



HAL
open science

Propriétés sous écoulement des suspensions colloïdales de particules non-sphériques : cas des argiles naturelles

Adrian-Marie Philippe

► **To cite this version:**

Adrian-Marie Philippe. Propriétés sous écoulement des suspensions colloïdales de particules non-sphériques : cas des argiles naturelles. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0056 . tel-01749583

HAL Id: tel-01749583

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749583v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Propriétés sous écoulement des suspensions colloïdales de particules non-sphériques : Cas des argiles naturelles

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 22 Avril 2013

pour l'obtention du

Doctorat de l'université de Lorraine

en Mécanique et Énergétique

par

Adrian-Marie Philippe

Composition du jury

<i>Président :</i>	Michel LÉBOUCHÉ	Professeur émérite, Université de Lorraine
<i>Rapporteurs :</i>	Élisabeth LEMAIRE Laurence RAMOS	Directrice de Recherche, Université Nice-Sofia Antipolis Directrice de Recherche, Université Montpellier 2
<i>Examineurs :</i>	Isabelle BIHANNIC Patrick DAVIDSON Laurent MICHOT Frédéric PIGNON Salaheddine SKALI-LAMI	Ingénieure de Recherche, Université de Lorraine Directeur de Recherche, Université Paris-Sud 11 Directeur de Recherche, Université de Lorraine Chargé de Recherche, Université Joseph Fourier Grenoble Maître de Conférences, Université de Lorraine

Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée

Université de Lorraine - CNRS, UMR 7563

2 Avenue de la Forêt de Haye, TSA 60604 54518 Vandœuvre Cedex, France

Remerciements

Cette thèse représente l'aboutissement d'un long parcours, tant universitaire que personnel. Par conséquent, il me tient à cœur de remercier un certain nombre de personnes ayant contribué à ce travail, directement ou non.

Je voudrais remercier mes proches, qui ont incontestablement influencé le chemin que j'ai emprunté ces dernières années. Je ne peux m'empêcher de penser en premier lieu à mes parents. Ils m'ont toujours montré qu'ils avaient confiance en moi et m'ont inconditionnellement encouragé dans les choix que j'ai eu à faire. Pour ça, je les en remercie. Benoit, mon grand frère, a joué un rôle clef dans cette thèse. Alors que je n'avais pas plus de cinq ans (lui en avait déjà 17), il m'expliquait, en m'énonçant le principe de la poussée d'Archimède, pourquoi la bouteille de shampoing remontait à la surface de l'eau du bain. J'ai l'intime conviction que c'est à ce moment que j'ai perçu pour la première fois qu'il était possible de rationaliser une observation par un simple énoncé, le tout étant de trouver les mots justes et de les agencer correctement. De savoir qu'il suffit de trouver les bons mots pour s'expliquer le monde dans lequel nous vivons m'a depuis profondément aidé. Alors voilà, au moins pour cette raison, je lui suis infiniment reconnaissant. Durant ces quatre dernières années, j'ai eu la chance d'avoir à mes côtés quelqu'un avec qui j'ai pu partager mes joies et mes peines quotidiennes. Je sais que ça n'a pas toujours été facile, et qu'elle est aujourd'hui aussi soulagée que je suis heureux à l'idée de déposer mon manuscrit de thèse. Je te remercie Marie, du fond du cœur.

Certains de mes amis ont, d'une façon ou d'une autre, beaucoup compté pour moi. Je pense à Matthieu qui, pendant les années fac, m'a toujours écouté patiemment quand je lui racontais les dernières lois de la physique apprises en cours. Il ne s'est jamais contenté de m'écouter puisqu'il a toujours su me poser les questions m'obligeant à réfléchir un peu plus à ce que je venais tout juste de lui exposer. Je le remercie pour ces moments inoubliables. Je remercie également Luu-Ly qui m'a toujours montré qu'il était fier d'avoir "un pote chercheur". Ça a été important pour moi. Je pense très fort à mon ami Yonel avec qui j'ai pu partagé les tumultes de la vie de thésard. J'ai hâte que l'on puisse parler de la tourmente de la vie de chercheur! La première fois que j'ai eu accès au monde de la recherche, c'était au cours d'un stage de première année de Master. Si ça a été une expérience formidable, c'est parce que j'ai eu la chance de faire partie d'un trinôme de choc. Je remercie donc chaleureusement Elsa et Benjamin pour ces grands moments de notre vie étudiante. Je remercie vivement Pierco qui m'a initié aux joies de la rédaction sous L^AT_EX. Je le remercie également pour tous les bons moments passés autour "d'une p'tite mousse" au Coup du Monocle durant l'année 2009. Je voudrai dire un grand merci à mes collègues de bureau : Yoann, Nadjim, Claire, Sylvain, Caroline et Hugues.

Je n'aurai pas pu mener cette thèse à bien tout seul, sans l'aide précieuse de l'ensemble du personnel du LEMTA. Comment ne pas penser à l'ensemble du personnel administratif grâce auquel le doctorant n'a qu'à faire ses manips et traiter ses données, sans avoir à s'occuper du "reste". Ce "reste" étant conséquent, je remercie sincèrement Edith *LANG*, Irène *LEONARD*, Valérie *REICHHART*, Dalida *SIMONIGH* et les autres pour leur disponibilité, leur patience et leur bonne humeur. Je remercie

également les acteurs de l'atelier mécanique ainsi que Ludovic *BUHLER*, LE support informatique du laboratoire.

J'ai eu la chance de faire cette thèse dans le cadre d'un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche. Je parle ici de chance, car cela m'a permis de rencontrer beaucoup de monde venant de différents laboratoires. Je remercie vivement Erwan *PAINÉAU* du Laboratoire Environnement et Minéralurgie pour les centaines de boudins de dialyse qu'il a bichonnés et pour ses fameux fichiers Excel de poids secs. Venant du même laboratoire, je remercie infiniment Isabelle *BIHANNIC* pour les sessions Matlab, les discussions sur le SAXS et les franches rigolades en *run* synchrotron. En parlant synchrotron, j'ai une pensée sincère pour Javier *PEREZ* et Florian *MÉNEAU* qui nous ont toujours accueilli les bras ouverts sur la ligne SWING. Je dois également dire un grand merci aux personnes du Laboratoire de Physique des Solides dont notamment Johann *DE SILVA* et Marianne *IMPEROR-CLERC* pour la mise en place du dispositif rhéo-SAXS, et Ivan *DOZOV* pour l'étude électro-SAXS. Du LPS toujours, je ne peux qu'être reconnaissant envers Patrick *DAVIDSON* qui a toujours pris le temps de répondre à mes questions.

Un privilège. Je crois que c'est le mot le plus approprié pour décrire la façon dont j'ai vécu cette thèse et c'est uniquement dû aux personnes qui m'ont encadré. En débutant cette thèse, je ne savais pas que j'aurai la chance de rencontrer quelqu'un comme Laurent *MICHOT*, mon co-directeur. Les nombreux moments passés en sa compagnie ont été d'une richesse indescriptible, tant humainement que scientifiquement. Les sessions rédaction d'articles, les nuits synchrotron sur fond de *Clash*, et les nombreux fous rires sont autant de moments que je n'oublierai pas. Je ne le remercierai jamais assez pour la sérénité qu'il m'a apportée et l'enthousiasme sans borne qu'il m'a communiqué.

Si cette thèse est "mon" travail, elle est surtout le fruit de la pensée prolifique de mon directeur de thèse, Christophe *BARAVIAN*. Depuis notre première rencontre en 2006, il a été pour moi un professeur, un modèle, un maître à penser et un ami. Je n'ai jamais été autant stimulé intellectuellement que lorsque nous discutons ensemble dans son bureau. Il m'a appris la rigueur, l'autonomie, l'enthousiasme, mais aussi Hitchcock et le jazz. J'ai beaucoup ri et je n'ai jamais eu peur lorsque j'étais à ses côtés. Aucun mot ne me permettra jamais de lui témoigner entièrement ma gratitude. J'espère simplement avoir été digne de la confiance qu'il m'a accordée et à la hauteur de la Physique qu'il a partagée avec moi. Il nous a quitté bien trop tôt, laissant un vide insondable auprès de ceux qui ont eu le bonheur de le côtoyer. Je souhaite profondément à chacun d'entre nous d'avoir un jour, la chance de rencontrer une personne aussi lumineuse que Christophe.

Cette thèse est dédiée à la mémoire de Christophe Baravian.

Table des matières

Table des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Introduction	1
Chapitre 1 Généralités	5
1.1 Introduction	5
1.2 Les suspensions de sphères dures	6
1.2.1 Sphères dures, non-Browniennes, en régime dilué	7
1.2.2 Sphères dures, non-Browniennes, avec interaction particule-particule	8
1.2.3 Sphères dures, Browniennes, avec interaction particule-particule	8
1.2.4 Sphères dures, régime concentré	9
1.3 Les suspensions de particules non-sphériques	11
1.3.1 Les suspensions diluées	17
1.3.2 Les suspensions semi-concentrées et concentrées	23
1.4 Bilan	28
Chapitre 2 Matériels et Méthodes	33
2.1 Introduction	33
2.2 Les argiles naturelles	34
2.2.1 Description générale et structure cristalline	34
2.2.2 Suspension de smectites	36
2.2.2.1 Modèle attractif	36
2.2.2.2 Modèle répulsif	37
2.2.3 Propriétés orientationnelles et transitions de phases de suspensions colloïdales	38
2.2.4 Préparation des suspensions	39
2.2.4.1 Purification et tri en tailles	40
2.2.4.2 Morphologie	41
2.2.4.3 Stress osmotique	43
2.3 Dispositif expérimental	43

2.3.1	Rhéomètre	44
2.3.1.1	Principes généraux	44
2.3.1.2	Problèmes associés à la rhéométrie	46
2.3.2	Diffusion de rayons-x aux petits angles	47
2.3.3	Dispositif rhéo-SAXS	50
2.4	Bilan	57
Chapitre 3 Rhéofluidification de suspensions de particules discoïdales d'argiles par un dispositif rhéo-SAXS		61
3.1	Introduction	61
3.2	Rheo-SAXS investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disk-like clay suspensions	63
3.2.1	Abstract	63
3.2.2	Introduction	64
3.2.3	Materials and Methods	65
3.2.4	Results	67
3.2.4.1	Rheological behaviour	67
3.2.4.2	SAXS measurements	68
3.2.4.3	Concentration effect	75
3.2.5	Discussion	76
3.2.6	Conclusion and perspectives	79
3.3	Commentaires	80
Chapitre 4 Approche hydrodynamique et influence de la taille des particules		83
4.1	Introduction	83
4.2	Rheological study of two-dimensional very anisometric colloidal particle suspensions : from shear-induced orientation to viscous dissipation	85
4.2.1	Abstract	85
4.2.2	Introduction	85
4.2.3	Materials and Methods	87
4.2.4	Results	90
4.2.4.1	Orientation of clay particles under flow.	90
4.2.4.2	Orientation under flow of an isolated infinitely thin disk.	96
4.2.4.3	From microscopic organisation to rheological properties.	98
4.2.5	Conclusion and perspectives.	102
4.3	Commentaires	103
Chapitre 5 Instabilité de Taylor-Couette en milieu anisotrope		107
5.1	Introduction	107

5.2	Taylor-Couette instability in anisotropic clay suspensions measured using small angle x-ray scattering	109
5.2.1	Abstract	109
5.2.2	Introduction	110
5.2.3	Materials and Methods	111
5.2.4	Results	112
5.3	Deuxième instabilité de Couette-Taylor	116
5.3.1	Brève description de l'instabilité	116
5.3.2	Nouvelle méthode expérimentale	117
	Conclusion et perspectives	119
	Bibliographie	125

Table des figures

1.1	Viscosité relative de suspensions de sphères dures à cisaillement nul.	11
1.2	Représentation du vecteur directeur et des coordonnées sphériques associées θ et ϕ dans le cas : (A) d'un bâtonnet et (B) d'un disque.	13
1.3	Orbites de Jeffery pour une fibre de rapport d'aspect 50 et différentes valeurs de constantes d'orbites. La fibre est centrée à l'origine du repère et les lignes représentent les trajectoires d'une extrémité de la fibre. D'après Petrich <i>et al.</i> (2000)	15
1.4	Représentation d'un bâtonnet de longueur L et de diamètre D. A : deux projections différentes d'une ellipse de demi-grand axe L/2 et de demi-petit axe D/2. B : sphère de rayon L/2.	24
2.1	Représentation schématique (A) d'un tétraèdre et (B) de la couche tétraédrique.	35
2.2	Représentation schématique (A) d'un octaèdre et (B) de la couche octaédrique.	35
2.3	Représentation schématique de la structure cristallographique des smectites.	36
2.4	Schématisation des interactions attractives selon Van Olphen. A : Bord-face, B : Bord-bord et C : face-face.	37
2.5	A : phase liquide isotrope ; B : nématique ; C : colonnaire ; D : colonnaire hexagonal ; E : smectique A ; F : smectique C.	38
2.6	Micrographie MET des particules d'argile étudiées. A : SBId-1 T3. B : N Au-1 T3. C : SWy-2 T2. D : SAz-1 T2. La barre d'échelle correspond à 0,3 μm	41
2.7	Représentation schématique d'une cellule de Couette cylindrique.	44
2.8	Évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour des suspensions de différentes argiles à une force ionique de 10^{-4} M/L. A : beidellite, taille 1. B : montmorillonite du Wyoming, taille 2. C : montmorillonite d'Arizona, taille 2. D : nontronite-1, taille 1.	46
2.9	Schéma de principe de fonctionnement d'un synchrotron (d'après J. F. Santarelli - SOLEIL).	48
2.10	Principe de mesure de diffusion de rayons-x aux petits angles.	49
2.11	Photos du dispositif rhéo-SAXS sur la ligne de lumière SWING. A : vue d'ensemble. B : zoom sur la cellule de Couette.	51
2.12	Cellule de Couette vue de dessus pour illustrer le principe des mesures radiale et tangentielle avec les clichés de diffusion correspondant.	52

2.13	Évolution de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur d'onde q pour un cliché tangentiel (A) et radial (B) obtenue sur une suspension de beidellite T3 de fraction volumique 0,62% (F.I. 10^{-5} M/L NaCl). Les symboles correspondent à l'intensité diffusée dans la direction horizontale (\blacklozenge) et dans la direction verticale (\blacktriangle).	53
2.14	A : évolution de $q^2I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q (cliché tangentiel) obtenue pour des suspensions de beidellite taille 3 de différentes concentrations (F.I. 10^{-5} M/L NaCl). B : distance interparticulaire en fonction de la fraction volumique en particules (échelle logarithmique).	54
2.15	Variations de l'intensité diffusée en fonction de l'angle ψ (à $q = 0,1 \text{ nm}^{-1}$) pour un cliché tangentiel (A) et radial (B) obtenues sur une suspension de beidellite T3 de fraction volumique 0,62% (F.I. 10^{-5} M/L NaCl).	55
2.16	Variations angulaires des clichés de diffusion calculés pour une fonction d'orientation donnée : \bullet radiales, \bullet tangentielles. Les lignes noires représentent les projections de la fonction d'orientation dans le plan du détecteur en mesure radiale et tangentielle. . . .	56
3.1	Schematic representation of the Couette cell, and incident X-ray beam orientation in tangential and radial positions.	66
3.2	Viscosity-vs shear stress for different volume fractions of : A : Idaho beidellite suspensions (ionic strength 10^{-5} M/L) and B : Wyoming montmorillonite suspensions (ionic strength 10^{-4} M/L).	67
3.3	SAXS patterns recorded for a shear rate increasing stage applied to Idaho beidellite suspension ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L). Images are in logarithmic scale with a false colours representation. The black cross corresponds to the seaming between the different parts of the CCD camera.	68
3.4	Anisotropy developed under shear flow in a Couette cell and associated particle orientations. Coloured arrows indicate the incident direction of the X-ray beam in : A : the tangential position and B : the radial position.	69
3.5	SAXS patterns recorded for a shear rate increasing stage applied to Wyoming suspension ($\phi=0.64\%$ and ionic strength 10^{-4} M/L).	69
3.6	Evolution of the scattered intensity I versus scattering vector modulus q in log-log scale at rest (A, Idaho beidellite $\phi=1.02\%$; C, Wyoming montmorillonite $\phi=0.64\%$), and under shear at 2000 s^{-1} (B, Idaho beidellite $\phi=1.02\%$; D, Wyoming montmorillonite $\phi=0.64\%$). For each shear rate different angular integrations are displayed both along radial and tangential directions to reveal the pattern anisotropies (\circ : radial horizontal, \bullet : radial vertical, \triangle : tangential horizontal, \blacktriangle : tangential vertical).	70
3.7	Angular variations on radial (A) and tangential (B) SAXS patterns of a Idaho beidellite sample at 1000 s^{-1} and $q=0.1 \text{ nm}^{-1}$ ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L). Angular variations on radial (C) and tangential (D) SAXS patterns of a Wyoming montmorillonite sample at 1000 s^{-1} and $q=0.06 \text{ nm}^{-1}$ ($\phi=0.64\%$ and ionic strength 10^{-4} M/L). . .	71
3.8	A : Shear reference frame XYZ; B : Laboratory reference frame with X-ray beam incident direction; Blue arrows show the shear plane orientation (OXZ).	72

3.9	Angular variations on radial (A) and tangential (B) Idaho beidellite sample SAXS patterns at 1000 s^{-1} ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L). • : experiments ; - : model adjustments.	73
3.10	Angular variations for different applied shear rates in A : radial and B : tangential Idaho beidellite sample SAXS patterns ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L).	74
3.11	Angular variations for different applied shear rates on Wyoming sample ($\phi=0.64\%$ and ionic strength 10^{-4} M/L) : A : radial ; B : tangential.	74
3.12	Variations of anisotropy parameters with applied shear rates : A : Idaho beidellite suspension ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L) ; B : Wyoming montmorillonite suspension ($\phi=0.64\%$ and ionic strength 10^{-4} M/L).	75
3.13	Variations of the anisotropy parameters a_z/a_x and a_y/a_x as a function of the applied shear rate for different volume fractions of Idaho beidellite particles (A and B) and Wyoming montmorillonite particles (C and D).	77
3.14	Variations of the anisotropy parameters a_z/a_x and a_y/a_x as a function of the applied shear stress for different volume fractions of Idaho beidellite particles (A and B) and Wyoming montmorillonite particles (C and D).	77
3.15	Evolution of α (see text) as a function of a_z/a_x . Open symbols : Idaho beidellite. Filled symbols : Wyoming montmorillonite.	78
3.16	Modelling of the viscosity, for different volume fractions, of suspensions of Idaho beidellite (A) and Wyoming montmorillonite (B). Various symbols : rheological measurements ; Open circles o : effective model.	79
4.1	Schematic representation of the Couette cell and incident X-ray beam orientation in tangential and radial measurements. Examples of SAXS patterns obtained in both measurement configurations are also displayed.	90
4.2	Evolution with shear stress of the viscosity of size 1 N Au-1 (A) and size 1 S B Id-1 (B) suspensions at various volume fractions.	91
4.3	with shear rate of a_y/a_x (A) and a_z/a_x (B) (see text for details) of size 1 N Au-1 and size 1 S B Id-1 suspensions at various volume fractions. The symbols and color codes are those of Figure 4.2.	92
4.4	Evolution with shear stress of a_y/a_x (A) and a_z/a_x (B) (see text for details) of size 1 N Au-1 and size 1 S B Id-1 suspensions at various volume fractions. The symbols and color codes are those of Figure 4.2.	93
4.5	Evolution with shear stress of the viscosity of size 2 N Au-1 (A), size 3 N Au-1 (B), size 4 N Au-1 (C), Size 2 S Az montmorillonite (D), Size 3 S Az montmorillonite (E) and Size 2 S Wy-2 montmorillonite (F) suspensions at various volume fractions.	94
4.6	Evolution with shear stress of a_y/a_x (A) and a_z/a_x (B) for all the swelling clay suspensions used in the present study. The symbols and color codes are those of Figures 4.2 and 4.5.	95

4.7	Evolution with Péclet number of a_y/a_x (A) and a_z/a_x (B) for all the swelling clay suspensions used in the present study. The symbols and color codes are those of Figures 4.2 and 4.5. The solid black lines correspond to the theoretical calculations (see text for details).	96
4.8	Evolution with Péclet number of parameter alpha (see text for details) for all the swelling clay suspensions used in the present study. The symbols and color codes are those of Figures 4.2 and 4.5. The solid line correspond to the theoretical calculations.	101
5.1	Représentation schématique des cellules convectives prenant place dans l’entrefer une fois l’instabilité déclenchée.	108
5.2	Vertical scan of the Couette cell gap before (A) and after (C) instability onset in tangential measurements at different z position for a beidellite suspension (volume fraction of 2%). (B) is a schematic representation of particles orientation in the Couette cell gap. (D) represents the variations of tangential SAXS patterns orientation as a function of the vertical position in the gap before (3500 s^{-1}) and after (3800 s^{-1}) Taylor-Couette instability onset.	112
5.3	Evolution of the critical Taylor number Ta_c as a function of the fluid index n . Insert is an illustration of an Saz experimental flow curve (sample’s volume fraction is equal to 0.57%) fitted with power law (black solid line) with the fluid index $n = 0.67$. Black arrow indicates the instability onset ($\dot{\gamma} = 3500\text{ s}^{-1}$).	113
5.4	Evolution of the normalized vortex cell size as a function of the fluid index n	114
5.5	Evolution of the deviation from the isotropic shear-thinning case ΔTa_c as a function of the medium anisotropy. The black solid line is a guide to the eyes.	115
5.6	Cartographie des écoulements secondaires possibles pour un fluide Newtonien en fonction du nombre de Reynolds au niveau du cylindre intérieur R_i et du cylindre extérieur R_o . D’après Andereck, Liu et Swinney (1986).	116
5.7	Représentation schématique des cellules convectives oscillantes prenant place dans l’entrefer une fois la deuxième instabilité déclenchée.	117
5.8	A : clichés SAXS tangentiels pris à une position verticale fixe et à différents temps, une fois la deuxième instabilité déclenchée. B : évolution de l’orientation des clichés en fonction du temps.	118
1	Représentation schématique de l’angle d’extinction χ en cellule de Couette cylindrique.	122

Liste des tableaux

2.1	Formules structurales des différentes smectites étudiées	40
2.2	Tailles moyennes des particules et polydispersités pour les montmorillonites et la beidellite.	42
2.3	Tailles moyennes des particules et polydispersités pour les nontronites.	42
2.4	Épaisseur moyenne des particules de nontronite-1.	54
2.5	Épaisseur moyenne des particules de montmorillonites et de beidellite.	54
4.1	Characteristic lengths of nontronite particles used in this study	88
4.2	Characteristic lengths of montmorillonites and beidellite particles used in this study	88
5.1	Characteristic lengths of clay particles used in this study	110

Introduction

Les suspensions colloïdales d'argiles naturelles gonflantes font partie de la famille des milieux dispersés car elles sont constituées d'objets (les feuillets argileux) en suspension dans une phase continue (l'eau). Il faut donc bien discerner deux échelles caractéristiques de ce type de milieu. Il y a d'une part, l'échelle relative à la phase dispersante et qui constitue l'échelle macroscopique du système, et d'autre part, l'échelle caractéristique des objets dispersés que l'on considère comme étant l'échelle microscopique des suspensions. Les difficultés éprouvées par les scientifiques tentant de rationaliser les comportements mécaniques de ces milieux, sont dues à l'interdépendance de ces échelles. En effet, lorsqu'ils sont soumis à un champ hydrodynamique ces matériaux montrent des propriétés mécaniques tout à fait remarquables. Ces informations macroscopiques obtenues expérimentalement, sont évidemment des conséquences de l'influence du champ hydrodynamique sur les particules dispersées, *i. e.* sur l'échelle microscopique. La rhéologie, visant à comprendre et à prédire comment ces matériaux s'écoulent, ne peut donc pas s'arrêter à une simple description macroscopique empirique de ces systèmes. Au contraire, elle doit s'évertuer à mettre à jour la globalité des mécanismes régissant le comportement de ces milieux, aux différentes échelles qui les caractérisent. La difficulté vient du fait que ces mécanismes dépendent profondément de la nature des objets dispersés, c'est à dire de leur forme, leur taille, leur concentration et les potentiels d'interactions via lesquels ils interagissent. La multiplicité des paramètres d'influence dans ce genre de matériaux, rend les approches théoriques périlleuses, et par conséquent, les résultats obtenus sont souvent restrictifs. Ainsi, même lorsque certains des plus grands scientifiques du 20^{ème} siècle comme Einstein ou Batchelor, se sont intéressés au cas modèle des suspensions de sphères dures, mono-disperses et non-Browniennes, les résultats obtenus, bien que fondamentaux, se sont avérés être relativement limités.

Les travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit s'inscrivent donc dans une démarche scientifique située à mi-chemin entre investigation expérimentale et description théorique. En effet, les systèmes

étudiés sont très éloignés du cas modèle des sphères dures sans interaction puisqu'ils sont constitués de particules non-sphériques, Browniennes, interagissant via un potentiel de répulsion électrostatique. De plus, nous verrons que nous avons travaillé dans des régimes de concentration dans lesquels les particules sont en interactions hydrodynamiques multiples. D'un point de vue de la rhéologie, nous avons donc essayé de construire une approche adaptée aux dispersions concentrées, à la manière de celle développée par Quemada pour les suspensions de sphères dures. Par ailleurs, la structuration à l'échelle microscopique induite par l'écoulement, et se traduisant par une distribution statistique d'orientation des minéraux argileux, a été caractérisée grâce à des mesures de diffusion de rayons-x en cellule de Couette cylindrique. Ainsi, la problématique à laquelle nous avons tenté de répondre tout au long de cette thèse peut être formulée de la façon suivante : malgré l'apparente complexité des systèmes étudiés, est-il possible, connaissant la structuration à l'échelle microscopique, d'adapter un modèle viscosité - fraction volumique d'origine phénoménologique permettant de décrire la rhéologie en écoulement cisailé des suspensions colloïdales de particules non-sphériques ?

Afin de répondre à cette problématique, ce manuscrit sera organisé en cinq chapitres. Le premier d'entre eux permettra au lecteur de se familiariser, si ce n'est déjà le cas, avec la littérature abondante que nous ont laissée les scientifiques du 20^{ème} siècle. Quelques résultats essentiels sur la rhéologie des suspensions de sphères dures seront rappelés. Cependant, l'essentiel de ce chapitre sera consacré au cas des suspensions de particules non-sphériques puisque c'est de ce type de suspension dont il sera question tout au long de ce manuscrit. Nous reviendrons notamment sur les travaux pionniers de Jeffery, ainsi que sur les nombreuses observations expérimentales ayant fait progresser nos connaissances sur les systèmes dits dilués. Les interactions hydrodynamiques tenant un rôle clef dans les matériaux étudiés, nous discuterons également du cas des systèmes concentrés.

Comme nous l'avons mentionné, il est crucial de connaître précisément la nature des suspensions que l'on souhaite étudier. Ainsi, le deuxième chapitre de ce manuscrit donnera une description de la physico-chimie des minéraux argileux utilisés au cours de ces travaux de thèse. On y trouvera entre autre les formules structurales des argiles étudiées, des informations sur la morphologie des minéraux ou encore quelques éléments sur les transitions de phases connues de certaines argiles naturelles. Le protocole de préparation des suspensions d'argiles sera détaillé. Quelques brèves notions de rhéologie seront également données. Finalement, nous décrirons le dispositif expérimental grâce auquel la ma-

jeure partie des résultats a été obtenue. Le principe de mesure de diffusion de rayons-x aux petits angles, ainsi que les méthodes d'analyse des clichés de diffusion seront plus particulièrement exposés.

Dans le chapitre 3 seront rapportés les premiers résultats obtenus au cours de cette thèse sur le dispositif rhéo-SAXS. Ainsi, nous décrirons la structuration des suspensions d'argiles naturelles à l'échelle microscopique, lorsque celles-ci sont soumises à un écoulement de cisaillement. Une discussion fondamentale dans cette étude, sera menée sur l'adaptation possible de l'approche effective de type Quemada sur nos suspensions de particules discoïdales. Des notions importantes comme la fraction volumique effective ou le nombre de Péclet y seront abordées. Ces résultats seront rapportés tels qu'ils ont été publiés : *Rheo-SAXS investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disk-like clay suspensions*. A. M. Philippe, C. Baravian, M. Imperor-Clerc, J. De Silva, E. Paineau, I. Bihannic, P. Davidson, F. Meneau, P. Levitz et L. J. Michot. **Journal of Physics : Condensed Matter**, 23, 194112, 2011.

Le chapitre 4 présentera les résultats obtenus suite à une vaste campagne expérimentale. Les premiers résultats mis en avant dans le chapitre 3 montreront la nécessité d'approfondir nos investigations expérimentales, en particulier en sondant le champ orientationnel et la rhéologie de suspensions de nouvelles argiles naturelles. Outre la nature de l'argile, une attention particulière sera portée à l'influence de la taille des particules sur les propriétés rhéologiques des suspensions. Ces nouveaux résultats seront présentés sous la forme d'un article, rédigé au cours de cette thèse : *Rheological study of 2D very anisometric colloidal particle suspensions : from shear induced orientation to viscous dissipation*. A. M. Philippe, C. Baravian, V. Bezuglyy, J. R. Angilella, F. Meneau, I. Bihannic et L. J. Michot. **Langmuir**, soumis.

Le dernier chapitre proposera au lecteur de porter un autre regard sur l'interdépendance des échelles macroscopique et microscopique au sein des suspensions de particules non-sphériques. En effet, à travers l'analyse de la première instabilité de Couette-Taylor, nous verrons que, si l'écoulement induit une micro-structuration dans ces milieux, celle-ci peut à son tour influencer les caractéristiques de l'écoulement. L'utilisation du dispositif de mesure de diffusion de rayons-x en cellule de Couette, associée à une analyse de stabilité linéaire pour un fluide en loi de puissance, permettra de montrer comment l'anisotropie induite par l'écoulement principal peut avoir des conséquences remarquables

sur le déclenchement et la morphologie de l'écoulement secondaire. Cette étude sera présentée telle qu'elle a été publiée dans le journal *Physical Review Letters* : *Taylor-Couette instability in anisotropic clay suspensions measured using small-angle x-ray scattering*. A. M. Philippe, C. Baravian, M. Jenny, F. Meneau et L. J. Michot, **Physical Review Letters**, 108, 254501, 2012.

Chapitre 1

Généralités

Sommaire

1.1	Introduction	5
1.2	Les suspensions de sphères dures	6
1.2.1	Sphères dures, non-Browniennes, en régime dilué	7
1.2.2	Sphères dures, non-Browniennes, avec interaction particule-particule	8
1.2.3	Sphères dures, Browniennes, avec interaction particule-particule	8
1.2.4	Sphères dures, régime concentré	9
1.3	Les suspensions de particules non-sphériques	11
1.3.1	Les suspensions diluées	17
1.3.2	Les suspensions semi-concentrées et concentrées	23
1.4	Bilan	28

1.1 Introduction

La nature des fluides que nous utilisons quotidiennement semble, de prime abord, extrêmement diversifiée. Cependant si nous nous plaçons en deçà de l'échelle macroscopique, ces matériaux peuvent faire l'objet d'une description relativement générale. En dehors de l'eau, des huiles et des alcools, la plupart des matériaux peuvent être considérés comme des fluides d'apparence continue, au sein desquels sont dispersées de petites particules, ces dernières constituant l'échelle microscopique de ces systèmes. On peut alors différencier les matériaux selon le type de dispersion qu'ils représentent et nous avons alors :

- les émulsions (gouttelettes liquides dans un liquide non miscible) ;

- les aérosols (gouttelettes liquides dans un gaz) ;
- les fumées, les poudres et les matériaux granulaires (particules solides dispersées dans un gaz ou un liquide) ;
- les mousses (bulles de gaz dans un liquide ou un mélange liquide - solide) ;
- les suspensions (particules solides dans un liquide).

La description approfondie des propriétés complexes de ces systèmes, requiert le choix d'une échelle pertinente qui permet de lier les propriétés macroscopiques du système aux phénomènes physiques intervenant à l'échelle des particules dispersées. À l'image de l'approximation hydrodynamique faite en mécanique des fluides, consistant à décrire les liquides à une échelle comprise entre l'échelle moléculaire et celle du système considéré, le choix d'une échelle, dite mésoscopique, comprise entre la particule dispersée et l'échelle macroscopique, permet d'approcher les milieux dispersés comme des milieux quasi-homogènes. Ainsi, toutes les grandeurs rhéologiques, et en particulier la viscosité, peuvent être approchées comme des fonctions continues de la concentration en particules et des caractéristiques de l'écoulement.

C'est dans ce contexte que les scientifiques cherchent à rationaliser la caractérisation des milieux dispersés. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, même s'ils ne concernent qu'un type de dispersion, les suspensions colloïdales, ont donc vocation à compléter ce champ d'investigation déjà riche. Ainsi, avant de rentrer plus en détail dans les résultats obtenus au cours de cette thèse, nous allons commencer par faire un bilan des connaissances accumulées depuis maintenant plus d'un siècle quant aux propriétés rhéologiques des suspensions. Nous présenterons brièvement le cas des suspensions de sphères dures avant de nous intéresser plus en détail aux suspensions de particules non-sphériques.

1.2 Les suspensions de sphères dures

Les approches théoriques, visant à prédire la viscosité d'une suspension connaissant la concentration en particules, reposent sur le calcul de la solution du problème hydrodynamique au niveau d'une particule individuelle. Il s'agit donc de déterminer le champ de contrainte et de vitesse de déformation auquel est soumis le fluide au voisinage d'une particule. Lorsqu'une particule est suspendue dans un fluide, elle perturbe l'écoulement de ce fluide et génère alors un supplément d'énergie dissipée par frottement visqueux. La viscosité d'une suspension est donc naturellement plus élevée que la viscosité

du fluide suspendant.

Si la description de cette démarche est aisée, son application reste pourtant fortement restreinte. Par exemple, si la particule considérée est une fibre ou un disque, la façon dont elle perturbe les champs hydrodynamiques devient bien plus compliquée à déterminer que dans le cas d'une sphère. Tout ceci est sans compter sur différentes caractéristiques de la suspension, comme par exemple l'influence mutuelle de deux particules voisines dans le cas d'une concentration élevée, le caractère Brownien des particules, ou encore, la présence d'un potentiel d'interaction inter-particules (Van der Waals, électrostatique...). Dans toutes ces situations, la détermination de la viscosité d'une suspension et les calculs qui y sont associés, deviennent rapidement complexes. C'est pour cette raison que les premières théories ayant abouties dans ce domaine sont celles ayant traité le cas idéal des suspensions de sphères dures mono disperses, non-Browniennes, sans interaction, et dans un régime de concentration dit dilué, c'est à dire un régime dans lequel les particules ne sont pas en interaction hydrodynamique.

1.2.1 Sphères dures, non-Browniennes, en régime dilué

Dans le cas d'une suspension de sphères dures, mono disperses et non-Browniennes, une relation explicite liant la viscosité de la suspension à la fraction volumique en particules dispersées a été établie par Einstein (1906) [1]. Elle se présente communément en terme de viscosité relative η_r telle que :

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_f} = 1 + 2,5\phi \quad (1.1)$$

avec η_s la viscosité de la suspension, η_f la viscosité du fluide suspendant, et ϕ la fraction volumique en sphères. Le coefficient 2,5 figurant dans la relation ci-dessus apparait comme étant le paramètre fondamental dans la description de la viscosité des suspensions. Comme nous pourrons le voir lorsque nous nous intéresserons aux suspensions de particules non-sphériques, ce paramètre, appelé viscosité intrinsèque, contient une grande quantité d'informations traduisant notamment la dépendance de la viscosité d'une suspension vis-à-vis des caractéristiques de l'écoulement. Nous reviendrons plus en détail sur ces notions dans la suite de ce manuscrit.

Cette relation au premier ordre en ϕ (plus tard seront déterminés des termes d'ordres supérieurs)

reste valable dans un domaine de concentration en particules extrêmement restreint ($\phi < 0,1\%$). En d'autres termes, cette relation est valable tant qu'une particule en suspension ne ressent pas les perturbations des champs hydrodynamiques engendrées par la particule voisine la plus proche. Ainsi, le surplus de dissipation visqueuse introduit dans la suspension par la présence d'un grand nombre de particules, se résume à la somme sur toutes les particules des effets dûs à la présence d'une particule individuelle. C'est le régime dilué.

1.2.2 Sphères dures, non-Browniennes, avec interaction particule-particule

Le cas des systèmes très dilués est malheureusement trop éloigné des systèmes réels présentant des propriétés mécaniques intéressantes. Il apparaît donc nécessaire d'étendre la relation viscosité - fraction volumique à des domaines de concentrations plus élevées. Sans aller jusque dans les régimes où les suspensions présentent des propriétés de solide (gels ou verres), une première étape dans la complexification du problème réside dans la prise en compte des influences mutuelles de particules voisines. Dans ce régime semi-dilué, on considère le problème hydrodynamique à deux particules : on parle alors d'interactions de paires.

Le calcul des interactions hydrodynamiques entre deux sphères a été effectué par Batchelor et Green (1972) [2, 3] et offre une relation au second ordre en ϕ :

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi + 5,2\phi^2 \quad (1.2)$$

Il est important de remarquer que le terme d'ordre 1 en ϕ est identique à celui trouvé initialement par Einstein (équation (1.1)). La prise en compte des interactions hydrodynamiques permet donc d'étendre le domaine de concentrations dans lequel nous sommes capables de prédire la viscosité d'une suspension de sphères dures à faible cisaillement.

1.2.3 Sphères dures, Browniennes, avec interaction particule-particule

Dès le régime semi-dilué, d'autres types d'interactions (de type thermodynamique) doivent être prises en compte. En particulier, l'agitation thermique Brownienne à laquelle sont soumises les particules de taille inférieure au micron, est d'une importance primordiale puisqu'elle va modifier les interactions hydrodynamiques entre particules. En effet, à température ambiante ($T \simeq 300$ K), le

temps caractéristique Brownien de particules sphériques sub-microniques, ayant par exemple une taille caractéristique $a \simeq 300$ nm, est déterminé par le rapport du carré de la taille de l'objet et du coefficient de diffusion D (l'exemple donné correspond au mouvement rotationnel) :

$$t_{Br} = \frac{a^2}{D} = \frac{8\pi\eta a^3}{k_B T} \quad (1.3)$$

avec k_B la constante de Boltzmann égale à $1,38110^{-23}$ J.K⁻¹.

Comme on peut le voir, ce temps de diffusion Brownien dépend de la viscosité du milieu η , celle-ci pouvant être assimilée à la viscosité du fluide suspendant¹. Dans le cas où le fluide suspendant est de l'eau, on obtient ainsi un temps de diffusion environ égal à 0,15 s. Compte tenu de l'échelle de temps des sollicitations hydrodynamiques classiques appliquées en laboratoire (taux de cisaillement allant de 0,01 à 1000 s⁻¹), il apparaît clairement que les comportements observables des suspensions de particules Browniennes résulteront, au moins en partie, d'une compétition entre énergie d'agitation thermique et énergie hydrodynamique.

Ces effets Browniens, issus des collisions incessantes entre les molécules de fluide suspendant et les particules en suspension, ont été pris en compte pour la première fois par Batchelor (1976) [4] et donnent lieu à la relation suivante :

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2 \quad (1.4)$$

L'équation (1.4) est équivalente à la relation (1.2) obtenue pour des suspensions de particules non-Browniennes, une contribution supplémentaire de $0,97\phi^2$ étant introduite par la prise en compte de l'énergie Brownienne.

1.2.4 Sphères dures, régime concentré

Lorsque les suspensions atteignent des concentrations plus élevées, les interactions thermodynamiques vont profondément modifier les interactions hydrodynamiques entre particules. Adopter une approche théorique pour aborder cette problématique devient alors particulièrement compliqué. Si

1. On notera cependant que dans des régimes de concentrations plus élevées, on pourra adopter une approche de type *milieu effectif*, en considérant que sous l'effet de l'agitation Brownienne, une particule diffuse dans un milieu dont la viscosité est égale à celle de la suspension.

certain auteurs s'y sont malgré tout intéressés, ils ont dû faire des choix souvent restrictifs, et par conséquent, les lois ainsi obtenues n'ont jamais pu recouvrir l'intégralité du domaine de concentrations allant jusqu'à la transition vitreuse ($\phi_g = 0,58$). On citera tout de même l'approche de Beenakker (1984) [5] ayant pris en compte les interactions hydrodynamiques en négligeant celles de type thermodynamique, ce qui lui aura permis de donner une loi au second ordre en ϕ , mais moins précise que celle obtenue plus tôt par Batchelor. Adoptant un point de vue opposé, Russel et Gast (1986) [6] proposeront d'inclure les interactions thermodynamiques en ne retenant que les interactions de paires pour l'aspect hydrodynamique. Cette dernière approche permettra d'étendre le domaine de validité de prédiction de la viscosité à des fractions volumiques allant jusqu'à 0,3 et montrera par la même occasion, l'importance croissante des interactions hydrodynamiques multiples au-delà de cette concentration.

D'autres types d'approches dites phénoménologiques, à mi-chemin entre considérations théoriques et observations expérimentales, ont alors été adoptés afin d'étendre radicalement le domaine de validité en fraction volumique des relations de type $\eta_r = f(\phi)$. En 1951, Mooney [7] obtient une équation pour η_r en considérant l'ajout d'une suspension de fraction volumique ϕ_2 à une suspension de fraction volumique ϕ_1 . Après quelques corrections apportées à cette démarche par Krieger et Dougherty [8, 9], ceux-ci trouveront une solution à l'équation de Mooney prenant la forme suivante :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-q} \quad (1.5)$$

avec ϕ_m la fraction volumique d'empilement maximum des particules en suspension, $q = [\eta]\phi_m$ et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque. La relation (1.5) présente comme intérêt majeur de rendre compte de la divergence de la viscosité à cisaillement nul lorsque la fraction volumique approche de la transition où la suspension passe d'un état liquide à un état solide. Une autre approche phénoménologique, reposant sur le principe de minimisation de l'énergie dissipée par frottement visqueux dans les dispersions, s'est depuis imposée dans la littérature. Ce nouveau point de vue, introduit notamment par Quemada (1977) [10], a permis d'aboutir à une relation viscosité - fraction volumique s'écrivant comme suit :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (1.6)$$

Cette relation s'avérera être en accord avec la description théorique formulée plus tard par Brady (1993) [11]. Par ailleurs, et comme on peut le voir sur la figure 1.1, des données expérimentales (par exemple [8, 12, 13]) permettront de confirmer la relation (1.6).

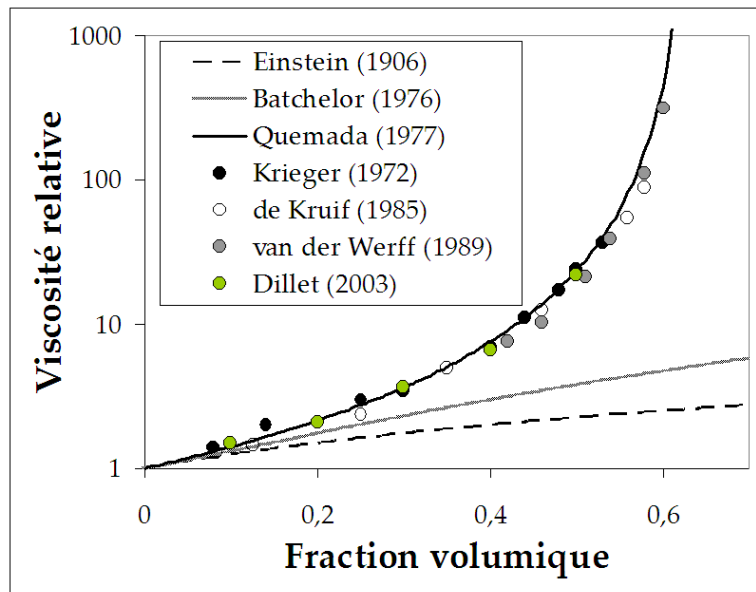


FIGURE 1.1 – Viscosité relative de suspensions de sphères dures à cisaillement nul.

Il faut tout de même préciser que la valeur de ϕ_m reste sujette à discussion. L'ajustement de la relation (1.6), représentée sur la figure 1.1, correspond à $\phi_m = 0,63$, valeur correspondant au packing dense aléatoire et non à la valeur de transition vitreuse de 0,58. Nous verrons plus tard que la relation (1.6) nous permettra d'approcher les phénomènes de dissipation visqueuse dans des suspensions de particules non-sphériques, notamment par l'ajustement de ϕ_m et par la définition d'une fraction volumique effective ϕ_{eff} en lieu et place de la fraction volumique en sphères dures ϕ .

