



HAL
open science

Apport de techniques couplées (diffusion de rayonnements, résonance magnétique, vélocimétrie ultrasonore) à la rhéologie

Edith Peuvrel-Disdier, Sebastien Manneville, Guillaume Ovarlez, Frédéric Pignon, Stéphane Rodts

► To cite this version:

Edith Peuvrel-Disdier, Sebastien Manneville, Guillaume Ovarlez, Frédéric Pignon, Stéphane Rodts. Apport de techniques couplées (diffusion de rayonnements, résonance magnétique, vélocimétrie ultrasonore) à la rhéologie. *Rhéologie*, 2012, 21, pp.36-67. hal-00831291

HAL Id: hal-00831291

<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00831291>

Submitted on 6 Jun 2013

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.

Apport de techniques couplées (diffusion de rayonnements, résonance magnétique, vélocimétrie ultrasonore) à la rhéologie

E. Peuvrel-Disdier ^a, S. Manneville ^b, G. Ovarlez ^c, F. Pignon ^d et S. Rodts ^c

^a *MINES-ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF),
UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

^b *Laboratoire de Physique □ École Normale Supérieure de Lyon □ CNRS UMR 5672
46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07*

^c *Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR 8205 CNRS-EPPT-IFSTTAR)
2 allée Kepler, Cité Descartes, 77420 Champs-sur-Marne*

^d *Laboratoire de Rhéologie, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Grenoble - Institut National Polytechnique, CNRS,
UMR 5520, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 9, France*

Reçu le 22 septembre 2011 - Version finale acceptée le 23 mai 2012

Résumé : de nombreux systèmes multiphasiques (suspensions de particules colloïdales et non-colloïdales, systèmes polymères, systèmes auto-organisés de tensio-actifs ...) sont constitués d'entités qui ont la capacité de s'organiser et de former des structures à différentes échelles. Ces systèmes présentent des comportements rhéologiques complexes qui nécessitent de coupler différentes techniques à la rhéométrie traditionnelle, tant pour rendre compte de l'organisation macroscopique de ces matériaux et mesurer ainsi leur comportement rhéologique dans des conditions correctes, que pour comprendre l'organisation structurale induite par l'écoulement ou au repos à différentes échelles. Cet article fait le point sur les apports de trois techniques (diffusion de rayonnements, résonance magnétique nucléaire, vélocimétrie ultrasonore) à la caractérisation du comportement en écoulement de fluides complexes. Après un descriptif de chaque technique, des exemples permettent d'illustrer l'apport de chacune. Ainsi, l'intérêt des techniques de diffusion de rayonnements (rayons X, neutrons, lumière) est de permettre d'avoir des informations sur un même matériau sur une large gamme d'échelles, allant du nanomètre au micron. La rhéométrie par RMN et la rhéo-vélocimétrie ultrasonore permettent entre autre de mettre en évidence des hétérogénéités d'écoulement et de structure, à travers notamment la mesure des profils de vitesse dont la connaissance permet de déterminer le comportement rhéologique du matériau dans des conditions d'écoulement où la rhéométrie traditionnelle ne peut pas être appliquée.

Mots-clé : Rhéométrie, structure, rhéo-physique, diffusion de rayonnement, IRM, ultrasons

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

« Etymologiquement, la rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement, des déformations des matériaux sous l'action des contraintes. » (Extrait de la référence [1]). Elle a pour objectif de définir les lois de comportement reliant la réponse mécanique du matériau aux conditions de sollicitation. Pour rendre possible la détermination des courbes d'écoulement, des mesures sont effectuées dans des cellules d'écoulement de géométrie simple (cône-plan, plan-plan ou Couette, pour ne parler que du cisaillement). Remonter à la loi de comportement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ du matériau implique donc la mesure de la contrainte (via le couple) en fonction du taux de

cisaillement appliqué par exemple. Ces deux grandeurs sont des grandeurs globales. Cette analyse implique que le champ de vitesses est connu et vérifie certaines hypothèses :

- régime stationnaire,
- écoulement homogène et laminaire,
- pas de glissement aux parois,
- condition sur la géométrie d'écoulement pour connaître le taux de cisaillement (angle petit dans le cas d'une géométrie cône-plan).

Cette approche purement mécanicienne présente deux défauts majeurs. Tout d'abord, les hypothèses ci-dessus (notamment l'homogénéité) peuvent ne pas être vérifiées, ce que l'on ne peut pas savoir à

partir de la mesure brute seule. Par ailleurs, on fait ici abstraction des spécificités du matériau : sa structure n'est pas considérée et il est impossible d'établir un lien entre propriétés rhéométriques et structure.

Pour de nombreux systèmes complexes (suspensions de particules colloïdales, systèmes de polymères, systèmes auto-organisés de tensioactifs, systèmes multiphasiques, émulsions...) l'organisation structurale des objets lors de l'écoulement est fortement dépendante de l'équilibre qui s'établit entre les forces inter-objets (forces électrostatiques, de Van der Waals, forces polaires, apolaires...), le mouvement brownien et les forces hydrodynamiques. En fonction de la concentration, des conditions physico-chimiques, de la température, les forces d'interactions inter-objets sont modifiées et peuvent avoir des conséquences sur l'équilibre qui s'établit avec les forces hydrodynamiques. Des phénomènes de réorganisations locales, d'agrégation ou de désagrégation, d'orientation, de ségrégation ou encore de changement de phase, peuvent engendrer des structurations complexes qui vont avoir des conséquences sur les propriétés d'écoulement de ces systèmes. Ainsi, des modifications de viscosité en fonction des forces d'écoulement (rhéo-fluidification, rhéo-épaississement), qui peuvent être de plus dépendantes du temps (thixotropie), sont souvent observées. Des effets de volume exclus aux concentrations élevées, dus à la réduction de l'espace libre autour des objets, ou encore l'apparition d'hétérogénéités des champs de déformation (cisaillements en bandes, glissements, fracturations de volume) sont aussi mis en évidence. Il est alors nécessaire de pouvoir appréhender les couplages existant entre les modifications de la microstructure et les propriétés mécaniques de ces systèmes lors de leur mise en écoulement. Les phénomènes à observer peuvent faire intervenir plusieurs échelles de longueurs : depuis les tailles nanométriques des objets traités (colloïdes, macromolécules) (1 à 10 nm), en passant par les échelles des structures formées (10 à 1000 nm), jusqu'aux échelles des phénomènes d'écoulement observés (micrométriques/centimétriques), impliquant une caractérisation multi-échelle.

L'importance de la structure du matériau sur la rhéologie a été établie dans les années 1980-1990 par un certain nombre d'équipes étudiant le comportement en écoulement de fluides présentant une structure à l'échelle du micron (cristaux liquides polymères, systèmes micellaires de surfactants, copolymères à blocs, mélanges de polymères...). Ces équipes ont commencé à s'interroger sur l'effet

de l'écoulement sur l'évolution de la structure et, par voie de conséquence, sur la modification du comportement rhéologique du matériau. Pour ce faire, ils ont couplé des cellules d'écoulement transparentes à des techniques optiques ou physiques pour observer la structure du matériau in-situ sous l'action de l'écoulement. C'est le début des techniques rhéoptiques ou plus généralement rhéo-physiques, selon la méthode utilisée.

Le couplage de techniques rhéo-physiques et de la rhéométrie a permis d'établir expérimentalement la relation entre l'écoulement, son action sur la structure du matériau et la conséquence en terme de comportement rhéologique [2-3]. Cette relation a aussi été démontrée théoriquement pour les différentes familles de fluides [4]. L'influence ou le rôle de la structure sur le comportement rhéologique du matériau est intégrée dans la définition de la rhéologie donnée par le Groupe Français de Rhéologie : « La rhéologie est la science de la matière en écoulement, des contraintes qu'il faut lui appliquer et de la modification de la structure qui en résulte. » [5]. Le deuxième apport des techniques rhéo-physiques a été la mise en défaut des hypothèses à la base de la rhéométrie, ce qui a conduit à revisiter l'analyse du comportement rhéologique de certains matériaux.

Les techniques rhéo-physiques introduites peuvent être classées en deux catégories :

- les techniques qui permettent d'avoir une information structurale,
- les techniques qui permettent de remonter au comportement rhéologique local du matériau à partir de mesures optiques et/ou du champ de vitesse.

Les techniques optiques ou physiques donnant accès à une information structurale in-situ pendant un écoulement sont, dans un premier temps, soit des techniques d'imagerie directe (microscopie optique), soit des techniques de diffusion.

