 46<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nancy (France), 19-21 octobre 2011.

- A59** Henry F., J.X. Bouillard, Ph. Marchal, A. Vignes, O. Dufaud et L. Perrin,  
"Ecoulements granulaires : approche rhéologique de l'agglomération des nanoparticules", 46<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nancy (France), 19-21 octobre 2011.
- A60** Paruta-Tuarez E., Ph. Marchal et L. Choplin  
"Rhéologie systémique appliquée à la synthèse de prépolymères polyuréthanes terminé NCO", 46<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nancy (France), 19-21 octobre 2011.
- A61** Castellani R., A. Poulesquen, F. Cuer, Ph. Marchal et L. Choplin,  
"Étude physico-chimique de gels de décontamination hybrides organique/minéral", 46<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nancy (France), 19-21 octobre 2011.
- A62** Mercado R., Ph. Marchal, V. Sadtler et L. Choplin,  
"Etude rhéologique du processus d'hétéroflocculation d'une émulsion cationique en fonction de l'adition de sable de Fontainebleau", 46<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nancy (France), 19-21 octobre 2011.
- A63** Tita A., D. Campos, V. Sadtler, Ph. Marchal et V. Falk,  
"Etude de la résistance mécanique de comprimés modèles : influence de l'activité de l'eau et de la nature des sucres utilisés comme liants", XIII<sup>ème</sup> congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Lille (France), 29 novembre - 1<sup>er</sup> décembre 2011, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 - 2011, ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France.
- A64** Tita A., D. Campos, V. Sadtler, Ph. Marchal et V. Falk,  
"Mise en forme de poudres par compression : étude des relations entre la résistance mécanique d'un comprimé et les caractéristiques physico-chimiques du liant", 7<sup>ème</sup> colloque Science et Technologie des Poudres, Toulouse (France), 4 - 6 juillet 2012.
- A65** Hanotin C., S. Kiesgen de Richter, C. Baravian, Ph. Marchal et L. Michot  
"Ecoulement de milieux granulaires vibrés", 47<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Pau (France), 29-31 octobre 2012.
- A66** Castellani R., A. Poulesquel, Ph. Marchal and L. Choplin  
"Rheological Study of Hybrid Organic / Mineral Gels For Nuclear Decontamination", XVI<sup>th</sup> Int. Congress on Rheology (ICR 2012), Lisbon (Portugal), August 5-10, 2012.
- A67** Hanotin C., S. Kiesgen de Richter, C. Baravian, Ph. Marchal et L. Michot  
"Liquefaction of granular suspensions subjected to vibrations", 8th Annual European Rheology Conference, Leuven, (Belgium), April 2-5, 2013.
- A68** Castellani R., A. Poulesquel, F. Goettmann, Ph. Marchal and L. Choplin  
"Rheological behavior and sol-gel transitions of colloidal gels used for nuclear decontamination", 8th Annual European Rheology Conference, Leuven, (Belgium), April 2-5, 2013.

## PRESENTATIONS ORALES

Ce paragraphe rassemble les conférences ou communications orales que j'ai présentées en tant qu'orateur, dans le cadre de congrès, colloques, séminaires ou manifestations publiques ainsi que mes différentes interventions dans les médias (télévisions, radios, journaux).

### Conférences invitées

- CF1 Colloque Rheometric Scientific, Paris, 26 juin 1997.**  
Ph. Marchal, "Rhéologie systémique".
- CF2 Workshops 2001 Rheometric Scientific, ESIEE, Paris, 18 septembre 2001.**  
Ph. Marchal, "Rhéologie et applications".
- CF3 Workshops 2001 Rheometric Scientific, INSA, Lyon, 19 septembre 2001.**  
Ph. Marchal, "Rhéologie et applications".
- CF4 Séminaire du Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire - UMR 7568, Nancy, 10 octobre.** Ph. Marchal, "Plans d'expériences: la méthode de la surface de réponse".
- CF5 Séminaire du Laboratoire Central de Recherche - Lafarge, Lyon, 17 octobre 2002.** Ph. Marchal, "Rhéologie des milieux granulaires".
- CF6 Séminaire du Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides - UMR 5613, Dijon, 21 octobre 2002.** Ph. Marchal, "Rhéologie des milieux granulaires".
- CF7 Séminaire du Laboratoire Central de Recherche - Lafarge, Lyon, 21 mai 2003.**  
Ph. Marchal, "Rhéologie systémique".
- CF8 Institut Henri Poincaré - La maison des mathématiciens et physiciens théoriciens, Paris, 18 janvier 2005.** Ph. Marchal, "Rheological behavior of dense granular media under vibration; molecular analogy".
- CF9 Séminaire du Laboratoire Physicochimie des Polymères et Milieux Dispersés ESPCI-CNRS UMR7615, Paris, 13 octobre 2005.** Ph. Marchal, "Comportement rhéologique des milieux granulaires denses sous vibration et analogies moléculaires"
- CF10 7ème Journées du GT "Solides divisés" de la SFGP, Formulation des Solides Divisés : des procédés aux propriétés d'usage, Compiègne, 6 et 7 décembre 2006.**  
Ph. Marchal, "Comportement rhéologique des milieux granulaires denses sous vibration."
- CF11 Journée "Rhéologie et interface en milieux dispersés" de la Fédération de Recherche Jacques Villermaux, Nancy, 29 mars 2007,** Ph. Marchal, "Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés et analogies moléculaires".