1.3 Les suspensions de particules non-sphériques

Nous venons de le voir, la présence de particules influence les propriétés mécaniques d'une suspension et en particulier, augmente sa viscosité. Il est apparu que les approches théoriques, visant à décrire finement les mécanismes intervenant à l'échelle microscopique dans ces systèmes, se complexifient ra-

pidement lorsque l'on considère des cas différents du cas idéal qu'est celui des suspensions de sphères dures, mono-disperses, non-Browniennes en régime dilué.

Outre les problèmes liés notamment à la prise en compte des interactions fluide-particule et inter-particulaires, de nouveaux problèmes émergent lorsque les particules en suspension ne sont plus sphériques. Pourtant, une grande partie des suspensions qui composent notre quotidien sont faites de particules se présentant sous la forme de chaînes de polymères flexibles, de bâtonnets ou encore de disques. Si ces suspensions possèdent des propriétés mécaniques remarquables, parmi lesquelles nous mentionnerons en particulier leur forte rhéofluidification sous cisaillement, c'est en grande partie dû au champ orientationnel des particules induit par l'écoulement. Une fois encore, les propriétés mécaniques de ces systèmes ne peuvent être décryptées qu'à condition de saisir pleinement la nature des mécanismes liant les échelles macroscopique et microscopique.

Les études théoriques concernant les suspensions de particules non-sphériques reposent sur le même type d'approche que celle que nous venons de décrire pour les suspensions de sphères. La plupart des travaux se concentrent sur les suspensions très diluées en essayant de résoudre le problème hydrodynamique, celui-ci entremêlant le mouvement du fluide suspendant et celui des particules en suspension. Ainsi, l'exercice peut se résumer en trois étapes clefs que sont, la détermination du mouvement d'une particule dans un écoulement donné, la distribution statistique des orientations de plusieurs de ces particules, et finalement, l'estimation de la contribution aux champs hydrodynamiques d'une telle distribution. Il est important de noter qu'une forme analytique de la fonction de distribution des orientations n'est que rarement déterminée, et par conséquent, les travaux théoriques reposent généralement sur la détermination de certains moments de cette fonction, impliqués dans la dissipation visqueuse.

Dans la littérature, il n'est pas de travaux ne s'appuyant pas sur la description incontournable formulée en 1922 par Jeffery [14]. Dans cette étude, l'auteur s'est intéressé au mouvement d'un ellipsoïde isolé, non-Brownien, qu'il soit allongé (*prolate*) ou aplati (*oblate*), dans un écoulement de cisaillement. Afin de comprendre les résultats obtenus, il est indispensable de définir dès à présent certaines caractéristiques du problème que sont : le vecteur directeur d'une particule et les angles des coordonnées sphériques permettant de repérer l'orientation d'une particule ainsi que le plan de cisaillement.

Sur la figure 1.2, on peut voir que le vecteur directeur d'une particule est défini comme étant le

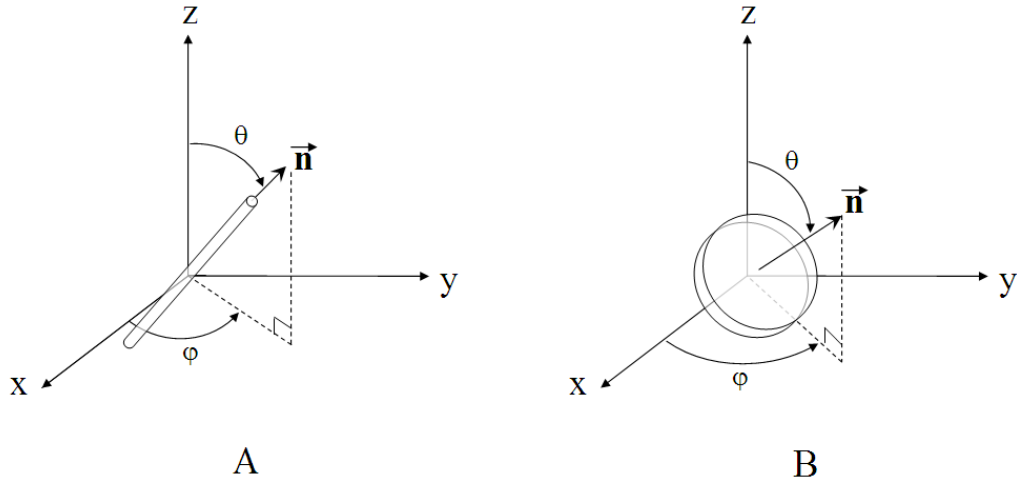


FIGURE 1.2 – Représentation du vecteur directeur et des coordonnées sphériques associées θ et ϕ dans le cas : (A) d'un bâtonnet et (B) d'un disque.

vecteur unitaire pointant dans la direction de l'axe de symétrie de la particule. On notera la distinction qu'il faut alors faire entre d'une part, un ellipsoïde allongé, dont un cas particulier est une particule cylindrique, pour lequel \vec{n} est dans la même direction que le grand axe de la particule (figure 1.2A), et d'autre part un ellipsoïde aplati, un cas particulier étant alors un disque, dont le vecteur directeur pointe dans la direction du petit côté de l'objet (figure 1.2B).

En ce qui concerne l'écoulement, on propose ici de considérer un cisaillement simple caractérisé par un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et tel que le champ de vitesse \vec{u} soit défini comme suit :

$$\vec{u}(x, y, z) = \begin{cases} u_x = \dot{\gamma}y \\ u_y = 0 \\ u_z = 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

Suivant cette définition on a :

- x la direction de l'écoulement,
- y la direction du gradient de vitesse,
- et z la direction de la vorticité.

Il est important de souligner que les travaux de Jeffery considèrent le cas particulier d'un objet ellipsoïdal isolé (sans interaction autre que celle qu'il a avec le fluide suspendant), non-Brownien, non-inertiel² et en suspension dans un fluide Newtonien. Ces travaux ont pour objectif de comprendre la dynamique d'orientation d'une particule dans un écoulement cisailé afin de remonter aux propriétés mécaniques d'une suspension de telles particules (viscosité, contraintes normales).

Dans ce contexte théorique, il a été montré que sous l'effet de l'écoulement, et en plus du mouvement de translation avec le fluide suspendant, une particule est soumise à un mouvement de rotation périodique, appelé *tumbling*, dont les caractéristiques dépendent du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, du rapport d'aspect de la particule r_p ³ et de l'orientation des particules avant la mise en place de l'écoulement. La trajectoire de l'extrémité du vecteur directeur est une ellipse, appelée *orbite de Jeffery*, dont l'orientation par rapport au plan de cisaillement est caractérisée par une constante C . La figure 1.3 représente quelques-unes de ces trajectoires elliptiques pour une fibre de rapport d'aspect égale à 50. Sur cette figure, la constante d'orbite notée C_b correspond à une normalisation de C telle que $C_b = C/(C + 1)$. Ainsi, quand $C_b = 0$ l'axe de symétrie de la particule est dans le plan défini par la direction de l'écoulement et la direction de vorticité (x - z) et, lorsque $C_b = 1$, le vecteur directeur de la particule se trouve dans le plan défini par la direction de l'écoulement et la direction du gradient de vitesse (x - y).

De ces premières descriptions, Jeffery tira plusieurs conclusions quant au mouvement et à l'orientation d'ellipsoïdes en écoulement cisailé :

- l'écoulement induit un mouvement de rotation des particules,
- cette rotation se traduit par le déplacement de l'extrémité du vecteur normale à la particule le long d'une orbite elliptique dont l'orientation dépend de l'orientation initiale de la particule et est indépendante du temps,
- la particule opère ses rotations périodiquement (*tumbling*),
- cette périodicité est une fonction du taux de cisaillement et du rapport d'aspect de la particule.

Dès 1923, Taylor [15] put vérifier, sur des ellipsoïdes allongés et aplatis de rapport d'aspect environ égale à 2, plusieurs des conclusions obtenues par Jeffery dont :

- la nature périodique du mouvement d'une particule,

2. Par non-inertiel, il faut comprendre que le nombre de Reynolds construit sur la dimension caractéristique de la particule est largement inférieur à 1.

3. Dans les chapitres suivants, le rapport d'aspect r_p est tel qu'il est défini par Brenner. Il est supérieur à 1 pour les ellipsoïdes allongés et inférieur à 1 pour les ellipsoïdes aplatis. Dans ce chapitre le rapport d'aspect des particules sera donné dans tous les cas comme le rapport du grand côté de l'objet sur son petit côté.

- la dépendance de ce mouvement à l'orientation initiale de la particule,
- et le caractère elliptique de ce mouvement de rotation.

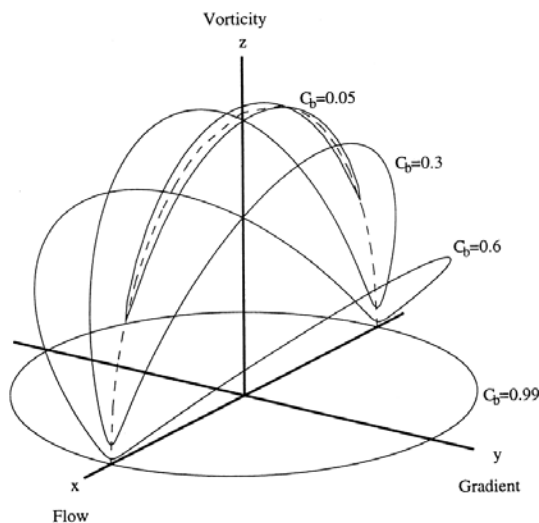


FIGURE 1.3 – Orbites de Jeffery pour un rapport d'aspect de 50 et différentes valeurs de constantes d'orbites. La fibre est centrée à l'origine du repère et les lignes représentent les trajectoires d'une extrémité de la fibre. D'après Petrich *et al.* (2000) [16].

Par ailleurs, Taylor remarqua que, contrairement aux prédictions faites par Jeffery, les particules changent progressivement d'orbite au cours de leurs rotations successives et finissent par approcher une orientation définitive, alors indépendante du temps, et semblant satisfaire à l'hypothèse de minimisation de l'énergie formulée par Jeffery ($C_b \rightarrow 0$). En 1939 Binder [17] publia à son tour des résultats expérimentaux obtenus sur le même type de dispositif expérimental que Taylor mais en s'intéressant cette fois à des particules cylindriques (des cheveux) présentant des rapports d'aspect de 5 à 32. Il observa lui aussi les mouvements périodiques elliptiques et recensa de façon qualitative l'orientation finale adoptée par les particules. Il montra ainsi que les particules de rapport d'aspect inférieur à 15 adoptent une orientation définitive verticale, *i. e.* leur axe de symétrie pointant dans la direction de vorticité, confirmant une nouvelle fois les conclusions tirées par Jeffery sur la base du principe de minimisation de l'énergie. En revanche, les particules de rapport d'aspect supérieur à 15 adoptent toutes une orientation stationnaire dans le plan horizontal (plan de cisaillement) allant ainsi à l'encontre de ce même principe. Cette différence fut alors attribuée, par Binder, aux effets inertiels, négligés dans la description théorique de Jeffery. Plus tard, d'autres séries d'expériences ayant pour objectif de mesurer précisément la valeur du paramètre d'orbite C ainsi que la distribution des orbites sur plusieurs particules seront effectuées. Nous reviendrons sur celles-ci dans la section suivante.

A la fin de son article fondateur, Jeffery essaya de remonter au comportement macroscopique d'une suspension connaissant ses propriétés microscopiques. Malheureusement il se heurta à la dépendance de l'orientation des particules aux conditions initiales, ainsi qu'à la périodicité du *tumbling*, rendant impossible la détermination d'un état d'orientation stationnaire. Cette indétermination de la distribution d'orientations, liée aux dépendances temporelles et aux conditions initiales, sera levée ultérieurement, et une distribution des orientations stationnaire pourra alors être obtenue par la prise en compte de différents phénomènes, faisant défaut dans la théorie de Jeffery, comme la diffusion Brownienne [18, 19] ou les interactions particule-particule (*e. g.* [20, 21, 22]).

Depuis les travaux de Jeffery, de nombreux auteurs se sont intéressés aux questions concernant la rhéologie des suspensions de particules anisotropes. Malgré la richesse de la littérature traitant de ce sujet, il est difficile de synthétiser les informations essentielles ayant émergées de ces travaux. Cette difficulté provient de la multiplicité des paramètres à prendre en considération comme, la forme des particules, les régimes de concentrations, le type d'écoulement ou le caractère Brownien des particules, mais également des différentes approches (théorique, numérique, expérimentale) qui ont été adoptées. Traditionnellement, la problématique de l'orientation de particules non-sphériques en écoulement oppose deux types de particules que sont les ellipsoïdes allongés et aplatis dont les cas limites sont respectivement la fibre (*i. e.* cylindre de diamètre négligeable par rapport à sa longueur) et le disque infiniment fin. Cependant, il nous semble plus intéressant d'articuler la présentation des informations disponibles à ce jour autour de paramètres communs que peuvent présenter les suspensions de ces deux types de particules. Tout comme nous l'avons vu dans la section précédente pour les suspensions de sphères dures, les interactions inter-particulaires et fluide-particule sont d'une importance cruciale vis-à-vis des propriétés de la suspension. Ainsi, ces interactions étant des fonctions de la fraction volumique et du caractère Brownien des particules, nous proposons de présenter tout d'abord les résultats connus pour des suspensions diluées de particules Browniennes ou non, avant de faire le bilan des connaissances concernant le cas des suspensions semi-concentrées et concentrées. Par ailleurs, compte tenu du type d'écoulement étudié dans ces travaux de thèse (écoulement de Couette cylindrique), seules les informations relatives au cas du cisaillement simple ont été considérées.

1.3.1 Les suspensions diluées

Le régime de concentration dit dilué, présente comme intérêt majeur de pouvoir considérer des particules isolées dans l'écoulement. Comme dans le cas des sphères, il faut comprendre à travers le terme "dilué" que les perturbations de l'écoulement principal, induites par la présence d'une particule, ne sont pas ressenties par la plus proche particule voisine. Dans ce régime de concentrations, les particules sont donc séparées d'une distance largement supérieure à leur grand côté. Les suspensions diluées de particules non-sphériques présentant un axe de symétrie, ont fait l'objet de la majeure partie des travaux menés au cours de la première partie du 20^{ème} siècle. Il faut ici reconnaître l'aspect novateur des travaux de Jeffery desquels a découlé l'intégralité des approches théoriques construites jusqu'à ce jour. Cependant, comme nous avons pu le voir précédemment, les travaux de Jeffery ont permis de montrer qu'un ellipsoïde isolé dans un écoulement connaît, outre le mouvement de translation avec le fluide suspendant, un mouvement rotationnel périodique autour de la direction de vorticité dépendant notamment de l'orientation de la particule avant la mise en place de l'écoulement. Il n'est pas inutile de rappeler que ce résultat rend impossible la détermination d'une distribution d'orientations stationnaire et par conséquent des propriétés mécaniques de la suspension. Comme nous allons le voir par la suite, c'est pour cette raison que le premier défi théorique a été d'introduire les effets de l'agitation thermique Brownienne puisqu'il a rapidement été pressenti qu'un tel phénomène mènerait très certainement à l'établissement d'une distribution des orbites indépendante du temps (voir par exemple Burgers (1938) [18]). Par ailleurs, il est intéressant de noter le manque de données expérimentales dont ont souffert les scientifiques jusqu'au début des années 1950, très certainement lié aux obstacles techniques auxquels il fallait alors faire face, ne serait-ce que dans l'élaboration de particules dont on pouvait maîtriser non seulement la forme, mais aussi la taille.

Avant de revenir sur les avancées théoriques faites dans le domaine des suspensions diluées, nous proposons tout d'abord de recenser les investigations expérimentales majeures ayant permis de vérifier les travaux de Jeffery. Les premières mesures expérimentales des périodes de rotation ainsi que des valeurs des constantes d'orbites C ont été effectuées par Trevelyan et Mason (1951) [23]. Dans un écoulement entre deux cylindres concentriques, et contrarotatifs, ils parviennent alors à mesurer les périodes de rotation de sphères (celles-ci étant un cas particulier d'ellipsoïdes) de diamètres 150 et 290 μm (non-Browniennes) et retrouvent que cette période de rotation est inversement proportionnelle au gradient de vitesse et qu'elle est indépendante de la taille des sphères. C'est en effet le résultat obtenu

par Jeffery qui montre que pour un ellipsoïde de demi-grand axe a et de demi-petit axe b , la période T s'écrit :

$$T = 2\pi \frac{(a^2 + b^2)}{ab\dot{\gamma}} \quad (1.8)$$

De façon plus générale, cette période est donnée en fonction du rapport d'aspect r_p de l'ellipsoïde :

$$T = \frac{2\pi}{\dot{\gamma}} \left(r_p + \frac{1}{r_p} \right) \quad (1.9)$$

L'équation (1.9) montre bien que la période T ne dépend que du rapport d'aspect et du taux de cisaillement mais pas de la taille de l'objet. Dans le même article, des mesures similaires sont effectuées sur des particules de forme cylindrique de diamètre $9,5 \mu\text{m}$ offrant des rapports d'aspect allant de 17 à 130. Trevelyan retrouve une fois encore l'indépendance de la période vis-à-vis de la taille de l'objet mais également le fait que cette période est d'autant plus longue que le rapport d'aspect est grand. Par ailleurs, les auteurs remarqueront que la période mesurée, pour un rapport d'aspect donné, ne correspond pas tout à fait à celle prévue par la relation (1.9). Cet effet, mesuré pour la première fois dans ces travaux, avait déjà été envisagé par Burgers [18] au cour d'une comparaison entre la perturbation du champ hydrodynamique induite par un ellipsoïde allongé et par un cylindre de même rapport d'aspect. Il était alors parvenu à la conclusion que le cylindre de rapport d'aspect r_p avait le même effet qu'un ellipsoïde allongé de rapport d'aspect $r_e = 0,74r_p$. Ces conclusions seront justifiées théoriquement par Bretherton (1962) [24] qui montrera que n'importe quel objet axisymétrique suit la description théorique formulée par Jeffery pour des ellipsoïdes, à condition d'utiliser un rapport d'aspect équivalent r_e , différent du rapport d'aspect réel r_p de la particule. Plusieurs séries d'expériences ont été menées sur des particules cylindriques par Trevelyan et Mason [23], Mason et Manley (1956) [25] et Anczurowski *et al.* (1967) [26] mais également sur des disques par Anczurowski et Mason (1967) [20, 27] et Goldsmith et Mason (1962) [28]. À partir des périodes de rotation mesurées, les rapports d'aspect équivalents r_e pour chaque particule de rapport d'aspect r_p ont été calculés. Un bon accord avec la relation déterminée par Burgers fût ainsi obtenue. Cependant, pour des grands rapports d'aspect, Mason et Manley observeront que le rapport r_e/r_p n'est pas constant, mais est une fonction décroissante de r_p , résultat qui sera confirmé en 1971 par Cox [29, 30] dans sa théorie des "grands corps allongés"

(*long slender body theory*). Cox proposera dans le cadre de cette étude une relation entre r_p et r_e pour les particules cylindriques prenant en compte la forme de l'extrémité de la particule à travers le paramètre L (d'autres relations de ce type seront données par différents auteurs, voir par exemple Harris et Pittman (1975) [31]) :

$$r_e = \left(\frac{8\pi}{3L}\right)^{1/2} r_p (\ln(r_p))^{-1/2} \quad (1.10)$$

Utilisant le même dispositif expérimental que Trevelyan, Mason et Manley (1956) [25] ont eux aussi étudié les mouvements de particules cylindriques non-Browniennes en écoulement cisailé. L'originalité de leur article réside dans la mesure de la distribution des orbites qu'ils proposent. Ils montrent ainsi que les orbites définies par des grandes valeurs de C semblent favorisées sur le long terme. Autrement dit, au-delà d'un suffisamment grand nombre de rotations, une distribution stationnaire des orientations est atteinte, pour laquelle les particules s'orientent préférentiellement dans la direction de l'écoulement. Une autre mesure particulièrement intéressante est également faite par Mason et Manley. En suivant la trajectoire d'une particule dans l'écoulement, ils montrent qu'il arrive que la particule change brusquement d'orbite, ce phénomène étant corrélé à l'interpénétration de l'orbite de cette particule avec celle d'une autre particule voisine. Ainsi, ils montrent que, sans qu'il y ait de contact entre les particules, les simples interactions hydrodynamiques suffisent à modifier les trajectoires des particules dans l'écoulement menant la distribution des orientations vers un état stationnaire. Ces résultats seront confirmés théoriquement par Okagawa, Cox et Mason (1973) [32] puis expérimentalement par Okagawa et Mason (1973) [33] sur des particules cylindriques et discoïdales. Ces observations seront au cœur des réflexions qui seront menées quelques années plus tard sur les propriétés de suspensions semi-concentrées et concentrées de particules anisotropes.

Nous venons de le voir, les investigations expérimentales ont permis de mettre en évidence les "points faibles" de la description théorique formulée par Jeffery. En particulier, ces observations ont montré qu'au-delà d'un nombre de rotations suffisant, les particules adoptent une orientation définitive par rapport au plan de cisaillement, indépendante de leur orientation initiale. C'est donc naturellement que les approches théoriques qui succéderont à celle de Jeffery s'efforceront de prendre en compte de nouveaux paramètres qui permettront d'obtenir une distribution stationnaire des orientations.

Dans ce contexte, Simha (1939) [34], puis Kuhn et Kuhn (1945) [35], font partie des premiers à avoir proposé une prise en compte du mouvement Brownien en donnant une expression de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ ne dépendant que du rapport d'aspect f de la particule. Ce résultat, valable dans un régime d'écoulement où l'agitation Brownienne domine le cisaillement, confirmera notamment la relation trouvée un peu plus tôt par Onsager (1932) pour un bâtonnet de très grand rapport d'aspect [36]. Les relations obtenues par Simha pour les cas limites du cylindre infiniment long (équation (1.11a)) et du disque infiniment fin (équation (1.11b)) sont données ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} [\eta] \approx \frac{f^2}{15(\log 2f - 3/2)} + \frac{f^2}{5(\log 2f - 1/2)} + \frac{14}{15} \quad \text{(a)} \\ [\eta] \approx \frac{16}{15} \frac{f}{\tan^{-1} f} \quad \text{(b)} \end{array} \right. \quad (1.11)$$

Ces relations n'étant valables qu'à très faible cisaillement, elles ne permettent de prédire qu'une petite partie du comportement des suspensions de particules Browniennes non-sphériques. Ces suspensions présentent deux plateaux Newtoniens de viscosité, un à faible cisaillement et un à fort cisaillement, séparés par un régime d'écoulement dans lequel la viscosité diminue lorsque le cisaillement augmente. Ce comportement résulte d'une compétition entre deux mécanismes antagonistes. En effet, il y a d'une part, le cisaillement qui tend à orienter les particules dans l'écoulement et d'autre part, les chocs permanents des molécules de fluide suspendant venant frapper les particules en suspension et tendant à rendre aléatoire l'orientation de celles-ci. Ainsi, la dépendance de la viscosité au régime d'écoulement ne peut être décrite uniquement par une fonction du taux de cisaillement mais elle doit être exprimée comme une fonction d'un nombre adimensionnel rendant compte de la compétition que nous venons d'évoquer. Ce nombre sans dimension, apparaissant naturellement dans les descriptions théoriques de Peterlin (1939) [37] ou Simha [34] par exemple, est communément appelé nombre de Péclet (Pe) et peut être défini comme le rapport de deux temps caractéristiques tel que :

$$Pe = t_{Br} \dot{\gamma} \quad (1.12)$$

où t_{Br} est le temps de diffusion Brownien associé à une particule et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. Nous reviendrons plus tard sur ce nombre de Péclet, et en particulier, nous verrons que dans le cas de suspensions non-diluées, nous pourrions considérer que les particules diffusent dans un milieu effectif dont la viscosité est égale à la viscosité de la suspension et non celle du fluide suspendant. Ainsi en

reprenant la définition du temps de diffusion Brownien donnée plus tôt dans ce manuscrit (équation (1.3)), le nombre de Péclet peut s'écrire de la façon suivante :

$$Pe = \frac{8\pi a^3 \eta \dot{\gamma}}{k_B T} \quad (1.13)$$

Dans cette dernière relation, Pe apparaît alors comme le rapport de deux énergies : l'énergie hydrodynamique associée à la contrainte de cisaillement $\eta \dot{\gamma}$ et l'énergie thermique $k_B T$ relative à l'agitation Brownienne.

Ainsi, la nature non-Newtonienne des suspensions de particules Browniennes ellipsoïdales, traduite par la dépendance en Péclet de la viscosité intrinsèque, demandera plus de temps avant d'être retrouvée par les approches théoriques. Une telle description demandera plusieurs étapes, à commencer par la résolution de l'équation de convection-diffusion régissant la distribution des orientations d'ellipsoïdes en écoulement. S'intéressant à la détermination de la solution stationnaire du problème, Peterlin [37] sera le premier à proposer une évolution de $[\eta]$ en fonction du taux de cisaillement. Une théorie plus complète, prenant en compte le mouvement Brownien sera obtenue quelques années plus tard. S'appuyant sur la fonction de distribution obtenue par Peterlin, et considérant que le mouvement Brownien contribue à la dissipation visqueuse, différents auteurs proposeront une description complète de l'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction du nombre de Péclet. Ainsi, Kirkwood et Auer (1951) [38] discuteront le cas des bâtonnets tandis que de leur côté, Kuhn et Kuhn (1945) [35] et Saïto (1951) [39] obtiendront de telles évolutions pour les ellipsoïdes. L'avènement de l'outil informatique permettra en 1955 à Scheraga [40] de tabuler un grand nombre de valeurs de viscosité intrinsèque pour des nombres de Péclet allant jusqu'à 60 et une vingtaine de rapports d'aspect allant de 1 à 300, à la fois pour des ellipsoïdes allongés et aplatis.

Avant de clore cette section bibliographique sur les suspensions diluées de particules anisotropes, certaines études théoriques incontournables doivent être mentionnées. En particulier, Leal et Hinch ont mené des discussions d'une grande richesse, non seulement sur les comportements orientationnels des sphéroïdes soumis à un écoulement, mais également sur la contrainte et la viscosité des suspensions, tout en raffinant la compréhension des mécanismes liés au mouvement Brownien (voir entre autres Leal et Hinch (1971, 1972 et 1973) [19, 41, 42]). Par ailleurs, le travail le plus remarquable est très

certainement celui effectué par Brenner (1974) [43] dans lequel il parvint à formuler une description théorique complète applicable à n'importe quelle particule axisymétrique, n'importe quel écoulement bi-dimensionnel et prenant en compte les effets de l'agitation thermique Brownienne. Il montra alors que l'écoulement d'une suspension diluée de particules à symétrie de révolution peut être intégralement décrit par cinq constantes, appelées constantes matérielles, ne dépendant que du rapport d'aspect de la particule. La connaissance de ces constantes, d'origine purement hydrodynamique, permet en particulier de résoudre l'équation de type Fokker-Plank à laquelle obéit la distribution des orientations [42] et d'obtenir l'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction du nombre de Péclet⁴. Cette évolution est donnée par la relation suivante :

$$[\eta] = 5Q_1 - \frac{15}{4}Q_2 \langle \sin^2 \theta \rangle - \frac{5}{4}B^{-1}(3Q_2 + 4Q_3^0) \langle \sin^2 \theta \cos 2\varphi \rangle + \frac{15}{2}\lambda^{-1}(3Q_2 + 4Q_3) \langle \sin^2 \theta \sin 2\varphi \rangle \quad (1.14)$$

Dans l'équation (1.14), $\langle \sin^2 \theta \rangle$, $\langle \sin^2 \theta \cos 2\varphi \rangle$ et $\langle \sin^2 \theta \sin 2\varphi \rangle$ sont trois moments de la fonction de distribution d'orientations du vecteur directeur à une particule, influant sur la dissipation visqueuse au sein de la suspension. Q_1 , Q_2 et Q_3 sont trois des cinq constantes matérielles définies par Brenner et Q_3^0 est déterminée à partir de Q_3 et N , une autre constante matérielle. Enfin, λ est donné par :

$$\lambda = BPe \quad (1.15)$$

avec $B = \frac{r_p^2 + 1}{r_p^2 - 1}$

L'intérêt majeur des travaux de Brenner est la relation (1.14) offrant un lien explicite entre la viscosité intrinsèque d'une suspension, le nombre de Péclet et l'orientation des particules. Par ailleurs, et comme le signale Brenner lui-même dans l'introduction de son article [43], il publia ces travaux à une période où la littérature, malgré son abondance [19, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48], était particulièrement disparate puisque les différentes études disponibles se focalisaient soit sur un type de particule, soit sur un type d'écoulement et ne permettaient pas de fournir une compréhension synthétique des propriétés rhéologiques des suspensions diluées de particules non-sphériques.

Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur cette description théorique proposée par Brenner au cours du chapitre 4. Le cas des suspensions diluées reste, malgré tout, un cas idéalisé. En effet, le

4. De même, Brenner parvient à déterminer l'évolution des contraintes normales avec le nombre de Péclet.

régime de concentration dit dilué est fortement restreint lorsque les particules en suspension ne sont pas des sphères. Il est donc crucial de comprendre les mécanismes pertinents régissant le comportement des suspensions au sein desquelles les interactions entre particules deviennent importantes. La section suivante est donc consacrée à la littérature ayant traité des suspensions de particules non-sphériques en régimes semi-concentré et concentré.

1.3.2 Les suspensions semi-concentrées et concentrées

Comme nous venons de le voir, il aura fallu plus d'un demi-siècle aux scientifiques pour élaborer une description théorique confortée par des investigations expérimentales et permettant de décrire les mouvements de particules en écoulement cisailé, les distributions d'orientations de celles-ci ainsi que les répercussions à l'échelle macroscopique d'une telle organisation micro-structurale. Au cours de la section précédente, nous avons également entrevu l'importance du rôle joué par les interactions interparticulaires semblant modifier le champ orientationnel des objets, et menant la distribution des orientations vers un état stationnaire. Comme cela a été remarqué par différents auteurs (par exemple Leal et Hinch (1971) [19]), le régime dilué est extrêmement restreint dans les suspensions de particules anisotropes. En effet, lorsqu'elle effectue un mouvement de rotation (dans sa trajectoire elliptique par exemple), une particule va entraîner un volume de fluide, dépendant du rapport d'aspect de l'objet, bien plus grand que le volume de la particule elle-même. Ainsi, même pour une très faible fraction volumique en particule, la fraction volumique en "volume balayé" est considérablement plus grande et, par conséquent, les interactions hydrodynamiques entre particules deviennent rapidement non-négligeables. C'est ce qu'illustre la figure 1.4, dans le cas où les particules en suspension sont des bâtonnets. Sur cette figure, on peut voir que dans un mouvement de rotation, une fibre de longueur L et de diamètre D déplace un volume de fluide correspondant à un ellipsoïde aplati de demi-grand axe $L/2$ et de demi-petit axe $D/2$ (figure 1.4A). Ainsi, pour un nombre de particules par unité de volume n , on a une fraction volumique en ellipses proportionnelle à nL^2D . C'est à travers ces considérations que les travaux de recherche se sont progressivement éloignés du régime de concentration dilué, pour commencer à s'intéresser à deux régimes de concentrations différents : le régime semi-concentré (ou semi-dilué) et le régime concentré (voir par exemple Doi et Edwards (1986) [49]). Le régime semi-concentré, dans lequel on considère que le mouvement de rotation d'une particule n'est pas totalement libre du fait de la présence de particules voisines elles-mêmes en rotation, est alors défini par deux

inégalités (équation (1.16)) reposant sur la prise en compte de ces volumes effectifs⁵.

$$\begin{cases} nL^3 > 1 & \text{(a)} \\ nL^2D \ll 1 & \text{(b)} \end{cases} \quad (1.16)$$

Cette définition du régime semi-concentré revient à considérer que les particules sont séparées d'une distance inférieure à leur longueur, mais largement supérieure à leur diamètre. En d'autres termes, les volumes de sphères inscrites aux bâtonnets (proportionnels à nL^3 , figure 1.4B) s'inter-pénètrent tandis que les volumes ellipsoïdaux (figure 1.4A) restent éloignés les uns des autres. Dans le régime concentré, pour lequel on a $nL^2D < 1$ (mais avec une fraction volumique en particule inférieure à 1), le mouvement rotationnel des particules est fortement restreint, notamment par la présence de particules voisines orientées dans l'écoulement, et il existe une forte probabilité pour que les particules se heurtent dans leurs mouvements respectifs. Dans ce dernier cas, les interactions interparticulaires ne sont plus seulement de type hydrodynamique mais on parle alors d'interaction de contact.

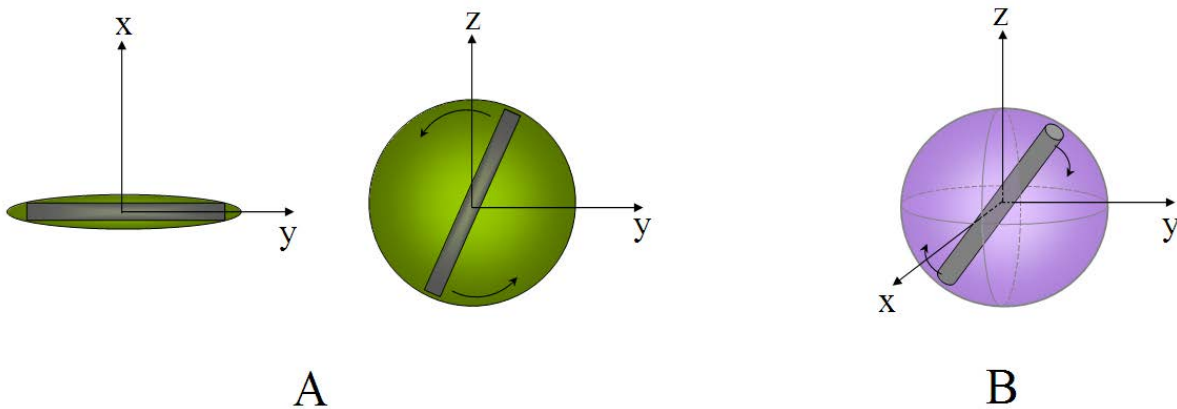


FIGURE 1.4 – Représentation d'un bâtonnet de longueur L et de diamètre D . A : deux projections différentes d'une ellipse de demi-grand axe $L/2$ et de demi-petit axe $D/2$. B : sphère de rayon $L/2$.

La deuxième moitié du 20^{ème} siècle a donc vu les travaux sur les suspensions non-diluées se développer, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. Deux raisons principales peuvent être mises en avant pour justifier cette orientation de la recherche scientifique. La première est liée au développement des outils informatiques ayant permis, par la mise en place de méthodes numériques, la

5. Certains auteurs expriment ces inégalités en fonction de la fraction volumique en particule ϕ telle que : $(\frac{D}{L})^2 < \phi < \frac{D}{L}$ (voir par exemple Folgar et Tucker (1984) [50]).

résolution de problèmes hydrodynamiques plus complexes, prenant dorénavant en compte les interactions entre particules. La deuxième justification de cet intérêt grandissant pour les systèmes concentrés trouve son origine du côté des problématiques industrielles de l'époque. En effet, la production de matériaux composites, formés d'une matrice et d'une ossature et présentant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, représente alors un défi important pour différentes industries (papier, aéronautique, bâtiment...). Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement des caractéristiques de l'ossature, composée le plus souvent de fibres (cellulose, verre), étant amenées à s'écouler au cours du processus de production industrielle. Nous percevons ainsi l'importance de la compréhension du comportement, sous écoulement, de fibres en suspensions concentrées. Nous voyons ici pourquoi, outre leur grand intérêt pour les systèmes concentrés, les scientifiques se sont alors intéressés majoritairement à des suspensions de fibres⁶, au détriment des ellipsoïdes aplatis.

La grande partie des travaux portant sur les suspensions semi-concentrées de fibres traite principalement des effets des interactions entre particules non-Browniennes sur la distribution des orientations et les propriétés mécaniques des suspensions. Reprenant, et développant la loi de comportement donnée par Batchelor (1970) [51, 52] pour une suspension diluée de particules de forme quelconque, Dinh et Armstrong (1984) [53] proposèrent une approche différente pour prendre en compte les interactions interparticulaires. Ils utilisèrent les équations du mouvement données par Jeffery pour obtenir l'orientation d'une fibre test de rapport d'aspect infini immergée dans un milieu dont les propriétés dépendent de la concentration en particules et de l'orientation de celles-ci. Ils trouvèrent ainsi que les fibres s'alignent dans le plan de cisaillement mais, compte tenu de leur épaisseur nulle, ne participent donc pas à la dissipation visqueuse dans la suspension. Ce résultat sera rapidement mis en défaut par des mesures expérimentales, dont, entre autres, celles faites par Bibbo *et al.* (1985) [54].

Doi et Edwards (1978, 1981, 1986) [49, 55, 56, 57] feront partie des premiers auteurs à proposer une étude théorique de la rhéologie des suspensions semi-concentrées de fibres, prenant non seulement en compte les interactions entre particules, mais également le caractère Brownien des objets. Dans ces travaux, la prise en compte des interactions interparticulaires se fait via la définition d'un coefficient de diffusion rotationnelle $\overline{D_r}$ dépendant de l'orientation des fibres (et donc du taux de cisaillement). Une telle approche revient à considérer le comportement d'une particule immergée dans un milieu effectif, composé des autres particules en suspension, et dont les propriétés dépendent du cisaillement et de

6. L'engouement pour les matériaux polymères y est aussi pour beaucoup.

l'orientation des particules. De cette façon, ils ont pu établir une relation liant la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la fraction volumique en particules et au taux de cisaillement (équation (1.17)), valable dans la limite des faibles cisaillements.

$$[\eta] = \frac{\phi k_B T}{10 D_r} \left(1 + 0.0710 \left(\frac{\dot{\gamma}}{D_r} \right)^2 \right)^{-0.525} \quad (1.17)$$

Dans la même lignée, et s'inspirant des travaux de Leal et Hinch sur le mouvement Brownien [19], plusieurs auteurs proposeront de rendre compte des interactions hydrodynamiques entre particules non-Browniennes en régime semi-concentré (ou concentré) par l'intermédiaire d'un tenseur anisotrope de diffusion d'orientation. C'est ce que feront notamment Shaqfeh et Koch [58, 59], Shaqfeh et Fredrickson [60], et plus tard, Rahnama *et al.* [22, 61]. Enfin, d'autres approches théoriques des suspensions concentrées de fibres seront proposées parmi lesquelles nous citerons celle de Sundararajakumar et Koch (1997) [62] reposant sur la prise en compte des interactions de contact entre les particules au détriment des interactions de type hydrodynamique. Des études expérimentales sur les suspensions de fibres non-Browniennes, en régime semi-concentré et concentré, se sont efforcées de comparer les différentes approches théoriques concernant les effets des interactions inter-particules sur l'orientation des particules mais également sur la viscosité des suspensions. En 1992, Stover *et al.* [21] mesurent la distribution stationnaire d'orientations de fibres de rapport d'aspect 16,9 et 31,9 pour des régimes de concentrations élevées tels que $1 \leq nL^3 \leq 45$ (correspondant à des valeurs de nL^2d allant jusqu'à 1,4). Ils montrent ainsi que dans le régime semi-concentré, la distribution des orbites des particules dépend peu de la concentration et qu'elle peut être retrouvée par l'ajustement de la description théorique faite par Rahnama *et al.* [22]. Dans le cas de fibres de rapport d'aspect de 50 et 72, Petrich *et al.* (2000) [16] ont également mesuré les distributions stationnaires d'orbites. Ils ont ainsi mis en évidence une légère diminution de la constante d'orbite moyenne ($\langle C_b \rangle$) lorsque la concentration en particules augmente. Ce comportement est opposé à celui obtenu par l'approche hydrodynamique de Rahnama *et al.* [22] et par la prise en compte des interactions de contact proposée par Sundararajakumar et Koch [62]. Dans ce dernier cas, les valeurs de $\langle C_b \rangle$ augmentent fortement avec les interactions, montrant que sous l'effet des chocs entre les particules, celles-ci se rapprochent du plan de cisaillement. Pour les plus faibles concentrations, les mesures expérimentales donnent des valeurs de $\langle C_b \rangle$ similaires à celles obtenues par Rahnama *et al.* et Sundararajakumar et Koch [62].

Ces mêmes auteurs ont également confronté les mesures et les prédictions de viscosité des suspensions obtenues à travers ces différentes approches. Ces comparaisons ont été effectuées à travers les notions de viscosité relative η_r (rapport de la viscosité de la suspension η_s à celle du fluide suspensé η_f) ou de viscosité spécifique η_{SP} telle que :

$$\eta_{SP} = \eta_r - 1 \quad (1.18)$$

Dans le cas des suspensions de fibres non-Browniennes de très grand rapport d'aspect, en régime dilué et semi-concentré, la contrainte σ peut être exprimée de la façon suivante [52] :

$$\sigma = 2\eta_f \mathbf{E} + \eta_{fibre} \left(\langle \mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{n}\mathbf{n} \rangle - \frac{1}{3} \mathbf{I} \langle \mathbf{n}\mathbf{n} \rangle \right) : \mathbf{E} \quad (1.19)$$

avec \mathbf{n} le vecteur unitaire parallèle à l'axe de symétrie de la particule, \mathbf{I} le tenseur identité et \mathbf{E} le tenseur gradient de la déformation. Les parenthèses angulaires représentent la moyenne sur la distribution d'orientation des particules. Dans ce formalisme, la viscosité spécifique est alors donnée par la relation suivante :

$$\eta_{SP} = \frac{\eta_{fibre}}{\eta_f} \langle n_1^2 n_2^2 \rangle \quad (1.20)$$

où n_1 et n_2 sont les composantes de \mathbf{n} respectivement dans la direction de l'écoulement et dans celle du gradient de vitesse. Enfin, η_{fibre} a été déterminée par Shaqfeh et Fredrickson [60] dans le cas des particules de très grand rapport d'aspect et est telle que :

$$\eta_{fibre} = \frac{\pi n L^3 \eta_f}{3 [\ln(1/c) + \ln(\ln(1/c)) + A(c)]} \quad (1.21)$$

Dans la relation (1.21), n est le nombre de particules par unité de volume, c est la fraction volumique en particules et A est une constante dont la valeur dépend de l'orientation des particules. Ainsi, en utilisant les orientations mesurées et en les combinant aux équations (1.18), (1.20) et (1.21), Stover *et al.* ont pu comparer l'évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique en particules (pour des rapports d'aspect de 17 et 33) aux mesures effectuées plus tôt par Bibbo *et al.* [54]. La viscosité relative estimée par l'approche de Shaqfeh et Fredrickson est d'autant plus sous-estimée par

rapport aux mesures expérimentales que le rapport d'aspect des particules est petit. Petrich *et al.* se sont, quant à eux, intéressés à l'évolution de la viscosité spécifique en fonction de nL^2d dans les régimes semi-concentrés et concentrés. Ils ont alors trouvé un excellent accord entre leurs mesures et celles de Bibbo *et al.*, mais également avec les simulations de Sundararajakumar et Koch reposant sur les interactions de contact sans frottement entre les particules. Ces simulations, où les interactions hydrodynamiques sont remplacées par les interactions de contact, présentent comme intérêt majeur de prévoir une orientation des particules se rapprochant du plan de cisaillement (*i. e.* s'éloignant de l'axe de vorticité) associée à la diminution de la période du mouvement de *tumbling*. La projection de l'axe des particules dans la direction du gradient de vitesse est donc importante, et par cons equent la viscosité de la suspension augmente significativement. C'est pour cette raison que là ou les théories hydrodynamiques, comme celle de Shaqfeh et Fredrickson ou celle de Mackaplow et Shaqfeh [63], sous-estiment la viscosité spécifique des suspensions, les simulations de Sundararajakumar et Koch sont en excellent accord avec les mesures expérimentales de l'évolution de la viscosité spécifique avec la fraction volumique.

1.4 Bilan

Ce chapitre introductif montre l'évolution de nos connaissances de la rhéologie des suspensions au cours du siècle passé. En allant des premières relations viscosité - fraction volumique pour des suspensions de sphères dures, jusqu'aux problèmes liés à l'orientation des particules non-sphériques soumises à un écoulement, nous avons pu prendre la mesure de l'étendue et de la complexité du sujet. Nous avons également mis en évidence le rôle fondamental joué à la fois par les interactions inter-particules et aussi par les interactions fluide - particules. En particulier, il a été montré que ces interactions modifient profondément le champ orientationnel pris par les particules en suspension lorsqu'elles sont soumises à un champ de cisaillement.