La technique de microscopie optique permet de visualiser directement la structure si nous avons deux phases immiscibles avec un indice de réfraction différent et des entités avec une taille supérieure au micron et un système pas trop concentré. Il est à noter que des cellules de cisaillement couplées à des observations optiques étaient utilisées de longue date pour étudier les mécanismes élémentaires qui régissent l'évolution de la structure dans un matériau présentant plusieurs phases (mouvement de particules, comportement de gouttes dans les mélanges de polymères...) [6-7].

Les techniques de diffusion donnent des informations structurales indirectes dans le repère réciproque. Les techniques de diffusion impliquent l'existence d'un contraste entre les entités diffusantes et le milieu environnant, par exemple une différence d'indice de réfraction en diffusion de la lumière. Le choix de la longueur d'onde à coupler dépend de la dimension caractéristique des entités diffusantes. Les techniques de diffusion sont efficaces pour mettre en évidence une évolution temporelle de la structure dans le matériau sous l'action de l'écoulement (via l'évolution du spectre de diffusion dans le temps). Néanmoins, l'interprétation du spectre pour remonter à des dimensions caractéristiques des entités diffusantes est plus délicate et implique de s'appuyer sur des modèles de diffusion spécifiques à la structure que l'on veut analyser. Le principe des techniques reposant sur la diffusion sera présenté plus en détail dans la partie 2 de cet article.

Le principe de la rhéométrie optique est d'une part de mesurer directement le champ de déformation du matériau, d'autre part d'utiliser la signature optique du matériau sous déformation pour remonter à certaines composantes du tenseur de contrainte. La biréfringence et le dichroïsme sont deux propriétés classiquement mesurées. La construction du chemin optique nécessaire pour mesurer ces propriétés a été décrite en détail par Fuller dans son ouvrage en 1995 [2]. Pour certains matériaux, il est possible de vérifier que la loi tensio-optique s'applique. Cette loi qui caractérise la relation entre le tenseur des contraintes mécaniques et le tenseur des indices de réfraction du matériau permet de déduire des mesures optiques des valeurs de contraintes au sein des matériaux. Par exemple, dans le cas particulier d'un polymère liquide (chaînes linéaires), la mesure de la biréfringence et de l'angle d'orientation permet de remonter à la contrainte de cisaillement, alors que la mesure du dichroïsme et de cet angle permet d'avoir accès à la première différence de contrainte normale. La loi tensio-optique caractérise la relation entre le tenseur des contraintes mécaniques et le tenseur des indices de réfraction du matériau. Le coefficient de proportionnalité entre les composantes de ces deux tenseurs est appelé coefficient tensio-optique. Wagner a fait une revue sur les avancées théoriques et techniques concernant l'application de ces techniques à différents types de fluides en 1998 [8]. Il note que la rhéométrie optique peut permettre dans certaines configurations d'accéder à des grandeurs rhéologiques difficiles à mesurer dans un rhéomètre. Par exemple, un laser envoyé obliquement par rapport au plan d'écoulement permet la mesure simultanée de la viscosité et de la seconde

différence de contraintes normales, ce qui est impossible mécaniquement [9].

L'étude rhéo-optique de certains systèmes a montré des phénomènes de glissement aux parois, de ségrégation ou de bandes de cisaillement dans l'entrefer (voir par exemple [10]). Dans ces cas, le champ d'écoulement n'est plus homogène et est différent de celui appliqué. Il est impossible de remonter aux grandeurs rhéologiques à partir des données globales. Dans le but de pallier cette difficulté et d'avancer dans la compréhension de l'écoulement de ces fluides, différentes équipes ont commencé à mesurer le champ de vitesse. Une première approche consiste à mettre des traceurs et à mesurer la vitesse de ces traceurs, par exemple en microscopie optique ou, plus couramment, en utilisant une nappe laser, technique optique de Particle Imaging Velocimetry (PIV) [11]. Plus récemment, des techniques reposant sur la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou des ondes ultrasonores à haute fréquence (vélocimétrie de speckle ultrasonore, USV) ont été développées. La connaissance du champ de vitesse local, même s'il est différent de celui appliqué, et de la contrainte résultant de l'application de l'écoulement permet de construire les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement local. Cette mesure locale permet donc d'étendre le champ d'application de la rhéométrie à des conditions d'écoulement où la rhéométrie classique ne permet pas de déterminer le comportement rhéologique du fluide. Le principe et l'application des techniques de RMN et USV à la rhéologie sera présenté dans les parties 3 et 4 de cet article. On montrera que ces techniques permettent également d'accéder à certaines informations structurales.

Si les techniques rhéo-physiques étaient l'affaire de quelques spécialistes dans les années 1990, ces techniques ont connu un fort essor depuis. Coupler la rhéométrie avec au moins une technique rhéo-physique est maintenant devenu une pratique courante. La multiplication des études et dispositifs rhéo-physiques s'explique d'abord par la complexité des systèmes à étudier, qui nécessitent d'avoir des informations sur la structure et le comportement à différentes échelles au cours de la sollicitation. Les exemples cités par la suite ont été choisis pour illustrer ce point. Le développement de dispositifs commerciaux (dispositifs rhéo-physiques vendus de base avec les rhéomètres ou platines de cisaillement indépendantes, cellules de rhéologie vendues sur catalogue par des constructeurs d'IRM et certains laboratoires), les progrès techniques (vitesse d'acquisition des détecteurs, puissance des synchrotrons permettant de faire des mesures résolues en temps,

cellules permettant de travailler en température) et la disponibilité de tels dispositifs sur la plupart des grands instruments contribuent à une utilisation courante de ces dispositifs par les équipes. On peut citer en France, pour les neutrons, l'Institut Laue-Langevin, le Laboratoire Léon Brillouin et, pour les rayons X, les synchrotrons ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et SOLEIL.

Les études rhéo-physiques ont d'abord porté sur le comportement en écoulement de fluides présentant une structure à l'échelle du micron (cristaux liquides polymères, systèmes micellaires de surfactants, copolymères à blocs, mélanges de polymères...) [3]. Ces dernières années, les études concernent les suspensions, tant macroscopiques que colloïdales. Nombre de ces systèmes présentent une organisation structurale à différentes échelles, avec des phénomènes de réorganisations locales en écoulement.

Cette introduction a permis de montrer de façon générale l'apport des techniques rhéo-physiques à la rhéologie. Nous avons choisi dans cet article de faire un point sur les avancées liées à trois familles de techniques :

- les techniques de diffusion,
- les techniques liées à l'utilisation de la RMN,
- les techniques liées à l'utilisation d'une onde acoustique.

Les techniques de diffusion de rayonnements font partie des techniques classiquement utilisées depuis longtemps en rhéo-physique. Après une brève présentation du principe de la technique, nous nous intéresserons à la structure de suspensions d'argiles. Nous verrons que l'utilisation de rayonnements de longueurs d'onde différentes montre une organisation de ces systèmes à différentes échelles, avec des dynamiques spécifiques pour chacune de ces échelles.

La technique rhéo-physique basée sur la RMN est en comparaison une technique plus récente et donc moins connue. Après un bref exposé du principe de la technique, nous illustrerons l'apport de la RMN aux mesures de vitesse et de concentration des matériaux et à leur caractérisation structurale.

La technique ultrasonore est aussi une technique permettant de mesurer les profils de vitesse dans une cellule d'écoulement. Le principe est présenté succinctement avant de montrer des applications dans des écoulements viscosimétriques, puis dans des géométries d'écoulement industrielles, donc des mesures en ligne.

2. Diffusion de rayonnements et rhéologie

2.1 Introduction

Dans le but de pouvoir caractériser les couplages écoulement-structure, des techniques de diffusion de rayonnements *in-situ* et des techniques optiques à grande vitesse sont mises en œuvre et adaptées aux géométries des écoulements étudiés. Par la possibilité de modifier la longueur d'onde du rayonnement incident (rayons X, neutrons, lumière) avec des longueurs d'ondes respectives de l'ordre de 0,95 Å, 6 Å, et 6328 Å, les techniques de diffusion autorisent une caractérisation des structures sur un large domaine d'échelles de longueurs, du nanomètre à plusieurs micromètres. Combinées à des cellules d'écoulement adaptées, elles permettent d'accéder à plusieurs paramètres structuraux (rayons de giration, dimension fractale, paramètres d'ordre, facteurs de structure) ainsi qu'à leurs évolutions temporelles. En conséquence, elles donnent accès à l'agencement des objets entre eux, leur répartition et l'homogénéité/hétérogénéité de leur distribution dans l'espace, ainsi qu'à leurs orientations mutuelles. [8, 12-14].