- CF12 Séminaire du Centre de Recherche Nestlé, Lausanne (CH), 13 juin 2007.**  
Ph. Marchal, "Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies".
- CF13 9th UK Particle Technology Forum, Heriot-Watt University, Edinburgh (UK), 25 et 26 juin 2008,** Ph. Marchal, "Rheology of Powders".
- CF14 Séminaire TA Instruments, Paris, 30 juin 2007.**  
Ph. Marchal, "Rhéologie systémique" et "Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés et analogies moléculaires".
- CF15 Workshop Nestlé "Flowability and Caking of Powders", Orbe (CH), 13 novembre 2008.** Ph. Marchal, " Vibrational powder rheometry".
- CF16 Séminaire TA Instruments, Paris, 27 mai 2010.**  
Ph. Marchal, V. Girard "Rhéologie sous CO<sub>2</sub> supercritique".
- CF17 Séminaire TA Instruments, Paris, 28 juin 2012.**  
Ph. Marchal, " Viscoélasticité des milieux granulaires denses".

### Communications orales

- CO1 4<sup>th</sup> European Rheology Conference, Séville, 4-9 septembre 1994.**  
Ph. Marchal, M. Moan and L. Choplin, "Rheological properties of clay-polymer suspensions".
- CO2 5<sup>th</sup> European Rheology Conference, Portoroz, 6-11 septembre 1998.**  
Ph. Marchal, A. Barois, V. Tréguer, D. Tondeur and L. Choplin, "Rheology of free-flowing granular materials".
- CO3 Assemblée scientifique LSGC, Nancy, 22 janvier 1998.**  
Ph. Marchal, A. Barois, , "Rhéologie des milieux granulaires".
- CO4 34<sup>ème</sup> Colloque Annuel du GFR, Paris, 18-20 octobre 1999.**  
Ph. Marchal, A. Barrois-Cazenave et L. Choplin, "Modélisation structurale du comportement rhéologique de poudres modèles non cohésives".
- CO5 XIII<sup>th</sup> International Congress on Rheology, Cambridge, 20-25 août 2000.**  
Ph. Marchal and L. Choplin, "Rheological Behaviour of dry Granular Materials: a Free Volume Structural Model".
- CO6 3<sup>ème</sup> Colloque Science et Technologie des Poudres, Nancy, 3-5 avril 2001.**  
Ph. Marchal, L. Choplin, "Eléments de physique statistique appliqués à la rhéologie des poudres".
- CO7 9<sup>èmes</sup> Journées de la Matière Condensée, Nancy, 30 août-3 septembre 2004.**  
Ph. Marchal, N. Smirani, L. Choplin, "Principe de superposition temps-température granulaire en rhéologie des poudres".

- CO8 Colloque SPIN, INIST, Nancy, 19 mai 2004**  
Ph. Marchal, "Rhéologie et applications".
- CO9 39<sup>ème</sup> Colloque Annuel du GFR, Mulhouse, 13-15 octobre 2004.**  
Ph. Marchal, N. Smirani, L. Choplin, "Influence de la nature et de l'état de surface des grains sur le comportement rhéologique de matériaux granulaires vibrés".
- CO10 2<sup>nd</sup> Annual European Rheology Conference, Grenoble (France), 136, April 2005.**  
Ph. Marchal, L. Choplin, "Rheometry of dense granular materials: new instrumental and theoretical tools".
- CO11 41<sup>ème</sup> Colloque Annuel du GFR, Cherbourg, 18-20 octobre 2006.**  
Ph. Marchal, N. Smirani, L. Choplin, "Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés et analogies moléculaires".
- CO12 43<sup>ème</sup> Colloque Annuel du GFR, Palaiseau, 20-22 octobre 2008.**  
Ph Marchal, L. F. Madariaga, , C. Castel, E. Favre, L. Choplin, "Couplage entre transfert de matière et transport de quantité de mouvement au sein de particules poreuses imprégnées de polymère".

## Posters

- P01 XII<sup>th</sup> International Congress on Rheology, Québec, 18-23 août 1996.**  
A. Siquin, P. Hubert, M.L. Viriot, Ph. Marchal, L. Choplin and E. Dellacherie, "Rheology of hydrophobically associating propylene glycol alginate (PGA) aqueous solutions".
- P02 Int. Conf. Process Innov. and Intensification, Manchester, 21-22 octobre 1998.**  
L. Choplin, Ph. Marchal, "Rheo-reactor for in situ rheological monitoring of chemical or physical processes".

## **Autres communications publiques**

- CP1 Science en fête, Nancy, 10-12 octobre 1997.**  
Ph. Marchal, "La rhéologie au quotidien".
- CP2 Ecole maternelle Jacques Prévert, Ludres, 29 mai 2009.**  
Ph. Marchal, "Physique et rhéologie à la maison".
- CP3 Portes ouvertes à l'ENSIC de Nancy, 9 octobre 2010.**  
Ph. Marchal, V. Sadtler "Rhéologie et formulation des milieux complexes".
- CP4 125 ans de l'ENSIC et Science en fête, Nancy, 12-13 octobre 2012.**  
Ph. Marchal, "Rhéologie et formulation".
- CP5 Bar des Sciences (Café du Pont Neuf), Paris, 5 décembre 2012.**  
Ph. Marchal, G. Liger-Belair "Sablons le champagne : la physique des bulles et du sable".

## **Interventions dans les médias**

- M1** Interview au Journal télévisé FR3 Lorraine du 12 octobre 1997.
- M2** Article dans le magazine "Process" n° 1158 de mars 2000.
- M3** Article dans l'Est Républicain du 26 mars 2010.
- M4** Interview au Journal télévisé Soir 3 Nancy du 26 mars 2010.
- M5** Article dans le Républicain Lorrain du 4 avril 2010.
- M6** Interview pour France Bleu Lorraine le 13 juillet 2010.