Les matériaux présentant des propriétés mécaniques intéressantes sont dans des régimes de concentrations où les interactions hydrodynamiques multiples sont prédominantes. Comme nous avons pu le voir, c'est pour cette raison qu'il existe un grand nombre d'approches théoriques proposant des moyens de rendre compte de ces interactions. Le développement des méthodes numériques semble d'ailleurs assez pertinent dans cette démarche puisqu'elles permettent de raisonner à l'échelle microscopique là où

les approches hydrodynamiques classiques restent dans des réflexions de type milieu continu. Comme le souligne Petrie (1999) [64], le point fort de ces outils numériques raffinés est qu'ils ne requièrent pas de savoir empirique particulier, ni le recours à des paramètres ajustables comme cela est souvent le cas dans les théories classiques. Évidemment, ils ne remplaceront pas la détermination d'une loi de comportement à laquelle pourraient aboutir les approches théoriques, mais ils peuvent s'avérer très utiles dans la résolution de certains problèmes spécifiques.

Les démarches expérimentales mises en œuvre dans la littérature, et visant à mesurer l'orientation sous écoulement de particules non-sphériques, reposent sur des observations directes moyennées sur un grand nombre de particules. Ce type de mesure a donc permis de confirmer certains résultats théoriques concernant la périodicité du mouvement de *tumbling* et la distribution stationnaire d'orbites pour des particules de dimensions caractéristiques allant de la centaine de microns au millimètre. Ces méthodes expérimentales ne permettent donc pas de s'intéresser à des suspensions de particules soumises à l'agitation thermique Brownienne puisque celle-ci devient significative pour des particules sub-microniques. Enfin, il est regrettable de constater que les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature concernent une gamme de rapports d'aspect relativement restreinte.

Les travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit, et traitant de la rhéologie des suspensions d'argiles naturelles en écoulement cisailé, s'inscrivent parfaitement dans les problématiques dégagées au cours de ce chapitre introductif. Cependant, certaines caractéristiques de nos systèmes, que nous devons mentionner ici, rendent ces travaux particulièrement originaux. Tout d'abord, les particules d'argiles naturelles gonflantes que nous avons étudiées présentent une dimension caractéristique de l'ordre de la centaine de nanomètres et sont donc fortement soumises au mouvement thermique Brownien au sein des suspensions. Comme nous le verrons par la suite, il a été mis en évidence que les minéraux argileux en suspension sont parfaitement exfoliés et, compte tenu de leurs très faibles épaisseurs, offrent un très grand rapport d'aspect comparativement à ce que nous avons pu évoquer jusque là. Par ailleurs, et compte tenu de leur petite taille, il n'est pas envisageable de procéder à des observations directes de l'orientation prise par ces particules lorsqu'elles sont soumises à un cisaillement. Comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, nous avons donc eu recours à un dispositif permettant de réaliser simultanément des mesures rhéologiques et des mesures de diffusion de rayons-x aux petits angles. Grâce à ce dispositif rhéo-SAXS, nous avons pu mesurer précisément l'organisation de particules Browniennes fortement anisotropes, et mettre en relation cette structuration à l'échelle microscopique

avec les propriétés mécaniques macroscopiques des suspensions.

+

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

Sommaire

2.1	Introduction	33
2.2	Les argiles naturelles	34
2.2.1	Description générale et structure cristalline	34
2.2.2	Suspension de smectites	36
2.2.3	Propriétés orientationnelles et transitions de phases de suspensions colloïdales	38
2.2.4	Préparation des suspensions	39
2.3	Dispositif expérimental	43
2.3.1	Rhéomètre	44
2.3.2	Diffusion de rayons-x aux petits angles	47
2.3.3	Dispositif rhéo-SAXS	50
2.4	Bilan	57

2.1 Introduction

Ce chapitre est destiné à donner une description des outils techniques et des méthodes utilisés au cours de ces travaux de thèse. Dans une première partie, nous allons donner des notions de base sur les suspensions colloïdales d'argiles naturelles. Tout d'abord, une brève description de la structure cristalline de ces matériaux sera donnée, puis nous nous intéresserons aux interactions inter-particules agissant au sein de ces suspensions. Nous verrons ensuite comment les propriétés physico-chimiques confèrent des comportements de phases remarquables à ces colloïdes. Cela nous amènera naturellement à l'évocation d'un lien multi-échelles entre les caractéristiques microscopiques de ces suspensions et

leurs propriétés à l'échelle macroscopique. Nous verrons ensuite comment ont été préparées les suspensions d'argiles étudiées au cours de cette thèse. On trouvera notamment des informations relatives aux processus de purification des minéraux bruts, de tri en taille des particules de smectites ainsi que de concentration des suspensions par stress osmotique.

Dans une seconde partie, il sera question du dispositif expérimental utilisé pour caractériser le comportement de ces suspensions en écoulement cisailé. Ce sera l'occasion de présenter l'écoulement de Couette cylindrique, écoulement classique en rhéométrie depuis la fin du 19^{ème} siècle, mais également d'aborder l'utilisation du rayonnement synchrotron et des mesures de diffusion de rayons-x aux petits angles.

2.2 Les argiles naturelles

2.2.1 Description générale et structure cristalline

Les minéraux argileux, présentant une structure en feuillets, sont des roches sédimentaires constituant le groupe des phyllosilicates. Ces argiles se forment dans la couche supérieure de l'écorce terrestre par altération des roches au contact de l'eau ou de l'air. Ces minéraux peuvent voir leur structure, et leur composition chimique, modifiées sous l'effet de fortes pressions ou de hautes températures. Par conséquent, il existe une grande diversité parmi ces minéraux selon l'histoire géologique des sites sur lesquels ils se trouvent.

Les feuillets d'argiles sont constitués d'un empilement de couches de composition chimique différentes conférant à ces particules une morphologie bidimensionnelle. Il existe deux types de couches, d'une part la couche tétraédrique et d'autre part la couche octaédrique. La couche tétraédrique est une superposition de tétraèdres élémentaires eux-mêmes constitués de quatre anions O^{2-} formant une cavité dans laquelle se trouve un cation Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} (figure 2.1).

La couche octaédrique est constituée d'octaèdres élémentaires couchés sur une de leurs faces triangulaires. Ces structures sont formées par l'arrangement compact d'anions O^{2-} ou OH^- dont la charge négative est compensée par un cation Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+} situé dans la cavité octaédrique (figure 2.2).

Les minéraux argileux sont classés selon le type d'empilement de ces couches. Les argiles étudiées au cours de cette thèse font toutes partie de la même famille de minéraux argileux des phyllosilicates 2/1

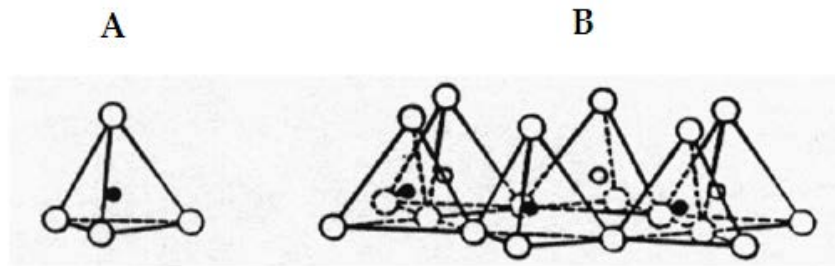


FIGURE 2.1 – Représentation schématique (A) d'un tétraèdre et (B) de la couche tétraédrique.

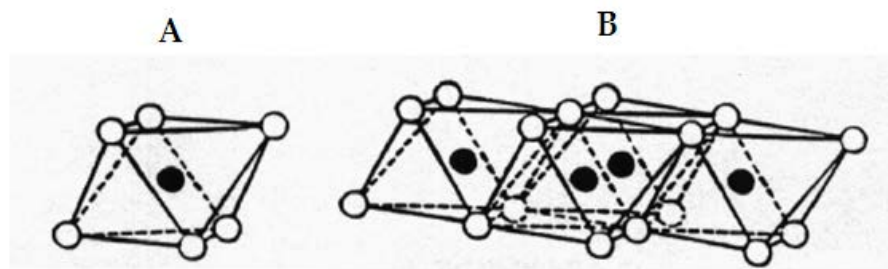
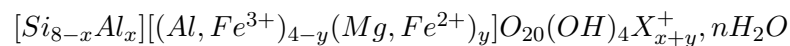


FIGURE 2.2 – Représentation schématique (A) d'un octaèdre et (B) de la couche octaédrique.

(et plus particulièrement des smectites dioctaédriques) constitués d'un empilement de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. La structure cristalline est représentée sur la figure 2.3. Il existe une grande variété de compositions chimiques de ces minéraux, conséquemment aux possibles substitutions isomorphiques $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ dans le tétraèdre et $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$ dans l'octaèdre. La structure présente alors des déficits de charge qui sont compensés par la présence de cations dans l'espace interfoliaire (l'espace séparant deux couches tétraédriques adjacentes). Ainsi la formule générale de ces minéraux s'écrit :



Où x et y représentent le taux de substitution, respectivement dans le tétraèdre et dans l'octaèdre, et X la nature des cations interfoliaires.

Parmi la grande variété de compositions chimiques existantes au sein même des smectites dioctaédriques, nous nous sommes intéressés aux pôles alumino-magnésien (montmorillonite), alumineux (beidellite) et ferrique (nontronite). Les feuillets de ces espèces présentent une très grande anisotropie puisqu'ils peuvent atteindre une extension latérale de l'ordre du micron pour seulement 1 nm d'épaisseur. Comme nous le verrons plus tard, les feuillets peuvent prendre différentes formes dépendantes des

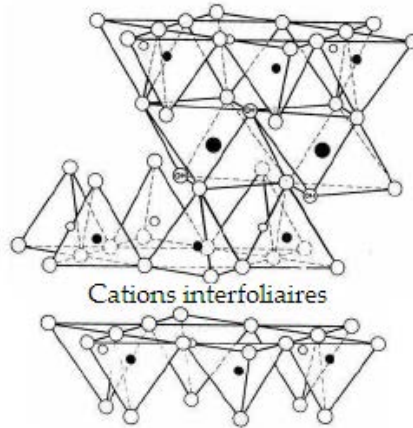


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la structure cristallographique des smectites.

conditions de formation de la structure cristalline et ainsi, nous verrons que si les montmorillonites et les beidellites se présentent sous la forme de plaquettes discoïdales, les nontronites prennent la forme de lattes. Par ailleurs, ces feuillets argileux peuvent s'associer par rapprochement face-face selon la nature des cations interfoliaires ou encore selon la nature ionique du milieu. Cependant, en suspension, il est possible d'obtenir un délaminage complet permettant de considérer les feuillets comme parfaitement individualisés (dans le cas où les cations sont monovalents comme Na^+ et Li^+ par exemple). Nous aurons l'occasion de revenir sur cette individualisation des particules en suspension lorsque nous analyserons les données de diffusion de rayons-x aux petits angles.

2.2.2 Suspension de smectites

Les smectites dont il est question dans cette étude ont comme particularité de former des gels pour des concentrations en particules étonnamment faibles. Ces observations du début du 20^{ème} siècle faites par Freundlich [65] ont rapidement été interprétées par Broughton et Squires [66] comme la manifestation de la formation d'un réseau tridimensionnel gouverné par des interactions attractives bord à bord entre les particules. Cette interprétation a été, et reste encore aujourd'hui débattue, et ce depuis l'étude de Hauser et Reed [67] (1937) ayant conclu à la présence d'interactions de type répulsives entre les particules pour expliquer ces mêmes phénomènes de gélification.

2.2.2.1 Modèle attractif

Suivant les premières interprétations de Broughton et Squires, Van Olphen [68] imagine une structuration tridimensionnelle en "château de cartes" reposant sur des interactions électrostatiques attrac-

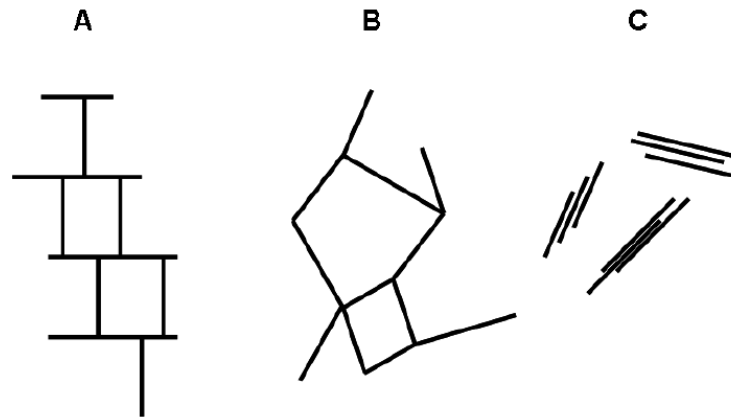


FIGURE 2.4 – Schématisation des interactions attractives selon Van Olphen. A : Bord-face, B : Bord-bord et C : face-face.

tives entre les bords chargés positivement et les faces chargées négativement en pH acide (voir figure 2.4).

Malgré l'engouement de nombreux auteurs pour ce modèle attractif (*e. g.* Khandal et Thadros [69]), Thomas *et al.* [70] mettra en défaut l'hypothèse de base de cette interprétation en montrant que les charges des bords sont toujours négatives pour des $\text{pH} > 3$.

2.2.2.2 Modèle répulsif

En opposition à ce réseau attractif, Norrish [71] propose dès 1954 de considérer la gélification des suspensions de smectites comme le fruit d'une stabilisation par répulsions électrostatiques entre les feuillets. Des mesures de pression interne entre feuillets en fonction de la concentration en électrolyte et de la concentration en particules de smectites, confrontées au modèles DLVO par Callaghan et Ottewill [72], confirmeront l'existence d'interactions répulsives à longue distance dans ces gels. Par la suite, Rand *et al.* (1980)[73], Avery et Ramsay (1986) [74] et Ramsay et Lindner (1993) [75] apporteront eux aussi des confirmations expérimentales de la nature répulsive des interactions des doubles couches diffuses pour des faibles forces ioniques ($< 10^{-3}$ M/L) dans des suspensions de montmorillonite et de Laponite. Le couplage de mesures rhéologiques et de diffusions (lumière, rayons-x, neutrons) ont plus récemment accredité le modèle répulsif dans les suspensions de smectites [76, 77, 78, 79, 80, 81].

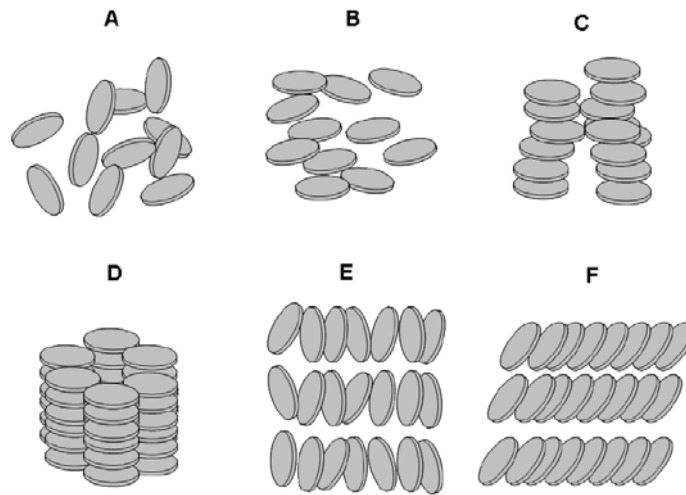


FIGURE 2.5 – A : phase liquide isotrope ; B : nématique ; C : colonnaire ; D : colonnaire hexagonal ; E : smectique A ; F : smectique C.

2.2.3 Propriétés orientationnelles et transitions de phases de suspensions colloïdales

En suspension diluée et sous le seul effet de l'agitation thermique Brownienne, les particules de smectites s'orientent aléatoirement et définissent ainsi l'état isotrope (figure 2.5A). Cependant, comme décrit par Onsager (1949) [82] pour des bâtonnets et pour des disques, des transitions de phases peuvent opérer dans ces milieux sous l'effet d'une compétition entre l'entropie orientationnelle et l'entropie d'encombrement contrôlée par les volumes exclus. De façon générale, des objets non-sphériques en suspension peuvent s'organiser et, selon leurs formes, leurs tailles ou leurs concentrations, décrire différentes phases. Ainsi, la première transition envisageable à partir de l'état isotrope est une transition vers un état où les objets trouvent une orientation préférentielle, cette phase est appelée phase nématique (figure 2.5B).

Les particules discoïdales peuvent présenter d'autres types d'arrangements comme la phase colonnaire (figure 2.5C) ou colonnaire hexagonale (figure 2.5D). Ces deux phases correspondent à une corrélation d'orientation entre les objets, comme dans la phase nématique, mais également une corrélation de position. Enfin, ces mêmes particules peuvent s'agencer en phase smectique avec une orientation moyenne perpendiculaire à celle de la phase nématique (phase smectique A, figure 2.5E) ou avec une orientation inclinée par rapport au directeur de la phase nématique (phase smectique C, figure 2.5F).

Bon nombre de ces phases ont d'abord été observées sur des systèmes colloïdaux inorganiques, comme par exemple le pentoxide de vanadium [83] ou la goethite [84]. Depuis, les transitions isotrope-nématique et nématique-colonnaire ont été décrites dans le cas de suspensions de minéraux discoïdaux et notamment sur de la gibbsite [85, 86, 87].

Depuis les premières observations de l'apparition de biréfringence par Langmuir en 1938 sur des suspensions de bentonite, le cas des phyllosilicates 2/1 est longtemps resté délicat. Ce n'est que très récemment que les transitions isotrope-nématique ont été caractérisées sur ce groupe de minéraux naturels. C'est sur des suspensions de nontronite-2 [79] et de nontronite-1 [88] puis, plus récemment encore sur des suspensions de beidellite [80], que cette transition a été observée. Toutes ces smectites ont comme particularité d'avoir leur déficit de charge localisé dans la couche tétraédrique, tandis que dans le cas des montmorillonites, ce déficit est localisé au niveau de la couche octaédrique et aucune transition de type isotrope-nématique n'a pu être mise en évidence avant la transition sol-gel (de liquide isotrope à gel biréfringent) [78].

2.2.4 Préparation des suspensions

Les résultats obtenus au cours de cette thèse concernent quatre smectites dioctaédriques : une nontronite d'Australie (NAu-1), deux montmorillonites, une du Wyoming (SWy-2) et une de l'Arizona (SAz-1) et une beidellite (SBId-1). Elles ont toutes été acquises auprès de la Source Clays Minerals Repository de la Clay Mineral Society (Purdue University, West Lafayette, Indiana, États-Unis).

Les formulations structurales ont été établies par couplage d'analyses chimiques et de mesures spectroscopiques (infrarouge, Mössbauer...) par Vantelon *et al.* (2001) [89] pour les montmorillonites, Post *et al.* (1997) [90] pour la beidellite et Gates *et al.* (2002) [91] pour les nontronites. Ces formules sont résumées dans le tableau 2.1.

Si l'on veut par la suite comprendre le comportement des suspensions de smectites sous écoulement, il est indispensable d'avoir au préalable maîtrisé toutes les étapes de leur préparation. Comme nous l'avons déjà souligné précédemment, les propriétés macroscopiques de ces systèmes (gélification, transition de phase...) dépendent fortement de nombreux paramètres entrant en compte dans la préparation des suspensions comme par exemple, la taille des objets, leur concentration ou le milieu ionique dans lequel ils sont dispersés. Nous allons donc donner quelques détails sur le protocole de préparation et

TABLE 2.1 – Formules structurales des différentes smectites étudiées

Argile	Formule structurale
SBIId-1	$(\text{Si}_{7,27}\text{Al}_{0,73})(\text{Al}_{3,77}\text{Fe}_{0,11}^{3+}\text{Mg}_{0,21})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,67}$
SWy-2	$(\text{Si}_{7,74}\text{Al}_{0,26})(\text{Al}_{3,06}\text{Fe}_{0,42}^{3+}\text{Fe}_{0,03}^{2+}\text{Mg}_{0,48})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,77}$
SAz-1	$(\text{Si}_{7,95}\text{Al}_{0,05})(\text{Al}_{2,75}\text{Fe}_{0,17}^{3+}\text{Mg}_{1,07})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1,1}$
NAu-1	$(\text{Si}_{6,98}\text{Al}_{0,95}\text{Fe}_{0,07}^{3+})(\text{Al}_{0,36}\text{Fe}_{3,61}^{3+}\text{Mg}_{0,04})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1,05}$

de caractérisation des suspensions d'argiles.

2.2.4.1 Purification et tri en tailles

Compte tenu de la diversité chimique des cations présents dans l'espace interfoliaire, la première étape de préparation des suspensions consiste à les échanger par des cations Na^+ ou Li^+ . Ainsi, l'argile réduite en poudre est dispersée à 40 g/L dans une solution concentrée à 1M de chlorure de sodium (Normapur, VWR) ou de chlorure de lithium (Acros) pendant 24 h, puis centrifugée à 7700 g pendant 20 minutes. Le culot de centrifugation est redispersé dans de l'eau distillée et cette étape de centrifugation est répétée trois fois, permettant un échange complet des cations interfoliaires par le cation souhaité.

L'étape suivante est une étape de rinçage ayant pour but d'éliminer l'excès de chlorure issu de l'étape d'échange cationique. La suspension est à nouveau centrifugée à 7700 g pendant 20 minutes puis redispersée dans l'eau distillée. Puis, afin d'assurer l'élimination complète du chlorure, la suspension est lavée en introduisant l'argile dans des tubes de dialyse en cellulose régénérée (membranes Visking, 76mm, Roth). Ces membranes présentent un seuil de coupure à 14000 Da permettant uniquement le transfert des ions et de l'eau osmosée (MilliQ). L'eau est renouvelée plusieurs fois pendant les deux semaines de cette étape et sa conductivité est contrôlée jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur inférieure à 5 μS .

Finalement l'argile est placée en cône d'Imhoff pendant 24h afin d'ôter par sédimentation les minéraux accessoires.

Comme nous le verrons plus tard, la taille des particules est un paramètre clef dans la compréhension des propriétés de ces suspensions colloïdales. Ainsi le tri en taille des particules d'argile apparaît comme une étape indispensable du protocole de préparation des suspensions. Les suspensions purifiées sont soumises à trois centrifugations successives de 90 min chacune à 7000, 17000 puis 35000 g. À chaque étape, les culots de centrifugations sont redispersés dans l'eau osmosée et constituent finalement les tailles 1, 2 et 3 auxquelles nous ferons référence par la suite. Une quatrième taille peut être obtenue en concentrant par rotoévaporation le surnageant restant après la troisième centrifugation. Cette taille est référencée par la suite comme étant la taille 4.

2.2.4.2 Morphologie

Comme nous l'avons vu dans la partie introductive, les propriétés rhéologiques des suspensions colloïdales sont intrinsèquement liées à la morphologie des particules en suspension. Une caractérisation précise de la forme et de la taille des particules est donc incontournable. Une étude au Microscope à Transmission Électronique des feuillets de smectites étudiés a donc été menée et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

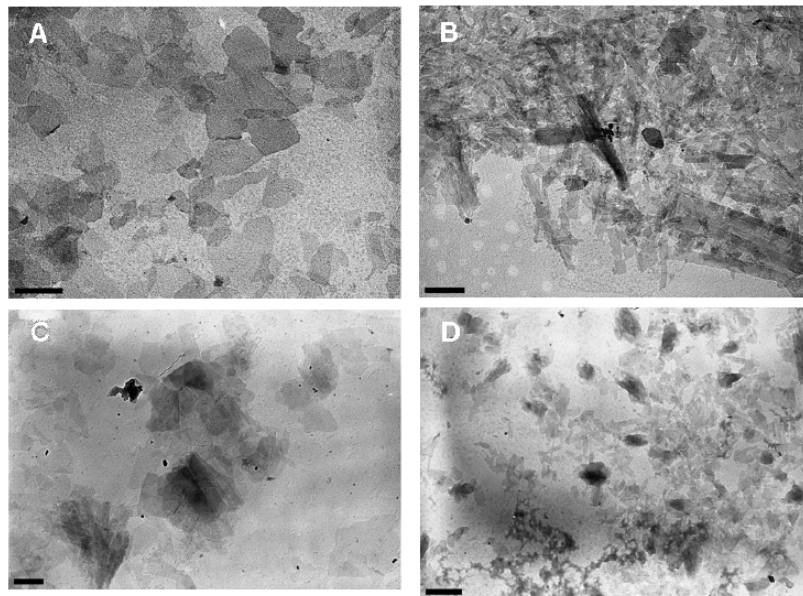


FIGURE 2.6 – Micrographie MET des particules d'argile étudiées. A : SBId-1 T3. B : NAu-1 T3. C : SWy-2 T2. D : SAz-1 T2. La barre d'échelle correspond à $0,3 \mu\text{m}$.

Comme nous pouvons le voir en première approche sur la figure 2.6, il semble difficile d'attribuer

TABLE 2.2 – Tailles moyennes des particules et polydispersités pour les montmorillonites et la beidellite.

	SAz		Beid	SWy-2
	Taille 2	Taille 3	Taille 1	Taille 2
Diamètre moyen (nm)	150	95	320	240
Polydispersité (%)	42	19	46	93

TABLE 2.3 – Tailles moyennes des particules et polydispersités pour les nontronites.

	NAu-1			
	Taille 1	Taille 2	Taille 3	Taille 4
Longueur moyenne (nm)	580	460	350	196
Polydispersité (%)	52	53	47	44
Largeur moyenne (nm)	61	60	54	138
Polydispersité (%)	50	55	35	38

une forme définitive à ces particules compte tenu de l'irrégularité de leurs contours observés sur les clichés de MET. Cependant, nous pouvons considérer que les particules de beidellite (figure 2.6A) et de montmorillonites (figure 2.6C et 2.6D) sont discoïdales [80, 81] tandis que les particules de nontronite (figure 2.6B) se présentent sous la forme de lattes allongées [79, 88].

Afin de déterminer la taille moyenne des particules pour chaque groupe de taille obtenu par le protocole décrit précédemment, les clichés MET sont analysés et une mesure de la plus grande corde est faite sur un minimum de 150 particules. Par ailleurs, la polydispersité σ_D , en diamètre (pour les particules discoïdales) ou en longueur et en largeur (pour les lattes,) est calculée de la façon suivante :

$$\sigma_D = \frac{\sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2}}{\langle D \rangle} \quad (2.1)$$

Où $\langle D \rangle$ est le diamètre moyen mesuré pour les particules discoïdales ou la longueur et la largeur moyenne pour les lattes.

Les tailles moyennes ainsi déterminées et les polydispersités associées sont répertoriées dans le tableau 2.2 pour les particules de montmorillonites et de beidellite et dans le tableau 2.3 pour la nontronite.

L'épaisseur des particules d'argiles est déterminée grâce aux mesures de diffusion de rayons-x aux petits angles et à l'établissement des lois de gonflement de ces suspensions. Le détail et les résultats

de ces mesures seront donnés dans la partie suivante lorsque nous aborderons le principe des mesures de diffusion de rayons-x aux petits angles.

2.2.4.3 Stress osmotique

La concentration en particules ainsi que la force ionique du milieu suspensé sont en grande partie à l'origine des propriétés mécaniques des suspensions colloïdales de smectites. Nous allons donc expliquer ici le principe de concentration des suspensions par stress osmotique.

L'osmose est un transfert de solvant à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. Ce processus, déjà utilisé pour concentrer des suspensions de latex et de laponite [76, 92, 93, 94], a été mis en œuvre pour les suspensions d'argiles étudiées dans cette thèse en utilisant un polymère de masse molaire environ égale à 20000g/mol, le polyéthylène glycol (PEG, Roth).

Les suspensions d'argiles sont donc placées dans des tubes de dialyse (membranes en cellulose régénérée, Visking, 34mm, Roth) dont le seuil de coupure est à 14000 Da. Ces membranes sont préalablement rincées à l'eau osmosée et conditionnées à la force ionique souhaitée pendant 24h. Des solutions de différentes concentrations en PEG sont préparées par dilution dans des solutions de chlorure de sodium (ou de lithium) à différentes forces ioniques. Les tubes de dialyse sont alors immergés dans les solutions de polymère puis stockés à 20°C à l'abri de la lumière.

Les solutions de PEG sont renouvelées après deux semaines, puis l'expérience est arrêtée au bout d'un mois, l'équilibre osmotique étant alors atteint [93, 94]. Les suspensions d'argiles sont alors récupérées et leur concentration massique est déterminée par perte de poids après séchage. La fraction volumique en particules de chaque suspension est alors donnée par le rapport de la concentration massique par la densité de chaque argile (2,7 g/cm³ pour la beidellite et les montmorillonites et 3 g/cm³ pour la nontronite-1).

2.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, grâce auquel la majeure partie des résultats de cette thèse a été obtenue, est un outil original permettant de procéder à des mesures des propriétés rhéologiques des suspensions

d'argiles, couplées à des mesures de diffusion de rayons-x aux petits angles. Ce dispositif permet ainsi de mettre en lien les propriétés structurales de la matière à l'échelle microscopique, aux propriétés mécaniques macroscopiques des systèmes étudiés. Cet outil implémenté sur la ligne de lumière SWING au synchrotron SOLEIL (Orsay, France) est un rhéomètre rotatif équipé d'une cellule de Couette cylindrique en polycarbonate. Comme nous allons le voir, les investigations expérimentales rendues possibles par ce dispositif nous ont permis d'étudier le comportement des suspensions colloïdales de particules fortement anisotropes sous l'effet d'un champ de cisaillement.

2.3.1 Rhéomètre

2.3.1.1 Principes généraux

Le MCR 501, fabriqué par Anton Paar, et utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse, fait partie des rhéomètres à contrainte imposée. S'il est possible d'effectuer différents types de mesures avec un tel rhéomètre (oscillatoire, fluage...) nous ne nous en sommes servis uniquement dans le but de caractériser le comportement rhéofluidifiant des suspensions d'argiles, *i. e.* la dépendance de la viscosité dynamique de cisaillement avec la contrainte de cisaillement.

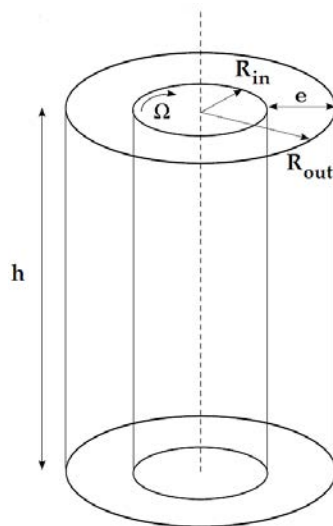


FIGURE 2.7 – Représentation schématique d'une cellule de Couette cylindrique.

La géométrie de Couette utilisée est composée de deux cylindres coaxiaux de rayons $R_{in}=9.75$ mm et $R_{out}=10.25$ mm offrant un entrefer de $500 \mu\text{m}$ et une hauteur immergée de 18 mm. Les petites dimensions de cette cellule ont été choisies pour des raisons de compatibilité avec les mesures de

diffusion de rayons-x aux petits angles. Dans la configuration de mesure utilisée, le cylindre extérieur reste fixe (stator) tandis que le cylindre intérieur est entraîné par l'axe de rotation du rhéomètre (rotor). La détermination de la viscosité de cisaillement repose sur une mesure indirecte réalisée par le rhéomètre. En effet, lorsque l'appareil de mesure impose une contrainte, il va en réalité imposer un couple (Γ s'exerçant sur les parois du cylindre intérieur en contact avec le fluide) et mesurer la vitesse de rotation du cylindre intérieur qui en résulte (Ω). Connaissant les paramètres géométriques de la cellule de Couette, que sont notamment la hauteur immergée du cylindre intérieur, h , et les rayons des cylindres, le rhéomètre peut alors déterminer la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse ($\dot{\gamma}$) s'appliquant dans l'entrefer via les facteurs géométriques F_σ et $F_{\dot{\gamma}}$:

$$\begin{cases} F_\sigma = \frac{R_{out}^2 + R_{in}^2}{4\pi h R_{out}^2 R_{in}^2} \\ F_{\dot{\gamma}} = \frac{R_{out}^2 + R_{in}^2}{R_{out}^2 - R_{in}^2} \end{cases} \quad (2.2)$$

Avec :

$$\begin{cases} \sigma = F_\sigma \cdot \Gamma \\ \dot{\gamma} = F_{\dot{\gamma}} \cdot \Omega \end{cases} \quad (2.3)$$

Où σ est la contrainte de cisaillement, conséquence des mouvements relatifs des couches de fluides cisillées dans l'entrefer sous l'effet du gradient de vitesse (entre le cylindre intérieur en rotation et le cylindre extérieur fixe). La viscosité dynamique de cisaillement (η en Pa.s) se déduit alors de la relation suivante :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

Dans le cas des fluides non-newtoniens la viscosité de cisaillement n'est pas constante et dépend du cisaillement. C'est le cas des suspensions d'argiles qui, pour de très faibles fractions volumiques en particules, vont présenter un comportement rhéofluidifiant allant jusqu'au gel à seuil d'écoulement. Ainsi, les mesures faites sur le rhéomètre nous ont permis d'établir les courbes d'écoulement de toutes les suspensions testées, *i. e.* les courbes d'évolution $\eta = f(\sigma)$. Quelques exemples d'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement, obtenus pour différentes suspensions d'argiles naturelles, sont représentés sur la figure 2.8.

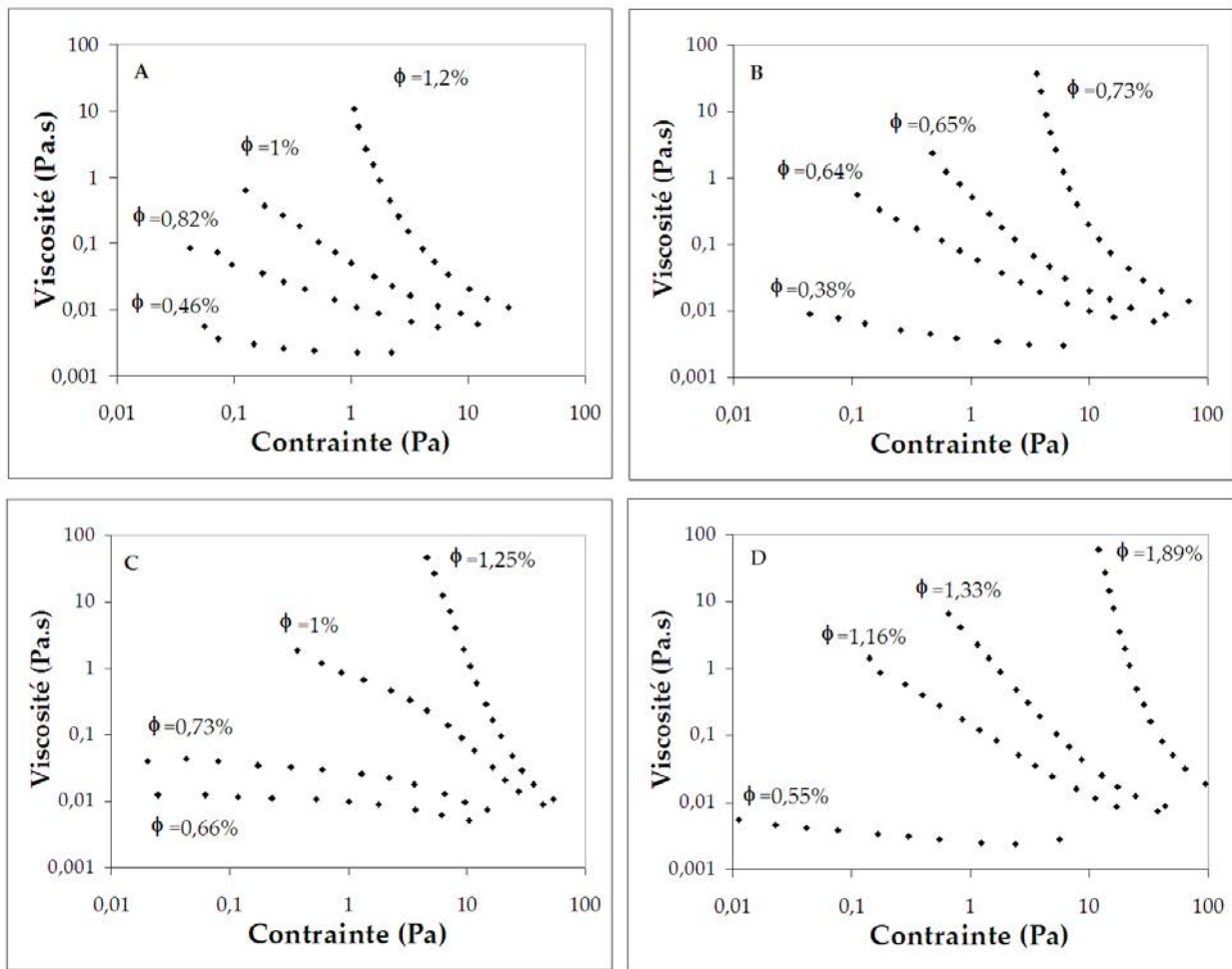


FIGURE 2.8 – Évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour des suspensions de différentes argiles à une force ionique de 10^{-4} M/L. A : beidellite, taille 1. B : montmorillonite du Wyoming, taille 2. C : montmorillonite d'Arizona, taille 2. D : nontronite-1, taille 1.

2.3.1.2 Problèmes associés à la rhéométrie

Dans la géométrie de Couette, la contrainte de cisaillement décroît proportionnellement à l'inverse du carré de la distance à l'axe de rotation et de ce fait, un large entrefer peut entraîner une non-homogénéité du gradient de vitesse. Ce problème est évité dans le cas de notre étude puisque nous travaillons dans la limite des entrefers étroits avec $(R_{out} - R_{in})/R_{in} \ll 1$.

Par ailleurs, d'autres problèmes de mesure peuvent intervenir. Par exemple, le fluide peut perdre son homogénéité, sous l'effet du cisaillement, par migration et sédimentation des particules. Cependant ce phénomène ne nous concerne pas dans la mesure où les particules en suspension sont individualisées et soumises à l'agitation thermique Brownienne.

Un autre élément pouvant perturber la mesure de viscosité est le phénomène de glissement du fluide sur les parois de la géométrie. Si les fluides à seuil, ou fortement rhéofluidifiants, sont sujets à ce phénomène, nous devons préciser que les courbes d'écoulement obtenues sur ce dispositif ont systématiquement été confirmées par d'autres mesures faites dans différentes géométries pour lesquelles les risques de glissement sont considérablement réduits (plan-plan, cône-plan).

Enfin, certains matériaux peuvent présenter une certaine thixotropie. Lorsque l'on impose un gradient de vitesse constant à ce genre de matériau, la viscosité mesurée peut montrer une dépendance temporelle. Dans notre étude, nous avons mis en place un protocole expérimental nous permettant de vérifier l'indépendance temporelle, et donc la reproductibilité de nos mesures des propriétés rhéologiques. Une fois l'échantillon mis en place dans la cellule de Couette, nous lui appliquons un gradient de vitesse élevé pendant deux minutes (correspondant au gradient de vitesse le plus fort auquel nous ferons des mesures). Après cette première étape de pré-cisaillement, nous appliquons des paliers croissants de gradient de vitesse de 30 secondes. Durant cette montée en cisaillement, quinze paliers de gradient de vitesse, allant de $0,1$ à 5000 s^{-1} , sont appliqués sur une durée totale de 7 minutes et 30 secondes. Puis, nous repassons par les mêmes paliers de cisaillement, mais cette fois, dans le sens des gradients de vitesse décroissants. Dans cette descente en cisaillement, les paliers durent également 30 secondes et nous retournons à l'état de repos après 7 minutes et 30 secondes d'expérience. Les courbes d'écoulement présentées dans ce manuscrit correspondent aux mesures faites au cours de cette descente en cisaillement (figure 2.8 par exemple). Nous avons ainsi pu vérifier que les courbes $\eta = f(\sigma)$ obtenues en appliquant une montée en cisaillement suivie d'une descente se superposaient, montrant ainsi la fiabilité des mesures rhéologiques effectuées et en particulier, l'absence de thixotropie dans les suspensions d'argiles naturelles à l'échelle de temps sondée.

2.3.2 Diffusion de rayons-x aux petits angles

Comme nous l'avons déjà évoqué, la compréhension des comportements mécaniques des suspensions colloïdales nécessite de sonder ces matériaux à l'échelle microscopique. C'est pour cette raison que nous avons eu recours aux techniques de diffusion de rayons-x, reposant sur les interactions entre les ondes électromagnétiques et la matière. Contrairement aux techniques classiques de diffraction de rayons-x (DRX) permettant d'accéder à l'échelle atomique, nous avons utilisé la technique de diffusion de rayons-x aux petits angles (SAXS⁷) rendant compte de la structuration de la matière à l'échelle

7. SAXS pour *Small Angle X-ray Scattering*.

des feuillets minéraux argileux (de 10 à 100 nm). Ces investigations expérimentales ont été menées sur la ligne de lumière SWING au synchrotron SOLEIL (Orsay, France). Dans le cadre du projet Blanc ANISO, financé par l'Agence Nationale de la Recherche, le rhéomètre MCR 501 de chez Anton Paar a été implémenté sur cette ligne, rendant possible la mesure simultanée des propriétés mécaniques (macroscopiques) et structurales (microscopique) des suspensions d'argiles naturelles.

Les synchrotrons permettent d'accélérer des électrons et de les faire circuler dans un anneau de stockage (figure 2.9). La trajectoire circulaire imposée aux électrons, et induite par la présence d'aimants de courbure le long de l'anneau de stockage, amène les particules accélérées à céder de l'énergie sous forme de rayonnement. C'est ce qu'on appelle le rayonnement synchrotron. Ce rayonnement est alors évacué de l'anneau de stockage pour être redirigé vers les lignes de lumière où auront lieu les expériences. Avant d'être utilisé, le rayonnement doit être conditionné, et en particulier, la longueur d'onde et l'énergie du faisceau sont choisies en fonction du type d'expérience prévue. Ces dernières opérations sont réalisées par un système optique complexe propre à chaque ligne de lumière se trouvant autour de l'anneau de stockage. Pour les expériences que nous avons effectuées sur SWING, nous avons travaillé avec un rayonnement de longueur d'onde $\lambda \simeq 0,1 \text{ nm}$ (rayons-x) et une énergie autour de 12 keV. Par ailleurs, bien que focalisé, le faisceau de rayons-x incident n'est pas ponctuel et garde une certaine extension. Sur la ligne SWING, dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation, le faisceau a une forme elliptique dont le grand côté mesure $450 \mu\text{m}$ pour un petit côté de $40 \mu\text{m}$.

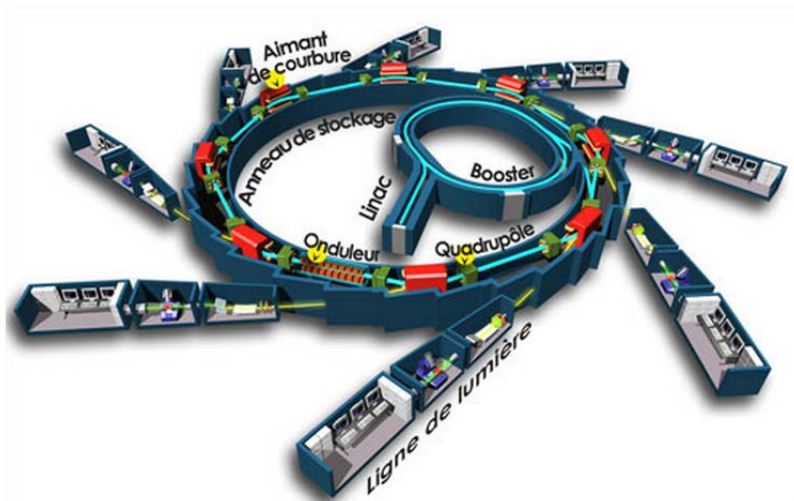


FIGURE 2.9 – Schéma de principe de fonctionnement d'un synchrotron (d'après J. F. Santarelli - SOLEIL).

Les mesures de diffusion de rayons-x aux petits angles sont basées sur l'interaction élastique des rayons-x avec les nuages électroniques des objets constituant le milieu étudié. Suite aux différents événements de diffusion dans la matière, des photons x déviés peuvent interférer. Ces interférences, dépendantes de la forme et de l'agencement des objets diffusants dans le milieu (dans notre cas, les feuillets argileux), se traduisent par une répartition particulière dans l'espace des faisceaux diffusés. L'analyse de l'intensité et de la répartition des faisceaux nous permet alors de remonter à l'organisation des objets diffusants, tant en terme de position qu'en terme d'orientation.

La figure 2.10 donne une représentation schématique du principe de mesure de diffusion de rayons-x aux petits angles. En particulier, on peut voir sur cette figure un exemple de cliché de diffusion ainsi que la définition de l'angle de diffusion 2θ . Les rayons-x diffusés par l'échantillon sont collectés sur un détecteur CCD (AVIEX) situé en aval du milieu diffusant et positionné perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau incident. Le détecteur est composé de 4096×4096 pixels⁸, chacun d'entre-eux mesurant $160 \times 160 \mu\text{m}^2$. La distance séparant l'échantillon du détecteur est un paramètre important de la mesure puisqu'elle va conditionner l'échelle de longueur sur laquelle nous allons obtenir des informations. Ainsi, si cette distance est de l'ordre de la dizaine de centimètres, on parlera de mesures de diffusion aux grands angles⁹, et on aura accès à des informations relatives à l'échelle sub-nanométrique.