Certaines de ces techniques sont résolues en espace et permettent d'accéder à la structure des matériaux sur tout un domaine d'échelle de longueur, à un instant donné. D'autres sont résolues en temps et permettent d'accéder aux corrélations temporelles et à des dynamiques rapides d'évolutions temporelles du système à une échelle de longueur donnée. Les techniques de diffusion résolues en espace les plus couramment utilisées sont la diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles (SAXS, « Small-angle X-ray Scattering », SANS, « Small-angle Neutron Scattering »), la diffusion de neutrons ou de rayons X aux ultra-petits angles (USANS, USAXS), la diffusion statique de la lumière (SLS, « Static Light Scattering ») [15-22] ou encore la biréfringence globale d'écoulement (« high-speed optical techniques ») [2].

Les techniques permettant de suivre les évolutions temporelles de la structure sont par exemple la spectroscopie de corrélation de photons X (XPCS, « X-Ray Photon Correlation Spectroscopy ») [23-24], la diffusion dynamique de la lumière (DLS, « Dynamic Light Scattering or Photon Correlation Spectroscopy or Quasi-Elastic Light Scattering ») [25, 26], la biréfringence locale d'écoulement [2].

Cette partie rappelle dans un premier temps le principe de diffusion de rayonnements. Nous avons choisi de montrer quelques exemples illustrant l'intérêt de combiner les techniques de diffusion

avec des propriétés d'écoulement afin de comprendre les mécanismes sous-jacents aux évolutions de comportements rhéologiques observées. Des analyses sont commentées afin d'illustrer la manière dont les courbes de diffusion peuvent apporter des informations, tant du point de vue de l'organisation des particules dans l'espace que de celui de leurs orientations.

2.2 Principe de la diffusion de rayonnement

La diffusion est une technique qui consiste à envoyer un rayonnement d'une longueur d'onde λ (X, neutrons, lumière), sur un échantillon, rayonnement qui est réémis par chaque centre diffuseur de la matière (Fig. 1). On récupère alors l'intensité diffusée sur la surface d'un détecteur. L'analyse de cette intensité diffusée collectée permet de caractériser les hétérogénéités de répartition de la matière distribuée dans le volume de l'échantillon, sur des échelles de longueurs allant de 1 à environ 1000 nm. C'est en définissant cette distribution d'hétérogénéités dans l'échantillon que la structure du système étudié peut être révélée.

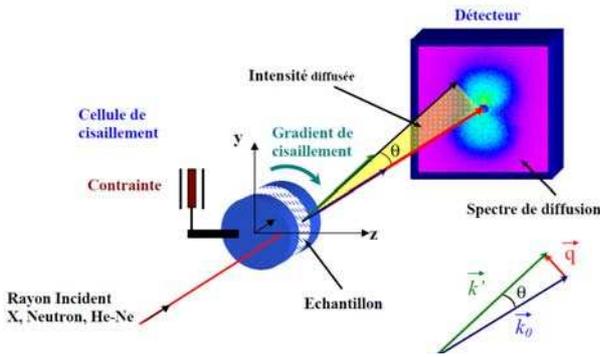


Figure 1. Schéma de principe de mesures de diffusions de rayonnements, application à l'observation d'un matériau sous écoulement de cisaillement. Extrait de [28].

On peut faire la distinction entre la diffusion statique et la diffusion dynamique. La diffusion statique consiste à faire une moyenne dans le temps du signal diffusé et donne accès à la structure du matériau sur un large domaine d'échelles de longueurs. La diffusion dynamique permettra de caractériser les fluctuations temporelles de l'organisation structurale du matériau à une seule échelle de longueur donnée. Nous présentons ci-après les aspects théoriques sur l'intensité diffusée en diffusion statique et son analyse (d'après Dorget [27]).

Une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde \vec{k}_0 de norme $2\pi/\lambda$ est envoyée sur un échantillon. Un atome éclairé par cette onde va diffuser une partie de cette onde dans toutes les directions et, si la diffusion est élastique, cette onde

diffusée aura un vecteur d'onde \vec{k}' de norme égale à celle du vecteur d'onde \vec{k}_0 de l'onde incidente. Lorsque plusieurs atomes dans le matériau sont impactés par l'onde incidente, leurs ondes diffusées respectives vont interférer entre elles pour engendrer une onde diffusée suivant un angle θ qui est l'angle de diffusion, angle formé entre le vecteur d'onde incident \vec{k}_0 et le vecteur d'onde \vec{k}' de l'onde résultante des interférences entre atomes. On définit alors le vecteur d'onde \vec{q} qui est égal à la différence entre le vecteur d'onde diffusé et le vecteur d'onde incident : $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}_0$ et qui a pour norme :

$$q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2) \quad (1)$$

L'amplitude A de l'onde incidente, au point x , peut s'écrire sous la forme complexe :

$$A(\vec{x}) = A_i \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{x})) \quad (2)$$

où A_i est l'amplitude maximale de l'onde au point x , ω est la pulsation, t est la variable temps, \vec{k} est le vecteur d'onde incident ($k = 2\pi/\lambda$), \vec{x} est le vecteur position du point considéré.

Le milieu diffuse la lumière en chacun de ses points r qui réémettent une onde sphérique :

$$A(\vec{r}, \vec{x}) = \frac{A_i}{|\vec{x} - \vec{r}|} \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{r} - k|\vec{x} - \vec{r}|)) \quad (3)$$

avec \vec{r} le vecteur position au point r .

Vue à l'infini ($x \gg r$), sous l'angle θ défini par le vecteur d'onde $\vec{k}' = k\vec{x}/x$:

$$A(\vec{r}, \vec{x}) = \frac{A_i}{x} \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{x})) \exp(i(k'\vec{r} - \vec{k}\vec{r})) \quad (4)$$

L'amplitude de l'onde réémise, pour l'ensemble de l'échantillon, s'exprime alors par :

$$A(\vec{q}, t) = A_0 \exp(i(\omega t - \vec{k}\vec{x})) \int \rho(\vec{r}, t) \exp(i\vec{q}\vec{r}) dV \quad (5)$$

où A_0 est l'amplitude de l'onde incidente pour l'ensemble de l'échantillon et $\rho(\vec{r})$ la densité volumique des centres diffuseurs.

L'intensité I de la lumière reçue par le capteur s'écrit alors :

$$I(\vec{q}, t) = AA^* = I_0 \iint \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}', t) e^{i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')} dV dV' \quad (6)$$

où A^* est le complexe conjugué de A .

En posant ψ la fonction d'auto-corrélation spatiale de ρ , on obtient :

$$I(\vec{q}, t) = I_0 \int \psi(\vec{r}, t) \exp(i\vec{q}\vec{r}) dV \quad (7)$$

avec $\psi(\vec{r}, t) = \int \rho(\vec{r}', t) \rho(\vec{r} + \vec{r}', t) dV'$.

L'intensité diffusée sous un petit angle θ est donc la transformée de Fourier sur le vecteur \vec{q} de la fonction d'auto-corrélation dans l'espace des centres diffuseurs.

Dans le cas d'une dispersion de particules, l'intensité peut être calculée en deux étapes :

(i) Le calcul de la fonction de diffusion $P(q)$ d'une particule seule, sur la base d'un modèle considéré comme admis pour une forme de particule donnée [15]. Elle peut être calculée en faisant la moyenne sur toutes les orientations :

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} F^2(q, \alpha) \sin(\alpha) d\alpha \quad (8)$$

où α représente l'angle entre l'axe de la particule et le vecteur de diffusion Q et $F(q, \alpha)$ est le facteur de forme caractéristique de la forme de la particule.

(ii) le calcul de l'intensité totale, en supposant que la moyenne radiale sur l'intensité diffusée, notée I , peut s'exprimer ainsi :

$$I(q) = N P(q) S(q) \quad (9)$$

où N est la densité en particules, $P(q)$ la fonction de diffusion d'une particule seule et $S(q)$ le facteur de structure de la dispersion qui décrit les corrélations entre les particules. Cette supposition est correcte tant qu'il n'existe pas de corrélations entre les positions relatives des particules et leurs orientations respectives.

Le facteur de forme est donc caractéristique de la forme des particules. Nous nous sommes ici intéressés à quatre formes différentes, une sphère, un ellipsoïde, un cylindre allongé (bâtonnet) et un cylindre plat (disque). On retrouve dans la littérature [29-31] les résultats suivants :

- pour une sphère de rayon R :

$$F(q) = \varphi(qR) \quad (10)$$

avec la fonction φ définie comme :

$$\varphi(x) = 3 \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^3} \quad (11)$$

- pour un ellipsoïde de petit axe D et de rapport d'aspect r_p :

$$F(q) = \varphi\left(q \frac{D}{2} \sqrt{r_p \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha}\right) \quad (12)$$

avec α l'angle entre l'axe du cylindre et le vecteur de diffusion q .