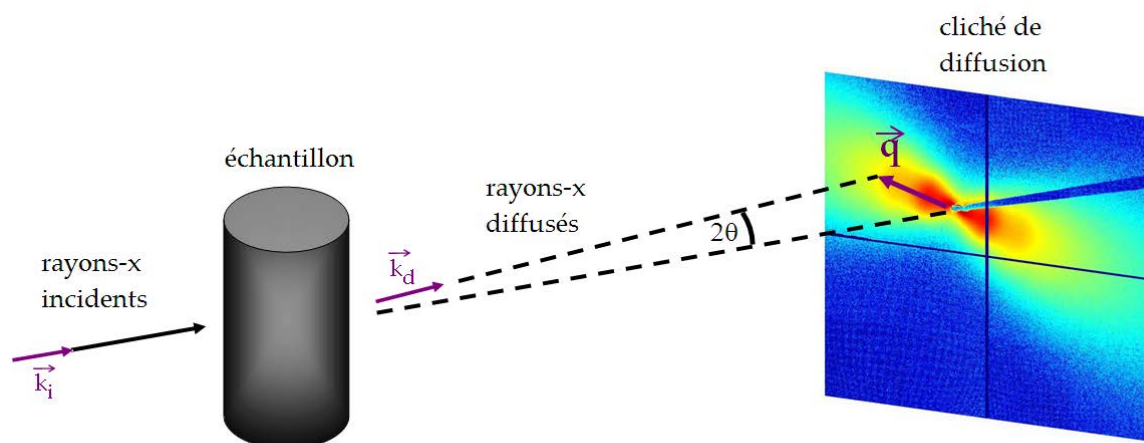


FIGURE 2.10 – Principe de mesure de diffusion de rayons-x aux petits angles.

8. Le détecteur est en fait composé de quatre quadrans de 1024×1024 pixels que l'on distingue nettement sur les clichés de diffusion (voir figure 2.10).

9. On effectue dans ce cas des mesures WAXS (*Wide Angle X-ray Scattering*).

Si au contraire, on choisit une configuration dans laquelle la distance échantillon-détecteur est de l'ordre de la dizaine de mètres¹⁰, les informations obtenues seront relatives à l'échelle micrométrique. Dans toutes les expériences que nous avons effectuées, nous nous sommes placés à une distance échantillon-détecteur d'environ 6 mètres, nous permettant de procéder à des mesures de diffusion aux petits angles. Ces mesures nous ont permis de sonder une gamme de longueurs caractéristiques s'étendant du nanomètre à la centaine de nanomètres.

Comme cela est indiqué sur la figure 2.10, le rayonnement diffusé par un échantillon est repéré sur le détecteur par le vecteur d'onde \vec{q} tel que $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ avec \vec{k}_d le vecteur d'onde diffusé et \vec{k}_i le vecteur d'onde incident. Dans le régime de diffusion aux petits angles, on considère que le vecteur d'onde \vec{q} est situé dans le plan du détecteur (perpendiculaire à la direction du faisceau incident). Le module du vecteur d'onde \vec{q} est relié à l'angle de diffusion par la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2.5)$$

Les informations relatives à l'organisation des particules d'argile en suspension sont obtenues par une analyse détaillée de l'intensité diffusée par ces objets. Cette intensité est donnée, de façon approchée, par l'expression suivante :

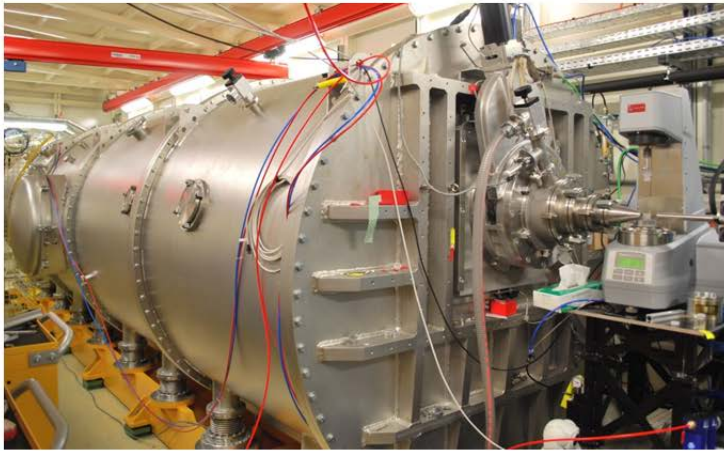
$$I(q) = \Delta\rho^2 \phi V_p P(q) S(q) \quad (2.6)$$

avec $\Delta\rho$ la différence de densité moyenne en électrons entre les objets diffusants et le milieu environnant, ϕ la fraction volumique en particules d'argile, V_p le volume d'une particule, $P(q)$ le facteur de forme des particules et $S(q)$ le facteur de structure (représentant l'organisation des objets diffusants).

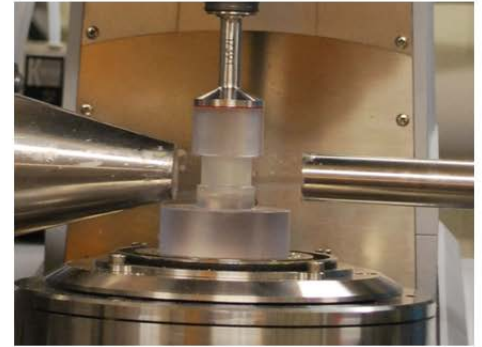
2.3.3 Dispositif rhéo-SAXS

Sur la figure 2.11, on peut voir deux photos du dispositif rhéo-SAXS utilisé au cours de ces travaux de thèse. Elles ont été prises à l'intérieur de la cabine expérimentale de la ligne de lumière SWING. Sur la première photo (2.11A), donnant une vue d'ensemble du dispositif, on peut voir le rhéomètre MCR 501 de chez Anton Paar (sur la droite de la photo) ainsi que l'enceinte sous vide primaire à l'intérieur

10. On fait alors des mesures *USAXS* (*Ultra Small Angle X-ray Scattering*).



A



B

FIGURE 2.11 – Photos du dispositif rhéo-SAXS sur la ligne de lumière SWING. A : vue d'ensemble. B : zoom sur la cellule de Couette.

de laquelle se trouve le détecteur CCD (à gauche). Sur la deuxième photo (2.11B), un zoom est fait sur la cellule de Couette utilisée. Sur la droite de la photo, on peut voir le tube par lequel arrive le faisceau de rayons-x incident tandis que sur la gauche de l'image, on distingue un cône métallique (fermé par une fenêtre de mica) à travers lequel les rayons-x diffusés vont pénétrer dans l'enceinte sous vide avant d'impacter le détecteur.

L'intérêt de ce dispositif est de pouvoir effectuer simultanément des mesures des propriétés rhéologiques du matériau en écoulement et des mesures de l'organisation des particules d'argile en suspension. Afin de pouvoir réaliser de telles mesures, le constructeur, Anton Paar, a dû concevoir une cellule de Couette appropriée permettant le passage des rayons-x. C'est pour cette raison que la cellule utilisée est faite de polycarbonate et offre des dimensions réduites.

Lorsque l'on applique un taux de cisaillement, nous pouvons mesurer d'une part, la viscosité de la suspension et, d'autre part, l'organisation des feuillets d'argiles dans l'entrefer de la cellule de Couette. Afin d'avoir un maximum d'informations sur cette organisation microscopique, nous avons effectué, pour chaque taux de cisaillement appliqué, deux mesures de diffusion, une dite radiale, et l'autre dite tangentielle. Ces deux types de mesure sont illustrés sur la figure 2.12.

La mesure radiale consiste à faire traverser le faisceau incident perpendiculairement aux lignes de courant. Autrement dit, le faisceau est orienté dans la même direction que le gradient de vitesse appliqué dans l'entrefer. Dans la mesure dite tangentielle, les rayons-x parcourent la cellule de Couette dans le sens de l'écoulement, *i. e.* dans la direction du vecteur vitesse.

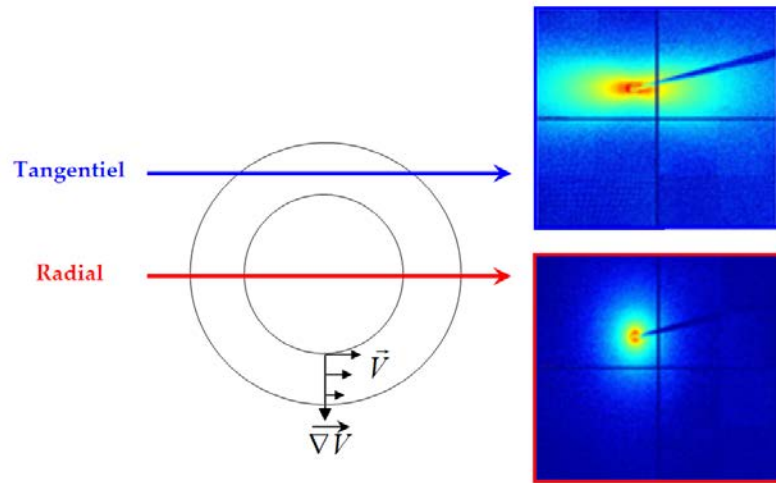


FIGURE 2.12 – Cellule de Couette vue de dessus pour illustrer le principe des mesures radiale et tangentielle avec les clichés de diffusion correspondant.

Comme nous l’avons déjà mentionné, seule une analyse détaillée de l’intensité diffusée permet de remonter à des informations précises sur l’organisation des objets diffusants. La première étape d’une telle analyse consiste à regarder l’évolution de l’intensité diffusée en fonction du module du vecteur d’onde \vec{q} . Sur la figure 2.13, on peut voir un exemple d’évolution de $I(q)$ obtenue, dans les deux configurations de mesure (tangentielle et radiale), sur une suspension de beidellite soumise à un cisaillement de 500 s^{-1} .

La première information que nous pouvons retirer de cette évolution de l’intensité diffusée vient de sa dépendance en q^{-2} . C’est ce qu’on appelle le facteur de forme et, dans une gamme de vecteur d’onde telle que $2\pi/\langle D \rangle < q < 2\pi/2e$ (avec $\langle D \rangle$ le grand côté du feuillet argileux et $2e$ son épaisseur), il nous indique que les rayons-x diffusés ont traversé un milieu composé d’objets diffusants individualisés et bi-dimensionnels. Une autre caractéristique particulièrement intéressante de l’évolution de $I(q)$ est la modulation périodique que l’on peut observer (surtout sur l’évolution horizontale du cliché tangentiel). Une telle modulation traduit une corrélation de position des particules dans le milieu. Cela signifie que les particules voisines sont séparées d’une distance caractéristique \bar{D} telle que :

$$\bar{D} = \frac{2\pi}{q_{pic}} \quad (2.7)$$

avec q_{pic} la valeur du vecteur d’onde auquel se trouve le maximum de la première modulation (les

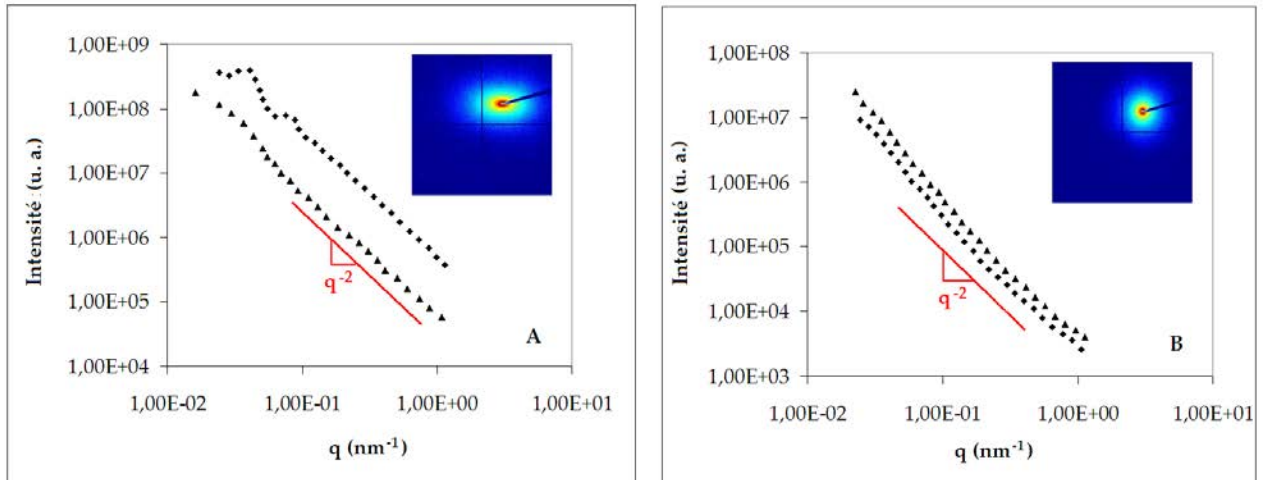


FIGURE 2.13 – Évolution de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur d'onde q pour un cliché tangentiel (A) et radial (B) obtenue sur une suspension de beidellite T3 de fraction volumique 0,62% (F.I. 10^{-5} M/L NaCl). Les symboles correspondent à l'intensité diffusée dans la direction horizontale (\blacklozenge) et dans la direction verticale (\blacktriangle).

modulations suivantes étant les harmoniques de la première). Au repos (en l'absence de cisaillement), il est possible de construire la loi de gonflement d'un type de suspension à partir de ces mesures des distances séparant les particules d'argile voisines. Cela consiste à relever la position du premier pic de modulation sur la courbe $I(q)$ pour différentes concentrations en particules. Un exemple est donné sur la figure 2.14. Afin de pouvoir repérer aisément la position du premier pic de corrélation, on peut diviser l'intensité diffusée par le facteur de forme et représenter son évolution en fonction du vecteur d'onde (figure 2.14A). Pour une concentration en particules donnée, on peut alors déterminer la distance inter-particulaire à l'aide de la relation (2.7). On peut voir dans l'exemple ci-dessous que, lorsque la concentration en particules augmente, la position du premier pic de corrélation se déplace vers les plus grandes valeurs de q traduisant la diminution de la distance séparant deux particules voisines. Sur toutes les suspensions d'argiles étudiées au cours de ces travaux de thèse, les lois de gonflement présentent, à partir d'une certaine fraction volumique, une évolution de la distance inter-particule telle que $\bar{D} \sim \phi^{-1}$ (figure 2.14B). Il est alors possible d'en déduire l'épaisseur moyenne $\langle 2e \rangle$ des particules d'argile par la relation suivante [95] :

$$\bar{D} \simeq \frac{\langle 2e \rangle}{\phi} \quad (2.8)$$

Ces lois de gonflements ont été établies pour la nontronite-1 [88], la beidellite [80] et les montmo-

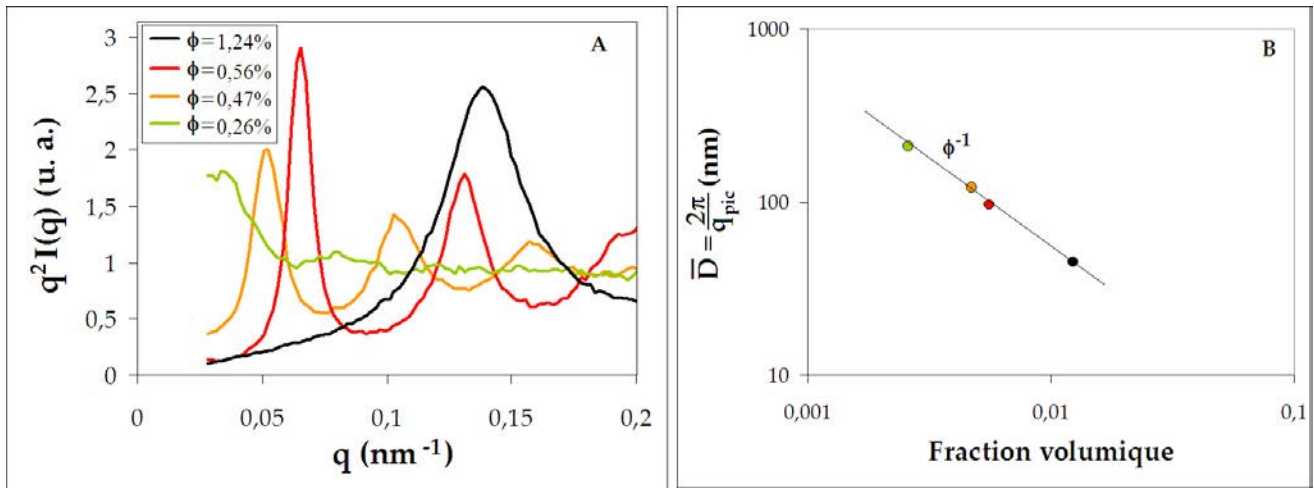


FIGURE 2.14 – A : évolution de $q^2 I(q)$ en fonction du vecteur d’onde q (cliché tangentiel) obtenue pour des suspensions de beidellite taille 3 de différentes concentrations (F.I. 10^{-5} M/L NaCl). B : distance interparticulaire en fonction de la fraction volumique en particules (échelle logarithmique).

TABLE 2.4 – Épaisseur moyenne des particules de nontronite-1.

	NAu-1			
	Taille 1	Taille 2	Taille 3	Taille 4
Épaisseur moyenne (nm)	1	0,76	0,76	0,76

rillonites (Arizona et Wyoming) [81]. Les épaisseurs des feuillets argileux ainsi déduites sont reportées dans les tableaux 2.4 et 2.5. Les valeurs déterminées ont permis de montrer la bonne exfoliation des feuillets argileux en suspension puisque l’épaisseur moyenne obtenue correspond à l’épaisseur d’un feuillet minéral individuel. On remarquera cependant que, dans le cas des particules de plus grandes tailles, l’épaisseur moyenne est autour de 1 nm montrant que, dans ces suspensions, il existe certainement des doublets de particules.

Ces premières analyses de l’évolution de l’intensité diffusée en fonction du vecteur d’onde nous ont permis de caractériser précisément la morphologie et le positionnement des objets diffusants présents dans nos suspensions. Il est possible de retirer des informations supplémentaires sur l’organisation des

TABLE 2.5 – Épaisseur moyenne des particules de montmorillonites et de beidellite.

	SAz		Beid	SWy-2
	Taille 2	Taille 3	Taille 1	Taille 2
Épaisseur moyenne (nm)	0,7	0,7	1,1	0,8

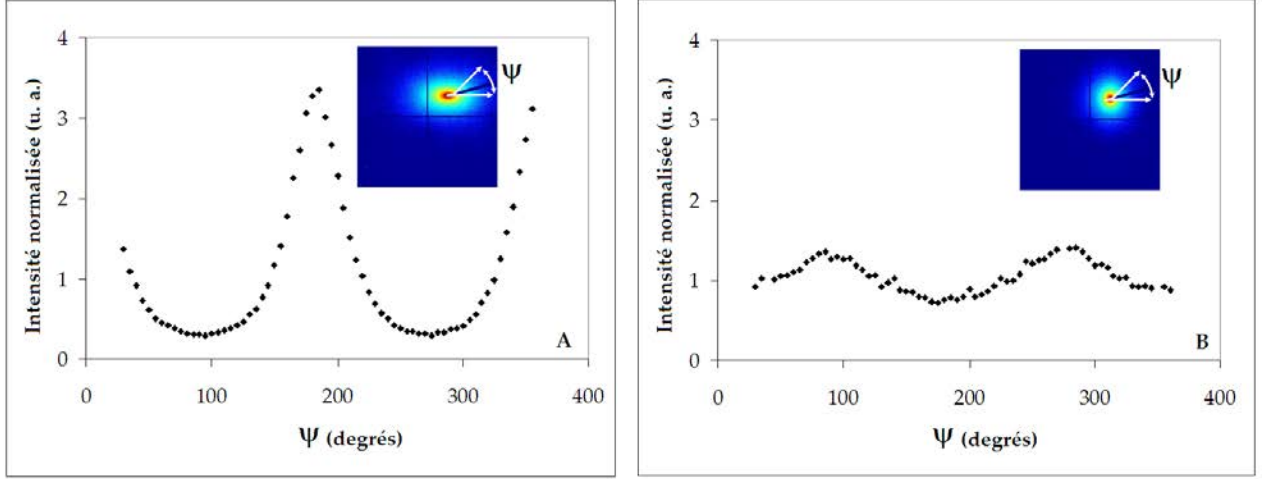


FIGURE 2.15 – Variations de l'intensité diffusée en fonction de l'angle ψ (à $q = 0,1 \text{ nm}^{-1}$) pour un cliché tangentiel (A) et radial (B) obtenues sur une suspension de beidellite T3 de fraction volumique 0,62% (F.I. 10^{-5} M/L NaCl).

particules d'argile. Pour cela, il faut étudier l'anisotropie des clichés de diffusion. Sur la figure 2.13A, l'intensité dans la direction horizontale du cliché tangentiel est supérieure à celle dans la direction verticale et, l'inverse est observé sur le cliché radial (figure 2.13B). Ces observations peuvent être reliées au champ orientationnel des particules d'argile se mettant en place dans l'entrefer de la cellule de Couette sous l'effet du cisaillement imposé.

En effet, si les particules sont orientées aléatoirement, les clichés radial et tangentiel sont isotropes. Dans la gamme de q à laquelle nous travaillons, l'anisotropie des clichés nous renseigne directement sur la distribution statistique du vecteur normal à une particule (PDF¹¹). Ainsi, en analysant les variations angulaires des clichés de diffusion (figure 2.15), nous pouvons déduire la fonction de densité de probabilité traduisant le confinement de ce vecteur normal dans le champ de cisaillement. Il faut remarquer ici qu'il est délicat d'établir un lien direct entre l'anisotropie des clichés, dans l'espace réciproque, et la distribution statistique d'orientation des particules, dans l'espace réel. Cependant, il est possible de vérifier la validité d'un tel raccourci. Comme cela a été rapporté par Bihannic *et al.* [96], l'intensité diffusée peut s'écrire de façon générale comme :

$$I(\vec{q}) = I(q, \psi) = K \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} F^2(q, \psi) PDF(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \quad (2.9)$$

avec K une constante expérimentale, $F(q, \psi)$ le facteur de forme dépendant des objets diffusants,

11. *Probability Distribution Function.*

ψ l'angle permettant de repérer le vecteur d'onde \vec{q} dans le plan du détecteur (voir figure 2.15), et θ et φ l'angle polaire et l'angle azimutal donnant l'orientation réelle du vecteur normal à une particule. À partir de cette expression, il est alors possible de calculer les clichés SAXS (radial et tangentiel) pour une distribution d'orientation donnée. On peut ensuite représenter les variations angulaires des clichés SAXS ainsi calculés. C'est ce qui est fait sur la figure 2.16 avec, en rouge, les variations angulaires du cliché radial et, en bleu, celles du cliché tangentiel. Par ailleurs, connaissant l'orientation relative des particules par rapport au détecteur dans les deux configurations de mesure (radiale et tangentielle), nous pouvons projeter directement la fonction de distribution d'orientation sur le plan du détecteur. Ces deux projections sont représentées par les courbes noires sur la figure 2.16. Ici, la fonction de distribution d'orientations a été définie pour θ et φ appartenant à l'intervalle $[0; \pi]$ et c'est pour cette raison que ses projections ne couvrent pas tout le domaine angulaire sur la figure 2.16. En revanche, l'intensité diffusée a été calculée pour ψ allant de 0° à 360° en utilisant la symétrie de la fonction de distribution d'orientation. On peut alors constater que les variations angulaires des clichés SAXS, dans l'espace réciproque, correspondent directement aux projections de la fonction de distribution d'orientation dans l'espace réel.

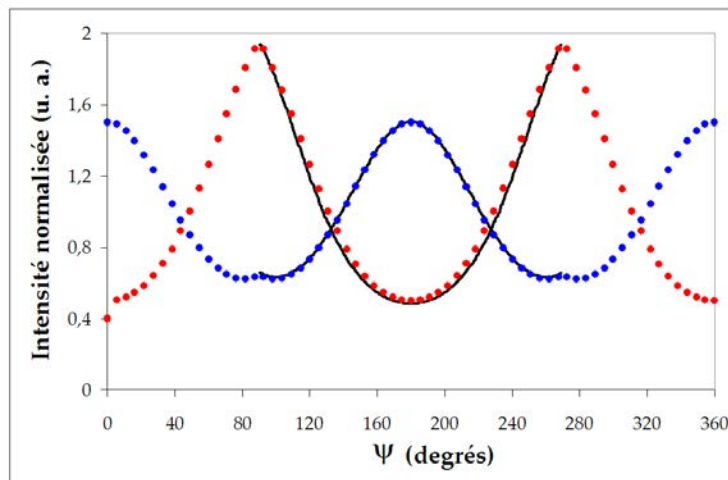


FIGURE 2.16 – Variations angulaires des clichés de diffusion calculés pour une fonction d'orientation donnée : ● radiales, ● tangentielles. Les lignes noires représentent les projections de la fonction d'orientation dans le plan du détecteur en mesure radiale et tangentielle.

D'un point de vue qualitatif, l'anisotropie se développant dans la direction horizontale sur les clichés tangentiels nous indique que les particules s'orientent verticalement dans l'entrefer (leur plus grand côté dans le sens de l'écoulement) avec leur vecteur normal pointant dans la direction du gradient vitesse [96]. L'anisotropie verticale des clichés pris en mesure radiale montre que, si les particules ont

leur vecteur normal orienté dans la direction du gradient de vitesse, elles connaissent un mouvement de rotation dont l'axe se trouve dans la direction de l'écoulement.

L'objectif de cette section étant de décrire le dispositif expérimental ainsi que le principe des mesures de diffusion de rayon-x aux petits angles, une étude plus détaillée des données de rhéo-SAXS sera donnée au cours des chapitres suivants.

2.4 Bilan

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons pu voir la complexité du comportement sous écoulement des suspensions de particules non-sphériques. En particulier, il a été mis en évidence que l'origine du comportement macroscopique est intrinsèquement lié à la nature des objets en suspension ainsi qu'à celle des interactions existantes entre ces objets. De plus, nous avons vu qu'il n'est pas aisé de concevoir une description théorique, s'appuyant sur des considérations hydrodynamiques, ou encore des outils numériques, permettant de modéliser et de comprendre les mécanismes du comportement de ces suspensions.

Dans ce contexte, les travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit ne représentent qu'une tentative supplémentaire de compréhension des comportements sous écoulements des suspensions colloïdales de particules anisotropes. Cependant, ce chapitre décrivant les matériaux et les méthodes utilisés, met en avant deux points forts de cette étude.

Le premier, réside dans le choix des systèmes étudiés que sont les suspensions d'argiles naturelles gonflantes. Plus précisément, ce ne sont pas les matériaux eux-mêmes qui représentent un intérêt majeur, mais le niveau de connaissance que nous avons de ces systèmes. Compte tenu de la problématique que nous avons abordée, il est en effet indispensable de pouvoir maîtriser le plus de paramètres possibles entre les dimensions des particules, leurs interactions, leurs concentrations *etc...* Cette étude repose donc essentiellement sur la grande expertise du Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) sur les protocoles de préparation ainsi que sur le contrôle de la physico-chimie des suspensions de minéraux argileux. Le deuxième point fort de cette étude est lié au dispositif expérimental rhéo-SAXS. La brève description de cet outil, donnée dans ce chapitre, ne laisse aucun doute sur sa pertinence vis-à-vis de la problématique abordée dans cette thèse. En effet, les quelques explications

déjà fournies quant à l'analyse des données de diffusion de rayons-x ont montré la qualité et la finesse des informations qu'il est ainsi possible d'obtenir. La détermination simultanée du positionnement relatif des objets en suspension, de leur orientation ainsi que des propriétés rhéologiques du système est une clef d'entrée inestimable vers une compréhension multi-échelles des suspensions colloïdales de particules anisotropes sous écoulement.

+

Chapitre 3

Rhéofluidification de suspensions de particules discoïdales d'argiles par un dispositif rhéo-SAXS

Sommaire

3.1	Introduction	61
3.2	Rheo-SAXS investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disk-like clay suspensions	63
3.2.1	Abstract	63
3.2.2	Introduction	64
3.2.3	Materials and Methods	65
3.2.4	Results	67
3.2.5	Discussion	76
3.2.6	Conclusion and perspectives	79
3.3	Commentaires	80

3.1 Introduction

Les suspensions colloïdales d'argiles naturelles gonflantes montrent, sous écoulement, des propriétés mécaniques particulièrement intéressantes. Pour de très faibles fractions volumiques en particules (autour de 1%) ces matériaux présentent des comportements rhéologiques allant du liquide quasi-

Newtonien au gel à seuil d'écoulement. Ces propriétés sont, bien entendu, une conséquence directe de la nature des objets en suspension dans ces milieux, le grand rapport d'aspect des particules jouant un rôle fondamental dans la rhéofluidification observée sous écoulement.

À travers les approches théoriques décrites dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons vu qu'à la diminution de viscosité sous l'effet d'un cisaillement croissant, était associée la transition d'un état isotrope où les particules sont orientées aléatoirement, à un état anisotrope où les particules sont alignées dans l'écoulement. Ce type de structuration à l'échelle microscopique a effectivement été observé pour des suspensions de particules non-sphériques grâce notamment aux outils de diffusions de rayons-x [97, 98, 99, 100, 101, 102] et de neutrons [103, 75, 104, 105, 106].

Récemment, plusieurs études ont abordé le comportement sous écoulement de ces suspensions de particules non-sphériques en répulsion électrostatique à travers une approche de type *effective* comme celle suggérée par Quemada pour les suspensions de sphères dures [10, 107, 108] (equation (1.6)). Une telle approche, étendue aux particules présentant un très grand rapport d'aspect, permet de mettre en évidence le rôle majeur des interactions de volume exclu dans ces systèmes [77, 109]. De la même manière, il a été montré [77, 110, 111] que la rhéofluidification de ces suspensions peut être décrite par la relation (3.1) prenant en compte, la forme des particules, leur orientation, la compacité dans la suspension et la dépendance au nombre de Péclet Pe :

$$\frac{\eta}{\eta_f} = \frac{\eta_\infty}{\eta_f} \left(\frac{1 + Pe^2}{\chi + Pe} \right) \quad (3.1)$$

avec

$$\chi = \frac{1 - \frac{\alpha\phi_{HS}}{\phi_0^*}}{1 - \frac{\alpha\phi_{HS}}{\phi_\infty^*}}$$

Dans la relation (3.1), η est la viscosité de la suspension, η_∞ la viscosité de la suspension à cisaillement infini, et η_f la viscosité du fluide suspendant. Le nombre de Péclet Pe est le rapport entre l'énergie hydrodynamique et l'énergie thermique Brownienne et peut être défini de la façon suivante :

$$Pe \equiv \frac{\sigma}{\sigma_c} \quad (3.2)$$

avec σ_c une contrainte critique à partir de laquelle l'énergie hydrodynamique devient suffisamment grande pour contrebalancer la diffusion Brownienne. ϕ_{HS} est la fraction volumique en sphères effectives, reposant, non pas sur la particule anisotrope elle-même, mais sur la sphère construite sur le diamètre d'une de ces particules. ϕ_0^* et ϕ_∞^* sont respectivement les fractions volumiques de *packing* aléatoire égale à 0,64 (au repos) et de *packing* aléatoire condensé (quand Pe tends vers l'infini) égale à 0,72. Enfin, α est un paramètre rendant compte de l'orientation des particules, aléatoire à cisaillement nul ou parfaitement alignées dans l'écoulement à cisaillement infini.

C'est dans ce contexte que nous avons mené notre première investigation expérimentale des comportements sous écoulement des suspensions colloïdales d'argiles naturelles gonflantes. Pour la première fois, et grâce à l'utilisation du dispositif rhéo-SAXS, nous avons pu mesurer simultanément les propriétés rhéologiques des suspensions ainsi que la distribution statistique de l'orientation des particules sous l'effet du cisaillement. Les résultats de cette étude, rapportés ci-dessous tels qu'ils ont été publiés dans *Journal of Physics Condensed Matter*, se décomposent en deux parties distinctes. Dans un premier temps, une description précise de l'évolution du champ orientationnel des particules en fonction du cisaillement est effectuée. Puis, dans un second temps, nous mettons en relation ces comportements microscopiques avec les propriétés rhéofluidifiantes des suspensions à travers une approche effective étendue aux particules anisotropes.

3.2 Rheo-SAXS investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disk-like clay suspensions

3.2.1 Abstract

Aqueous suspensions of swelling clay minerals exhibit a rich and complex rheological behaviour. In particular, these repulsive systems display strong shear-thinning at very low volume fractions in both the isotropic and gel states. In this paper, we investigate the evolution with shear of the orientational distribution of aqueous clay suspensions by synchrotron-based rheoSAXS experiments using a Couette device. Measurements in radial and tangential configurations were carried out for two swelling clay minerals of similar morphology and size, Wyoming montmorillonite and Idaho beidellite. The shear evolution of the SAXS patterns displays significantly different features for these two minerals. The detailed analysis of the angular dependence of the SAXS patterns in both directions provides the

average Euler angles of the statistical effective particle in the shear plane. We show that for both samples, the average orientation is fully controlled by the local shear stress around the particle. We then apply an effective approach to take into account multiple hydrodynamic interactions in the system. Using such an approach, it is possible to calculate the evolution of viscosity as a function of shear-rate from the knowledge of the average orientation of the particles. The viscosity thus recalculated almost perfectly matches the measured values as long as collective effects are not too important in the system.

3.2.2 Introduction

Numerous investigations (*e. g.* [14]) have been devoted to the understanding of the rheological behaviour of colloidal suspensions using a rigorous hydrodynamic approach. Most early studies on this topic have focused on very dilute systems of rigid spheres [1, 112], or spheroids[35, 42, 45] and have been extensively reviewed by Brenner in 1974[43]. The case of semi-dilute suspensions involving particle-particle interactions has also been studied (*e. g.* [113]). In this latter work, the case of prolate (rods) and oblate spheroids (platelets) is also considered. Much less theoretical work deals with suspensions of very anisotropic particles, even if some early studies have experimentally investigated the case of fibres or rod-like particles suspensions [49, 114, 115].

Natural swelling clay minerals are composed of very anisotropic charged platelets with typical aspect ratios extending between 25 and 1000 whose aqueous suspensions exhibit a rich and complex rheological behaviour (*e. g.* [116]). In particular, they present a yield stress at very low volume fractions (typically around 1%), a feature used in numerous industrial applications (drilling fluids, cosmetic industry...). Many papers have been devoted to the rheological characterization of swelling clay suspensions (Na-montmorillonite, mainly) and the results have been interpreted either through the “house of cards” model [68, 69, 117, 118] or the repulsive gel model [72, 73, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126]. The repulsive nature of the interactions in these systems for ionic strength lower than 5.10^{-3} M/l was recently clearly demonstrated through the combination of Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and osmotic pressure measurements [79, 110, 127].

The present paper aims at investigating the rheological behaviour of suspensions of two different clay minerals, Wyoming montmorillonite and Idaho beidellite, by trying to link the shear-thinning behaviour of the suspensions with their orientational field under simple shear flow pro-

bed through rheoSAXS investigations, a technique that has proven its potential in various fields [99, 101, 102, 104, 128, 129, 130, 131]. These two samples can be considered as suspensions of disk-like particles. Purification and size selection procedures have been applied to obtain particles with similar diameter, thickness and polydispersity, as determined by Transmission Electronic Microscopy. Prior to the present study, the static phase behaviour of these two samples has been carefully determined through the combination of osmotic stress experiments, birefringence measurements, dynamic rheological tests and SAXS investigations [78, 80]. The two samples exhibit different phase behaviours. Indeed, upon increasing volume fraction, Idaho beidellite displays a true thermodynamic Isotropic-Nematic (I/N) phase transition before the sol/gel transition is reached [80]. The exact interpretation of such a transition would certainly be carried out along the lines described by Bier *et al.* [132]. In contrast such an I/N transition is not present in montmorillonite suspensions [78] that only shows a sol/gel transition leading to birefringent gels.

3.2.3 Materials and Methods

Idaho beidellite *SBI*d-1 and Wyoming montmorillonite *SW*y-2, two natural dioctahedral smectites, were purchased from the Source Clays Minerals Repository of the Clay Mineral Society at Purdue University. Clay suspensions were purified following the procedure established previously for nontronites [127]. The structural formula for purified Idaho beidellite and montmorillonite can be written as $(Si_{7.27}Al_{0.73})(Al_{3.77}Fe_{0.11}^{3+}Mg_{0.21})O_{20}(OH)_4Na_{0.67}$ [80] and

$(Si_{7.74}Al_{0.26})(Al_{3.06}Fe_{0.42}^{3+}Fe_{0.03}^{2+}Mg_{0.48})O_{20}(OH)_4Na_{0.77}$ [79], respectively. On the basis of unit-cell parameters, the density of both samples can be estimated to be around 2.6 g/cm³.

To reduce size polydispersity, successive centrifugations were performed providing three different particle sizes. The mean diameter and the polydispersity of these disk-like particles were determined following the procedure described by Paineau *et al.* [80]. In the present study, we will focus on the largest Idaho beidellite particles (average diameter 320 nm, average thickness 1 nm) and the mid-size Wyoming particles (average diameter 240 nm average thickness 0.7 nm). To scan the whole (volume fraction/ionic strength) phase diagram, homogeneous suspensions were prepared by osmotic stress [92] using dialysis tubes (Visking) with a molecular weight cutoff of 14000 Da. Solutions of different osmotic pressures were prepared by dilution of PEG 20000 (Roth) in sodium chloride solutions. PEG solutions were renewed after two weeks, and the experiment was stopped after one month as it was shown previously, for latexes [93], laponite [76, 94] and nontronite [127], that this duration ensures

osmotic equilibrium. At the end of the experiment, the suspensions were recovered and their mass concentrations were determined by weight loss upon drying, taking into account the relative humidity according to the water adsorption isotherm of Na-saponite[133]. The ionic strength of Idaho beidellite samples was fixed at 10^{-5} M/L whereas that of montmorillonite was 10^{-4} M/L.

Rheo-SAXS measurements were performed at the SWING beamline of the synchrotron SOLEIL (Orsay, France). A MCR-501 rheometer (Anton Paar) equipped with a Couette cell was implemented on the SAXS beamline. This Couette cell is formed with a static outer cylinder (stator) and a rotating inner cylinder (rotor) both made of polycarbonate. Radii of the stator and the rotor are 10.25 mm and 9.75 mm respectively, providing a gap of 500 μm . The total immersed height was 18 mm. A wide range of shear rates from 5000 s^{-1} to static state was applied to investigate the whole shear-thinning behaviour of suspensions. A full range of decreasing shear rates was performed in 15 minutes including a 2 minutes pre-shear step (at the highest applied shear rate). It must be pointed out that up and down ramp experiments do not reveal any time-dependence on such time scale.

Small Angle X-ray Scattering experiments were carried out using a fixed energy of 11 keV and a sample to detector distance of 5 m. 2D scattering patterns were recorded on an AVIEX CCD camera formed by 4 detectors. The contribution from the Couette cell filled with water was subtracted after correction from transmission. As in the tangential direction, it is rather difficult to know accurately the exact sample thickness, we have decided in all the following to plot the curves in arbitrary units scales. For each volume fraction and each applied shear rate, two dimensional SAXS patterns were recorded both in the radial and tangential positions (figure 3.1). The curves of scattered intensity versus scattering vector modulus q ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, where 2θ is the scattering angle and λ the wavelength) were obtained by cake angular integration of the data with a fixed opening angle of five degrees.

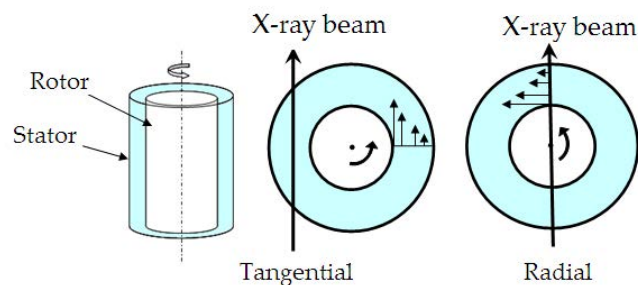


FIGURE 3.1 – Schematic representation of the Couette cell, and incident X-ray beam orientation in tangential and radial positions.

3.2.4 Results

3.2.4.1 Rheological behaviour

Figure 3.2 presents the viscosity versus shear-stress curves obtained for increasing volume fractions of Idaho beidellite (figure 3.2A) and Wyoming montmorillonite (figure 3.2B).

For both samples, curves obtained for very dilute suspensions (0.64%), display an almost Newtonian fluid behaviour as the viscosity (a few times that of pure water) is nearly constant for increasing shear stress. At higher volume fractions, strong shear-thinning behaviour can be observed for both samples. On the basis of the upward deviation of the curves at low shear stress, it is possible to estimate the volume fraction at which a measurable yield stress appears in the suspension, indicating the occurrence of the sol/gel transition. The corresponding values are between 1 and 1.2% for Idaho beidellite (figure 3.2A) and around 0.7% for Wyoming montmorillonite.

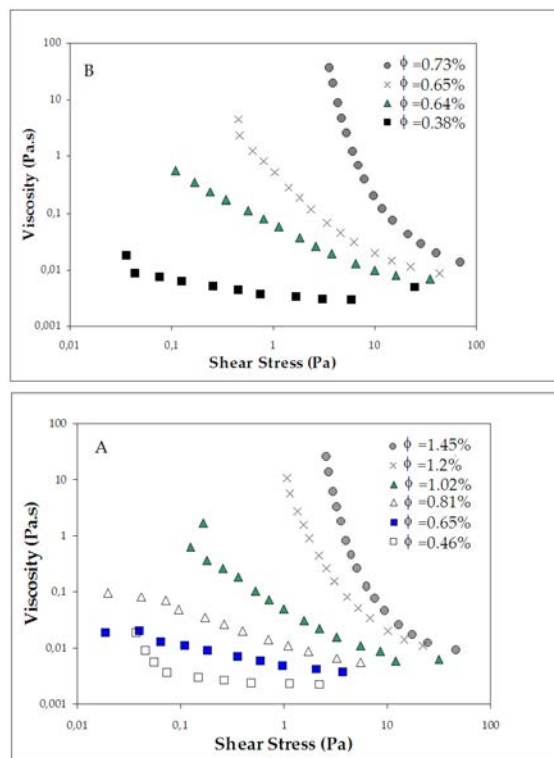


FIGURE 3.2 – Viscosity-vs shear stress for different volume fractions of : A : Idaho beidellite suspensions (ionic strength 10^{-5} M/L) and B : Wyoming montmorillonite suspensions (ionic strength 10^{-4} M/L).

3.2.4.2 SAXS measurements

Scattered intensity Figure 3.3 displays typical patterns obtained for increasing shear stress for a Idaho beidellite suspension at a volume fraction of 1.02%, *i. e.* just before the sol/gel transition.

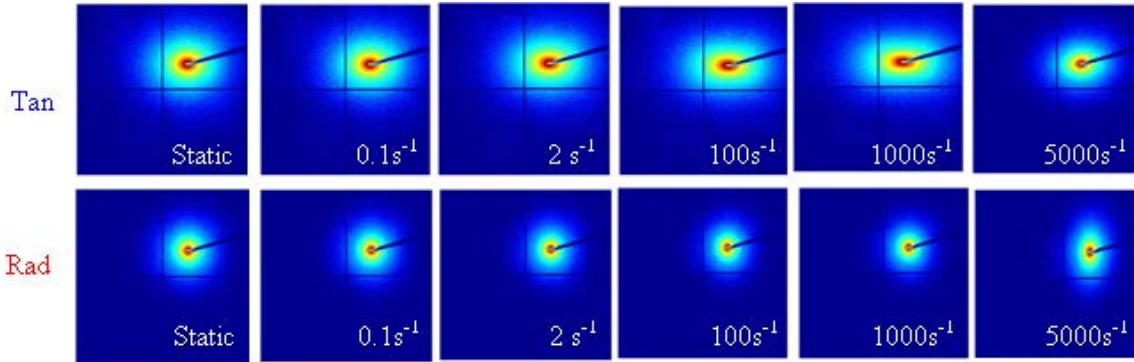


FIGURE 3.3 – SAXS patterns recorded for a shear rate increasing stage applied to Idaho beidellite suspension ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L). Images are in logarithmic scale with a false colours representation. The black cross corresponds to the seaming between the different parts of the CCD camera.

In static conditions, patterns in both directions are nearly isotropic. Indeed, for the particle size investigated here, particles are strongly affected by Brownian motion. As a consequence, anisotropic platelets are free to rotate at rest. Their average orientation is then random, which leads to isotropic SAXS patterns.

With increasing shear, the two-dimensional patterns exhibit increasing anisotropy in the tangential direction. The slightly lower (tangential direction) and higher (radial direction) anisotropy observed for the highest shear rate (5000 s^{-1}) can be tentatively assigned to the occurrence of a Taylor-Couette instability.

Anisotropy in the reciprocal space is related to particle orientation. As already shown [96], horizontal anisotropy on tangential patterns indicates the presence of particles aligned with their normal perpendicular to the X-ray beam, *i. e.* in the shear plane (figure 3.4A). The small vertical anisotropy observed in the radial direction indicates that a population of particles stand with their normal out of the horizontal plane (figure 3.4B).

Figure 3.5 presents SAXS patterns recorded for Wyoming montmorillonite at a volume fraction of 0.64%, *i.e.* just before the sol/gel transition.. As in the case of the previously described Idaho beidellite suspension, SAXS patterns at rest are nearly isotropic, whereas increasing shear rate leads to more anisotropic patterns. However, in contrast with the previous case, radial patterns obtained for

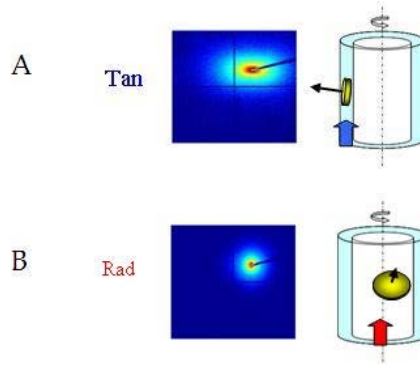


FIGURE 3.4 – Anisotropy developed under shear flow in a Couette cell and associated particle orientations. Coloured arrows indicate the incident direction of the X-ray beam in : A : the tangential position and B : the radial position.

Wyoming montmorillonite display a quite significant vertical extension while tangential patterns show a less distinct horizontal extension.

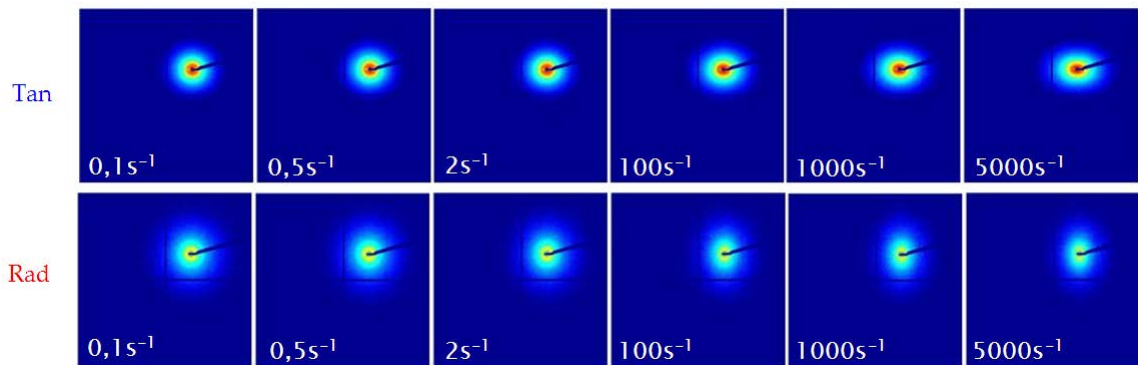


FIGURE 3.5 – SAXS patterns recorded for a shear rate increasing stage applied to Wyoming suspension ($\phi=0.64\%$ and ionic strength 10^{-4} M/L).

Figure 3.6 displays for two shear rate values (0 s^{-1} and 2000 s^{-1}) the evolution of the scattered intensity I versus scattering vector modulus q in radial and tangential modes integrated along either the horizontal or vertical directions.

As already shown for the smallest sizes of Idaho beidellite particles[80], and more generally for bidimensional scattering objects [134], we expect the scattered intensity to decrease with increasing vector modulus q as $I \sim q^{-2}$ in the so-called “intermediate regime” where $\pi/a < q < 2\pi/e$. In our case, curves seem to scale as $q^{-2,3}$ due to a small amount of kaolinite impurities still present in the suspensions as recently described by Paineau *et al.* [80]. Additionally, curves display a weak periodic modulation due to short-range positional order of the platelets.

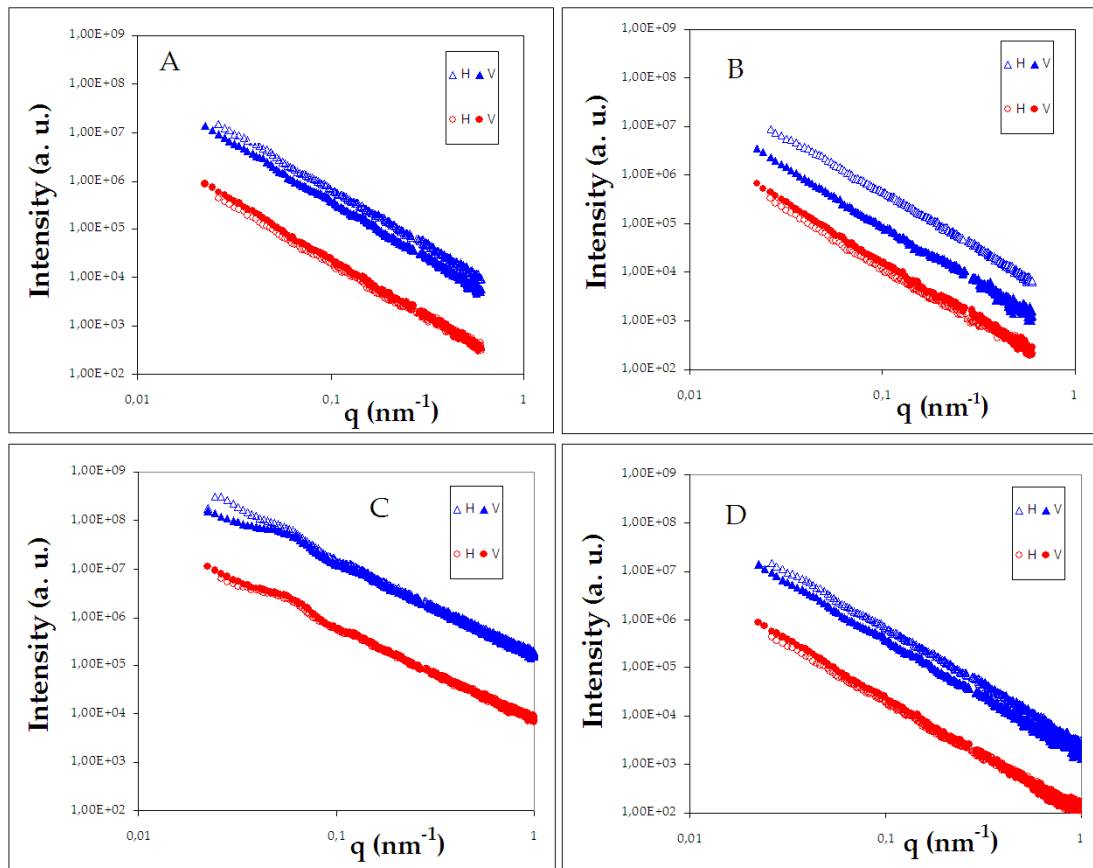


FIGURE 3.6 – Evolution of the scattered intensity I versus scattering vector modulus q in log-log scale at rest (A, Idaho beidellite $\phi=1.02\%$; C, Wyoming montmorillonite $\phi=0.64\%$), and under shear at 2000 s^{-1} (B, Idaho beidellite $\phi=1.02\%$; D, Wyoming montmorillonite $\phi=0.64\%$). For each shear rate different angular integrations are displayed both along radial and tangential directions to reveal the pattern anisotropies (\circ : radial horizontal, \bullet : radial vertical, \triangle : tangential horizontal, \blacktriangle : tangential vertical).

At rest (figure 3.6A), even though a small anisotropy still remains (at this volume fraction, suspensions are quite close to the gel state), horizontal and vertical scattered intensities are almost superimposed, both in radial and tangential modes denoting almost random orientation of the particles. When a shear rate of 2000 s^{-1} is applied (figure 3.6B), in tangential mode, the intensity in the horizontal direction is larger than the one in the vertical direction, indicating a horizontal pattern anisotropy induced by an overall orientation of the particles in the shear flow. To a lesser extent, the scattered intensity in the vertical direction on radial pattern is slightly larger than the horizontal one denoting a small vertical anisotropy on this pattern.

Angular variations In order to determine the orientation field of particles in suspension, the angular variations of scattered intensity for a fixed q value (figure 3.7) can be examined as shown in various

previous publications (*e.g.* [103, 135, 136]). When the structure factor of the suspensions (not shown) displays modulation, the chosen q value is that corresponding to the position of the first observed maximum. In other cases, the q value chosen is fixed at 0.1 nm^{-1} . The angular axis corresponds to the angle ψ defined in figure 8B.

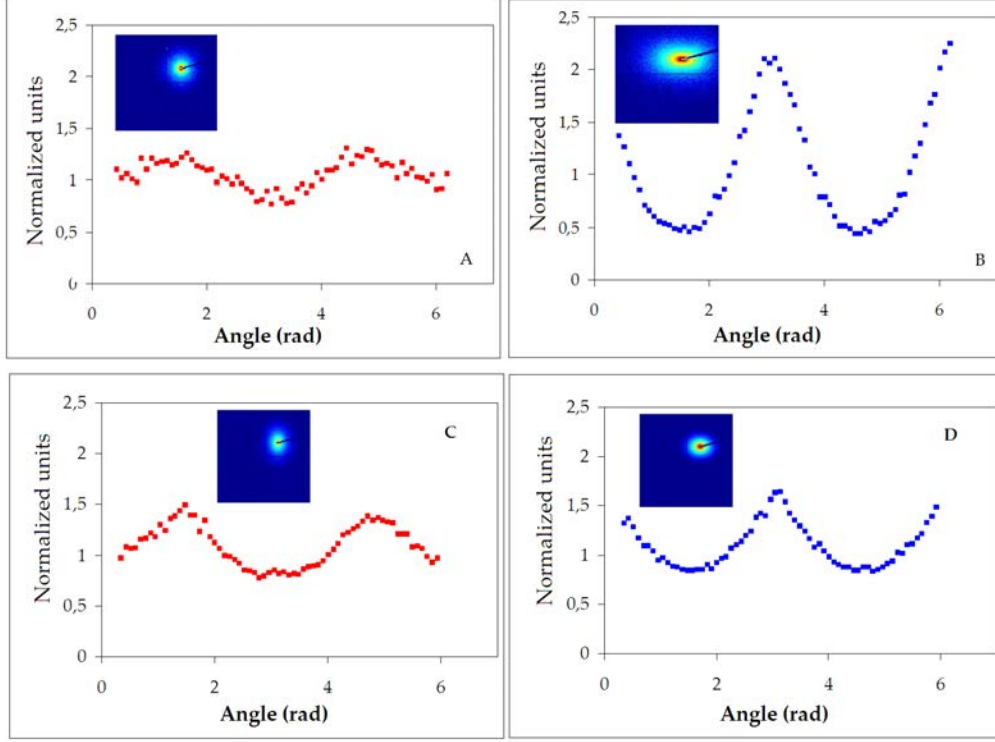


FIGURE 3.7 – Angular variations on radial (A) and tangential (B) SAXS patterns of a Idaho beidellite sample at 1000 s^{-1} and $q=0.1 \text{ nm}^{-1}$ ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L). Angular variations on radial (C) and tangential (D) SAXS patterns of a Wyoming montmorillonite sample at 1000 s^{-1} and $q=0.06 \text{ nm}^{-1}$ ($\phi=0.64\%$ and ionic strength 10^{-4} M/L).

In the appropriate q range, angular variations of the scattered intensities directly correspond to the statistical distribution of the vector normal to a particle. The normal vector \mathbf{n} is defined in figure 3.8A. The orientation of this vector is located through the polar angle ($\theta \in [0, \pi]$) and the azimuthal angle ($\phi \in [0, 2\pi]$) in the shear plane (XZ) (figure 3.8.A). The particle orientation is defined by the two Euler angles θ and ϕ and the probability density function (PDF) relative to these angles. In addition, we define a laboratory reference frame associated to the detector plane (yz) in which the incident X-ray beam remains in the x direction whatever the observation mode (radial or tangential).

In the case of freely rotating particles at rest and for volume fractions below the sol/gel transition, all positions (*i.e.* all sets of angles) will have equivalent probability, so that a normal vector will describe the surface of the unit sphere. The probability of finding it within the interval $[\theta + d\theta, \phi + d\phi]$ is :

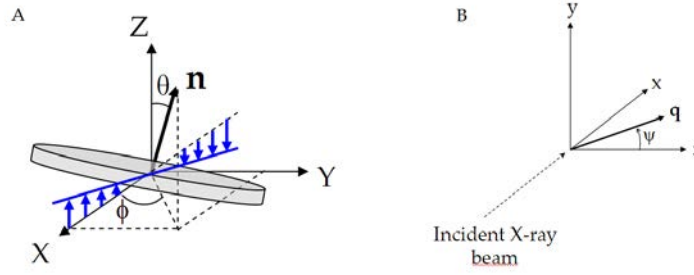


FIGURE 3.8 – A : Shear reference frame XYZ; B : Laboratory reference frame with X-ray beam incident direction; Blue arrows show the shear plane orientation (OXZ).

$$\frac{1}{4\pi} \sin(\theta) d\theta d\phi$$

As previously shown, under shear, particles are no longer free to rotate and patterns anisotropy reveals preferential orientation. In that case, the statistical distribution of the normal vector is not isotropic anymore. Then, the PDF has to be rewritten considering a geometrical shape taking into account this biaxial preferred orientation responsible for pattern anisotropy both in radial and tangential modes. Recent descriptions [96, 109, 110] based on geometrical approach and excluded volume effects, suggest to consider the volume freely available to particles in suspension as that of an oblate ellipsoid. According to such a representation, the probability distribution function is approximated by [96] :

$$PDF(\theta, \phi) = \frac{a_x a_y a_z}{4\pi} \frac{1}{(\sin^2 \theta (a_x^2 \cos^2 \phi + a_y^2 \sin^2 \phi) + a_z^2 \cos^2 \theta)^{3/2}} \quad (3.3)$$

In equation (3.3), a_x , a_y and a_z ($a_x > a_y > a_z$) are the normal vector anisotropy factors such that, in the particle Cartesian reference frame, the coordinates of a point located over the ellipsoid can be written as :

$$\begin{cases} n_x = a_x \sin \theta \sin \phi \\ n_y = a_y \sin \theta \cos \phi \\ n_z = a_z \cos \theta \end{cases} \quad (3.4)$$

with $a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 = 1$. This ellipsoid represents the statistical confinement of the normal vector. Thus defined, the normal vector stands along the X direction and the particle is located in the YZ plane. The smaller the factors, the more constrained (*i.e.* oriented) the particle.

To interpret SAXS patterns as a statistical distribution of the normal vector to a particle, appropriate projections of the particle reference frame into the laboratory reference frame must be performed to transform θ and ϕ in terms of ψ (figure 3.8).

To adjust the probability distribution function onto experimental angular variations, three successive steps must be performed. First, experimental angular variations are normalized by the scattered intensity averaged over all angles. Then appropriate ratio a_y/a_x is determined from angular variations in the radial patterns that are sensitive to these two parameters only. The second factor a_z/a_y is then obtained by adjusting the PDF to the tangential patterns. One then obtains from a set of data at a given shear rate, the average statistical confinement of bidimensional particles. An illustration of such a procedure is provided in figure 3.9 for an Idaho beidellite sample at a volume fraction of 1.02% and a shear rate of 1000 s^{-1} .

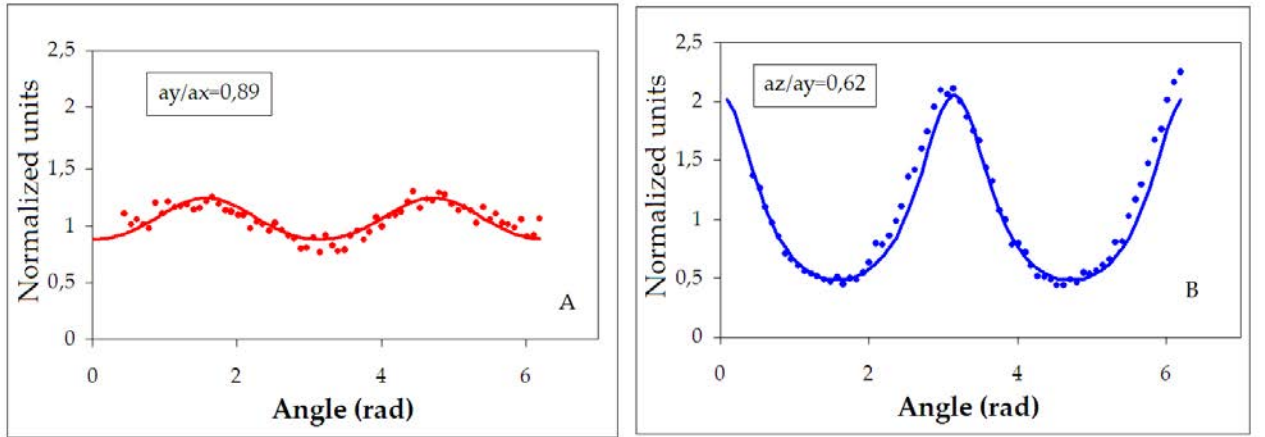


FIGURE 3.9 – Angular variations on radial (A) and tangential (B) Idaho beidellite sample SAXS patterns at 1000 s^{-1} ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L). \bullet : experiments ; - : model adjustments.

For the same Idaho beidellite suspension, figure 3.10 presents adjustments for all shear rates investigated. As inferred from the patterns, the anisotropy (*i.e.* orientation) is more marked in the tangential mode. Furthermore, tangential patterns exhibit a clear dependence on shear rate that is not visible for radial patterns. The point corresponding to a shear rate of 5000 s^{-1} obviously presents an abnormal behaviour as it displays a significant increase in radial anisotropy and a significant decrease in the tangential one. As previously suggested, this can be interpreted as corresponding to the occurrence of a hydrodynamic Couette-Taylor instability that leads to the appearance of a secondary flow. This flow, due to inertial forces dominating viscous forces, creates toroidal rolls perpendicular to the rotation axis

[137] in which particle normals rotate perpendicularly to the flow streamlines.

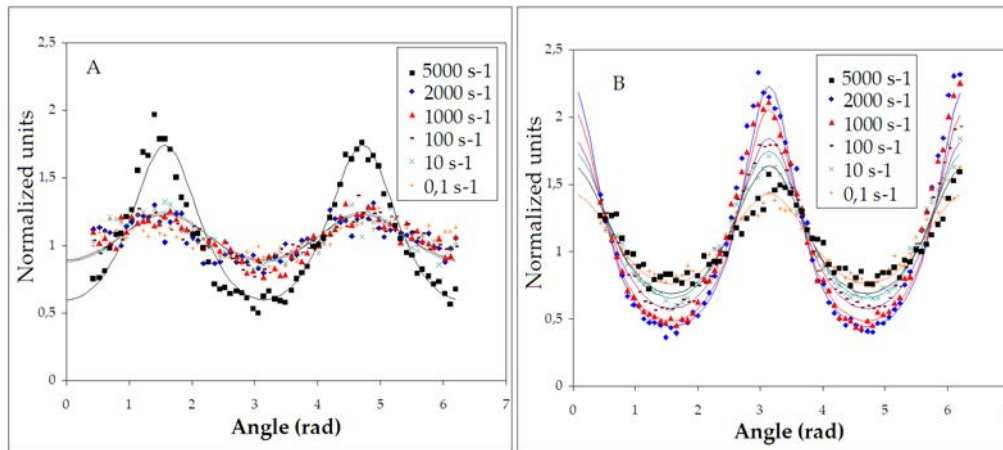


FIGURE 3.10 – Angular variations for different applied shear rates in A : radial and B : tangential Idaho beidellite sample SAXS patterns ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L).

Figure 3.11 displays the results of the same treatment obtained for a Wyoming montmorillonite suspension at a volume fraction of 0.64%.

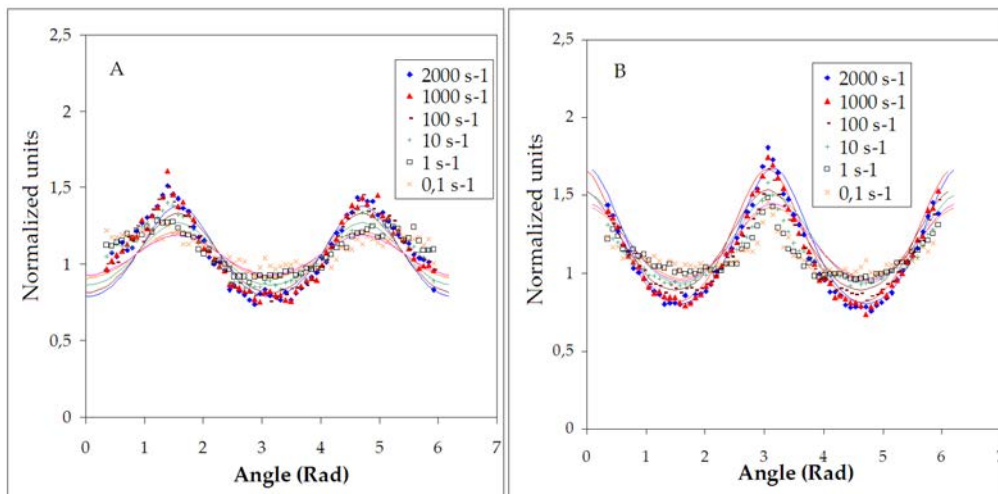


FIGURE 3.11 – Angular variations for different applied shear rates on Wyoming sample ($\phi=0.64\%$ and ionic strength 10^{-4} M/L) : A : radial ; B : tangential.

Differences between Idaho beidellite and Wyoming montmorillonite orientational fields under shear flow can clearly be observed. Indeed, in the case of Wyoming montmorillonite, the radial anisotropy increases with shear rate whereas the tangential anisotropy is lower and is less sensitive to shear rate.

Figure 3.12 presents the evolution of the three ellipsoid parameters deduced from the treatment of the SAXS patterns (figures 3.10 and 3.11) for both clay samples. a_y/a_x governs particle rotation

along the stream line direction while parameter a_z/a_x characterizes particle deviation from the velocity stream line. As showed on figure 12, a_z/a_x displays a marked dependence on applied shear rate for the two clays investigated here. Parameters a_z/a_y and a_z/a_x are significantly lower for Idaho beidellite, which reveals a more pronounced confinement of particles in the shear flow. In contrast, parameter a_y/a_x is slightly lower for Wyoming montmorillonite, showing that more particles rotate along the velocity streamlines. It then clearly appears that these two clay samples with very similar morphologies display quite distinct orientational fields under flow.

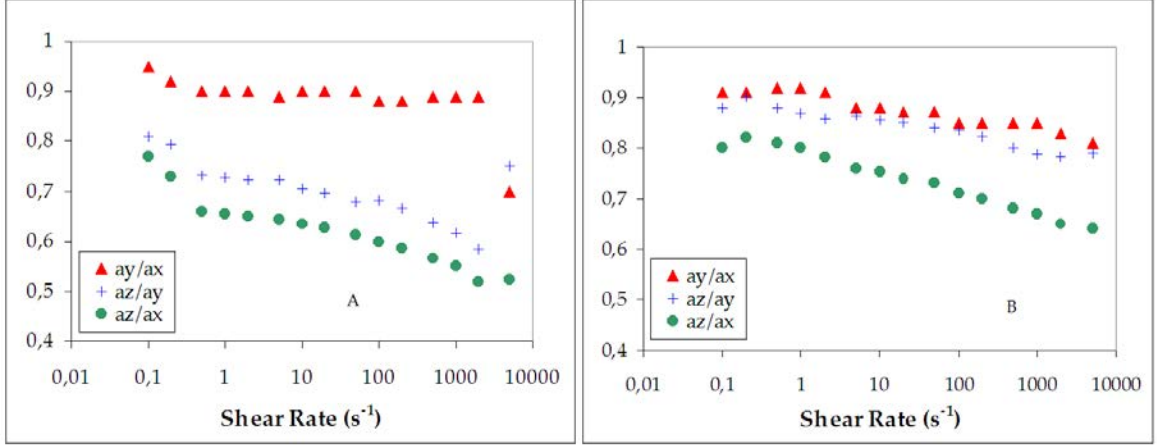


FIGURE 3.12 – Variations of anisotropy parameters with applied shear rates : A : Idaho beidellite suspension ($\phi=1.02\%$ and ionic strength 10^{-5} M/L) ; B : Wyoming montmorillonite suspension ($\phi=0.64\%$ and ionic strength 10^{-4} M/L).

3.2.4.3 Concentration effect

Figure 3.13 presents the evolution with shear rate of a_z/a_x and a_y/a_x for both clay samples at various volume fractions. Whatever the volume fraction, curves display a common trend, *i.e.* a decrease of a_z/a_x with increasing shear rate. However, a_y/a_x is nearly constant for Idaho beidellite and decreases with shear rate for Wyoming montmorillonite. The concentration dependence revealed in these curves vanishes when data are plotted as a function of shear stress (figure 3.14). In this latter representation, all curves fall on a single master curve, which reveals that the orientational field of bidimensional particles is controlled by the local shear stress. If one defines a hydrodynamic Peclet number [77] :

$$Pe = \frac{\sigma a^3}{K_B T} \quad (3.5)$$

where σ is the local shear stress, a the average particle radius, and $K_B T$ the Brownian thermal

energy, two characteristic flow regimes separated by the critical value $Pe = 1$ can be distinguished. In the first regime, Brownian motion dominates hydrodynamic effects ($Pe \ll 1$) whereas the inverse situation occurs for ($Pe \gg 1$). For particle radii around 100 nm, as in the present study, $Pe = 1$ corresponds to shear stresses close to 1 Pa.

3.2.5 Discussion

In view of the complexity of multiple hydrodynamic interactions in the system investigated, we propose in the present paper to use an effective approach to unravel the link between particles organization and viscosity. Such an approach has been successfully applied to spherical particles [10, 107, 108] by using the expression :

$$\eta_s = \eta_f \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi^*} \right)^{-2} \quad (3.6)$$

where η_s is the suspension viscosity, η_f is the suspending fluid viscosity (water), and ϕ^* represents the packing volume fraction. ϕ_{eff} represents an effective volume fraction accounting for the fluid volume trapped by the particles. In the case of very anisometric particles such as those considered in the present study, ϕ^* can be taken as close to 1 on the basis of excluded volume considerations [78] and the remaining question deals with the choice of an appropriate expression for ϕ_{eff} . For randomly oriented disk-shaped particles of diameter $2a$ and thickness ee , the effective volume occupied can be assimilated to that of the sphere encompassing the particle [77] :

$$\phi_{sphere} \approx \frac{4}{3} \frac{a}{e} \phi \quad (3.7)$$

where ϕ is the volume fraction of particles.

For particles submitted to a flow, rotational degrees of freedom are restricted as shown by the evolution of the SAXS patterns. In order to directly link ϕ_{eff} with the average orientation of the particles under flow, it would be useful to express ϕ_{eff} as $\alpha(Pe)\phi_{sphere}$. According to such an assumption, α can be determined for all volume fractions and shear rates as $\alpha\phi_{sphere} = 1 - \sqrt{\eta_f/\eta_s}$. If any relationship exists between the confinement parameters derived from the SAXS patterns and the viscosity, a_z/a_x

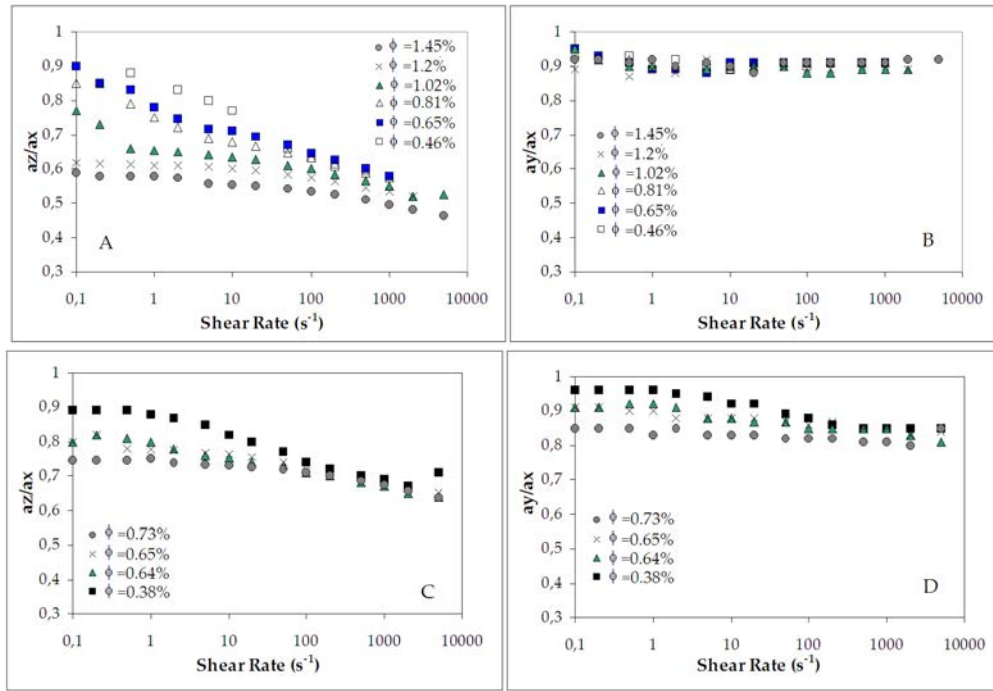


FIGURE 3.13 – Variations of the anisotropy parameters a_z/a_x and a_y/a_x as a function of the applied shear rate for different volume fractions of Idaho beidellite particles (A and B) and Wyoming montmorillonite particles (C and D).

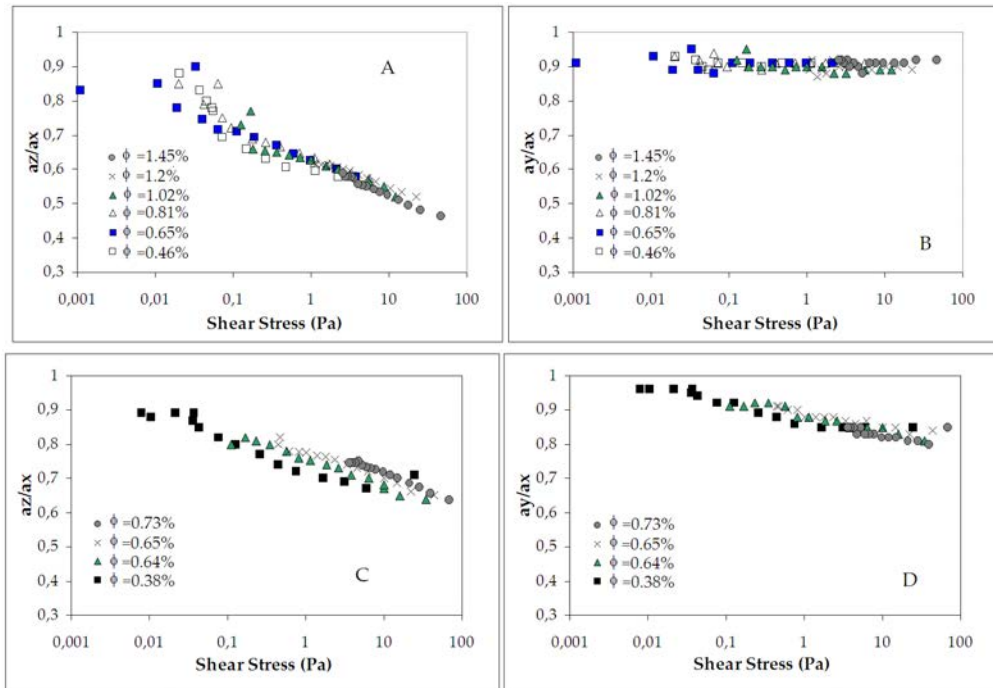


FIGURE 3.14 – Variations of the anisotropy parameters a_z/a_x and a_y/a_x as a function of the applied shear stress for different volume fractions of Idaho beidellite particles (A and B) and Wyoming montmorillonite particles (C and D).

is the most likely parameter to consider as it evolves significantly with shear for both clay samples investigated (figure 3.14). Furthermore, in terms of hydrodynamic dissipation, it seems clear that the rotation of a single particle through the vertical direction, governed by a_z/a_x , dissipates much more than the rotation through the velocity streamline, governed by a_y/a_x .

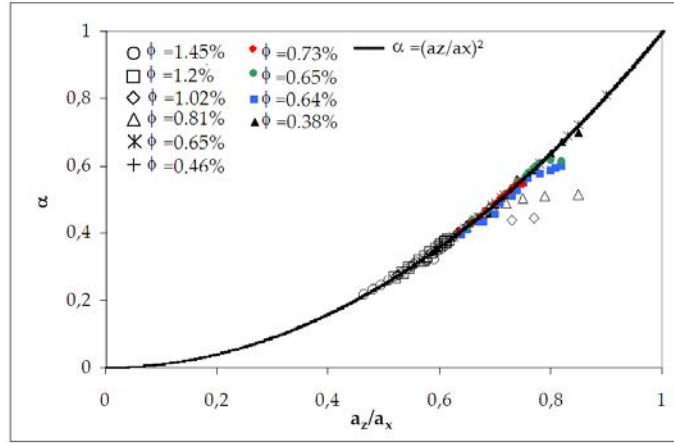


FIGURE 3.15 – Evolution of α (see text) as a function of a_z/a_x . Open symbols : Idaho beidellite. Filled symbols : Wyoming montmorillonite.

Figure 3.15 presents the evolution of α as a function of the anisotropy parameter a_z/a_x . A striking quadratic relationship between α and a_z/a_x is observed. However, a few points deviate from the general relationship but they systematically correspond to suspensions very close to the sol-gel transition at low shear. The relationship found in figure 3.15 can be expressed as :

$$\eta_s = \eta_f \left(1 - \frac{(a_z/a_x)^2 \phi_{sphere}}{\phi^*} \right)^{-2} \quad (3.8)$$

Figure 3.16 displays a comparison between experimental and calculated viscosities for Idaho beidellite (figure 3.16A) and Wyoming montmorillonite (figure 3.16B). The agreement is excellent, except for the most concentrated samples at low shear. This discrepancy can be tentatively assigned to the existence in this region of collective effects such as stacks of oriented particles moving together. Such stacks have been unambiguously observed in recent work on gibbsite platelets [138, 139] whereas SAXS patterns only indicate the average orientation of single particles in the flow. It must be here emphasized that the effective approach developed in the present paper allows recalculating viscosities from

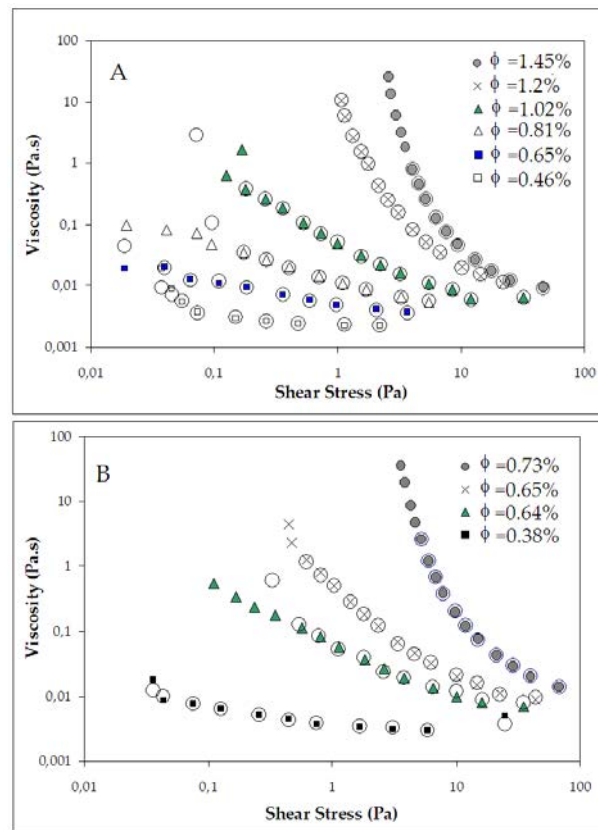


FIGURE 3.16 – Modelling of the viscosity, for different volume fractions, of suspensions of Idaho beidellite (A) and Wyoming montmorillonite (B). Various symbols : rheological measurements ; Open circles o : effective model.

SAXS patterns for two clay minerals with significantly different orientational fields. This shows that the knowledge of the average orientation of strongly anisometric particles under flow is efficient in accounting for dissipation including multiple hydrodynamic interactions.

3.2.6 Conclusion and perspectives

We have shown in the present paper that, for suspensions of very anisometric 2D particles such as natural clay sheets, a direct link can be made between the orientational field of particles under flow and their hydrodynamic dissipation. On this basis, careful modelling of the SAXS patterns obtained under flow can yield orientation-dependent parameters that can subsequently be used to recover the viscosity of the suspensions using an effective approach. The validity of this approach is confirmed for two suspensions of particles of similar sizes displaying significantly different orientational fields. The results obtained in the present paper call however for further investigation in at least two complementary directions. On the one hand, the reason(s) for which two clay minerals with similar morphologies and

structural charges display distinct orientational fields is far from being understood. Considering that the static phase behaviours of these two samples are also different, it could be suggested that subtle variations in the shape of the electrostatic potential between these two minerals are responsible for the observed behaviour. In this respect, further experimental and theoretical work is clearly required. On the other hand, questions arise regarding the success of the effective approach used in the present paper. First, as the morphologies of both minerals are similar, a purely hydrodynamic approach based on a rigorous resolution of the velocity field around isolated particles would obviously fail in predicting the behaviour of both suspensions. This shows that the orientational field derived from the fitting of the SAXS patterns clearly takes into account multiple hydrodynamic interactions present in the system, even for very low volume fractions. Still, the reason why the pertinent parameter to be used in the effective approach is $(a_z/a_x)^2$ remains elusive. It is then crucial to confirm this point by considering particles with different average sizes and morphologies. Such experiments are clearly relevant as they would also allow confirming that local shear stress (*i.e.* the hydrodynamic Peclet number) fully controls the orientational field of 2D particles. Finally, it must be pointed out that rheoSAXS experiments only provide two of the 3 average Euler angles of the particles. An additional measurement of the orientation along the vorticity axis would complement radial and tangential measurements. This could be achieved by coupling optical birefringence measurements with rheoSAXS experiments.

3.3 Commentaires

L'approche effective, construite pour des suspensions de sphères dures et adaptée dans ce chapitre aux suspensions de particules anisotropes, nous a permis d'établir un lien entre la rhéofluidification des suspensions colloïdales d'argiles naturelles et l'orientation des particules discoïdales dans le champ de cisaillement. Cette relation entre la structuration du milieu à l'échelle microscopique et le comportement mécanique des suspensions, repose sur la définition d'une fraction volumique effective, traduisant le confinement des particules le long des lignes de courant sous l'effet du cisaillement. Nous avons pu définir la fraction volumique effective comme une fonction d'un paramètre d'anisotropie (figure 3.15 et équation (3.8)), ce dernier étant déterminé par l'analyse des données de diffusion de rayons-x aux petits angles. Si les résultats obtenus sur deux argiles différentes sont tout à fait convaincants, nous n'avons pas pu fournir d'explications de la dépendance en $(a_z/a_x)^2$ de la fraction volumique effective.

Notre objectif principal étant de comprendre les liens qui existent entre l'orientation des particules sous écoulement et les propriétés rhéologiques des suspensions, nous ne pouvions donc pas nous contenter d'une relation obtenue à travers une démarche semi-phénoménologique et vérifiée seulement sur deux types de particules d'argiles naturelles de morphologie similaire.

Par ailleurs, nous venons de voir que l'orientation des particules soumises à un cisaillement est contrôlée non pas par le gradient de vitesse, mais par la contrainte de cisaillement qui tient compte, non seulement du gradient de vitesse, mais également de la viscosité de la suspension. Afin de comprendre le rôle joué par la contrainte dans ces systèmes, où les particules sont soumises à l'agitation thermique Brownienne, nous avons défini un nombre de Péclet autour d'une particule (équation (3.5)). Comme cela a déjà été établi à travers des approches hydrodynamiques sur des suspensions infiniment diluées, nous avons pu montrer que le champ orientationnel des particules d'argiles ne dépend que de ce nombre de Péclet et semble être indépendant de la concentration en particules. Ce dernier résultat est plus que surprenant puisqu'il a été obtenu non seulement sur des suspensions présentant une large gamme de comportements mécaniques (allant du fluide quasi-Newtonien au gel à seuil d'écoulement), mais surtout dans des régimes de concentrations où les particules sont en interactions hydrodynamiques multiples. Encore une fois, la vérification de ces résultats sur des suspensions de particules différentes de celles testées dans cette étude, s'est avérée indispensable.

C'est donc dans ce contexte que la suite de ces travaux de thèse se sont déroulés. Nous avons eu la chance de pouvoir effectuer une nouvelle campagne expérimentale sur le même dispositif rhéo-SAXS, mais cette fois, deux nouvelles sortes d'argiles ont été étudiées, et une attention particulière a été portée à la variété de taille des particules testées. Les résultats obtenus font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Approche hydrodynamique et influence de la taille des particules

Sommaire

4.1	Introduction	83
4.2	Rheological study of two-dimensional very anisometric colloidal particle suspensions : from shear-induced orientation to viscous dissipation	85
4.2.1	Abstract	85
4.2.2	Introduction	85
4.2.3	Materials and Methods	87
4.2.4	Results	90
4.2.5	Conclusion and perspectives.	102
4.3	Commentaires	103

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'étendre notre caractérisation du comportement à l'échelle microscopique des suspensions colloïdales d'argiles naturelles gonflantes. En plus des premiers résultats obtenus sur des suspensions de montmorillonite du Wyoming et de beidellite de l'Idaho, nous nous intéressons à présent à des suspensions de montmorillonite d'Arizona et de nontronite-1 d'Australie. Ces nouvelles expériences ont pour objectif de vérifier les résultats déjà obtenus, mais surtout, de tester des systèmes de nature physico-chimique toujours plus variée tout en utilisant différentes tailles

de particules. Nous avons vu précédemment que l'orientation des particules en écoulement cisailé est gouvernée par la contrainte de cisaillement, celle-ci tenant compte du gradient de vitesse et de la viscosité du milieu effectif dans lequel sont les particules. Cela nous a amené à définir un nombre de Péclet, traduisant la compétition existante, à l'échelle d'une particule, entre l'énergie hydrodynamique et l'agitation thermique Brownienne. Toutefois, les premiers résultats ont été obtenus sur des suspensions dont seule la concentration a été modifiée, la taille des particules restant identique pour un type d'argile donné. L'étude de suspensions colloïdales de particules de différentes tailles va donc nous permettre de confirmer la pertinence du nombre de Péclet, celui-ci dépendant de la taille des particules au cube. Nous allons le voir, les nouveaux résultats obtenus quant à l'orientation sous écoulement des minéraux argileux ont confirmé les conclusions tirées dans le chapitre précédent et, en particulier, l'indépendance en fraction volumique de cette orientation a été étendue à d'autres types d'argile, *i. e.* dont les particules diffèrent par leur nature physico-chimique, leur forme et leur taille. Comme cela est expliqué par la suite, ces observations nous ont naturellement menés à dresser un parallèle avec les distributions d'orientations obtenues, pour une particule discoïdale de très grand rapport d'aspect, par l'approche théorique hydrodynamique. Dans le cas de particules Browniennes, une telle approche a notamment été suggérée par Brenner [43, 140] et consiste à résoudre l'équation de type Fokker-Planck décrivant la distribution statistique d'orientation du vecteur normal à la particule [140, 141, 142]. Une fois de plus, nous allons poser la question du lien existant entre l'orientation des particules et les modifications de viscosité mesurées sous l'effet du cisaillement. Nous proposons à cet effet, une démarche originale permettant de comparer, à travers la notion de viscosité intrinsèque, les approches effectives étendues aux particules anisotropes et l'approche hydrodynamique classique appliquée à une particule isolée. La totalité de cette étude est rapportée dans la suite de ce chapitre sous la forme d'un article, telle qu'elle a été publiée dans le journal *Langmuir*.

4.2 Rheological study of two-dimensional very anisometric colloidal particle suspensions : from shear-induced orientation to viscous dissipation

4.2.1 Abstract

In the present study, we investigate the evolution with shear of the viscosity of aqueous suspensions of size-selected natural swelling clay minerals, for volume fractions extending from isotropic liquids to weak nematic gels. Such suspensions are strongly shear thinning, a feature that is systematically observed for suspensions of non-spherical particles and that is linked to their orientational properties. We then combined our rheological measurements with small angle x-ray scattering experiments, that, after appropriate treatment, provide the orientational field of the particles. Whatever the clay nature, particle size and volume fraction this orientational field was shown to only depend on a non-dimensional Péclet number (Pe) defined for one isolated particle as the ratio between hydrodynamic energy and Brownian thermal energy. The measured orientational fields were then directly compared to those obtained for infinitely thin disks through a numerical computation of the Fokker-Plank equation. Even in cases where multiple hydrodynamic interactions dominate, a qualitative agreement between both orientational fields is observed especially at high Péclet number. We have then used an effective approach for assessing the viscosity of these suspensions through the definition of an effective volume fraction. Using such an approach, we have been able to transform the relationship between viscosity and volume fraction ($\eta_r = f(\phi)$) into a relationship that links viscosity with both flow and volume fraction ($\eta_r = f(\phi, Pe)$).