- pour un cylindre allongé (bâtonnet) de longueur L et de rayon R :

$$F(q) = \left[\frac{2J_1(qR)}{qR} \right]^2 \left[\frac{2\text{Si}(qL)}{qL} - \frac{4 \sin^2\left(\frac{qL}{2}\right)}{(qL)^2} \right] \quad (13)$$

avec J_1 la fonction de Bessel du premier ordre et

$$\text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt \text{ la fonction sinus intégral.}$$

Notons que, dans le cas de bâtonnets très longs, le terme en R peut être négligé.

- pour un cylindre plat (disque) d'épaisseur $2H$ et de rayon R :

$$F(q) = \frac{\sin(qH \cos \alpha) 2J_1(qR \sin \alpha)}{(qH \cos \alpha)(qR \sin \alpha)} \quad (14)$$

La Figure 2 montre la forme de la courbe d'intensité diffusée, la fonction de diffusion d'une particule seule $P(q)$ et le facteur de structure $S(q)$ d'une suspension de particules d'argile, dont la forme peut être approximée à un disque plat. A partir de l'intensité diffusée $I(q)$, il est ainsi possible de remonter par cette analyse à la forme et la taille des particules en suspension (pour ce cas, des disques d'épaisseur 1 nm et de diamètre 300 nm), ainsi qu'à la nature des interactions entre les particules. Par exemple, la courbe $S(q)$ présente une allure avec une diminution d'intensité sur un certain domaine de vecteur d'onde q . Cette réduction de l'intensité est la signature d'une répartition homogène des particules dans la suspension sur des échelles de longueurs correspondantes à l'étendue de ce domaine de q .

Au-delà de cet exemple, l'interprétation des résultats de l'intensité diffusée nécessite l'ajustement des données expérimentales sur des modèles théoriques de la diffusion, adaptée à chaque type de système qui prennent en compte la forme, la taille et le type d'organisation des objets en suspension. [17-25, 27-32]. Un exemple d'interprétation d'une courbe de diffusion est présenté dans le paragraphe suivant.

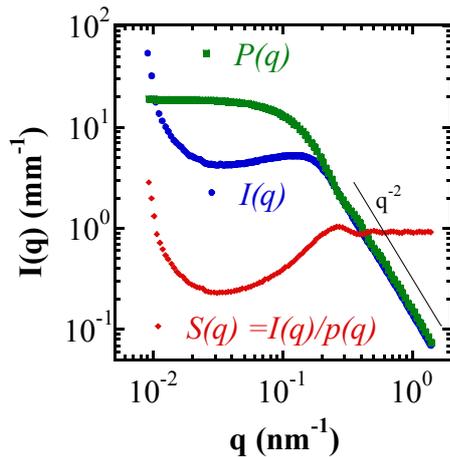


Figure 2. Courbes d'intensité diffusée $I(q)$, de fonction de diffusion d'une particule seule $P(q)$ et du facteur de structure $S(q)$ déduites de mesures de SAXS d'une suspension aqueuse d'argile de Laponite à une fraction volumique de 2 %, composée de disques d'une épaisseur $2H = 1 \text{ nm}$ et d'un rayon $R = 150 \text{ nm}$. Données issues de [33]

2.3 Structures induites sous cisaillement

2.3.1 Structure révélée par la combinaison des techniques de diffusion

Dans l'exemple présenté ici, les propriétés de structure au repos d'une suspension d'argile ont été mises en évidence sur une large gamme d'échelles de longueurs, grâce à la combinaison de la diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles et la diffusion de lumière statique. Le tracé de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q obtenu par les trois méthodes de diffusion angulaires SAXS, SANS et SLS, permet d'avoir une vue d'ensemble des interactions et de la structure d'un gel de Laponite (Fig. 3). Les données ont été rassemblées afin de faire correspondre les différentes pentes et changements de courbure obtenus par les trois rayonnements. L'intensité diffusée est alors exprimée en unité arbitraire.

Cette courbe de diffusion est analysée, en partant des vecteurs les plus grands (10^{-1} \AA^{-1}), ce qui correspond aux dimensions des particules (quelques nanomètres), pour aller vers les valeurs des vecteurs d'onde les plus petits ($2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$), qui correspondent à l'organisation du gel aux plus grandes échelles de longueurs (5 \mu m). Aux plus grands vecteurs d'onde de $3 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} \AA^{-1} , l'intensité diffusée suit une loi puissance en q^{-2} . Cette dépendance en q^{-2} est caractéristique de la présence de particules discotiques dispersées de manière isotrope et correspond au facteur de forme des particules. Vient ensuite un plateau horizontal qui s'étend sur un domaine en vecteur d'onde de $3 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

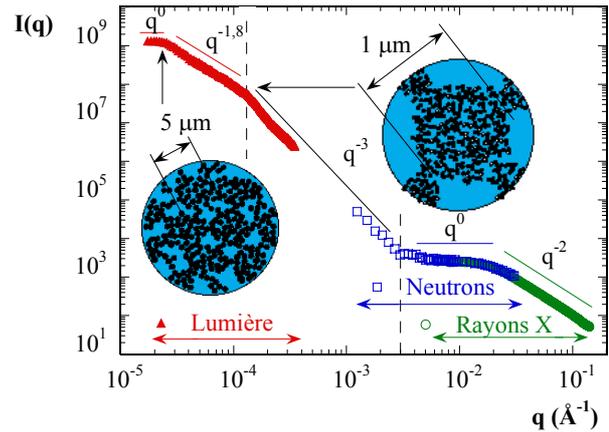


Figure 3. Diffusion de rayons X et neutrons aux petits angles et diffusion de lumière statique de dispersions d'argile de Laponite au repos. Extrait de [34].

Cette déviation de la loi en q^{-2} et le plateau observé sont significatifs d'une augmentation des interactions entre les particules qui provient du développement d'un ordre à courte portée. Une extension du domaine de vecteurs d'onde jusqu'à 10^{-3} \AA^{-1} par SANS a montré une loi de décroissance en q^{-3} . Cette augmentation d'intensité diffusée au dessus du plateau horizontal proviendrait de variations de la concentration en particules dans le volume de la suspension, c'est-à-dire une juxtaposition de régions denses (des micro-domaines) séparées par des régions moins denses (des vides).

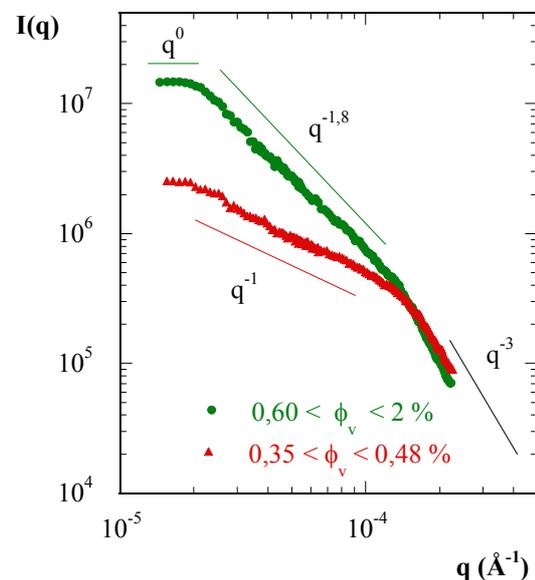


Figure 4. Diffusion de lumière statique de dispersions d'argile de Laponite au repos pour différentes fractions volumiques ϕ_v . Extrait de [35].

Cette dépendance en q^{-3} a pu être étendue par diffusion de lumière sur un domaine de vecteurs d'ondes allant de $1,2 \cdot 10^{-4}$ à $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Au-delà de ce vecteur d'onde $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, on observe une nouvelle

dépendance de l'intensité diffusée en loi puissance, qui met en évidence une organisation du type fractal dont la dimension fractale D est fonction des paramètres physico-chimiques de la préparation et du temps de vieillissement (t_p) des dispersions. Près de la transition sol-gel, les agrégats microniques forment des faisceaux ($D = 1$), ce qui donne une texture fibreuse aux gels. Pour des fractions volumiques plus élevées, la structure a une dimension fractale de 1,8, proche de celle de la dimension de structures construites par diffusion collective d'objets (Fig. 4).