4.2.2 Introduction

Suspension viscosity is mainly governed by the volume fraction of particles. In the case of monodisperse hard spheres, for low particle concentration, the relative viscosity evolves with volume fraction according to Einstein's relation [1]. Such a relation was later extended by Batchelor to take into account pair interactions in both Brownian [4] and non-Brownian [113] suspensions. Such analytical expressions remain valid as long as multiple hydrodynamic interactions can be neglected, i.e. for dilute and semi-dilute cases. This is obviously not the case for volume fractions higher than a few percent. In that latter case, analytical solutions cannot be found and various so-called effective approaches have then

been developed (*e. g.* [6, 10, 11, 143]).

Very early on [14], it has been recognized that the presence of non-Brownian spheroidal particles strongly modifies the suspension rheology due to the preferred orientation of non-spherical particles under flow, which results in shear thinning behavior. Jeffery's work was extended to the case of any axisymmetric particles by Bretherton [24] and Cox [30]. Experimental confirmations of such predictions were provided by experiments on dilute suspensions of fibres with varying aspect ratios [23, 25, 144]. The case of Brownian dilute suspensions of rigid non-spherical particles has also been investigated theoretically (*e. g.* [38, 40, 42, 114]). Such work was extensively reviewed by Brenner [43] who then proposes implicit relationships between orientational field and viscosity for various aspect ratios.

When the volume fraction of anisotropic particles increases, the situation becomes complex due to the interplay between hydrodynamic interactions, translational and rotational Brownian motion and orientation phenomena. Theoretically speaking, most studies deal with suspensions of non-Brownian fibers. In the semi-dilute regime, various models taking into account hydrodynamic interactions have been proposed (*e. g.* [22, 53, 60, 63]) mostly by developing along the lines first proposed by Batchelor [145]. Comparison with experiments carried out on fibres with different aspect ratios in various suspending fluids [16, 21, 27, 54, 144, 146] reveal good agreement and confirm the crucial role played by particles orientation on defining suspensions mechanical properties. However extensions of these models towards concentrated suspensions underestimate both viscosity and shear thinning when compared to experimental investigations [16, 50, 146]. Other models neglecting hydrodynamic interactions and focusing on contact interactions were then developed to reproduce results in the concentrated region [50, 62]. A few theoretical studies focus on the behavior of Brownian fibres in the semi-dilute regime [49, 147] and predict that interactions increase the alignment of rods with the flow which, consequently, enhances shear thinning.

Despite extensive theoretical and experimental effort, it appears that at present time, no theory is able to fully predict the evolution of viscosity with volume fraction (from Newtonian liquid to gel state) in the case of anisotropic particles. In addition, whereas numerous experimental studies have been carried out with non-Brownian suspensions, well controlled systems of anisotropic Brownian particles are rather scarce. The low shear viscosity of suspensions of charged boehmite rods with an aspect ratio of 22.5 was analyzed for increasing ionic strength and rationalized on the basis of effective approaches, by defining effective volume fractions taking into account the Debye length [148]. Suspensions of colloidal hematite rods with two different aspect ratios were also investigated at three different ionic strengths,

and their viscosity was modeled using similar effective approaches [149]. Although relevant for Brownian suspensions, these two studies do not provide any detailed analysis of the influence of parameters such as size and aspect ratio on the mechanical properties of the suspensions. In that context, we have concentrated our efforts over the past few years on aqueous suspensions of natural swelling clay minerals used as models of Brownian systems of anisotropic plate-like colloids. Through careful purification and size-selection procedures, we have been able to obtain suspensions of charged platelets with aspect ratio ranging from 100 to 350. By combining Small Angle X-ray Scattering (SAXS), osmotic pressure and rheological measurements, we have shown that the system was purely repulsive for ionic strength lower than $5 \cdot 10^{-3}$ M/L [78, 79, 81, 127]. Furthermore, by adapting the effective approaches developed for spheres (*e. g.* [6, 10, 11, 143]) to the case of disk-like particles, we were able to rationalize the evolution with size and volume fraction of zero shear and infinite shear viscosities [77, 110, 111]. In order to better understand the strong shear thinning behavior of these systems, we used a rheo-SAXS set-up built around a Couette cell to analyze in detail the evolution of the orientational field upon increasing shear [96, 150, 151]. The present study extends these latter works. Indeed, we will analyse the shear evolution of the orientational field of four different samples with various aspect ratios at a fixed ionic strength (10^{-4} M/L). We will apply such an experimental strategy to suspensions evolving from quasi-Newtonian isotropic fluids to weakly gelified samples with the aim of predicting shear thinning from the knowledge of both particle morphology and orientational field.

4.2.3 Materials and Methods

Four reference natural swelling clay minerals : two montmorillonites, one from Arizona (SAz-1) and one from Wyoming (SWy-2), one beidellite from Idaho (SBIId-1) and one Australian nontronite (NAu-1) were purchased from the Source Clays Minerals Repository of the Clay Mineral Society at Purdue University. Clay suspensions were purified following the procedure established previously for nontronites [127]. All structural formulae can be found in Paineau *et al.*, 2011 [81]. On the basis of unit-cell parameters, the density can be estimated to be around 2.9 g/cm^3 for nontronites samples and 2.6 g/cm^3 for montmorillonites and beidellite.

To reduce size polydispersity, successive centrifugations were performed yielding four size fractions for each sample. The characteristic length and polydispersity of these particles were determined following the procedure described in previous articles [81, 88] and all sizes are summarized in Tables 4.1 and

TABLE 4.1 – Characteristic lengths of nontronite particles used in this study

	NAu-1			
	Size 1	Size 2	Size 3	Size 4
Average length (nm)	580	460	350	196
Polydispersity (%)	52	53	47	44
Average width (nm)	61	60	54	138
Polydispersity (%)	50	55	35	38
Average size 2a (nm) ^a	320	260	202	117
Average thickness 2e (nm)	1	0.76	0.76	0.76
Aspect ratio ($1/r_p$) ^b	320	342	266	154
Excluded volume fraction (range) ^c	1.18 - 4.03	1.93 - 2.70	0.81 - 1.55	0.52 - 0.96

a. Calculated as the arithmetic mean of length and width.

b. In Brenner's paper the aspect ratio r_p is defined as the polar radius divided by the equatorial one so that $r_p < 1$ for an oblate ellipsoid.

c. Calculated according to equation (4.10).

TABLE 4.2 – Characteristic lengths of montmorillonites and beidellite particles used in this study

	SAz		SWy-2	SBIId-1
	Size 2	Size 3	Size 2	Size 1
Average diameter 2a (nm)	150	95	240	320
Polydispersity (%)	42	19	46	93
Average thickness 2e (nm)	0.7	0.7	0.7	1
Aspect ratio ($1/r_p$)	214	136	342	320
Excluded volume fraction (range)	0.94 - 1.45	0.49 - 0.88	0.88 - 1.68	1.37 - 3.69

4.2. To scan the whole (volume fraction/ionic strength) phase diagram, homogeneous suspensions were prepared by osmotic stress [92] using dialysis tubes (Visking) with a molecular weight cutoff of 14000 Da. Solutions with varying osmotic pressures were prepared by dilution of PEG 20000 (Roth) in sodium chloride solutions. PEG solutions were renewed after two weeks, and the experiment was stopped after one month as it was shown previously, for latexes [93], laponite [76] and nontronite [127], that such a duration ensures osmotic equilibrium. At the end of the experiment, the suspensions were recovered and their mass concentrations were determined by weight loss upon drying, taking into account the relative humidity according to the water adsorption isotherm of Na-saponite [133]. For samples studied in this paper the ionic strength was fixed at 10^{-4} M/L NaCl corresponding to a Debye length of 30 nm.

Rheo-SAXS measurements were performed at the SWING beamline of the synchrotron SOLEIL (Orsay, France). A MCR-501 rheometer (Anton Paar) equipped with a Couette cell was implemented

on the SAXS beamline. This Couette cell is formed with a static outer cylinder (stator) and a rotating inner cylinder (rotor) both made of polycarbonate. Radii of the stator and the rotor are 10.25 mm and 9.75 mm respectively, providing a gap of 500 μm . The total immersed height was 18 mm. A wide range of shear rates from 5000 s^{-1} to static state was applied to investigate the whole shear thinning behavior of suspensions. A full ramp of decreasing shear rates was performed in 15 minutes including a 2 minutes pre-shear step (at the highest applied shear rate). It must be pointed out that up and down ramp experiments do not reveal any time-dependence on such time scale.

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were carried out using a fixed energy of 11 keV and a sample to detector distance of 5 m. 2D scattering patterns were recorded on an AVIEX CCD camera formed by 4 detectors. The contribution from the Couette cell filled with water was subtracted after correction from transmission. For each volume fraction and applied shear rate, two dimensional SAXS patterns were recorded both in the radial and tangential positions (Figure 4.1). The curves of scattered intensity versus scattering vector modulus q ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, where 2θ is the scattering angle and λ the wavelength) were obtained by angular integration of the data with a fixed opening angle of five degrees. For all investigated samples the q^{-2} dependence of the scattered intensity in the so-called “intermediate regime” (where $2\pi/2a < q < 2\pi/2e$, with $2a$ and $2e$ the characteristic lengths of clay particles reported in Tables 4.1 and 4.2) has been checked to confirm the bidimensional nature of individual scattering objects [134]. In this domain, the scattering of a single platelet is strongly directed along its normal. As shown by Van der Beek *et al.* [136], this implies that the orientation distribution function (ODF) of the normal vector to the particle can be obtained directly from the scattering data at constant q in the intermediate regime. In the present case we chose to plot the angular variations at a fixed value of q equal to that of the first peak of the structure factor, if present, or at 0.1 nm^{-1} in other cases. Such a choice was made after carefully checking that in the intermediate regime, where the curves scales as q^{-2} , the q value did not influence the analysis of angular variations. As a consequence choosing the first peak of the structure factor optimizes the signal on noise ratio. Recent descriptions [96, 77, 150] have shown that in the case of platelets under shear flow, it was relevant to assimilate the volume freely available to particles in suspensions as that of an oblate ellipsoid. Consequently, it is judicious, using a reference frame (O, x, y, z) such that O is the particle center, x the flow direction and z the shear direction, to express the ODF as :

$$ODF(\theta, \varphi) = \frac{a_x a_y a_z}{4\pi} \frac{1}{(\sin^2 \theta (a_x^2 \cos^2 \varphi + a_y^2 \sin^2 \varphi) + a_z^2 \cos^2 \theta)^{3/2}} \quad (4.1)$$

where a_x , a_y and a_z are the three axes of the ellipsoid that describes the statistical confinement of the vector normal to the particle, θ and φ are the polar and azimuthal angles of the vector normal to the particle, respectively (Figure 4.1).

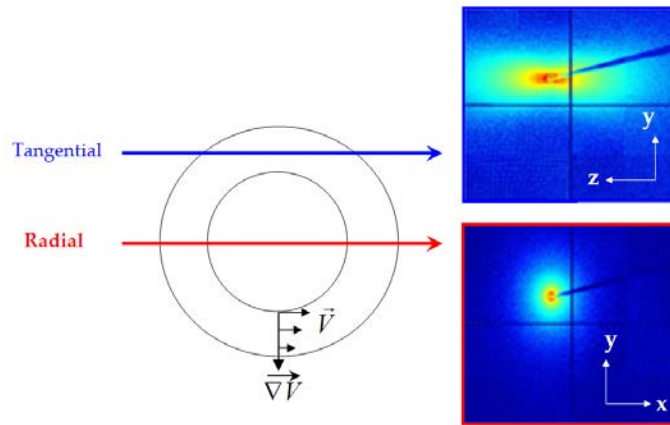


FIGURE 4.1 – Schematic representation of the Couette cell and incident X-ray beam orientation in tangential and radial measurements. Examples of SAXS patterns obtained in both measurement configurations are also displayed.

Using such a formalism, analysis of the angular variations of SAXS patterns obtained in the radial direction yields a first anisotropy parameter a_y/a_x that describes particle rotation along the streamlines direction. Analysis of the tangential patterns yields a_z/a_y , which allows calculating a_z/a_x that characterizes particle deviation from the velocity streamline.

4.2.4 Results

4.2.4.1 Orientation of clay particles under flow.

In this section, we will analyze the orientational properties of an extended data set comprising 27 clay suspensions with various particle shapes, sizes, and volume fractions. For readability reasons, we first illustrate the approach for two clay samples only, *i. e.* the largest beidellite and nontronite particles.

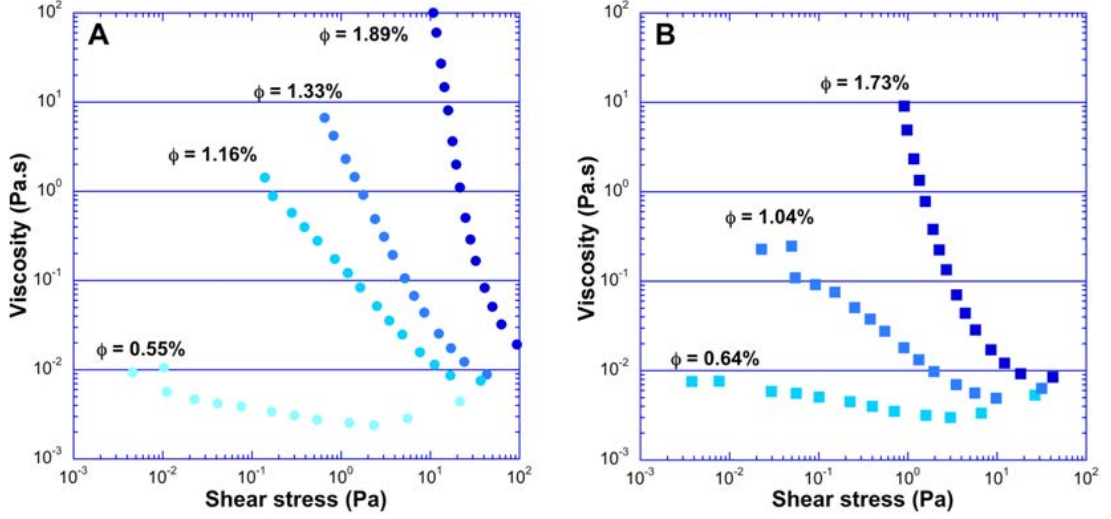


FIGURE 4.2 – Evolution with shear stress of the viscosity of size 1 NAu-1 (A) and size 1 SBId-1 (B) suspensions at various volume fractions.

Figure 4.2 displays the evolution of viscosity versus shear stress for nontronite (figure 4.2A) and beidellite (figure 4.2B) suspensions at various volume fractions. All suspensions show strong shear thinning behavior and display a yield stress for very low volume fractions (around 1.3%). Suspensions with the lowest volume fractions exhibit at high shear stress an increase in viscosity that can clearly be assigned to the occurrence of the Taylor-Couette instability, the onset of which varies with particle anisotropy [151].

Figure 4.3 presents the evolution with shear rate of the anisotropy parameters a_y/a_x and a_z/a_x for different suspensions of nontronite and beidellite. Whatever the clay and volume fraction, a_y/a_x values (figure 4.3A) are always higher than 0.75 and almost independent of shear rate. Such high values indicate that the particles spend most of their time with their normal in the velocity gradient direction (z). Still, as a_y/a_x is always lower than one a non negligible population of particles stand with their normal slightly out of the shear plane. Such a feature is more pronounced for nontronite particles. As shown in figure 4.3B, a_z/a_x is much more sensitive to the hydrodynamic field as its value decreases with increasing shear rate, thus revealing increasing confinement of the particles in the flow direction (x). For all shear rates more concentrated suspensions lead to lower values of a_z/a_x . Even for the least concentrated suspensions, a_z/a_x does not reach a value of 1 for the lowest shear rate investigated, which shows that

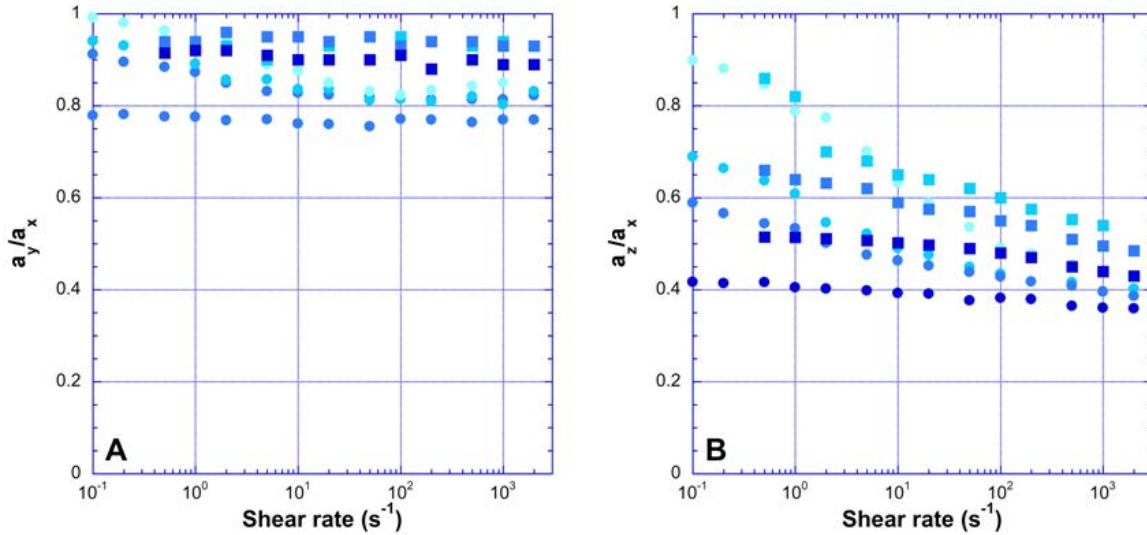


FIGURE 4.3 – with shear rate of a_y/a_x (A) and a_z/a_x (B) (see text for details) of size 1 NAu-1 and size 1 SBId-1 suspensions at various volume fractions. The symbols and color codes are those of Figure 4.2.

for such large particles it is rather difficult to reach an isotropic state once the system has been oriented.

Plotting the same parameters as a function of shear stress (figure 4.4A and 4.4B) does not significantly modify the curves corresponding to a_y/a_x . In contrast, using such a treatment, the evolution of a_z/a_x for both beidellite and nontronite falls on a master curve. This shows that, for samples with similar phase behavior [81], the exact particle shape, *i. e.* disk vs lath, does not significantly influence the orientational field. Furthermore, comparing the evolution of a_z/a_x with that of viscosity (Figure 4.2) strongly suggests that shear thinning results from increasing particles orientation under flow and that rotation of the particle along the vertical direction (*i. e.* deviation from the streamline) is strongly involved in viscous dissipation. Figure 4.4 also reveals that the orientational field of bi-dimensional particles is mainly governed by the local shear stress that takes into account not only the shear rate applied on the medium but also the suspension's viscosity. This provides an almost independence of the orientational field on volume fraction for a wide range of solid contents that includes suspensions behaving either as Newtonian fluids or as yield stress materials. It is then worthwhile to see if such a conclusion can be extended to a larger data set. The rheological curves corresponding to the six additional clay samples (Table 4.1 and 4.2) are presented in Figure 4.5.

Figures 4.6A and 4.6B display the evolution with shear stress of the anisotropy parameters a_y/a_x

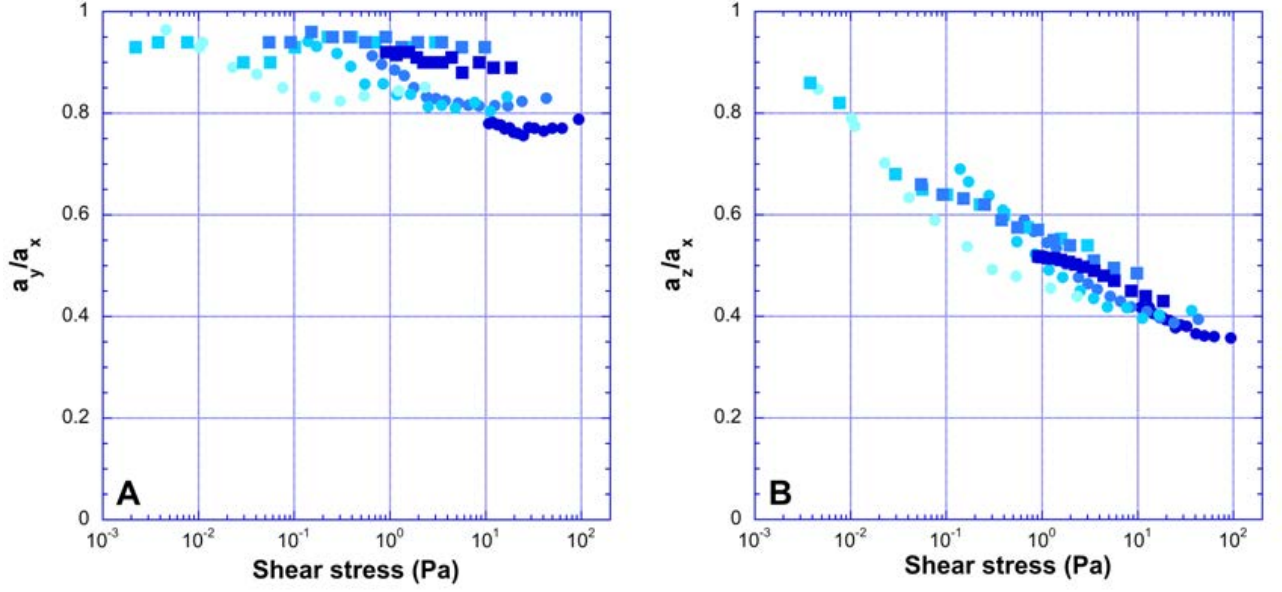


FIGURE 4.4 – Evolution with shear stress of a_y/a_x (A) and a_z/a_x (B) (see text for details) of size 1 NAu-1 and size 1 SBId-1 suspensions at various volume fractions. The symbols and color codes are those of Figure 4.2.

and a_z/a_x for various particle sizes of four different clay minerals. To enhance readability, each symbol shape corresponds to a clay nature whereas its color is associated to particle size. Qualitatively, all samples exhibit a significant decrease of both parameters with increasing shear stress, such a tendency being more pronounced for the parameter a_z/a_x . For each clay sample, plotting a_z/a_x and a_y/a_x as a function of shear stress yields a single curve as observed previously. However, the curves corresponding to the different samples are scattered along the y axis. This is not surprising considering the size differences between the various samples investigated (Tables 4.1 and 4.2). To take into account size differences, it appears relevant to define a dimensionless Péclet number, Pe . This parameter should compare hydrodynamic energy with Brownian rotational diffusion, as these two energies are involved in particles orientation. As shown previously (*e. g.* Brenner [43]) the rotary diffusion coefficient of an infinitely thin disk in a suspending fluid of viscosity μ_0 is given by :

$$D_r = \frac{3}{32} \frac{k_B T}{\mu_0 a^3} \quad (4.2)$$

where a is the particle characteristic length, k_B the Boltzmann constant and T the medium temperature.

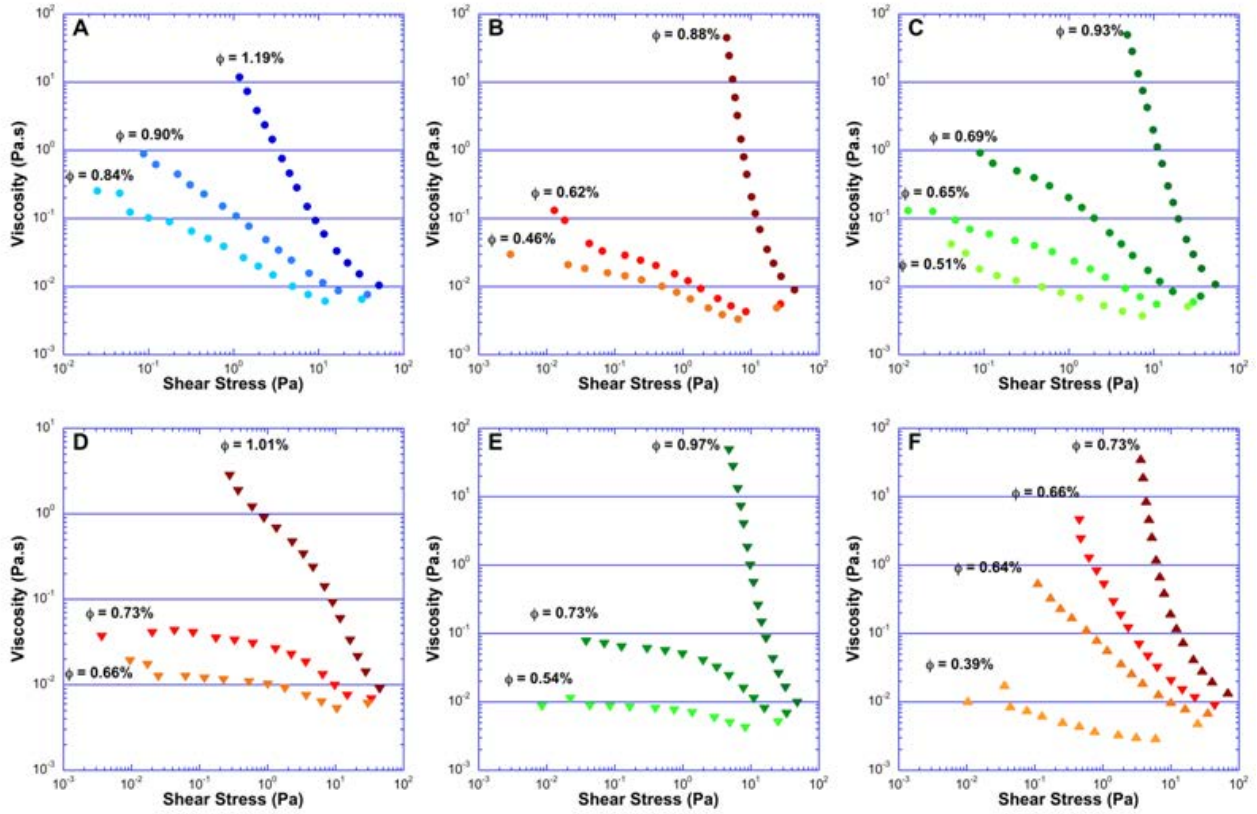


FIGURE 4.5 – Evolution with shear stress of the viscosity of size 2 NAu-1 (A), size 3 NAu-1 (B), size 4 NAu-1 (C), Size 2 SAz montmorillonite (D), Size 3 SAz montmorillonite (E) and Size 2 SWy-2 montmorillonite (F) suspensions at various volume fractions.

Therefore Pe is given by :

$$Pe \equiv \frac{\dot{\gamma}}{D_r} \quad (4.3)$$

with $\dot{\gamma}$ the shear rate. As already pointed out, in the suspensions we investigate, disks can never be considered as isolated and, as proposed by Quemada [108], to semi-quantitatively account for interactions of a disk with his neighbours, it is appropriate to consider that Brownian diffusion occurs in an effective medium whose viscosity can be assimilated to that of the suspension (η_s). Consequently, the expression of the Péclet number writes :

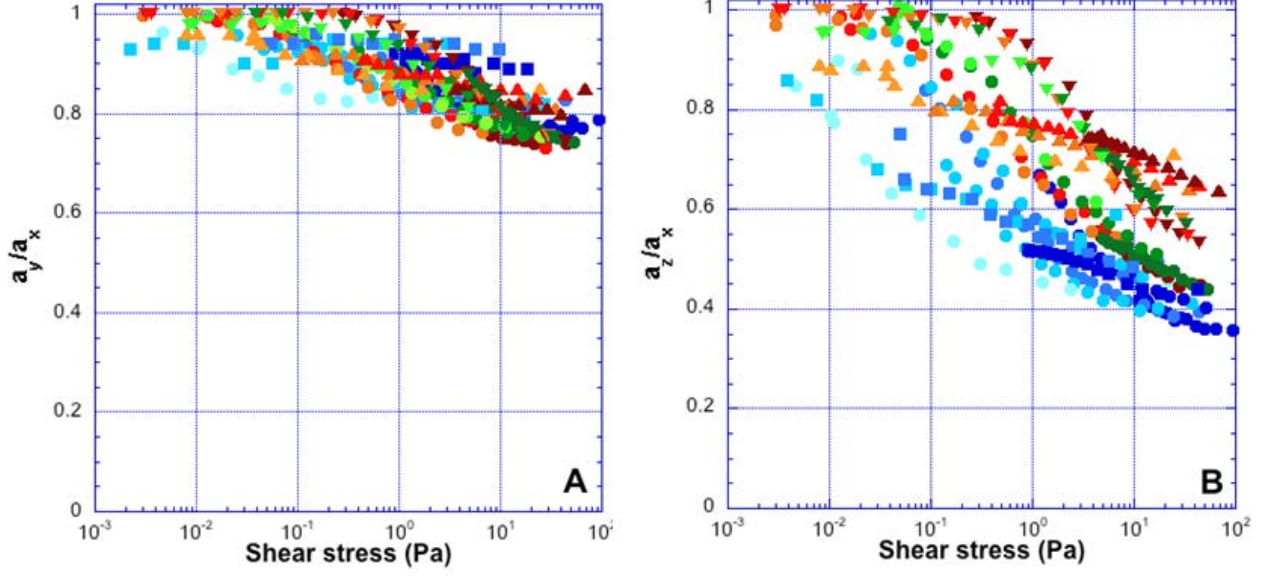


FIGURE 4.6 – Evolution with shear stress of a_y/a_x (A) and a_z/a_x (B) for all the swelling clay suspensions used in the present study. The symbols and color codes are those of Figures 4.2 and 4.5.

$$Pe \approx \frac{32 \eta_s \dot{\gamma} a^3}{3 k_B T} = \frac{32 \sigma a^3}{3 k_B T} \quad (4.4)$$

with σ the local shear stress (viscosity of the suspension η_s multiplied by the applied shear rate $\dot{\gamma}$).

Figure 4.7A and 4.7B present the evolution of a_y/a_x and a_z/a_x as a function of the above defined Péclet number. Using such a representation, most samples exhibit very similar trends and as far as a_z/a_x is concerned, almost all samples gather on a single curve for Pe larger than one. In view of the variability in size, clay nature and volume fraction, such a result appears remarkable. It validates the definition of the Péclet number (equation (4.4)) and strongly suggests that on the sole basis of particle dimensions, it should be possible to predict particles orientational field for any shear flow. Still, such a conclusion appears to be fully valid only in the case of strongly repulsive particles. Indeed, close examination of the curve displayed in Figure 4.7B shows that Wyoming montmorillonite, the less repulsive of the swelling clays that we investigated [81, 111], appears to diverge from the general trend and to present a weaker confinement along the velocity streamlines, a conclusion that was already reached in a previous study comparing the behavior of beidellite and Wyoming montmorillonite [150]. The curves at high Péclet number are truly independent of clay nature, clay size and volume fraction.

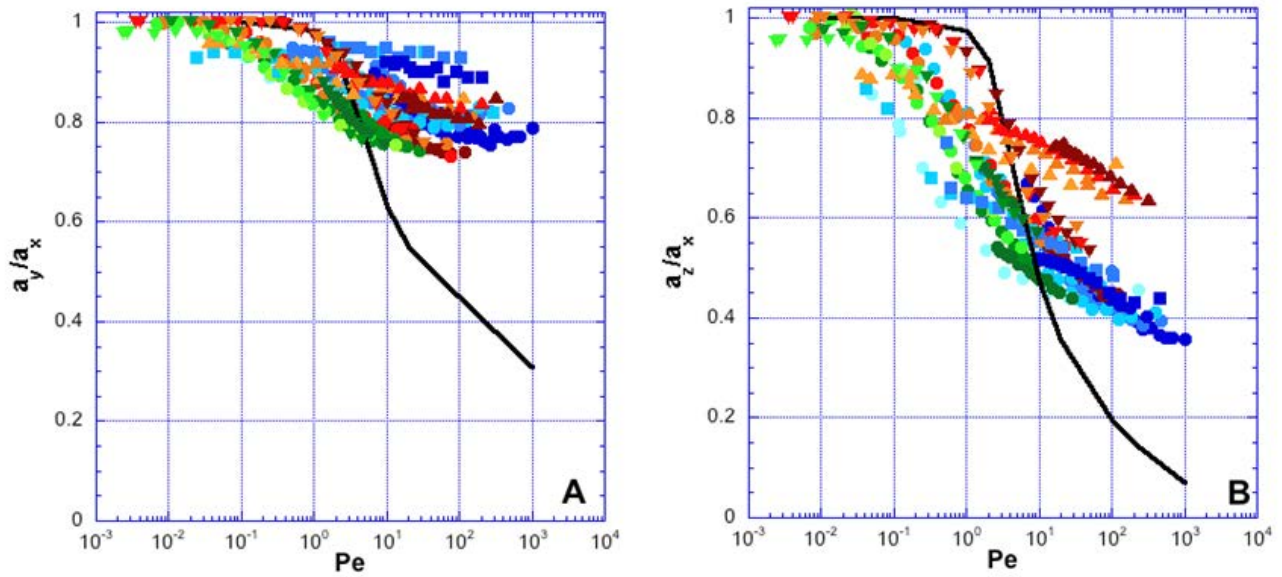


FIGURE 4.7 – Evolution with Péclet number of a_y/a_x (A) and a_z/a_x (B) for all the swelling clay suspensions used in the present study. The symbols and color codes are those of Figures 4.2 and 4.5. The solid black lines correspond to the theoretical calculations (see text for details).

It must be pointed out that in the treatment we implemented, the particle size considered is that of the bare particle without taking into account the Debye length. Increasing the particle size by adding a Debye length strongly degrades the master curve displayed in Figure 4.7B.

The independence on volume fraction revealed by Figure 4.7B does not appear to be predicted in the theoretical studies dealing with the mechanical properties of semi-dilute suspensions of anisotropic particles. Indeed, such works *e. g.* [49, 147], based on solving pair interactions, show that the presence of neighboring particles enhances orientation, which should lead to a dependence of the orientational field on interparticle distance, *i. e.* on volume fraction. It must be pointed out that, considering the aspect ratio of the particles, all the suspensions investigated in the present study are above the semi-dilute regime (Tables 4.1 and 4.2), which prevents a direct comparison with most currently available theories. As a consequence, and on the basis of the independence of orientational field on volume fraction, it may be relevant to confront our experimental result with theoretical hydrodynamic calculations carried out for isolated anisometric particles to try assessing the influence of multiple hydrodynamic interactions.

4.2.4.2 Orientation under flow of an isolated infinitely thin disk.

We start with the expression describing the time evolution of the statistical distribution of orientation of the normal vector to the particle, P :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (J_\theta \sin \theta P) - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (J_\varphi P) \\ & + D_0 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 P}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned} \quad (4.5)$$

In which θ and φ are the polar and azimuthal angles of the vector \vec{n} normal to the particle, which satisfies $d\vec{n}/dt = \vec{J}(\vec{n})$ in the absence of noise, and for non-inertial particles at zero Reynolds number. Vector \vec{J} only depends on the aspect ratio of the inclusion and on the velocity gradient of the flow [14]. Equation (4.5) is the corresponding Fokker-Planck equation obtained when a rotational noise with diffusion coefficient D_0 is added to the dynamics of \vec{n} [42, 43]. In the present study, as we are interested in a direct comparison with experimental SAXS data, we only focus on stationary situations (*e. g.* [18]), *i. e.* when $\partial P/\partial t = 0$. In the case of shear flow, even in the stationary case, this equation can not be solved analytically. It was then computed numerically with a central finite difference method for the space derivatives. Once P is known, a_y/a_x and a_z/a_x can be retrieved numerically for any aspect ratio.

Figure 4.7 presents the evolution with Pe of both a_y/a_x and a_z/a_x together with that calculated following equation (4.5). As far as a_z/a_x is concerned (figure 4.7B), a qualitative agreement between measurements and calculations is obtained as a_z/a_x significantly decreases with increasing Pe , showing an increasing confinement of the particles in the flow direction (x). Still, the theoretical evolution is sharper than the experimental ones. At high Péclet number, the theoretical anisotropy parameter is close to zero indicating a nearly perfect alignment of the particles, that is never reached in the experiments as the lowest a_z/a_x values obtained are around 0.35. It must be pointed out that such imperfect alignment has been repeatedly observed in experiments dealing with anisometric particles (*e. g.* [32, 50, 146]). Furthermore in our case three additional effects may increase the discrepancy : (i) due to the curvature of the Couette cell used in rheo-saxs measurements, along its path through the gap the x-ray beam probes particles with slightly different orientations (see Figure 4.1); (ii) the clay platelets are not perfect rigid objects and any flexibility would degrade orientation; (iii) as shown by Van der Beek *et al.* [136] the approximation used for SAXS patterns angular variations analysis could underestimate particle orientation. For low Péclet numbers, experimental a_z/a_x values reach 1 (isotropic state) for Pe that are lower than 1 whereas theoretical calculations predict random orientation as soon as Pe gets down to 1. This suggests that in the concentration regime investigated, the presence

of neighboring particles hampers disorientation of particles to an isotropic state through rotation.

As far as parameter a_y/a_x is concerned (figure 4.7A), the low Péclet values region reveals similar trends as those described for a_z/a_x , *i. e.* the isotropic state is experimentally reached for Pe values lower than those predicted theoretically. For high Péclet values, calculations predict a strong decrease in a_y/a_x , whereas experimental results only display a moderate dependence. According to theory, at high Péclet numbers an infinitely thin disk will experience so-called tumbling motions and consequently will significantly rotate along the velocity streamlines. The reason why this is not observed experimentally is likely due to the presence of surrounding platelets that impair such a rotation. Indeed, in the case of swelling clay minerals, the distances between platelets that can be deduced from the analysis of SAXS patterns are of the same order of magnitude as particles characteristic lengths [81, 127], and therefore, rotation of individual particles is rather difficult. Such an interpretation is further confirmed by a close examination of the data in figure 4.7A, as a clear size effect is observed for all the disk-like particles, smaller particles leading to lower a_y/a_x values. Furthermore, a shape effect can be observed, nontronites displaying low a_y/a_x values considering their large size. In view of their lath-shape the rotation of one particle can be less hampered by the presence of a parallel neighboring one.

Despite the fact that the suspensions investigated are very distant from an assembly of individual bidimensional particles, it appears that the comparison with a computation carried out on isolated disks is not irrelevant to understand the evolution of orientation under increasing shear. It is then natural to extend such a comparison to the macroscopic level, *i. e.* to derive links between the existence of such oriented micro-structures and the viscosity of the suspensions.

4.2.4.3 From microscopic organisation to rheological properties.

Theoretical approaches of dilute suspensions rheology are based on the calculation of energy dissipation resulting from both rotational and translational motions of isolated particles. Whatever the particle shape and size [1, 14, 18, 19, 34, 40], such methods yield relationships between viscosity and volume fraction that can be written as :

$$\lim_{\phi_p \rightarrow 0} \frac{\eta_s}{\eta_f} = 1 + [\eta]\phi_p \quad (4.6)$$

where η_s is the suspension viscosity, η_f the suspending fluid viscosity, ϕ_p the volume fraction of

particles and $[\eta]$ the intrinsic viscosity. This latter parameter depends on particle shape and flow characteristics. For a given particle shape (or aspect ratio), one can calculate the evolution of particle orientation with Péclet number. The link with viscosity is then obtained by calculating some moments of particle orientation distribution that are related to viscous dissipation. In the case of rigid infinitely thin disks, Brenner showed that such an approach requires knowing five material constants that depend only on the aspect ratio r_p of the particle and three goniometric factors that are $\langle \sin^2 \theta \rangle$, $\langle \sin^2 \theta \cos 2\varphi \rangle$ and $\langle \sin^2 \theta \sin 2\varphi \rangle$. Following Brenner's description (equation [8.5] p.241 in ref. [43]), the intrinsic viscosity $[\eta]$ can be calculated through the expression :

$$\begin{aligned}
 [\eta] = & 5Q_1 - \frac{15}{4}Q_2 \langle \sin^2 \theta \rangle \\
 & - \frac{5}{4}B^{-1}(3Q_2 + 4Q_3^0) \langle \sin^2 \theta \cos 2\varphi \rangle \\
 & + \frac{15}{2}\lambda^{-1}(3Q_2 + 4Q_3) \langle \sin^2 \theta \sin 2\varphi \rangle
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Q_1, Q_2, Q_3 are three of the five material constants which definitions can be found in Brenner's original paper. Q_3^0 is a constant that can be expressed as a function of Q_3 and N , an other material constant. Finally, λ is a Péclet dependent parameter so that :

$$\begin{aligned}
 \lambda = & B Pe \\
 \text{with } B = & \frac{r_p^2 + 1}{r_p^2 - 1}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Starting from a completely different perspective, various authors (*e. g.* [12, 8, 5, 6]) have advocated the use of effective approaches to link suspension viscosity and volume fraction. In that context, on the basis of the minimisation of the energy dissipated in the flow by viscous effects, Quemada [10, 108] provided an expression for hard spheres that writes :

$$\eta_s = \eta_f \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{-2} \tag{4.9}$$

with ϕ^* the packing volume fraction that evolves between 0.58 and 0.72 depending on the investiga-

ted system . We recently showed [77, 81, 110, 111, 150] that such an expression could be adapted to the case of very anisometric particles by using a value of $\phi^* = 1$ and replacing ϕ by ϕ_{eff} . ϕ_{eff} represents the effective volume fraction accounting for the fluid volume trapped by the particles through their average motion and can be defined as $\alpha\phi_{Excl.Vol}$ with α a Péclet dependent function and $\phi_{Excl.Vol}$ the volume fraction of spheres of excluded volume encompassing the particle. For very anisometric particles such as those considered in the present study :

$$\phi_{Excl.Vol} \approx \frac{2}{3} \frac{1}{r_p} \phi_p \quad (4.10)$$

α can be easily determined experimentally from viscosity measurements knowing particle dimensions and volume fractions. Indeed, using expressions (4.9), it comes :

$$\alpha = \frac{1}{\phi_{Excl.Vol}} \left(1 - \sqrt{\frac{\eta_f}{\eta_s}} \right) \quad (4.11)$$

Equation (4.9) applies to the whole range of volume fraction, *i. e.* to a wide range of rheological behaviors going from Newtonian fluid to yield stress gel. As a consequence, its first order development to the limit of zero volume fraction yields a volume fraction dependence that is equivalent to that of equation (4.6). In the present case, using the definition of the effective volume fraction, it comes :

$$\lim_{\phi_p \rightarrow 0} \frac{\eta_s}{\eta_f} = 1 + 2\alpha\phi_{Excl.Vol} \quad (4.12)$$

Comparing equation (4.6) with equation (4.12) yields :

$$\alpha = \frac{3}{4} r_p [\eta] \quad (4.13)$$

which allows a direct comparison between the effective approach and the theoretical one.

Figure 4.8 compares the evolution with Péclet number of experimental and theoretical values of parameter α . The symbols represent the evolution of α obtained by applying equation (4.11) on experimental rheological measurements. The solid line corresponds to the equation (4.13) where the intrinsic

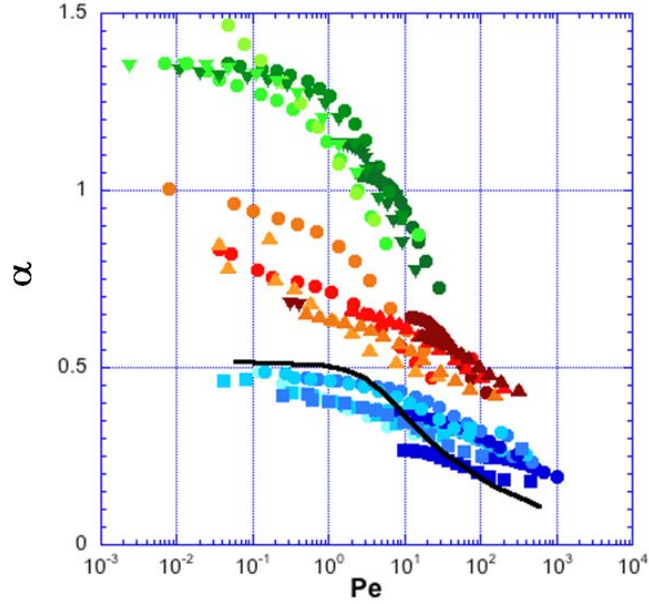


FIGURE 4.8 – Evolution with Péclet number of parameter alpha (see text for details) for all the swelling clay suspensions used in the present study. The symbols and color codes are those of Figures 4.2 and 4.5. The solid line correspond to the theoretical calculations.

viscosity $[\eta]$ and the goniometric factors (equation (4.7)) were calculated using the numerically computed orientation distribution function. Whatever the clay nature and volume fraction, experimental α values (symbols in Figure 4.8) display a significant decrease with increasing Péclet numbers, revealing a "shrinking" of the effective volume of particles. This can be linked to increasing confinement of the particles along the velocity streamlines and is in agreement with the strong shear thinning behavior of the suspensions. For the largest particles (blue symbols) the decrease of α obtained experimentally (with equation (4.11)) is rather close to that derived from calculations carried out for isolated infinitely thin particles (line in Figure 4.8). However, the theoretical evolution is sharper than the experimental one and therefore, differences are observed for very low and very high Péclet numbers. For high Péclet numbers, experimental α values are slightly higher than the theoretical ones, which can be linked to the imperfect alignment of particles along the velocity streamlines that could be tentatively assigned to irregular edges of real particles or to their slightly flexible nature. At low Péclet numbers, *i. e.* when Brownian rotational motion dominates over shear, experimental α values reach the theoretical one ($\alpha = 0.5$) for values significantly lower than one. Such a small discrepancy could be assigned either to the presence of collective effects that hamper the disorientation of particles towards an isotropic state, or to the fact that experiments were carried out for time periods that may be too short compared to the Brownian rotational characteristic time, that can be calculated around 30 s for the large particles

considered here.