Ces mesures de diffusion combinées sur plusieurs longueurs d'onde incidente ont permis de proposer que la structure de ces suspensions soit composée d'amas de quelques dizaines de nanomètres, constitués d'un empilement serré de particules. Ces amas s'empilent sur des échelles allant de quelques dizaines de nanomètres au micromètre, pour former des agrégats presque denses d'une taille avoisinant le micron. Enfin, ces agrégats microniques s'associent pour construire une structure percolante, dont l'organisation fractale correspond alors à un arrangement plus hétérogène, qui conduit à la formation d'un réseau continu tridimensionnel, principalement responsable des propriétés rhéométriques macroscopiques. Des lois d'échelles expérimentales et théoriques ont permis de relier l'évolution du seuil de contrainte en fonction de la fraction volumique en particules, par l'intermédiaire d'une loi puissance faisant intervenir la dimension fractale dans son exposant [34, 36].

2.3.2 Structure sous cisaillement et comportement thixotrope

Les propriétés de structure sous écoulement de cisaillement ont été obtenues grâce à la mise en œuvre de mesures rhéométriques et de cellules d'écoulement de cisaillement permettant l'observation de la structure par diffusion de la lumière statique (Fig. 5) [28, 34]. Sous cisaillement modéré, une figure de diffusion de lumière aux grands angles en forme de papillon apparaît pour des gels de dimension fractale au repos égale à 1 (Fig. 5b). Elle traduit la contraction et l'enroulement des agrégats microniques selon une direction perpendiculaire à la vitesse d'écoulement, formant ainsi une structure en forme de rouleaux, ce qui entraîne un abaissement de la résistance à l'écoulement et une chute de viscosité.

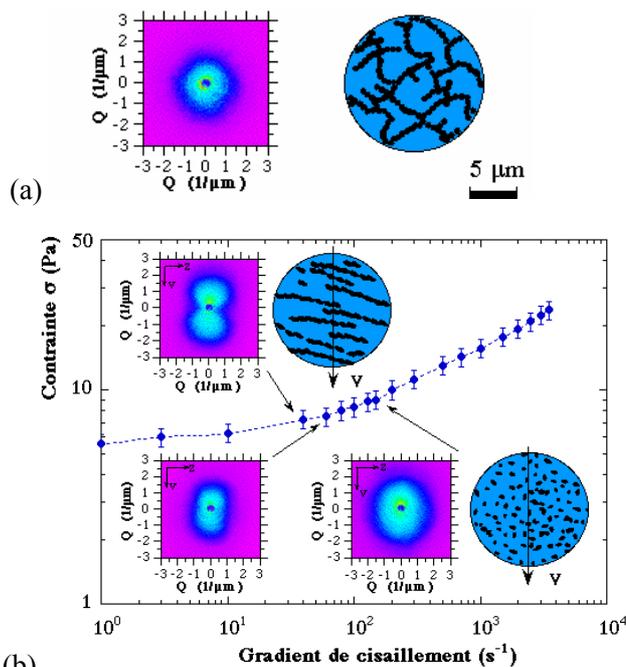


Figure 5. Spectres de diffusion de lumière statique et représentation schématique de l'organisation structurale dans une dispersion de Laponite, à une fraction volumique de 0,56 %, $[NaCl] = 10^{-3}$ M, $pH = 9,5$, $t_p = 150$ j. (a) au repos, (b) spectres associés au comportement en cisaillement (courbe d'écoulement). Le cisaillement est effectué en géométrie plan-plan. Extraits de [27].

Ces types de spectres de diffusion en forme de papillon sont rencontrés dans de nombreux autres systèmes colloïdaux [36-40]. Lorsque l'intensité du cisaillement augmente, les agrégats en forme de rouleaux s'allongent, puis, au delà d'un gradient de vitesse critique, se cassent ; leur taille diminue à gradient de cisaillement croissant. Une telle interprétation est cohérente avec les théories développées sur le processus de désagrégation sous écoulement des dispersions colloïdales [41-42]. En écoulement de cisaillement, la chute de viscosité provient donc d'orientations et de désagréments à l'échelle de longueur de l'ordre du micron (Fig. 6). Lors de la restructuration, les deux échelles de temps mises en évidence, correspondent respectivement à une relaxation rapide des orientations et à un processus lent d'agrégation. Le mécanisme principal de restructuration est une agrégation lente d'objets d'une taille avoisinant le micromètre, comme montré par la croissance de la pente en fonction du temps de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde.

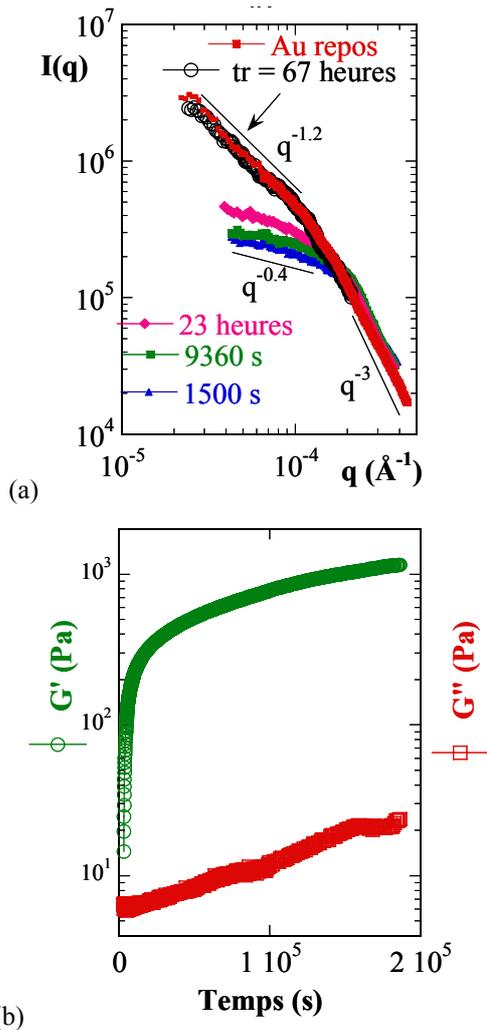


Figure 6 : Comportement mécanique et structural en transitoire d'un échantillon de Laponite. Après une déstructuration par ultrasons, la reconstruction du gel est suivie simultanément par (a) la diffusion de lumière statique et par (b) un cisaillement harmonique à faible amplitude de déformations ($\gamma_0 = 0,05, f = 0,1\text{Hz}$). $\phi_v = 0,80\%$, $[\text{NaCl}] = 10^{-3}\text{ M}$, $\text{pH} = 9,5$, $tp = 280\text{ jours}$. Extrait de [28].

2.4 Dynamique d'orientation de colloïdes anisotropes sous écoulement d'élongation

Contrôler les dynamiques d'orientations de colloïdes anisotropes sous écoulement a une conséquence directe sur les propriétés macroscopiques optiques ou mécaniques des matériaux fabriqués. Dans ce but, les dynamiques d'orientation de suspensions de fibres de sépiolite dans du poly(éthylène oxyde) (PEO) sous écoulement d'élongation ont été étudiées du point de vue des échelles de temps d'orientation ou de relaxation des fibres dans la matrice polymère [43]. Pour cela une instrumentation du type cellule à quatre rouleaux a été spécialement développée afin de caractériser la structure de ces suspensions par diffusion de rayons X aux petits angles (Fig. 7) lors

de l'application de champs d'élongation contrôlés. Cet exemple permet aussi d'illustrer l'analyse de l'anisotropie des objets en suspension déduite des spectres de diffusion

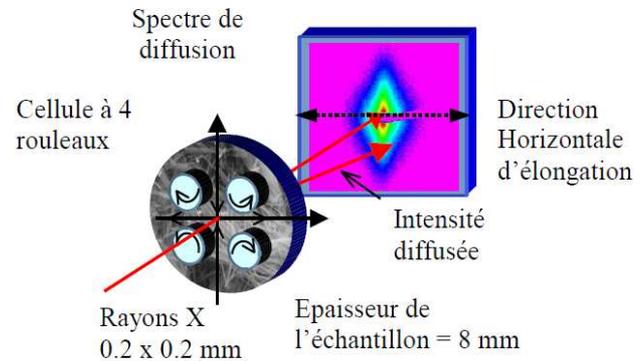


Figure 7. Représentation schématique de la cellule d'écoulement d'élongation et de caractérisation in-situ par SAXS de la structure de colloïdes. Extrait de [43].

La Figure 8a montre les spectres de diffusion obtenus lors de l'application d'un champ élongationnel à des taux d'élongation $\dot{\epsilon}$ croissants, lors d'une procédure de type écoulement inversé. La Figure 8b représente la valeur de l'anisotropie A déduite de ces spectres de diffusion par l'intégration de l'intensité diffusée suivant des secteurs angulaires de 25° autour de la position verticale I_v et la position horizontale I_h . Une valeur de l'anisotropie caractérisant l'orientation des particules lors de l'élongation a été calculée suivant la formule suivante :

$$A = (|I_v - I_h| / (I_v + I_h)) \quad (15)$$

Les évolutions du paramètre d'anisotropie déduit des spectres de diffusion ont permis de mettre en évidence l'existence d'un taux d'élongation critique de l'ordre de 1 s^{-1} , correspondant à un nombre de Péclet collectif de l'ordre de 1, au-delà duquel une saturation de l'orientation des fibres est mise en évidence, certainement due à la présence des chaînes de polymère en interaction avec les fibres d'argile. Lors de régimes transitoires d'élongation, les évolutions du paramètre d'anisotropie déduit des spectres de diffusion ont permis de caractériser les échelles de temps sur lesquelles les fibres s'alignent ou relaxent dans la matrice polymère. L'évolution des temps de relaxation du type exponentiel étiré révèle la présence de plusieurs mécanismes de relaxation qui ont été attribués aux différents types d'interactions soit entre fibres elles-mêmes, soit entre fibres et chaînes de polymère.

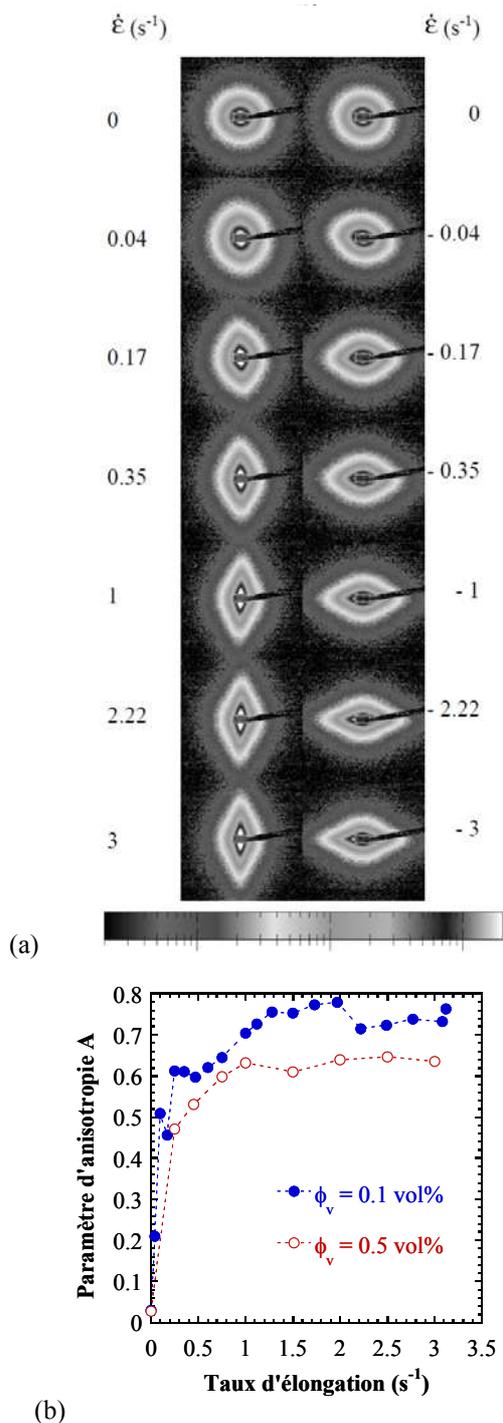


Figure 8. (a) Spectres de diffusion obtenus *in-situ* par SAXS lors de l'écoulement d'élongation généré par une cellule du type moulin à 4 rouleaux sur une suspension de sépiolite - PEO. (b) Evolution du paramètre d'anisotropie déduit de l'analyse de l'intensité diffusée. Extrait de [43]

2.5 Conclusion et perspectives

Les techniques de diffusion sont utilisées depuis longtemps pour comprendre l'évolution de la structure en écoulement. Ces techniques apportent des informations quasi-instantanées sur les évolutions temporelles des structures sous une sollicitation d'écoulement avec des quantifications qui

peuvent être simples via l'évolution de l'anisotropie d'un spectre de diffusion par exemple. Néanmoins, les exemples choisis ci-dessus montrent que la compréhension de certains systèmes (suspensions d'argiles) nécessite de coupler différentes techniques pour étudier la dynamique du système à toutes les échelles de l'organisation structurale, qui va du nanomètre à une échelle supérieure au micron.

Les exemples choisis ici concernent des suspensions d'argile dans des matrices peu visqueuses. Ces études ont ouvert la voie aux travaux en cours sur des suspensions de nanocharges (argiles, nanotubes de carbone...) dans des matrices polymères [44-50]. La compréhension de la dynamique de ces matériaux est nécessaire pour prédire leur comportement en écoulement et donc les propriétés lors d'une opération de mise en forme.

3. IRM et rhéologie

Les techniques de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), parmi lesquelles l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM), mesurent sans contact, de manière non destructive et localisée dans l'espace, des informations physico-chimiques, cinématiques, et structurales au moyen de champs magnétiques intenses. La sonde utilisée, généralement l'atome d'hydrogène, permet de réaliser les mesures directement sur une large gamme de matériaux, sans besoin de particule traceuse. On obtient au final une caractérisation non-perturbative en volume, tridimensionnelle, applicable telle quelle à la plupart des matériaux, ce qui en fait un outil de choix en rhéométrie. Dans cette partie, nous exposons tout d'abord succinctement les principes de la RMN. Nous illustrons ensuite l'apport de cette technique aux mesures de vitesse et de concentration des matériaux et à leur caractérisation structurale.

3.1 Principe de l'IRM/de la RMN

3.1.1 Phénomène de résonance magnétique

Les noyaux atomiques d'une centaine d'isotopes de la classification périodique sont porteurs, grâce à leur spin non nul, d'un moment magnétique dipolaire. Il obéit en toute rigueur aux lois de la mécanique quantique et permet à un grand nombre de fluides (dont l'eau et les huiles) de développer en leur sein une densité d'aimantation locale $\vec{m}(\vec{r})$. Cette aimantation apparaît notamment en présence d'un champ magnétique intense, que nous notons \vec{B}_0 . Son comportement se décrit par trois phénomènes de base (Fig. 9) :

- la polarisation : $\vec{m}(\vec{r})$ possède une valeur d'équilibre non nulle $m_0(\vec{r})$, alignée selon \vec{B}_0 ,
- la précession : en situation hors équilibre, où $\vec{m}(\vec{r})$ n'est plus alignée selon \vec{B}_0 , $\vec{m}(\vec{r})$ tourne autour de \vec{B}_0 , à une pulsation $\omega = \gamma B_0$. Le rapport « gyromagnétique » γ est une constante physique de l'atome considéré,
- la relaxation : en l'absence de source de perturbation magnétique, le mouvement de précession finit toujours par s'amortir, de sorte que $\vec{m}(\vec{r})$ revienne vers sa position d'équilibre.

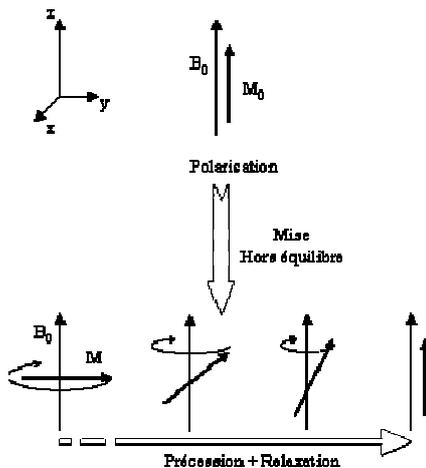


Figure 9. Polarisation, précession et relaxation de l'aimantation nucléaire dans un champ magnétique B_0 .

En IRM, c'est l'atome d'hydrogène qui est le plus employé. Pour un champ magnétique typique de 1 Tesla, sa fréquence de précession est de 40 MHz.

3.1.2 Architecture de l'appareil

Un appareil de RMN se compose (Fig. 10) :

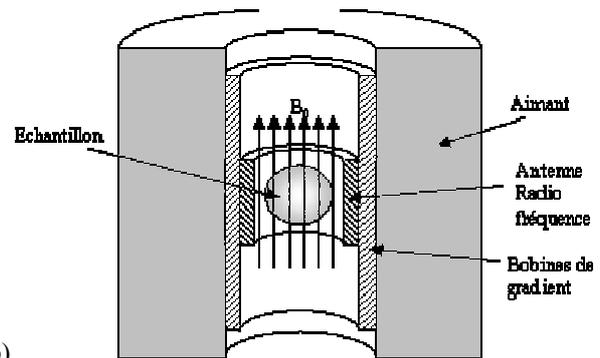
- d'un aimant qui impose le champ intense \vec{B}_0 au niveau de l'échantillon ;
- d'une antenne radiofréquence, qui permet de mettre hors équilibre le système de spin (en changeant la direction de la polarisation) par émission d'impulsions électromagnétiques, et qui permet en retour de détecter le signal électromagnétique émis par les spins lors de leur précession.