A clear size-dependent stratification appears on that graph, the smallest particles (green symbols) exhibiting much higher α values. Such a trend is consistent with what we previously observed on the size dependence of the sol-gel transition for various clay particles [78, 79, 111], suspensions of smaller particles gelling at lower volume fractions. The influence of size on α is particularly marked at low Péclet numbers. Indeed, a visual extrapolation of all data suggests that such dependence would vanish towards "infinite" Péclet number. It must be pointed out that it could even yield a reverse trend as shown by modelling of infinite shear viscosities that revealed that the smaller the particles, the lower the infinite shear viscosity [110, 111]. For low Péclet numbers, the smallest particles exhibit α values that reach up to 1.40, a value that appears anomalously high. Indeed, in equation (4.6), $[\eta]$ takes the value of 2.5 for hard spheres. Accordingly, the maximum value of α should be 1.25 (equation (4.12)). However, the maximum value of α being linked to the choice of ϕ^* , the packing volume fraction that was taken as equal to 1 for anisotropic particles, calculated α values are likely slightly overestimated. Consequently, for the smallest particles, the low Péclet values limit can be considered as corresponding to the hard spheres case. It then appears that, for swelling clay minerals, moderate variations of particles anisotropy (see Tables 4.1 and 4.2), lead at very low shear to a spectrum of behavior extending from the infinitely thin case to the spherical one.

4.2.5 Conclusion and perspectives.

Studying in detail the evolution of the orientational field of non spherical plate-like particles provides a synthetic description of the phenomena that are at the origin of the strong shear thinning of the suspensions of such particles. We have first shown that for a given suspension (one clay mineral of a given size), one shear stress leads to a single orientational state, independently of the volume fraction. This relationship can be extended to most clay suspensions investigated in the present study through the definition of one dimensionless Péclet number that allows taking into account the effect of particle size. It must be pointed out that the definition used validates an effective approach, as Brownian diffusion is supposed to occur in a medium whose viscosity is that of the suspension and not that of the suspending fluid. We have then used an effective approach for assessing the viscosity of these suspensions through the definition of an effective volume fraction. Using such an approach, we have been able to transform the relationship between viscosity and volume fraction ($\eta_r = f(\phi)$) into a

relationship that links viscosity with both flow and volume fraction ($\eta_r = f(\phi, Pe)$), the link with flow being introduced through a Péclet-dependent parameter, $\alpha(Pe)$. Using such a treatment strategy, the effective volume fraction appears to depend solely on the Péclet number, which reveals a link between the uniqueness of the orientational field and macroscopic rheological properties. For the clay systems investigated in the present work, one given Péclet number corresponds to one microscopic state (independent of the concentration in particles) that can be expressed at the macroscopic level by an effective volume fraction associated to the confinement of anisotropic particles mainly along the flow direction. Such a description provides a continuous microscale/macroscale link between 0-shear and infinite shear conditions that are classically analyzed in the literature. We finally evidenced, for regimes where Brownian disorientation dominates, a strong effect of particle size on the effective volume fraction. Such a size effect does not concur with pure classical hydrodynamic considerations. It could be related to the presence of a cloud of counterions around the particle that may modify the actual size to be considered. However, adding the Debye length to particle sizes does not eliminate the size dependence. It then clearly appears that in repulsive aqueous suspensions of clay particles at low Péclet number, one or a combination of various unknown mechanisms lead to a stronger viscous dissipation than what could be calculated on the basis of particle morphology. Possible mechanisms could be linked to electroviscous phenomena that were shown to be more important for smaller particle size [110]. In that regard, performing experiments in apolar liquids could provide valuable information. The occurrence in the suspensions of large-scale structures that are not probed by SAXS experiments could also play a role. Such hypothetical structures could be investigated by either USAXS or soft-X ray microscopy experiments. It would also be extremely relevant, for low Péclet numbers, to measure jointly rotational and translational diffusion coefficients to see if size effects also appear in such measurements. This could be achieved by carrying out advanced light scattering experiments [152] and dynamical birefringence measurements. Finally, it must be pointed out that the thickness of all the particles investigated in the present study is of molecular dimensions. Consequently, continuum fluid mechanics may not be fully applicable and a discrete approach may be required.

4.3 Commentaires

Les résultats rapportés dans ce chapitre sont les plus importants de ces travaux de thèse. Habituellement, les études s'intéressant à la micro-structuration sous écoulement de dispersions d'argiles,

ne concernent qu'une sorte d'argile, une morphologie de particules (une forme, une taille), et pas plus de deux ou trois concentrations en particules différentes. Dans l'étude que nous venons de présenter, les investigations expérimentales ont été menées sur des suspensions de quatre argiles naturelles se différenciant par :

- leurs natures physico-chimiques,
- la forme des particules (disques et lattes),
- le rapport d'aspect des particules allant de 130 à 340,
- la taille moyenne des particules variant de 95 à 320 nm,
- et leurs comportements rhéologiques.

Ainsi, les courbes d'écoulement de plus de 60 échantillons ont été mesurées, et pour chaque taux de cisaillement appliqué, deux clichés SAXS ont été réalisés. La partie expérimentale de cette étude a donc nécessité l'analyse de plus de 2000 clichés de diffusion de rayons-x aux petits angles. Par conséquent, c'est la première fois que nous sommes en mesure d'évaluer l'influence, sur le champ orientationnel, de la concentration, de la forme, ou encore de la taille des particules en suspension.

Bien que les suspensions d'argiles étudiées aient été particulièrement bien caractérisées, il est important de préciser qu'il subsiste dans ces systèmes colloïdaux quelques imperfections, qui pourraient notamment avoir une influence sur les propriétés orientationnelles. En effet, nous pouvons par exemple noter que la forme des particules en suspension n'est pas bien définie, comme le montrent les images de microscopie à transmission électronique (voir figure 2.6). Nous pouvons également mentionner que le tri en taille par centrifugation laisse une certaine polydispersité dans ces systèmes. D'autre part, il n'est pas inutile de rappeler que, dans les suspensions étudiées, les particules sont, non seulement en répulsion électrostatique, mais également en interaction hydrodynamique multiple, rendant ces milieux particulièrement complexes. Malgré cela, nous avons pu établir que les particules constituant ces systèmes colloïdaux s'orientent de la même façon dans un champ de cisaillement et que cette orientation préférentielle est uniquement gouvernée par la compétition entre les énergies hydrodynamique et Brownienne auxquelles sont soumis les feuillets argileux. Cette rationalisation a été obtenue par une approche de type milieu effectif dans laquelle nous avons considéré que les particules diffusent dans un milieu dont la viscosité peut être assimilée à celle de la suspension, et non à celle de fluide suspendant.

L'indépendance en fraction volumique du champ orientationnel, laissant penser que les particules s'orienteraient de la même façon si elles étaient isolées dans la suspension, nous a amené à considérer les théories hydrodynamiques classiques traitant des systèmes dilués de particules non-sphériques. Ces approches permettent de prédire l'évolution de la viscosité intrinsèque d'une suspension, connaissant le champ orientationnel adopté par les particules. Dans le cas des suspensions diluées, la viscosité intrinsèque ne dépend que du nombre de Péclet et du rapport d'aspect des particules en suspension. Pour une forme de particule et un champ orientationnel donnés, il existe donc une viscosité intrinsèque. Compte tenu du grand rapport d'aspect des particules étudiées, ainsi que de l'"unicité" du champ orientationnel mesuré, nous aurions pu nous attendre à trouver une évolution unique de la viscosité intrinsèque en fonction du nombre de Péclet. Au lieu de cela, un résultat tout à fait remarquable a été obtenu, et nous avons mis en évidence un effet de la taille des particules. Si les plus grandes particules testées semblent se comporter comme des particules isolées de rapport d'aspect infini, les plus petites semblent dissiper comme des sphères dures de taille équivalente.

Ces nouveaux résultats expérimentaux nous forcent à repenser les liens unissant les échelles microscopique et macroscopique dans ces milieux colloïdaux. Si l'effet de taille mis en évidence dans cette étude est pour l'instant incompris, il nous a permis de montrer que la dissipation visqueuse, induite par la présence de particules à grand rapport d'aspect dans les suspensions, n'est pas le seul fruit d'une orientation préférentielle prise sous l'effet du cisaillement par les objets dispersés. Par conséquent, un effort considérable reste encore à fournir en vue de cerner dans leur globalité les mécanismes pertinents régissant les propriétés rhéologiques de ces suspensions.

+

Chapitre 5

Instabilité de Taylor-Couette en milieu anisotrope

Sommaire

5.1	Introduction	107
5.2	Taylor-Couette instability in anisotropic clay suspensions measured using small angle x-ray scattering	109
5.2.1	Abstract	109
5.2.2	Introduction	110
5.2.3	Materials and Methods	111
5.2.4	Results	112
5.3	Deuxième instabilité de Couette-Taylor	116
5.3.1	Brève description de l'instabilité	116
5.3.2	Nouvelle méthode expérimentale	117

5.1 Introduction

Ce chapitre, consacré à l'étude de la transition vers la turbulence de l'écoulement de Couette cylindrique, vient compléter l'ensemble des travaux présentés précédemment. Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à l'écoulement laminaire de suspensions de particules non-sphériques entre deux cylindres concentriques. Dans ce régime d'écoulement, les forces visqueuses dominantes stabilisent l'écoulement. Cependant, lorsque le cylindre intérieur atteint de plus grandes vitesses de rotation, et

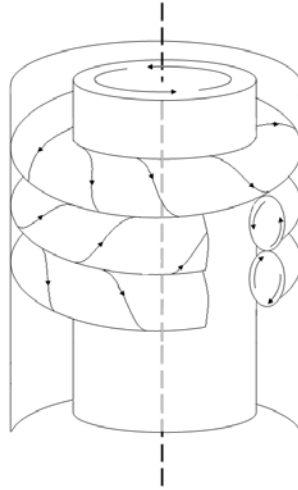


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des cellules convectives prenant place dans l’entrefer une fois l’instabilité déclenchée.

avant d’atteindre un régime d’écoulement turbulent (*i. e.* transitant vers le chaos), un mouvement secondaire caractéristique se met en place dans l’entrefer : l’instabilité de Couette-Taylor. Dans ce régime, où les effets inertiels déstabilisants sont prépondérants face aux forces visqueuses, les particules fluides élémentaires, situées près du cylindre intérieur, vont être éjectées vers le cylindre extérieur sous l’effet de l’inertie centrifuge. Ce mouvement convectif radial prend alors la forme de rouleaux contra-rotatifs, comme décrit par Taylor en 1923 [137] et schématisé sur la figure 5.1.

Cette instabilité hydrodynamique à seuil a été, et est encore, largement étudiée, que ce soit d’un point de vue théorique, numérique ou expérimental. En effet, le seuil de déclenchement de cette instabilité, ainsi que la morphologie des rouleaux convectifs, sont fortement dépendants de la géométrie de Couette considérée, mais également de la nature du fluide utilisé (voir par exemple la thèse de Cognet [153]). Tandis qu’un grand nombre de travaux traitant de ce sujet s’intéressent aux répercussions sur l’instabilité de différents aspects de l’écoulement, comme par exemple la taille de l’entrefer ou la hauteur des cylindres, nous allons porter notre intérêt sur l’influence des propriétés rhéologiques du fluide en écoulement. Comme nous avons déjà pu le voir, les suspensions d’agiles naturelles ont comme particularité d’être extrêmement rhéofluidifiantes, et il a d’ores et déjà été mis en évidence dans la littérature que, dans le cas d’une géométrie de Couette à faible entrefer, cette propriété des fluides a comme effet de déstabiliser l’écoulement. Cependant, nous avons pu montrer que la forte dépendance de la viscosité avec le gradient de vitesse est une conséquence de la présence de particules non-sphériques s’orientant

dans le champ de cisaillement. Ainsi, outre les effets liés à la rhéofluidification, nous proposons ici de voir dans quelle mesure l'anisotropie croissante du milieu avec le cisaillement n'aurait pas, elle aussi, de conséquences, non seulement sur le déclenchement de l'instabilité, mais aussi sur la morphologie même de l'écoulement secondaire.

Une fois encore, le dispositif rhéo-SAXS s'est trouvé être un outil particulièrement approprié pour cette investigation expérimentale. nous avons vu dans les parties précédentes qu'il était possible d'observer et de quantifier le champ orientationnel d'objets soumis à un cisaillement grâce à une double mesure (radiale et tangentielle) de diffusion de rayons-x aux petits angles. Nous avons également vu qu'aux forts cisaillements, l'anisotropie des clichés SAXS était différente au moins d'un point de vue qualitatif, de celle observée aux cisaillements plus modérés. De plus, cette modification des clichés SAXS s'est avérée correspondre aux remontées de viscosité des suspensions, conséquence directe de la mise en place d'un écoulement secondaire dans l'entrefer. C'est ainsi que nous avons compris que l'orientation moyenne des particules en suspension était modifiée par la mise en place dans l'entrefer de l'écoulement convectif associé à l'instabilité, et qu'il était donc possible de sonder le seuil de déclenchement de l'instabilité grâce aux mesures de diffusion de rayons-x.

Pour ce faire, nous avons établi un protocole de mesure SAXS original, basé sur un scan vertical de la cellule de Couette en position tangentielle. Nous avons ainsi pu montrer que grâce à cette technique, il est possible de déterminer à la fois le seuil de déclenchement, mais également la taille caractéristique et le sens de rotation des cellules convectives de l'instabilité. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous, tels qu'ils ont été publiés dans *Physical Review Letters*.

5.2 Taylor-Couette instability in anisotropic clay suspensions measured using small angle x-ray scattering

5.2.1 Abstract

In this letter, we propose an original and novel experimental method to characterize both the onset and morphology of Taylor-Couette instabilities occurring in a non-Newtonian cylindrical Couette flow. Using synchrotron-based Rheo-SAXS experiments, we jointly investigate the shear-thinning behavior of natural swelling clays suspensions and the associated anisotropy developing in such media. Combined with a linear stability analysis for Power law fluids, a destabilizing effect is shown both numerically

TABLE 5.1 – Characteristic lengths of clay particles used in this study

	Beid			Saz			Nau1
	Size 1	Size 2	Size 3	Size 2	Size 3	Size 4	Size 4
Average diameter or length (nm)	320	285	210	150	95	60	120
Average thickness (nm)	1	0.85	0.7	0.8	0.75	0.65	0.75
Aspect ratio	320	335	300	188	127	92	160

and experimentally and the vortices morphology is found to be dependent on the fluid index. Still, the strong destabilizing effect and large vortex size can not be assigned to shear-thinning only, which clearly evidences the impact of medium anisotropy on Taylor-Couette instability.

5.2.2 Introduction

Flow instability represents a crucial aspect of the transition zone between laminar and turbulent flows. One of the earliest theoretical and experimental studies of such instability was provided by Taylor in 1923 [137] who observed the development of secondary flow patterns in a Newtonian fluid between concentric rotating cylinders. In that pioneering work, the transition to the so-called Taylor-Couette instability was found to depend on the cylinders angular speed, the cylinders radii, the gap between the two cylinders and the fluid kinematic viscosity and the appearance of the instability could then be linked to a critical number, the Taylor number (Ta) that depends on all the aforementioned parameters. Values for Ta obtained both theoretically and experimentally for Newtonian fluids can be found in DiPrima and Swinney [154] whereas other works have investigated the influence of various parameters such as forced axial flow [155] or annulus finite length effect [156] on the development of Taylor-Couette instabilities. The occurrence of higher-order instabilities is also examined in other works (*e. g.* [157]). Theoretical studies [158, 159, 160, 161, 162] confirmed by experimental results [163] have also clearly shown that the non-Newtonian nature of the fluid has a significant impact on the development and features of Taylor-Couette instabilities. The case of suspensions of particles, that exhibit rich and complex features, has however only been rarely studied. In that context, the particular case of suspensions of anisometric particles represents an interesting model system as it could allow probing the subtle relationships between local organization and the development of Taylor-Couette instability.

5.2.3 Materials and Methods

In the present letter, we address this issue through a novel experimental approach in which the appearance and features of Taylor-Couette instability are characterized by rheo-Small Angle X-ray Scattering (rheo-SAXS) experiments. The investigated suspensions are diluted or semi-diluted of aqueous colloidal suspensions of natural swelling clays with controlled anisotropy displaying strong shear-thinning properties. Their behavior in laminar flows has been extensively characterized and has been shown to be related to the orientational field of the clay particles under shear [96, 150]. This allows us through a combined experimental and numerical study to discriminate the effects of shear-thinning and medium anisotropy on both the onset and morphology of Taylor-Couette instability.

Rheo-SAXS experiments were carried out on the SWING beamline at the synchrotron SOLEIL (France). A polycarbonate Couette cell, 18 *mm* in height with radii of 9.75 *mm* for the rotating inner cylinder and 10.25 *mm* for the fixed outer cylinder respectively (giving a radii ratio of 0.9512), was mounted on an Physica MCR 501 rheometer (see [150, 164] for a detailed description of the set-up). The main morphometric characteristics of the clay particles used in the present work are shown in Table 5.1. Idaho beidellite (Beid) and Arizona montmorillonite (Saz) can be assimilated (in average) to disks [111] whereas particles of nontronite 1 (Nau1) are lath-shaped [88]. One can see in Table 5.1 that all these particles display a high aspect ratio. Clay suspensions of the various samples were prepared by osmotic stress at ionic strengths lower than 10^{-3} *M*, *i. e.* in a range where particle-particle interaction potential is purely repulsive (see [111] and [81] for details). Systems with volume fractions ranging between 0.5% and 2.5% were then introduced in the Couette cell. Increasing shear rates were applied to the system and for each value, SAXS patterns in the radial (not shown here) and tangential directions were measured every 100 μm with an x-ray beam 40 μm in height, over a total vertical height of 8.9 *mm*. 180 patterns were then recorded for each shear rate. As already shown (*e. g.* [96, 150]), anisotropic patterns are obtained, revealing the preferential orientation of clay particles in the flow. Indeed since the SAXS patterns are a projection in the detector plane of the statistical distribution of the normal vector of clay particles, the horizontal anisotropy of tangential SAXS patterns indicates that disk-like particles stand vertical in the shear flow with their normal along the velocity gradient direction (Fig. 5.2). Before the onset of the instability, patterns remain independent of the vertical position (Fig. 5.2A). As soon as Taylor-Couette vortices appear, particles averaged orientation is slightly shifted under secondary convective flow effect (Fig. 5.2B) depending on their positions in the vortices (and on the direction of rotation of these vortices) and, as a consequence, the SAXS patterns

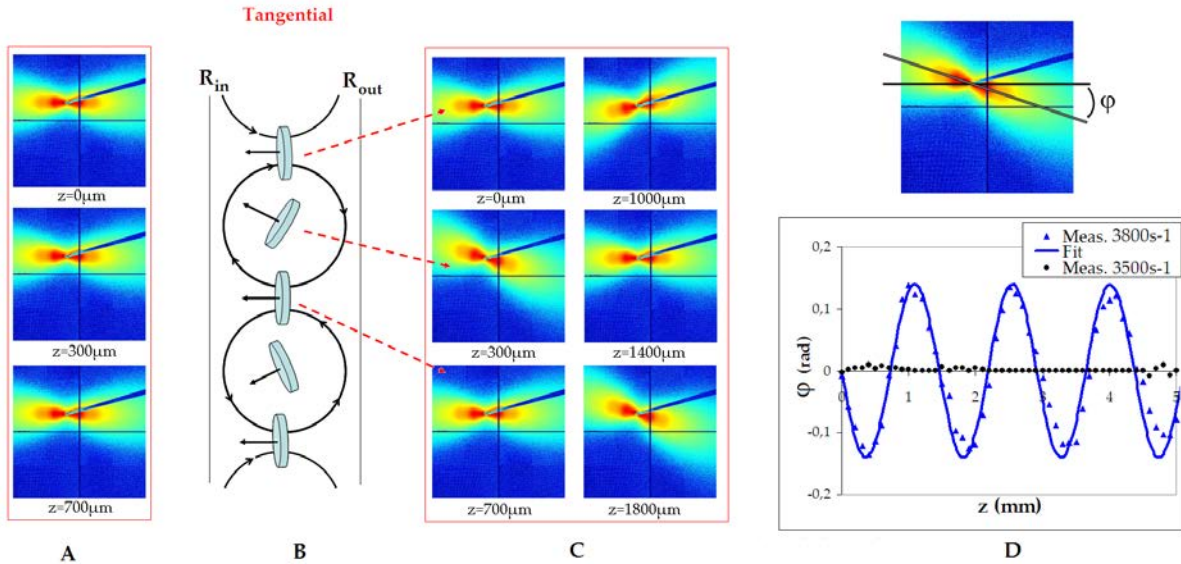


FIGURE 5.2 – Vertical scan of the Couette cell gap before (A) and after (C) instability onset in tangential measurements at different z position for a beidellite suspension (volume fraction of 2%). (B) is a schematic representation of particles orientation in the Couette cell gap. (D) represents the variations of tangential SAXS patterns orientation as a function of the vertical position in the gap before (3500 s^{-1}) and after (3800 s^{-1}) Taylor-Couette instability onset.

orientation evolves periodically with the vertical position (Fig. 5.2C and D). In addition Fig. 5.2B and C reveal that when a negative φ angle is measured (when the pattern orientation deviates clockwise from the horizontal direction) the particles are located in clockwise rotating vortex. Pattern analysis then provides a complete characterization of vortices both in terms of size and flow direction together with the critical angular velocity, suspension viscosity and anisotropy at the threshold of instability.

5.2.4 Results

In order to define a critical Taylor number from our SAXS experiments where we identify for each sample a critical dynamic viscosity η_c and inner cylinder speed Ω_{in} , we use the classical definition given by Chandrasekhar [165] :

$$Ta_c = 4 \left(\frac{\rho \Omega_{in}}{\eta_c} \right)^2 \frac{R_{in}^2}{R_{in} + R_{out}} e^3 \quad (5.1)$$

where ρ is the fluid density, R_{in} and R_{out} are the inner and outer cylinder radii and e the Couette cell gap size¹².

¹². Defining the Reynolds number at the inner cylinder as $Re = (\rho \Omega_{in} R_{in} e) / \eta_c$, the relationship with the Taylor number is $Ta_c = 4Re^2 e / (R_{in} + R_{out})$

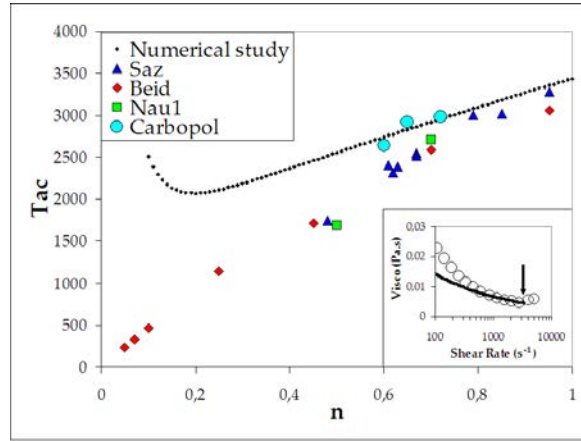


FIGURE 5.3 – Evolution of the critical Taylor number Ta_c as a function of the fluid index n . Insert is an illustration of an Saz experimental flow curve (sample's volume fraction is equal to 0.57%) fitted with power law (black solid line) with the fluid index $n = 0.67$. Black arrow indicates the instability onset ($\dot{\gamma} = 3500s^{-1}$).

Figure 5.3 presents the evolution of the experimental critical Taylor number as a function of the fluid index n . This latter parameter was obtained through a power law fit of the flow curves¹³ close to the threshold of Taylor-Couette instability (*e. g.* insert in Fig. 2) according to $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$ with $\dot{\gamma}$ the shear rate in s^{-1} , K the consistency in $Pa.s^n$ and n the fluid index. As expected, Ta_c strongly decreases with decreasing n . Such a behavior is classical of shear-thinning fluids in narrow gap geometry [158, 160]. It must be pointed out that the range of n investigated in the present study extends downwards by at least a factor 3 compared to previous experimental studies [163]. This is linked to the extreme shear-thinning properties of swelling clay suspensions. In order to assess if the anisotropic nature of the medium also plays a role on the threshold of the instability, we performed a numerical linear stability analysis for isotropic shear-thinning fluids using a power law for the viscosity. Such a constitutive law is well suited for describing the behavior of clay suspensions at the instability threshold. Periodic boundary conditions were used in the vertical direction. Such an assumption appears reasonable considering the high height to gap ratio of the Couette cell used in the present study. The numerical strategy used was developed along the lines described in Jenny *et al.* [166] and rely on well-established formalisms. Eigenvalues were determined by applying a normal modes decomposition for the vertical and azimuthal directions and a finite difference discretization in the radial direction (second order central scheme). The only issue in such an analysis is related to the proper choice of fluid viscosity in the gap. In our case, it was

13. It has been carefully checked using various geometries that no slip or shear banding effects occur for the studied samples

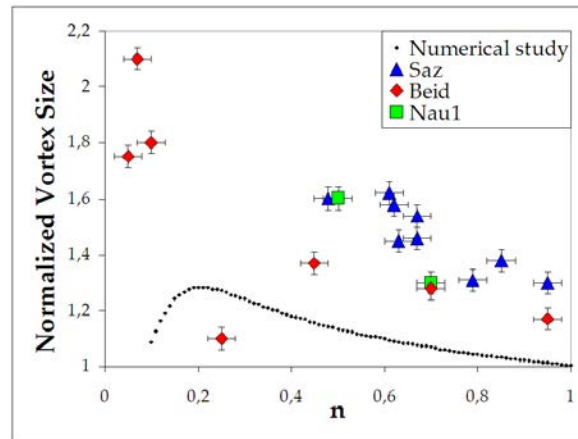


FIGURE 5.4 – Evolution of the normalized vortex cell size as a function of the fluid index n .

defined at the wall of the inner cylinder, in agreement with rheological law determination [143]. The results from the numerical simulation are close to those already obtained in the literature [158, 160]. They display a minimum for n values close to 0.2, a feature that has already been observed in previous studies [160, 163]. To further validate our numerical analysis we used Carbopol 940 solutions at various concentrations. These polymeres are typical shear-thinning fluids as shown in numerous studies (*e. g.* [167]) and are then perfectly suited to analyse the relationship between n and instability threshold. As shown in Fig. 5.3 experimental results obtained with Carbopol solutions are fully consistent with numerical predictions. In contrast experimental results for clay suspensions are located well below numerical ones which unambiguously reveals that anisotropy plays an additional role in triggering Taylor-Couette instability.

As shown in Fig. 5.2D, the analysis of the SAXS patterns also yields accurate vortex sizes. Figure 5.4 presents the evolution with n of the normalized roll sizes (size of the roll measured by SAXS divided by the Couette cell gap) together with numerically derived values. There again, additional effects are clearly observed as the size of the vortices is significantly larger than that calculated for isotropic shear-thinning fluids. Such larger size could be due to viscoelastic effects as already observed [159, 168]. In the present case however, as already mentioned, viscoelastic effects are negligible and the larger size observed must then be assigned to the preferential orientation of anisometric particles.

In order to better assess the effects of anisotropy on the destabilization of the cylindrical Couette flow, it is relevant to use a parameter that allows quantifying medium anisotropy. In that regard, as already shown in previous studies [96, 150], it is fruitful to model the anisotropic SAXS patterns obtained in both radial and tangential directions, by using an ellipsoidal probability distribution function

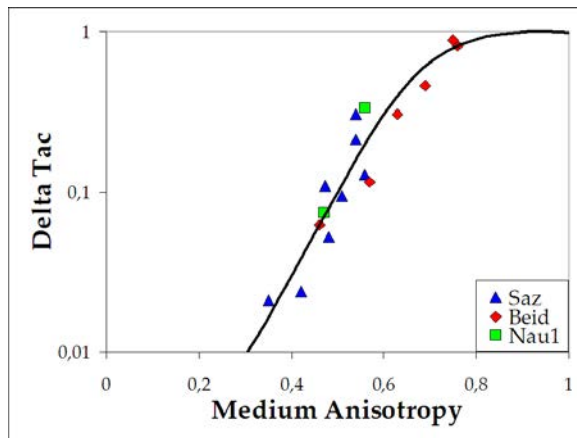


FIGURE 5.5 – Evolution of the deviation from the isotropic shear-thinning case $\Delta T a_c$ as a function of the medium anisotropy. The black solid line is a guide to the eyes.

that yields the two average Euler angles of the statistical ellipsoid in which bi-dimensional particles under flow are confined. As shown in Fig. 5.2A, under stable flow, the clay platelets are mainly oriented with their normal along the velocity gradient in the gap (horizontal anisotropy of tangential patterns). Two types of deviations from this preferential orientation are possible : (i) a rotation along the velocity streamlines and (ii) a rotation along the vertical axis. As already shown [96, 150] the latter one dominates viscous dissipation and is therefore the most relevant to describe medium anisotropy and to describe shear-thinning features. In such a framework, medium anisotropy is equal to 0 if the particle rotates freely along the vertical axis and is equal to unity if the particle is totally confined.

Figure 5.5 presents the evolution with medium anisotropy of the parameter $\Delta T a_c$ defined for each n value as the difference between the numerical and experimental critical Taylor number divided by the numerical critical Taylor number. A clear dependence is observed, higher anisotropy leading to stronger deviation from the isotropic shear-thinning case independently of the nature of the investigated clay mineral. Medium anisotropy then appears as the main factor destabilizing the flow independently of the size of the elementary particles.

Further work on this issue should then focus on one hand on numerical simulations that could take into account medium anisotropy and on the other hand on other anisometric particles especially fibrous ones that could exhibit different behavior. Furthermore, the higher order instabilities and the chaotic transition to turbulent flows could also be studied using the same experimental strategy based on synchrotron rheo-SAXS. For example the second Taylor-Couette instability referred to as the wavy

mode in which the vortices start oscillating can be easily identified on the SAXS patterns by carrying out time-resolved analyses.

5.3 Deuxième instabilité de Couette-Taylor

5.3.1 Brève description de l'instabilité

Le déclenchement d'instabilités est la signature d'une transition progressive vers la turbulence. Dans le cas de l'écoulement de Couette entre deux cylindres concentriques, il existe plusieurs étapes entre le régime laminaire et l'écoulement chaotique (voir par exemple les travaux d'Andereck [157]). La figure 5.6 donne une bonne idée de la multiplicité des structures instables pouvant se développer dans l'écoulement de Couette cylindrique lorsque l'on peut imposer différentes vitesses de rotation aux cylindres intérieur et extérieur.

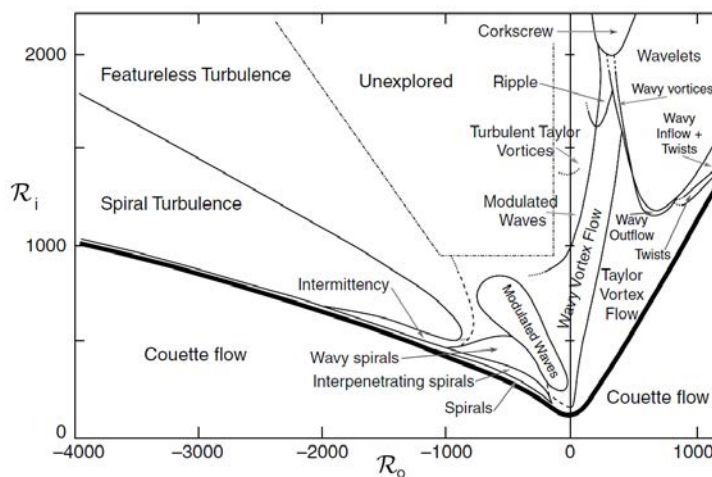


FIGURE 5.6 – Cartographie des écoulements secondaires possibles pour un fluide Newtonien en fonction du nombre de Reynolds au niveau du cylindre intérieur R_i et du cylindre extérieur R_o . D'après Andereck, Liu et Swinney (1986) [157].

Dans le cas où seul le cylindre intérieur est en rotation, nous venons de voir qu'au-delà d'une certaine vitesse critique (*i. e.* nombre de Taylor critique Ta_c), l'écoulement laminaire cylindrique se complexifie par la mise en place d'un écoulement secondaire radial appelé première instabilité de Couette-Taylor. Lorsqu'on augmente encore la vitesse de rotation du cylindre intérieur, les cellules convectives contra-rotatives vont se mettre à osciller périodiquement : c'est la deuxième instabilité de Couette-Taylor (voir figure 5.7).

Grâce au dispositif de mesures rhéo-SAXS, nous avons essayé d'étudier les caractéristiques de cette seconde instabilité. Une nouvelle utilisation du dispositif a été imaginée à cet effet. Une brève description en est donnée dans la section suivante.

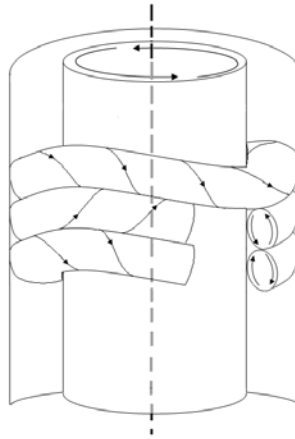


FIGURE 5.7 – Représentation schématique des cellules convectives oscillantes prenant place dans l'entrefer une fois la deuxième instabilité déclenchée.

5.3.2 Nouvelle méthode expérimentale

Nous avons décidé d'adopter la même démarche que celle mise en place pour l'étude de la première instabilité. Mais au lieu de procéder à des scans spatiaux de l'entrefer, nous avons mis en place une procédure de scan temporel à une position verticale fixée. La figure 5.8 présente un exemple d'une telle mesure. Comme on peut le voir, à une position verticale donnée, et lorsque la deuxième instabilité est déclenchée, la direction d'intensité maximale sur les clichés tangentiels est effectivement dépendante du temps (ce qui n'est pas le cas pour la première instabilité).

Ainsi, une fois le déclenchement de la première instabilité détecté par le biais des scans verticaux de la cellule, nous pouvons, en augmentant progressivement la vitesse de rotation du cylindre intérieur, chercher le seuil à partir duquel on observe une dépendance temporelle de l'orientation des clichés SAXS. Nous pouvons ainsi déterminer expérimentalement le critère de déclenchement de la deuxième instabilité de Couette-Taylor dans un milieu rhéofluidifiant et anisotrope.

Cependant, le cas présenté sur la figure 5.8 reste un cas particulier. En effet, il faut garder en tête

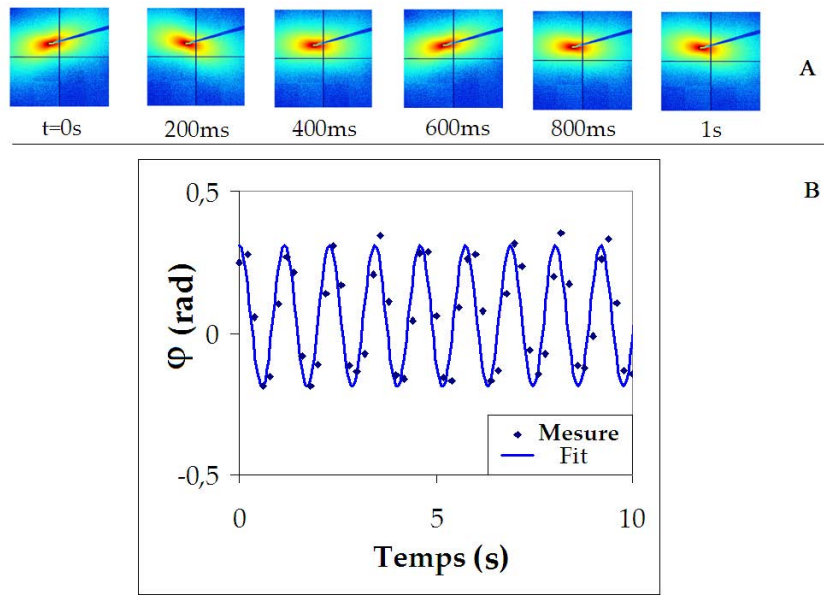


FIGURE 5.8 – A : clichés SAXS tangentiels pris à une position verticale fixe et à différents temps, une fois la deuxième instabilité déclenchée. B : évolution de l’orientation des clichés en fonction du temps.

que les phénomènes auxquels nous nous intéressons ici sont par définition instables et, par conséquent, extrêmement sensibles à toutes perturbations. Ainsi, ces régimes instables peuvent être particulièrement sensibles à l’histoire de l’écoulement, et par exemple, la façon dont on va augmenter la vitesse de rotation ou encore le temps laissé entre deux changements de vitesse permettant à l’écoulement de s’établir vont être déterminant vis-à-vis du déclenchement de l’instabilité. Par ailleurs, et compte tenu de la multiplicité des modes instables déjà observés dans cette géométrie, l’observation d’une périodicité temporelle n’assure en rien de la présence de la deuxième instabilité de Couette-Taylor et pourrait être caractéristique d’une autre forme d’instabilité se trouvant sur le chemin vers la turbulence [154, 157, 168, 169]. Enfin, un autre obstacle lié au dispositif expérimental doit être considéré dans cette étude. La ligne de lumière SWING sur laquelle ont été effectuées ces mesures offre la possibilité d’acquérir des clichés de diffusion toutes les 200 ms. Or comme on peut le voir sur la figure 5.8 les périodicités sondées sont inférieures à la seconde et par conséquent, la résolution temporelle disponible est loin d’être suffisante en vue d’une description fine de ces phénomènes instables.

Conclusion et perspectives

Le premier chapitre de cette thèse, faisant le bilan des connaissances sur les propriétés rhéologiques des suspensions soumises à un écoulement, nous a permis de prendre la mesure de l'étendue du sujet. Ainsi, la forme des particules en suspension, le régime de concentration, les potentiels d'interaction ou encore le type d'écoulement, sont apparus comme autant de paramètres influant sur la rhéologie de ces matériaux. Parce qu'ils ne concernent qu'une catégorie particulière de suspensions soumises à un seul type d'écoulement, les travaux de thèse rapportés dans ce manuscrit ne représentent donc qu'une infime contribution à ce sujet de recherche. Cependant, le savoir-faire mis en œuvre dans l'élaboration des suspensions d'argiles, combiné à l'utilisation du dispositif rhéo-SAXS a permis de dégager un certain nombre de résultats de cette étude.

La motivation principale de cette thèse était de mettre à jour les mécanismes physiques liant la structuration à l'échelle microscopique des suspensions colloïdales d'argiles naturelles à leurs propriétés mécaniques sous écoulement. Cette volonté d'une compréhension multi-échelles nous a amenés à adopter une démarche phénoménologique reposant sur l'adaptation de l'approche effective, suggérée par Quemada pour les suspensions de sphères dures, au cas des suspensions de particules très anisotropes. Ce travail a été initié en amont de cette thèse, et avait alors permis d'apporter un nouveau regard sur les transitions de phases des suspensions d'argiles naturelles en montrant l'importance du rôle joué par les interactions de volumes exclus dans ces milieux. Sous écoulement, la relation viscosité - fraction volumique a pu être adaptée, afin de rendre compte du caractère rhéofluidifiant de nos systèmes, par la définition d'une fraction volumique effective, différente de la fraction volumique réelle en particules, dépendant du cisaillement. Cette dépendance au cisaillement a été traduite par l'orientation des particules discoïdales dans l'écoulement faisant ainsi le lien entre les échelles microscopique et macroscopique. L'étude approfondie du champ orientationnel adopté par les particules d'argiles naturelles s'est alors imposée et la mise en place d'un dispositif de mesure de diffusion de rayons-x aux petits angles en cellule de Couette s'est montrée particulièrement pertinente.

Un des résultats marquants de ces travaux est l'indépendance en fraction volumique du champ orientationnel ainsi mesuré, et ce pour des suspensions présentant une large gamme de propriétés rhéologiques allant du fluide quasi-Newtonien au gel à seuil d'écoulement. Pour un type d'argile donné et une taille de particule fixée, l'orientation de disques de grand rapport d'aspect dans un champ de cisaillement s'est trouvée être totalement gouvernée par la contrainte de cisaillement. La possibilité de travailler avec des suspensions de particules triées en taille nous a permis d'étudier l'influence de la taille des particules sur leur orientation. Nous avons ainsi pu montrer que malgré une grande variété d'argiles, de tailles de particules, et de comportements rhéologiques, tous les systèmes étudiés adoptaient un même champ orientationnel ne dépendant que d'un nombre adimensionnel : le nombre de Péclet. Il est à noter que le rôle clef joué par ce nombre de Péclet, traduisant la compétition entre la diffusion Brownienne des particules dans un milieu effectif de viscosité égale à celle de la suspension (et non celle de fluide suspendant) et l'orientation induite par la contrainte de cisaillement, rejoint les approches hydrodynamiques classiques décrivant l'orientation dans un champ de cisaillement d'un ellipsoïde isolé.

Afin de compléter cette étude, un lien avec la dissipation visqueuse a été proposé à travers la notion de viscosité intrinsèque. Ayant précédemment établi que, pour un Péclet donné, il existait un unique état d'orientation pour toutes les argiles, toutes les concentrations et toutes les tailles de particules étudiées, on aurait pu s'attendre à trouver une évolution unique de la viscosité intrinsèque en fonction du nombre de Péclet. Les résultats obtenus sont tout autres, en particulier lorsque la diffusion Brownienne domine l'énergie hydrodynamique (quand $Pe \rightarrow 0$). Si les particules de diamètres supérieurs à 250 nm se comportent comme l'approche hydrodynamique le prédit, les autres particules dissipent d'autant plus que leur diamètre est petit. Si ce résultat reste à ce jour incompris, il révèle incontestablement que la notion de volume exclu ne suffit pas à rendre compte de l'intégralité des phénomènes entrant en jeu dans la dissipation visqueuse au sein de ces systèmes colloïdaux.

Toutes les réflexions, menées au cours de ces travaux sur ces systèmes colloïdaux, ont proposé une vision à "sens unique" dans laquelle l'écoulement était la cause d'une structuration à l'échelle microscopique, cette micro-structure étant elle-même à l'origine de la rhéologie des suspensions. L'étude de l'instabilité de Couette-Taylor, développée dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous a montrés un tout autre aspect des relations de causalité existantes entre les différentes échelles caractéristiques de ces suspensions colloïdales. Ainsi, nous avons vu que le caractère rhéofluidifiant pouvait perturber l'écoulement stable en le rendant prématurément instable (par rapport au cas Newtonien). Plus sur-

prenant encore, il a été montré que l'anisotropie d'une suspension, induite par l'écoulement, pouvait à son tour modifier l'écoulement. Un des aspects marquants de l'influence de l'anisotropie reste très certainement la façon dont elle semble pouvoir changer la morphologie de l'écoulement secondaire caractéristique de l'instabilité. Ces résultats apportent indéniablement un nouvel éclairage sur les liens existant entre les échelles microscopique et macroscopique au sein de ces suspensions colloïdales.

L'intérêt du travail présenté dans ce manuscrit réside, au moins en partie, dans les quelques questions qu'il a permis de soulever. Compte tenu des régimes de concentrations effectives étudiés au cours de ces travaux, il a été établi que les particules étaient en interactions hydrodynamiques multiples. En plus du problème hydrodynamique, il ne faut pas oublier que ces particules interagissent fortement via un potentiel de répulsion électrostatique. La quasi totalité des résultats présentés a été obtenue pour une force ionique de 10^{-4} M/L, correspondant à une longueur de Debye d'environ 96 nm. Cette longueur est, par conséquent, loin d'être négligeable par rapport à la distance séparant deux particules voisines en suspension. De plus, des travaux antérieurs à cette thèse ont d'ores et déjà mis en évidence l'influence de la répulsion électrostatique sur les transitions de phases que connaissent les argiles naturelles étudiées dans cette thèse. De telles influences ont également été mises en avant dans notre étude, en particulier lorsque nous avons vu que les particules de Wyoming, dont la charge est localisée dans la couche octaédrique, ne s'orientent pas aussi bien sous écoulement que les particules de beidellite ou de nontronite présentant une charge tétraédrique. Ainsi, une des questions que soulèvent ces observations concerne l'influence de l'électrostatique sur les propriétés rhéologiques de ces systèmes. Une des perspectives de ces travaux est donc de réaliser des suspensions de particules d'argiles naturelles gonflantes en milieu apolaire, ce qui permettrait de travailler sur des systèmes modèles régis uniquement par l'hydrodynamique.

Un des points forts de cette thèse, illustré au chapitre 4, est l'étude de l'influence de la taille des objets, à la fois sur l'orientation des particules dans un champ de cisaillement, mais également sur les propriétés mécaniques macroscopiques des suspensions. Même si nous sommes loin d'avoir complètement cerné cette problématique, il est naturel de se poser la question de l'influence de la forme des particules en suspension. Si nous nous sommes concentrés sur des particules se présentant sous la forme de disque ou de latte, il serait tout aussi intéressant de mener une étude sur des particules allongées de type fibres. Le chapitre 1 nous a d'ailleurs montrés que la littérature concernant ce type de particules

est particulièrement dense, et il serait très enrichissant de pouvoir comparer des mesures rhéo-SAXS aux prédictions faites en terme d'orientation et de dissipation visqueuse dans ces milieux.

Nous nous sommes efforcés de mesurer l'orientation adoptée par des particules non-sphériques lorsque celles-ci sont soumises à un écoulement. Cette orientation, mesurée par diffusion de rayons-x aux petits angles, a été exprimée tout au long de ce manuscrit à travers le confinement statistique de la normale à une particule dans un ellipsoïde à double anisotropie. Cette orientation a été établie grâce à deux mesures distinctes de diffusion, correspondantes à deux projections différentes de la distribution statistique de la normale. Il faut bien être conscient qu'il manque à ces mesures une troisième projection qui permettrait de connaître totalement l'orientation des particules. En effet, la mesure radiale correspond à une projection de la distribution dans le plan formé par la direction de vorticité et la direction de l'écoulement, tandis que la mesure dite, tangentielle, est une projection dans le plan vorticité - gradient de vitesse. La mesure manquante est donc la projection de la distribution d'orientation dans la direction de vorticité , *i. e.* dans le plan formé de la direction de l'écoulement et de celle du gradient de vitesse. On peut mentionner deux méthodes expérimentales permettant d'effectuer cette troisième mesure. La première est une mesure que l'on trouve souvent dans la littérature et consiste à faire des mesures de diffusion de rayons-x ou de neutrons à travers une géométrie d'écoulement cône-plan (ou plan-plan). Cette configuration de mesure permet d'obtenir une nouvelle information qu'est l'angle d'extinction. Cet angle traduit l'écart entre la direction principale d'orientation des particules et les lignes de courant (figure 1). L'évolution de cet angle en fonction du cisaillement est largement décrite dans la littérature et varie de 45° , lorsque le cisaillement est nul, à 0° pour un cisaillement infini.

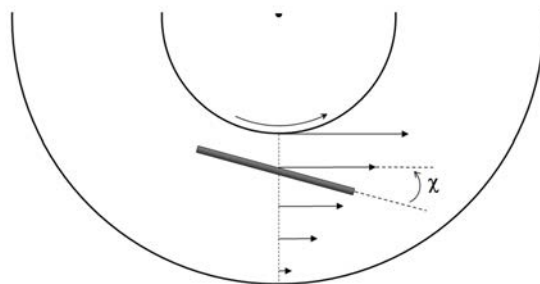


FIGURE 1 – Représentation schématique de l'angle d'extinction χ en cellule de Couette cylindrique.

La deuxième méthode permettant de mesurer l'angle d'extinction (même si historiquement elle fut la première à être utilisée), repose sur le caractère biréfringent d'un milieu constitué d'objets orientés,

et est relativement simple à mettre en œuvre. Il serait intéressant de pouvoir réaliser simultanément des mesures de cet angle d'extinction, de diffusion de rayons-x et des propriétés rhéologiques des suspensions. L'idée consisterait à mettre en place un dispositif de mesure de cet angle sur le dispositif rhéo-SAXS déjà existant. Une telle entreprise nécessite un vrai travail de conception en collaboration avec les fabricants de rhéomètres.

Certaines questions, encore en suspens à ce jour, concernent la nature de l'écoulement auquel pourraient être soumises les suspensions d'argiles naturelles étudiées dans ces travaux. Après avoir travaillé en écoulement cisailé, il serait intéressant de considérer un écoulement de type élongationnel. En effet, dans le cas du cisaillement simple, nous avons vu que malgré les grandes concentrations en particules des suspensions testées, le champ orientationnel des particules était comparable (au moins qualitativement) à l'orientation obtenue par la résolution de l'équation de Fokker-planck pour une particule isolée. La nature hydrodynamique des écoulements de cisaillement et d'élongation étant profondément différente, nous ne pouvons absolument pas extrapoler les résultats obtenus dans ces travaux, et seules de nouvelles campagnes expérimentales pourraient nous apporter de nouvelles informations. D'un point de vue technique, un écoulement élongationnel peut être obtenu à l'aide d'une cellule en croix ou encore à l'aide d'une cellule à quatre rouleaux dite de Taylor. Au cours de cette thèse, nous avons eu l'occasion d'effectuer quelques mesures de diffusion de rayons-x aux petits angles sur ces deux types de dispositif (tous deux conçus au Laboratoire de Rhéologie de l'Institut National Polytechnique de Grenoble). Ces mesures, effectuées sur la ligne de lumière SWING à SOLEIL, ont permis de vérifier la faisabilité de telles expériences mais également d'obtenir quelques résultats qualitatifs. D'une part, nous avons pu observer que les particules discoïdales s'orientent dans la direction d'élongation (avec leur normale perpendiculaire à cette direction) et, d'autre part, des premières comparaisons avec l'étude numérique semblent indiquer un meilleur accord que celui obtenu dans le cas du cisaillement simple¹⁴. Une bonne exploitation de cette piste demande encore du travail, en particulier pour déterminer proprement les champs de vitesse dans ces deux dispositifs d'écoulement élongationnel.

Pour conclure, il est important de noter que l'étude de l'orientation des particules non-sphériques soumises à un champ hydrodynamique n'est qu'un des aspects d'un problème plus général qu'est l'orientation de ces mêmes particules sous l'effet d'un champ, externe ou non. Ainsi, les propriétés

14. Notons ici que, dans le cas d'un écoulement élongationnel, il existe une solution analytique à l'équation de Fokker-Planck associée à la distribution statistique d'orientation du vecteur normal à une particule non-sphérique.

électrostatiques des suspensions de particules d'argiles naturelles permettent d'envisager la possibilité de créer, sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique, des milieux micro-structurés tout comme cela est fait sur les cristaux liquides. Certains acteurs du projet ANR, au sein duquel cette thèse a été effectuée, ont conçu deux dispositifs visant à étudier les propriétés orientationnelles des particules d'argiles sous l'effet d'un champ électrique. Un de ces dispositifs a permis de faire des mesures de biréfringence sur des capillaires de suspensions d'argiles soumis à un champ électrique. En complément, l'implémentation d'un dispositif électro-SAXS sur la ligne de lumière SWING a également permis de mesurer l'orientation des particules sous champ électrique par diffusion de rayons-x aux petits angles. Les effets de fraction volumique, de taille de particule ou encore de force ionique peuvent ainsi être étudiés. Ces dispositifs pourraient permettre de faire un lien entre la biréfringence et la distribution statistique d'orientation estimée par les mesures SAXS. De plus, il pourrait être particulièrement intéressant de définir un nombre de Péclet électrique associé au couple auquel est soumise une particule sous l'effet d'un champ électrique. Un rapprochement avec les résultats obtenus sous écoulement permettrait alors de mener une réflexion plus générale sur l'orientation de ces colloïdes dans un champ hydrodynamique, et sous l'effet d'un champ externe.

Bibliographie

- [1] A. Einstein. Eine neue bestimmung der moleküldimensionen. *Ann. Physik*, 19 :289–306, 1906.
- [2] G. K. Batchelor and J. T. Green. The hydrodynamic interaction of two small freely moving spheres in a linear flow field. *J. Fluid Mech.*, 56 :375–400, 1972.
- [3] G. K. Batchelor and J. T. Green. The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 . *J. Fluid Mech.*, 56 :401–427, 1972.
- [4] G. K. Batchelor. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *J. Fluid Mech.*, 74 :1–29, 1976.
- [5] C. W. J. Beenakker. The viscosity of a concentrated suspension of spheres (and its relation to diffusion). *Physica*, 128A :48–81, 1984.
- [6] W. B. Russel and A. P. Gast. Nonequilibrium statistical mechanics of concentrated colloidal dispersions : hard spheres in weak flow. *J. Chem. Phys.*, 84 :1815–1827, 1986.
- [7] M. Mooney. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *J. Colloid S*, 6 :162–170, 1951.
- [8] I. M. Krieger. Rheology of monodisperse latices. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 3 :111–136, 1972.
- [9] I. M. Krieger and T. J. Dougherty. A mechanism for non newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.*, 3 :137–152, 1959.
- [10] D. Quemada. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation. *Rheol. Acta.*, 16 :82–94, 1977.
- [11] J. F. Brady. The rheological behaviour of concentrated colloidal dispersions. *J. Chem. Phys.*, 99 :567–581, 1993.
- [12] C. G. De Kruif, E. M. F. Van Iersel, A. Vrij, and W. B. Russel. Hard spheres colloidal dispersions : viscosity as a function of shear rate and volume fraction. *J. Chem. Phys.*, 83 :4717–4725, 1985.

- [13] J. C. van der Werff, C. G. de Kruif, C. Blom, and D. Melema. Linear viscoelastic behavior of dense hard-sphere dispersions. *J. Chem. Phys.*, 39 :795–807, 1989.
- [14] G. B. Jeffery. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proc. Roy. Soc. A*, 102 :161–179, 1922.
- [15] G. I. Taylor. The motion of ellipsoïdal particles in a viscous fluid. *Proc. Roy. Soc. London A*, 103 :58–61, 1923.
- [16] M. P. Petrich, D. L. Koch, and C. Cohen. An experimental determination of the stress-microstructure relationship in semi-concentrated fiber suspensions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 95 :101–133, 2000.
- [17] R. C. Binder. The motion of cylindrical particles in viscous flow. *J. Applied Phys.*, 10 :711–713, 1939.
- [18] J. M. Burgers. On the motion of small paticles of elongated form suspended in a viscous liquid. In *Second report on viscosity and plasticity*, volume 16, pages 113–184. Kon. Ned. Akad. Wet., 1938.
- [19] L. G. Leal and E. J. Hinch. The effect of weak brownian rotations on particles in shear flow. *J. Fluid Mech.*, 46 :685–703, 1971.
- [20] E. Anczurowski and S. G. Mason. The kinetics of flowing dispersions ii. equilibrium orientations of rods and discs (theoretical). *J. Coll. Interf. Sci.*, 23 :522–532, 1967.
- [21] C. A. Stover, D. L. Koch, and C. Cohen. Observations of fibre orientation in simple shear flow of semi-dilute suspensions. *J. Fluid Mech.*, 238 :277–296, 1992.
- [22] M. Rahnama, D. L. Koch, and E. S. G. Shaqfeh. The effect of hydrodynamic interaction on the orientation distribution in a fiber suspension subject to simple shear flow. *Phys. Fluids*, 7 :487–506, 1995.
- [23] J. Trevelyan and S. G. Mason. Particle motions in sheared suspensions. i.rotations. *J. Colloid Sci.*, 6 :354–367, 1951.
- [24] F. P. Bretherton. The motion of rigid particles in a shear flow at low reynolds number. *J. Fluid Mech.*, 14 :284–304, 1962.
- [25] S. G. Mason and R. S. J. Manley. Particle motions in sheared suspensions : Orientation and interaction of rigid rods. *Proc. Roy. Soc. London*, A238 :117–131, 1957.

-
- [26] E. Anczurowski, R. G. Cox, and S. G. Mason. The kinetics of flowing dispersions iv. transient orientations of cylinders. *J. Coll. Interf. Sci.*, 23 :547–562, 1967.
- [27] E. Anczurowski and S. G. Mason. The kinetics of flowing dispersions iii. equilibrium orientations of rods and discs (experimental). *J. Coll. Interf. Sci.*, 23 :533–546, 1967.
- [28] H. L. Goldsmith and S. G. Mason. Particle motions in sheared suspensions xiii. the spin and rotation of disks. *J. Fluid Mech.*, 12 :88–96, 1962.
- [29] R. G. Cox. The motion of long slender bodies in a viscous fluid. part 1. general theory. *J. Fluid Mech.*, 44 :791–810, 1970.
- [30] R. G. Cox. The motion of long slender bodies in a viscous fluid. part 2. shear flow. *J. Fluid Mech.*, 45 :625–657, 1971.
- [31] J. B. Harris and J. F. T. Pittman. Equivalent ellipsoidal axis ratios of slender rod-like particles. *J. Coll. Interf. Sci.*, 50 :280–282, 1975.
- [32] A. Okagawa, R. G. Cox, and S. G. Mason. The kinetics of flowing dispersions vi. transient orientation and rheological phenomena of rods and discs in shear flow. *J. Colloid Interf. Sci.*, 45 :303–329, 1973.
- [33] A. Okagawa and S. G. Mason. The kinetics of flowing dispersions vii. oscillatory behaviour of rods and discs in shear flow. *J. Colloid Interf. Sci.*, 45 :330–358, 1973.
- [34] R. Simha. The influence of brownian movement on the viscosity of solutions. *J. Phys. Chem.*, 44 :25–34, 1940.
- [35] W. Kuhn and H. Kuhn. Die abhängigkeit der viskosität vom strömungsgefälle bei hochverdünnten suspensionen und lösungen. *Helv. Chim. Acta*, 28 :97–127, 1945.
- [36] L. Onsager. Viscosity and particle shape in colloid solutions. *Phys Rev.*, 40 :1028, 1932.
- [37] A. Peterlin. Über die viskosität von verdünnten lösungen und suspensionen in abhängigkeit von der teilchenform. *Zeit. f. Physik*, 111 :232, 1938.
- [38] J. G. Kirkwood and P. L. Auer. The viscoelastic properties of solutions of rodlike macromolecules. *J. Chem. Phys.*, 19 :281–283, 1951.
- [39] N. Saito. The effect of the brownian motion on the viscosity of solutions of macromolecules, i. ellipsoid of revolution. *J. Phy. Soc. Japan*, 6 :297–301, 1951.
- [40] H. A. Scheraga. Non-newtonian viscosity of solutions of ellipsoidal particles. *J. Chem. Phys.*, 23 :1526–1532, 1955.

- [41] L. G. Leal and E. J. Hinch. The rheology of a suspension of nearly spherical particles subject to brownian rotations. *J. Fluid Mech.*, 55 :745–765, 1972.
- [42] E. J. Hinch and L. G. Leal. The effect of brownian motion on rheological properties of a suspension of non-spherical particles. *J. Fluid. Mech.*, 52 :683–712, 1972.
- [43] H. Brenner. Rheology of a dilute suspension of axisymmetric brownian particles. *Int. J. Multiphase Flow*, 1 :195–341, 1974.
- [44] H. Giesekus. Strömungen mit konstantem geschwindigkeitsgradienten und die bewegung von darin suspendierten teichen. teil i : Räumliche strömungen. *Rheol. Acta*, 2 :101–112, 1962.
- [45] E. J. Hinch and L. G. Leal. Time-dependent shear flows of a suspension of particles with weak brownian rotations. *J. Fluid. Mech.*, 57 :753–767, 1973.
- [46] R. B. Bird, H. R. Jr. Warner, and D. C. Evans. Kinetic theory and rheology of dumbbell suspensions with brownian motion. *Adv. Polymer Sci.*, 8 :1–91, 1971.
- [47] R. B. Bird and H. R. Jr. Warner. Hydrodynamic interaction effects in rigid dumbbell suspensions i. kinetic theory. *Trans. Soc. Rheol.*, 15 :741–750, 1971.
- [48] W. E. Stewart and J. P. Sorensen. Hydrodynamic interaction effects in rigid dumbbell suspensions ii. computations for steady shear flow. *Trans. Soc. Rheol.*, 16 :1–13, 1972.
- [49] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press Oxford, 1986.
- [50] F. P. Folgar and C. L. Tucker III. Orientataion behavior of fibers in concentrated suspensions. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 3 :98–119, 1984.
- [51] G. K. Batchelor. The stress system in a suspension of force-free particles. *J. Fluid Mech.*, 41 :545–570, 1970.
- [52] G. K. Batchelor. The stres generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion. *J. Fluid Mech.*, 46 :813–829, 1971.
- [53] S. M. Dinh and R. C. Armstrong. A rheological equation of state for semiconcentrated fiber suspensions. *J. Rheol.*, 28 :207–227, 1984.
- [54] M. A. Bibbo, S. M. Dinh, and R. C. Armstrong. Shear flow properties of semiconcentrated fiber suspensions. *J. Rheol.*, 29 :905–929, 1985.
- [55] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution part 1. *J. C. S. Faraday II*, 74 :560–570, 1978.

-
- [56] M. Doi and S. F. Edwards. Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution part 2. *J. C. S. Faraday II*, 74 :918–932, 1978.
- [57] M. Doi and S. F. Edwards. Concentrated solutions of rodlike polymers in isotropic and liquid crystalline phases. *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, 19 :229–243, 1981.
- [58] E. S. G. Shaqfeh and D. L. Koch. The effect of hydrodynamic interactions on the orientation of axisymmetric particles flowing through a fixed bed of spheres or fibers. *Phys. Fluids*, 31 :728–743, 1988.
- [59] E. S. G. Shaqfeh and D. L. Koch. The effect of hydrodynamic interactions and brownian motion on the orientation of particles flowing through fixed beds. *Phys. Fluids*, 31 :2769–2780, 1988.
- [60] E. S. G. Shaqfeh and G. H. Fredrickson. The hydrodynamic stress in a suspension of rods. *Phys. Fluids A*, 2 :7–24, 1990.
- [61] M. Rahnema, D. L. Koch, Y. Iso, and C. Cohen. Hydrodynamic, translational diffusion in fiber suspensions subject to simple shear flow. *Phys. Fluids A*, 5 :849–862, 1993.
- [62] R. R. Sundararajakumar and D. L. Koch. Structure and properties of sheared fiber suspensions with mechanical conta. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 73 :205–239, 1997.
- [63] M. B. Mackaplow and E. S. G. Shaqfeh. A numerical study of the rheological properties of suspensions of rigid, non-brownian fibers. *J. Fluid Mech.*, 329 :155, 1996.
- [64] C. J. S. Petrie. The rheology of fibre suspensions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 87 :369–402, 1999.
- [65] H. Freundlich. On thixotropy. *Kolloid Zeitschrift*, 46 :289–307, 1928.
- [66] G. Broughton and L. Squires. The gelation of bentonite suspensions. *Journal of Physical Chemistry*, 40 :1041–1053, 1936.
- [67] E. A. Hauser and C. E. Reed. Studies in thixotropy. ii. the thixotropic behavior and structure of bentonite. *Journal of Physical Chemistry*, 41 :911–934, 1937.
- [68] H. Van Olphen. Internal mutual flocculation in clay suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 19 :313–322, 1964.
- [69] R. K. Khandal and Th. F. Tadros. Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 125 :122–128, 1988.

- [70] F. Thomas, L. J. Michot, D. Vantelon, E. Montarges, B. Prelot, M. Cruchaudet, and J.F. Delon. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Coll. Surf. A : Physicochem. Engin. Aspects*, 159 :351–358, 1999.
- [71] K. Norrish. The swelling of montmorillonite. *Discussions Faraday Society*, 18 :120–133, 1954.
- [72] I. C. Callaghan and R. Ottewill. Interparticle forces in montmorillonite gels. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 57 :110–118, 1974.
- [73] B. Rand, E. Pekenc, J. W. Goodwin, and R. W. Smith. Investigation into the existence of edgeface coagulated structures in na-montmorillonite suspensions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 76 :225–235, 1980.
- [74] R.G. Avery and J.D.F. Ramsay. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions ii. light and small angle neutron scattering. *J. Colloid Interface Sci.*, 109 :448–454, 1986.
- [75] J. D. F. Ramsay and P. Lindner. Small angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 :4207–4214, 1993.
- [76] A. Mourchid, A. Delville, and P. Levitz. Sol-gel transition of colloidal suspensions of anisotropic particles of laponite. *Faraday Discuss.*, 101 :275–285, 1995.
- [77] C. Baravian, D. Vantelon, and F. Thomas. Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions. *Langmuir*, 19 :8109–8114, 2003.
- [78] L. J. Michot, I. Bihannic, K. Porsch, S. Maddi, C. Baravian, J. Mougel, and P. Levitz. Phase diagrams of wyoming na-montmorillonite clay. influence of particle anisotropy. *Langmuir*, 20 :10829–10837, 2004.
- [79] L. J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, S. S. Funari, C. Baravian, P. Levitz, and P. Davidson. Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. influence of particle anisotropy. 1. features of the i/n transition. *Langmuir*, 24 :3127–3139, 2008.
- [80] E. Paineau, K. Antonova, C. Baravian, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, M. Imperor-Clerc, P. Levitz, A. Madsen, F. Meneau, and L. J. Michot. Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay. *J. Phys. Chem. B.*, 113 :15858–15869, 2009.
- [81] E. Paineau, I. Bihannic, C. Baravian, A ; M. Philippe, P. Davidson, P. Levitz, S. S. Funari, C. Rochas, and L. J. Michot. Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. structure and electrostatic interactions. *Langmuir*, 27 :5562–5573, 2011.

-
- [82] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 51 :627–659, 1949.
- [83] P. Davidson, A. Garreau, and J. Livage. Nematic colloidal suspensions of V_2O_5 in water or zocher phases revisited. *Liquid Crystals*, 16 :905–910, 1994.
- [84] B.J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferré, J.P. Jamet, P. Panine, I. Dozov, and J.P. Jolivet. Outstanding magnetic properties of nematic suspensions of goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :125507, 2002.
- [85] D. Van der Beek and H. N. W. Lekkerkerker. Liquid crystal phases of charged colloidal platelets. *Langmuir*, 20 :8582–8586, 2004.
- [86] M.C.D. Mourad, J.E.G.J. Wijnhoven, D.D. Vant Zand, and H.N.W. Van der Beek, D.and Lekkerkerker. Gelation versus liquid crystal phase transitions in suspensions of plate-like particles. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 364 :2807–2816, 2006.
- [87] A.B.D. Brown, S.M. Clarke, and A.R. Rennie. Ordered phase of platelike particles in concentrated dispersions. *Langmuir*, 14, :3129–3132, 1998.
- [88] L. J. Michot, E. Paineau, I. Bihannic, S. Maddi, J. F. L. Duval, C. Baravian, P. Davidson, and P. Levitz. *Clay Miner.*, in press.
- [89] D. Vantelon, M. Pelletier, L.J. Michot, O. Barres, and F. Thomas. Fe, mg and al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. an infrared study of the ohbending reffion. *Clay Min.*, 36 :369–379, 2001.
- [90] J.L. Post, B.L. Cupp, and F.T.. Clays Clay Min. Madsen. Beidellite and associated clays from the delamar mine and florida mountain area, idaho. *Clays Clay Min.*, 45 :240–250, 1997.
- [91] W.P. Gates, P.G. Slade, A. Manceau, and B. Lanson. Site occupancies by iron in nontronites. *Clays Clay Min.*, 50 :223–239, 2002.
- [92] V. A. Parsegian, R. P. Rand, N. L. Fuller, and D. C. Rau. Osmotic stress for the direct measurement of intermolecular forces. *Methods Enzymol*, 127 :400–416, 1986.
- [93] C. Bonnet-Gonnet. PhD thesis, University of Paris VI, 1993.
- [94] E. Lecolier. PhD thesis, University of Orléans, 1998.
- [95] J. C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, and P. Batail. Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, 413 :504–508, 2001.

- [96] I. Bihannic, C. Baravian, J. F. L. Duval, E. Paineau, F. Meneau, P. Levitz, M. Imperor, J. Da Silva, P. Dadidson, and L. J. Michot. Orientational order of colloidal disk-shaped particles under shear-flow conditions : a rheological-small-angle x-ray scattering study. *J. Phys. Chem. B*, 114 :16347–16355, 2010.
- [97] S. M. Jogun and C. F. Zukoski. Rheology and microstructure of dense suspensions of plate-shaped colloidal particles. *J. of Rheology*, 43 :847–871, 1999.
- [98] A. Lele, M. Mackley, G. Galglai, and C. Ramesh. In situ rheo-x-ray investigation of flow induced orientation in layered silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt. *J. of Rheology*, 42 :1091–1110, 2002.
- [99] F. Pignon, A. Magnin, J. M. Piau, G. Belina, and P. Panine. Structure and orientation dynamics of sepiolite fibers-poly(ethylene oxide) aqueous suspensions under extensional and shear flows probed by in-situ saxs. *Rheol. Acta*, 48 :563–578, 2009.
- [100] M. Yoonessi, H. Toghiani, and C. U. Pittman Jr. Orientation of montmorillonite clay in dicyclopentadiene/organically modified clay dispersions and nanocomposites. *J. of App. Pol. Sci.*, 102 :2743–2751, 2006.
- [101] S. Pujari, L. Dougherty, C. Mobuchon, P. J. Carreau, M. C. Heuzey, and W. R. Burghardt. X-ray scattering measurements of particle orientation in a sheared polymer/clay dispersion. *Rheol. Acta*, 46 :1045–1058, 2010.
- [102] L. M. C. Dykes, J. M. Torkelson, W. R. Burgardt, and R. Krishnamoorti. Shear-induced orientation in polymer/clay dispersions via in situ x-ray scattering. *Polymer*, 51 :4916–4927, 2010.
- [103] J. B. Hayter and J. Penfold. Use of viscous shear alignment to study anisotropic micellar structure by small-angle neutron scattering. *J. Phys. Chem.*, 88 :4589–4593, 1984.
- [104] A. B. D. Brown and A. R. Rennie. Monodisperse colloidal plates under shear. *Phys Rev. E*, 62 :851–862, 2000.
- [105] A.B.D. Brown, S.M. Clarke, P. Convert, and A.R. Rennie. Orientational order in concentrated dispersions of plate-like kaolinite particles under shear. *J. of Rheology*, 44 :221–233, 2000.
- [106] G. Schmidt, A. I. Nakatani, P. D. Butler, and C. C. Han. Small-angle neutron scattering from viscoelastic polymer-clay solutions. *Macromolecules*, 35 :4725–4732, 2002.
- [107] D. Quemada and C. Berli. Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 98 :51–85, 2002.

-
- [108] D. Quemada. *Modélisation rhéologique structurelle*. Paris, Lavoisier, TEC & DOC, 2006.
- [109] C. Baravian, L. J. Michot, E. Paineau, I. Bihannic, P. Davidson, M. Imperor-Clerc, E. Belamie, and P. Levitz. An effective geometrical approach to the structure of colloidal suspensions of very anisometric particles. *Europhys. Lett.*, 90 :36005, 2010.
- [110] L. J. Michot, C. Baravian, I. Bihannic, S. Maddi, C. Moyne, J. F. L. Duval, P. Levitz, and P. Davidson. Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontro-nite clay. influence of particle anisotropy. 2. gel structure and mechanical properties. *Langmuir*, 25 :127–139, 2009.
- [111] E. Paineau, L. J. Michot, I. Bihannic, and C. Baravian. Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 2. rheological characterization. *Langmuir*, 27 :7806–7819, 2011.
- [112] A. Einstein. Berichtigung zu meiner arbeit : Eine neue bestimmung der moleküldimensionen. *Ann. Physik*, 34 :591–592, 1911.
- [113] G. K. Batchelor. The hydrodynamic interaction of two small freely moving spheres in a linear flow field. *J. Fluid Mech.*, 56 :375–400, 1972.
- [114] H. L. Goldsmith and S. G. Mason. *The Microrheology of Dispersions*. New-York : Academic Press, 1967.
- [115] M. A. Lauffer. The size and shape of tobacco mosaic virus particles. *J. Am. Chem. Soc.*, 66 :1188–1194, 1944.
- [116] G. G. Fuller. *Optical Rheometry of Complex Fluids*. New-York : Oxford University Press, 1987.
- [117] P. B. Laxton and J. C. Berg. Relating clay yield stress to colloidal parameters. *J. Colloid Interf. Sci*, 296 :749–755, 2006.
- [118] F. Miano and M. R. Rabaioli. Rheological scaling of montmorillonite suspensions : the effect of electrolytes and polyelectrolytes. *Colloids Surf. A*, 84 :229–237, 1994.
- [119] J. D. F. Ramsay. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 109 :441–447, 1986.
- [120] A. Weiss and R. Frank. Über eine anomale gefrierpunktserniedrigung in thixotrop erstarrten gelen. *Naturforsch*, 16b :141–142, 1961.
- [121] H. Vali and L. Bachmann. Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 126 :278–291, 1988.

- [122] U. Brandenburg and G. Lagaly. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.*, 3 :263–279, 1988.
- [123] G. Lagaly. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.*, 4 :105–123, 1989.
- [124] S. Abend and G. Lagaly. Sol-gel transition of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.*, 16 :201–227, 2000.
- [125] A. J. W. Ten Brinke, L. Bailey, H. N. W. Lekkerkerker, and G. C. Maitland. Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. part ii : mixtures. *Soft Matter*, 3 :1145–1162, 2007.
- [126] A. J. W. Ten Brinke, L. Bailey, H. N. W. Lekkerkerker, and G. C. Maitland. Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. part i : pure components. *Soft Matter*, 4 :337–348, 2008.
- [127] L. J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, S. S. Funari, C. Baravian, P. Levitz, and P. Davidson. Liquid-crystalline aqueous clay suspensions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 44 :16101–16104, 2006.
- [128] P. Panine, M. Gradzielski, and T. Narayanan. Combined rheometry and small-angle x-ray scattering. *Rev. Sci. Instr.*, 74 :2451–2455., 2003.
- [129] F. Camerel, J. C. P. Gabriel, P. Batail, P. Panine, and P. Davidson. Combined saxs-rheological studies of liquid-crystalline colloidal dispersions of mineral particles. *Langmuir*, 19 :10028–10035, 2003.
- [130] F. Pignon, G. Belina, T. Narayanan, X. Paubel, A. Magnin, and G. Gesan-Guiziou. Structure and rheological behavior of casein micelle suspensions during ultrafiltration process. *J. Chem. Phys.*, 121 :8138–8146, 2004.
- [131] M. Rossle, P. Panine, V. S. Urban, and C. Rieckel. Structural evolution of regenerated silk fibroin under shear : combined wide- and small-angle x-ray scattering experiments using synchrotron radiation. *Biopolymers*, 74 :316–327, 2004.
- [132] M. Bier, L. Harnau, and S. Dietrich. Free isotropic-nematic interfaces in fluids of charged platelike colloids. *J. Chem. Phys.*, 123 :1–9, 2005.
- [133] L. J. Michot, I. Bihannic, M. Pelletier, E. Rinnert, and J. L. Robert. *Am. Mineral.*, 90 :166–172, 2005.

-
- [134] A. Guinier and G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. New York : John Wiley and Sons, 1951.
- [135] B. J. Lemaire, P. Panine, J. C. P. Gabriel, and P. Davidson. Mineral liquid crystals from self-assembly of anisotropic nanosystems. *Europhys Lett.*, 59 :55–61, 2002.
- [136] D. Van der Beek, A. V. Petukhov, P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, H. H. Wensink, G. J. Vroege, W. Bras, and H. N. W. Lekkerkerker. Magnetic-field-induced orientational order in the isotropic phase of hard colloidal platelets. *Phys Rev. E*, 73(041402) :041402, 2006.
- [137] G. I. Taylor. Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 223 :289–343, 1923.
- [138] M. C. D. Mourad, A. A. Verhoeff, D. V. Byelov, A. V. Petukhov, and H. N. W. Lekkerkerker. Devitrification of the glassy state in suspensions of charged platelets. *J. Phys. Cond. Matter*, 21 :474218, 2009.
- [139] M. C. D. Mourad, D. V. Byelov, A. V. Petukhov, D. A. M. de Winter, A. J. Verkleij, and H. N. W. Lekkerkerker. Sol-gel transitions and liquid crystal phase transitions in concentrated aqueous suspensions of colloidal gibbsite platelets. *J. Phys. Chem B*, 113 :11604–11613, 2009.
- [140] H. Brenner and D. W. Condiff. Transport mechanics in systems of orientable particles iv convective transport. *J. Coll. Interf. Sci.*, 47 :199–264, 1974.
- [141] N. G. van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*. North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [142] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation. Methods of Solutions and Applications*. Springer, New York, 1999.
- [143] I. M. Krieger. Direct determination of the flow curves of non-newtonian fluids. 2. shearing rate in the concentric cylinder viscometer. *journal of applied physics*, 24 :134–136, 1953.
- [144] H. L. Goldsmith and S. G. Mason. The flow of suspension through tubes i.single spheres, rods and discs. *J. Colloid Sci.*, 17 :448476, 1962.
- [145] G. K. Batchelor. Slender-body theory for particles of arbitrary crosssection in stokes flow. *J. Fluid Mech.*, 44 :419, 1970.
- [146] M. Sepehr, P. J. Carreau, M. Moan, and G. Ausias. Rheological properties of short fiber model suspensions. *J. Rheol.*, 48 :1023–1048, 2004.

- [147] D.H. Berry and W. B. Russel. The rheology of dilute suspensions of slender rods in weak flows. *J. Fluid Mech.*, 180 :475–494, 1987.
- [148] A. M. Wierenga and A. P. Philipse. Low-shear viscosities of (semi-)dilute, aqueous dispersions of charged boehmite rods : dynamic scaling of double layer effects. *Langmuir*, 13 :4574–4582, 1997.
- [149] M. J. Solomon and D. V. Boger. The rheology of aqueous dispersions of spindle-type colloidal hematite rods. *J. of Rheology*, 42 :929–949, 1998.
- [150] A. M. Philippe, C. Baravian, M. Imperor-Clerc, J. De Silva, E. Paineau, I. Bihannic, P. Davidson, F. Meneau, P. Levitz, and L. J. Michot. Rheo-saxs investigation of shear-thinning behaviour of very anisometric repulsive disk-like clay suspensions. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23 :194112, 2011.
- [151] A. M. Philippe, C. Baravian, M. Jenny, F. Meneau, and L. J. Michot. Taylor-couette instability in anisotropic clay suspensions measured using small angle x-ray scattering. *Physical Review Letters*, 108 :254501–254504, 2012.
- [152] E. C. Y. Yan and K. B. Eisenthal. Rotational dynamics of anisotropic microscopic particles studied by second harmonic generation. *J. Phys. Chem. B*, 104 :6686–6689, 2000.
- [153] G. Cognet. *Contribution à l'étude de l'écoulement de Couette par la méthode polarographique*. PhD thesis, ENSEM, 1968.
- [154] R. C. DiPrima and H. L. Swinney. *Instabilities and transitions in flow between rotating concentric cylinders. Pages 139-180 of : Swinney, H.L. & Gollub, J.P. (eds), Hydrodynamic Instabilities and the Transition to Turbulence, 2 edn. Topics in Applied Physics, vol. 45. Springer-Verlag, Berlin., 1985.*
- [155] R. C. DiPrima. The stability of a viscous fluid between rotating cylinders with an axial flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 9 :621–631, 1960.
- [156] A. Cole. Taylor vortex instability and annulus length effects. *Journal of Fluid Mechanics*, 75 :1–15, 1976.
- [157] C. D. Andereck, S. S. Liu, and H. L. Swinney. Flow regimes in a circular couette system with independently rotating cylinders. *Journal of Fluid Mechanics*, 164 :155/183, 1986.
- [158] C. Miller. *A study of Taylor-Couette stability of viscoelastic fluids*. PhD thesis, University of Michigan, 1967.

-
- [159] R. G. Larson. Taylor-couette stability analysis for a doi-edwards fluid. *Rheologica Acta*, 28 :504–510, 1989.
- [160] T. J. Lockett, S. M. Richardson, and W. J. Worraker. The stability of inelastic non-newtonian fluids in couette flow between concentric cylinders : a finite-element study. *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43 :165–177, 1992.
- [161] O. Coronado-Matutti, P. R. Souza Mendes, and M. S. Carvalho. Instability of inelastic shear-thinning liquids ina couette flow between concentric cylinders. *Journal of Fluids Engineering*, 126 :385–390, 2004.
- [162] F. Caton. Linear stability of circular couette flow of inelastic viscoplastic fluids. *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics*, 134 :148–154, 2006.
- [163] V. Sinevic, R. Kuboi, and A. W. Nienow. Power numbers, taylor numbers and taylor vortices in viscous newtonian and non-newtonian fluids. *Chemical Engineering Science*, 41 :2915–2923, 1986.
- [164] J. P. de Silva, D. Petermann, B. Kasmi, M. Impéror-Clerc, P. Davidson, B. Pansu, F. Meneau, J. Perez, E. Paineau, I. Bihannic, L. J. Michot, and C. Baravian. Rheo saxs studies of anisotropic complex fluids under shear. In *Journal of Physics : Conference Series*, 2010.
- [165] S. Chandrasekhar. *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*. Dover Publications, Inc. New York, 1961.
- [166] M. Jenny and B. Nsom. Primary instability of a taylor-couette flow with a radial stratification and radial buoyancy. *Physics Of Fluids*, 19(10) :108104, 2007.
- [167] G. Benmouffok-Benbelkacem, F. Caton, C. Baravian, and S. Skali-Lami. Non-linear viscoelasticity and temporal behavior of typical yield stress fluids : Carbopol, xanthan and ketchup. *Rheologica Acta*, 49 :305–314, 2010.
- [168] G. S. Beavers and D. D. Joseph. Tall taylor cells in polyacrylamide solutions. *Physics of Fluids*, 17 :650–651, 1974.
- [169] R. M. Lueptow, A. Docter, and K. Min. Stability of axial flow in an annulus with a rotating inner cylinders. *Physics Of Fluids A : Fluid Dynamics*, 4 :2446–2455, 1992.

Résumé

Nous avons cherché à comprendre le comportement sous écoulement de suspensions colloïdales d'argiles naturelles. Les particules constitutives de ces argiles ont comme particularité d'être extrêmement anisotropes puisqu'elles se présentent (en moyenne) sous la forme de disques de 200 nm de diamètre pour une épaisseur de 1 nm. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques remarquables parmi lesquelles une forte rhéofluidification ainsi que l'apparition de seuils d'écoulement et ce, pour de très faibles fractions volumiques en particules (environ 1%).

Afin de comprendre l'origine de ces propriétés mécaniques, nous avons mis en place un dispositif expérimental permettant d'effectuer simultanément des mesures de viscosité (en cellule de Couette cylindrique) et des mesures de diffusion de rayons-x aux petits angles. Ce dispositif Rhéo-SAXS, implémenté sur la ligne de lumière SWING au synchrotron SOLEIL, nous a permis de mesurer le champ orientationnel (angles d'Euler moyens) de particules 2D très anisotropes en écoulement cisailé. En l'absence de cisaillement, et dans la phase de liquide isotrope, les particules s'orientent librement et occupent statistiquement un volume équivalent à celui de la sphère de volume exclu englobant la particule. En appliquant un cisaillement croissant sur de telles suspensions, on confine les particules discoïdales, faisant passer progressivement le volume de fluide piégé dans le mouvement moyen des particules de la sphère de volume exclu à un ellipsoïde à double anisotropie. Connaissant le champ orientationnel des particules (mesuré en SAXS) on peut alors, par le biais d'une relation viscosité - fraction volumique de type Quemada, reconstruire la rhéofluidification de ces suspensions en prenant en compte, non pas la fraction volumique en disques mais celle en ellipsoïdes de confinement.

Plusieurs campagnes expérimentales sur la ligne de lumière SWING ont permis de mesurer le champ orientationnel d'une grande variété de minéraux argileux soumis à un cisaillement. Il a ainsi été montré que l'orientation des particules est indépendante de la concentration et ne dépend que d'un nombre adimensionnel (nombre de Péclet) rendant compte de la compétition entre l'énergie hydrodynamique, associée à la contrainte de cisaillement, et l'énergie thermique Brownienne. Ce résultat, indépendant de la nature physico-chimique des argiles, a ensuite été confronté aux théories reposant sur les calculs hydrodynamiques menés sur une particule anisotrope isolée (suspension infiniment diluée). Il a ainsi été montré que le champ orientationnel mesuré sur les suspensions d'argiles est comparable qualitativement et quantitativement à celui donné par l'approche théorique pour une particule de très grand rapport d'aspect. Par ailleurs une comparaison de la dissipation visqueuse dans ces milieux a été menée à travers la notion de viscosité intrinsèque. Si une fois encore, un accord a été trouvé entre l'approche théorique et les données expérimentales obtenues sur les suspensions de grandes particules, un effet de taille des particules a été mis en évidence, les plus petites particules semblant induire une plus grande dissipation visqueuse dans les suspensions.

Parallèlement à ces études du lien entre l'orientation des particules et les propriétés rhéofluidifiantes des suspensions d'argiles naturelles gonflantes, nous avons montré qu'il est possible d'étudier l'instabilité de Couette-Taylor se manifestant en écoulement de Couette cylindrique par le dispositif de mesure de diffusion de rayons-x aux petits angles. Si l'influence sur le déclenchement de cette instabilité de la nature rhéofluidifiante des fluides a déjà été étudiée dans la littérature, pour la première fois, les répercussions de la structuration à l'échelle microscopique sur le déclenchement et la morphologie de l'instabilité ont été mesurées. Nous avons ainsi montré que la présence de particules orientées sous l'effet du cisaillement déstabilise l'écoulement et augmente la taille des structures caractéristiques de cette instabilité.

Ces travaux de thèse ont été effectués au Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique théorique et appliquée, en collaboration avec le Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Vandoeuvre-Lès-Nancy, le Laboratoire de Physique du Solide d'Orsay et le Laboratoire de Rhéologie de Grenoble dans le cadre du programme Blanc "ANISO" de l'Agence Nationale de la Recherche.

Mots-clés: rhéologie, suspension colloïdale, argile naturelle, SAXS

Abstract

We focussed our interest on the flow behaviour of colloidal suspensions of natural swelling clays. Such systems are strongly anisotropic since the disk-shaped particles in suspensions display an average diameter around 200 nm with a thickness close to 1 nm. Under flow, and for very low volume fractions (ranging from 0.5% to 2%), these materials display remarkable mechanical properties going from quasi-newtonian liquid to yield stress gel. In order to understand the mechanisms leading to such macroscopic behaviour, we have set up an experimental device that enables us to perform simultaneously viscosity (in a cylindrical Couette cell) and small angles x-ray scattering measurements. Thanks to this Rheo-SAXS device implemented on the SWING beamline at the synchrotron SOLEIL in France, we measured the orientational field (averaged Euler's angles) of strongly anisotropic bi-dimensional particles in shear flow.

When no shear is applied (and in the isotropic liquid phase), the particles are randomly oriented and occupy statistically a volume equivalent to that of the sphere of excluded volume encompassing the particle. The stronger is the applied shear stress, the more confined are the disk-like particles and consequently the small amount of fluid trapped in the statistical motion of the particles decreases from that of the sphere of excluded volume to that of an oblate ellipsoid with double anisotropy. Thus, knowing the orientational field of the particles (measured by SAXS) and applying an effective approach as the one suggested by Quemada for hard spheres, we tried to rebuild the shear-thinning behaviour of these suspensions by taking the volume fraction in statistical ellipsoid instead of that of disk-shaped particles.

The orientational field under shear flow of a wide range of natural size-selected clay minerals was investigated. It has been shown that particles orientation is strictly governed by the competition between

the hydrodynamic energy and the Brownian thermal one. This result was compared to the orientational field obtained by solving the Fokker-Planck equation for an isolated infinitely thin disk. A surprising good agreement between both the theoretical orientation and the experimental one was evidenced. The consequences on suspensions rheology of such a micro-structure was investigated. A particle size effect was shown, the smaller particles leading to a stronger viscous dissipation at small Péclet numbers.

This work has been jointly run with the LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie, Vandœuvre-Lès-Nancy), the LPS (Laboratoire de Physique du Solide, Orsay) and the Laboratoire de Rhéologie of Grenoble and thanks to the financial support provided by the Agence Nationale de la Recherche (program Blanc "ANISO").

Keywords: rheology, colloidal suspension, natural clay, SAXS