Un appareil d'imagerie comporte en plus un jeu de bobines de gradients, qui superposent au champ \vec{B}_0 un champ magnétique hétérogène : $B_0 \rightarrow B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r}$.

Le gradient \vec{G} est libre d'intensité et d'orientation et peut être allumé ou éteint à volonté. Il en résulte



(a)



(b)

Figure 10. (a) L'IRM Bruker Biospec 24/80 DBX du Laboratoire Navier. (b) Schéma interne d'agencement des principaux éléments.

pour les spins un gradient de vitesse de précession $\omega_0 \rightarrow \omega_0(\vec{r}) = \gamma(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r})$, qui permet de différencier expérimentalement des spins situés en des points différents de l'échantillon.

3.1.3 Les différentes mesures brutes

Une mesure RMN consiste en une série d'expériences élémentaires, appelées séquences. Chacune consiste à appliquer à l'aide de l'antenne radiofréquence et des bobines de gradient une suite de sollicitations magnétiques à l'échantillon, avec une chronologie précise, afin de créer de la part de l'échantillon un signal RMN porteur d'une information physique que l'on cherche à mesurer. Les divers signaux recueillis dans une expérience sont digitalisés, puis traités pour extraire cette information. Il existe des centaines de stratégies de mesure différentes, que nous ne cherchons pas à décrire ici [51-52].

Les informations physiques « brutes » mesurables par RMN sont :

- la valeur de l'aimantation à l'équilibre ;
- les vitesses de précession ;
- la cinétique des divers processus de relaxation ;

- des données statistiques sur les déplacements subis par les molécules pendant un petit intervalle de temps, avec une précision typique du micron.

L'imagerie RMN (ou IRM) consiste à effectuer ces mesures de manière résolue en espace. A cause de limitations du rapport signal sur bruit, la résolution est de l'ordre du centième du diamètre de l'antenne (soit un millimètre pour les IRM de grande taille). Selon le système étudié, tout ou partie de ces informations peut se révéler pertinent pour caractériser la microstructure ou l'écoulement d'un échantillon fluide.

Dans la suite, nous montrons à travers divers exemples comment ces diverses mesures brutes combinées permettent d'obtenir des informations macroscopiques sur les matériaux.

3.2 Mesures de vitesse : principe et application

3.2.1 Principe

Plusieurs protocoles permettent de visualiser les mouvements d'un fluide en IRM [53]. Le plus précis pour la mesure des vitesses locales est la technique dite du « codage par la phase ». Il consiste à introduire dans la séquence RMN une paire d'impulsions opposées de gradient de champ qui se suivent dans le temps (voir notations Fig. 11). L'aimantation en précession d'un élément de fluide de trajectoire $\vec{r}(t)$ acquiert ainsi une avance de phase $+\gamma \delta \vec{G} \cdot \vec{r}(t_1)$ au moment de la première impulsion, puis un retard de phase $-\gamma \delta \vec{G} \cdot \vec{r}(t_2)$ à la deuxième impulsion, soit un déphasage net $\Delta\phi = \gamma \delta \vec{G} \cdot (\vec{r}(t_1) - \vec{r}(t_2))$. Si le délai Δ est suffisamment court, on peut identifier $\vec{r}(t_2) - \vec{r}(t_1) \approx \Delta \vec{v}$ où \vec{v} est la vitesse du fluide. La mesure locale de $\Delta\phi$ renseigne donc sur la composante de vitesse colinéaire à \vec{G} . Pour connaître localement les 3 composantes de vitesse, on réitère l'expérience avec 3 orientations différentes du gradient.

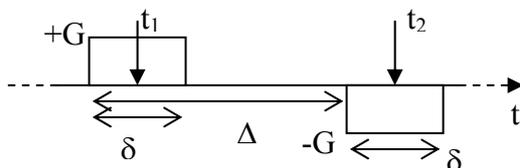


Figure 11. Mesure de vitesse à l'aide d'une paire inversée d'impulsion de gradients

En pratique, les temps Δ réalisables les plus petits sont de l'ordre de 1 ms et quelques secondes pour les plus longs. Dans un dispositif où les dimensions de la zone imageable sont de l'ordre de 10 cm, les

vitesses maximales qui permettent de rester dans une condition de petit déplacement (quelques mm) sont donc de l'ordre de 1 m/s. Pour des vitesses supérieures, la méthodologie se complique nettement [54]. La limite basse des vitesses mesurables dépend pour beaucoup du coefficient de diffusion du fluide : les mouvements de convection doivent être au moins du même ordre que les mouvements moléculaires d'agitation thermique. Dans l'eau, on arrive en pratique à une sensibilité de quelques $\mu\text{m/s}$. La résolution temporelle avec laquelle on peut observer des évolutions de vitesse dépend quant à elle du temps Δ et du temps nécessaire à la relaxation du système entre 2 mesures (il n'est pas nécessaire d'attendre sa relaxation complète); il est donc possible d'obtenir une résolution temporelle typique de l'ordre de la seconde, voire quelques dixièmes de seconde pour les systèmes relaxant rapidement.

3.2.2 Illustration : bandes de cisaillement

La rhéométrie macroscopique est bâtie sur des hypothèses sur les écoulements générés par les diverses géométries, qui permettent de traduire les mesures macroscopiques (couple, vitesse de rotation) en grandeurs locales (contrainte, taux de cisaillement). A travers les mesures locales de vitesse, la RMN permettent de valider ou invalider ces hypothèses.

Par exemple, la géométrie de cône-plan est supposée générer un écoulement homogène entre le cône en rotation et le plan inférieur fixe, caractérisé par un taux de cisaillement constant dans tout l'entrefer. Des mesures récentes sont venues mettre en défaut ces hypothèses et amènent en retour à revisiter le comportement des matériaux [55-57]. Il a en effet été constaté sur des matériaux thixotropes (Fig. 12) que les écoulements à basse vitesse peuvent être instables. Alors que la mise en rotation de l'outil à faible vitesse a pour but de générer un faible taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}_{macro}$, certains matériaux thixotropes tendent en effet à se séparer en 2 zones : une zone en repos et une zone en écoulement à un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ qui dépend du matériau ; c'est le phénomène de « bandes de cisaillement ». Ces deux états du matériau coexistent donc à un même niveau de contrainte qui est la contrainte seuil du matériau ; par ailleurs, les états du matériau à taux de cisaillement inférieurs à $\dot{\gamma}_c$ n'existent pas à l'état stationnaire. L'épaisseur relative de ces deux zones dans la géométrie d'écoulement se fixe de façon à assurer qu'on retrouve en valeur moyenne un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{macro}$ dans l'entrefer.

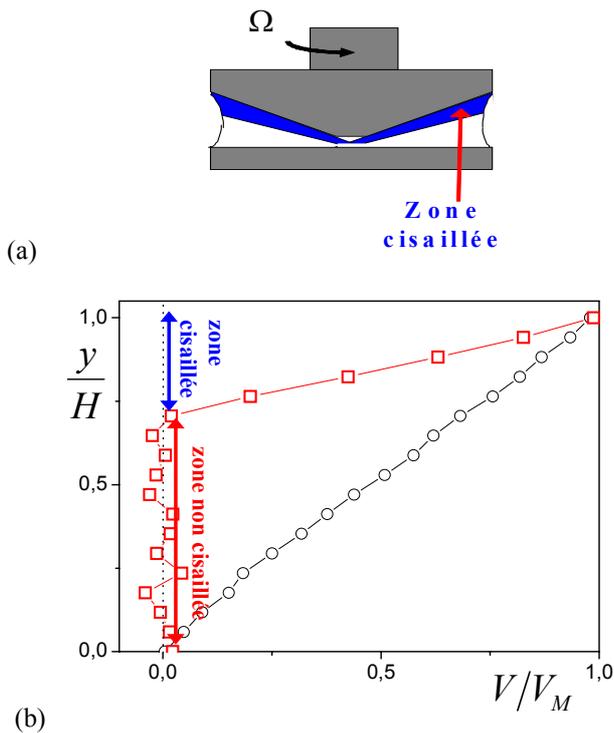


Figure 12. (a) Représentation schématique d'une bande de cisaillement en géométrie cône/plan. (b) Profil de vitesse mesuré par IRM d'une suspension aqueuse de bentonite dans une géométrie cône plan dans 2 situations : pour un taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}_{macro} = 53 \text{ s}^{-1}$ (cercles), on retrouve un écoulement homogène ; pour un taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}_{macro} = 6.6 \text{ s}^{-1}$ (carrés), le matériau se sépare en 2 zones : une zone en repos et une zone en écoulement à un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c = 30 \text{ s}^{-1}$, caractéristique du matériau étudié.

Données issues de la référence [57].

3.2.3 Reconstruction d'une loi de comportement locale de matériau homogène

La donnée du profil de vitesse permet, dans certaines géométries, de reconstruire la loi de comportement de matériaux sans hypothèse, contrairement à la rhéométrie traditionnelle qui est « aveugle » et impose de faire des hypothèses sur l'écoulement pour déduire un taux de cisaillement de la vitesse imposée à un outil.

En effet, les taux de déformations locaux peuvent être calculés en tout point de l'entrefer d'une géométrie d'écoulement donnée à partir du profil de vitesse $\vec{V}(\vec{r})$. Par exemple, en géométrie à cylindres coaxiaux, si l'écoulement a une symétrie cylindrique, le taux de cisaillement local à une position radiale R dans l'entrefer s'écrit simplement $\dot{\gamma}(R) = R d(V_\theta/R)/dR$, où V_θ est la vitesse azimutale.

Pour pouvoir en déduire une loi de comportement, il faut également connaître les contraintes locales, aux points où le taux de cisaillement local est connu. C'est le cas notamment en géométrie de Couette où, en l'absence de dépendance avec l'altitude z , la distribution radiale de contrainte de cisaillement s'écrit $\tau(R) = T / (2\pi HR^2)$, où T est le couple appliqué au cylindre interne et H la hauteur de matériau cisailée. C'est également le cas par exemple en écoulement de Poiseuille.

Au final, à partir d'une seule expérience effectuée à une vitesse de rotation (ou un couple) donnée, on obtient en géométrie de Couette un ensemble de points de la loi de comportement $\tau(\dot{\gamma})$, chaque point étant mesuré à une position R différente de l'entrefer. Plus le cisaillement sera hétérogène, plus la gamme de données issues de ces mesures locales sera étendue : on tire donc ici profit de cette hétérogénéité, que l'on cherche généralement à limiter. On notera au passage que cette méthode ne donne pas ici accès aux contraintes normales, leur distribution n'étant pas connue a priori.

Cette méthode est illustrée sur la Figure 13, à travers des mesures effectuées en régime stationnaire sur une émulsion simple et sur une émulsion thixotrope [58]. On observe ici que la loi de comportement en régime stationnaire de l'émulsion thixotrope comporte une « zone interdite » sous un taux de cisaillement critique de l'ordre de 3 s^{-1} (les écoulements stables n'existent pas à ces taux de cisaillement) ; un tel comportement est difficile à identifier avec des expériences purement macroscopiques.

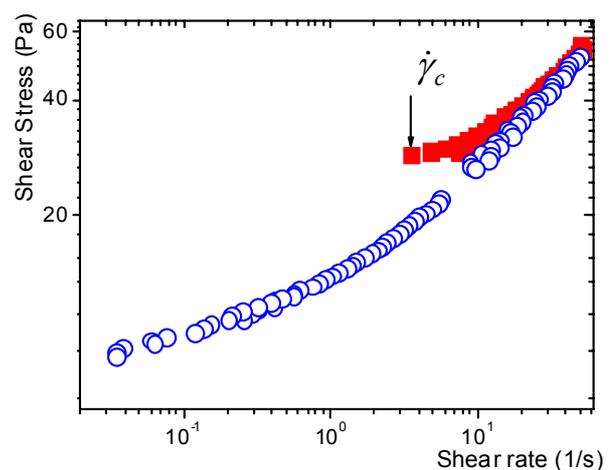


Figure 13. Lois de comportement locales mesurées en régime stationnaire dans l'entrefer d'une géométrie de Couette sur une émulsion simple (cercles) et sur une émulsion thixotrope (carrés). Données issues de la référence [58].

3.2.4 Champs 2D et 3D : application au malaxage et à l'extrusion

La RMN permettant d'avoir accès à des champs de vitesse 3D dans tout le volume de l'échantillon, il s'agit également d'une technique puissante pour aller au-delà des écoulements viscosimétriques et étudier des écoulements complexes qui sont couramment rencontrés dans des situations industrielles, comme les écoulements dans des géométries d'extrusion et les écoulements autour des pales d'un malaxeur (Figs. 14 et 15).

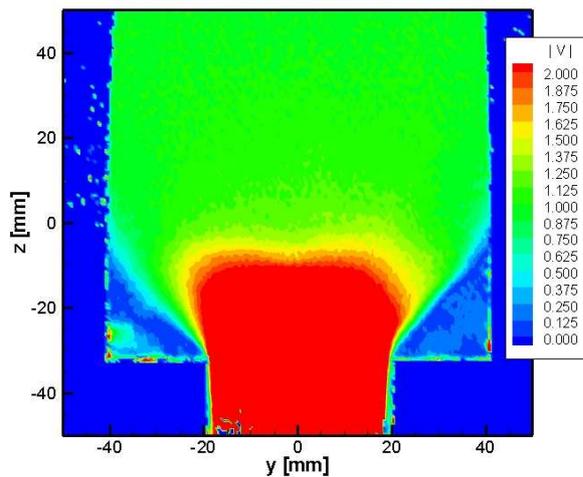


Figure 14. Champ bidimensionnel de la norme de la vitesse mesurée lors de l'écoulement d'un fluide à seuil (gel Carbopol) dans une géométrie d'extrusion. Extrait de [59].

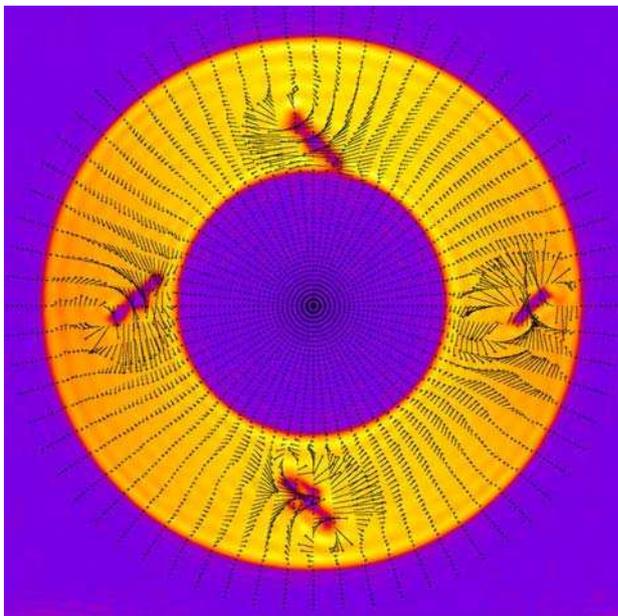


Figure 15. Ecoulement autour des pales d'un malaxeur. Extrait de [60].

3.2.5 Mesure de statistiques de déplacements : application à l'écoulement dans un poreux

Quand l'écoulement a lieu en milieu poreux, la résolution spatiale de l'IRM ne permet pas l'accès aux détails du champ de vitesse dans les pores. Néanmoins, le protocole précédent de « codage des déplacements dans la phase » peut être encore appliqué. Le signal RMN M mesuré dans un volume donné (qui peut être le voxel d'une image ou l'échantillon entier) est alors la somme des signaux déphasés $\exp(i\Delta\varphi)$ issus de chaque molécule du fluide, à savoir :

$$M(\vec{G}, \Delta) \propto \int_{\vec{\delta r}} P(\vec{\delta r}, \Delta) \exp(i\gamma\delta\vec{G} \cdot \vec{\delta r}) dr \quad (16)$$

$P(\vec{\delta r}, \Delta)$ est la densité de probabilité pour une molécule d'avoir subi un déplacement $\vec{\delta r}$ pendant le temps Δ . $M(\vec{G}, \Delta)$ et $P(\vec{\delta r}, \Delta)$ sont ainsi transformées de Fourier l'une de l'autre pour les vecteurs conjugués \vec{G} et $\vec{\delta r}$. Tout ou partie de $P(\vec{\delta r}, \Delta)$ peut ainsi être déterminé en variant systématiquement le gradient lors des expériences (voir un exemple en Fig. 16). La gamme des vitesses observables est sensiblement la même qu'en vélocimétrie « directe ».

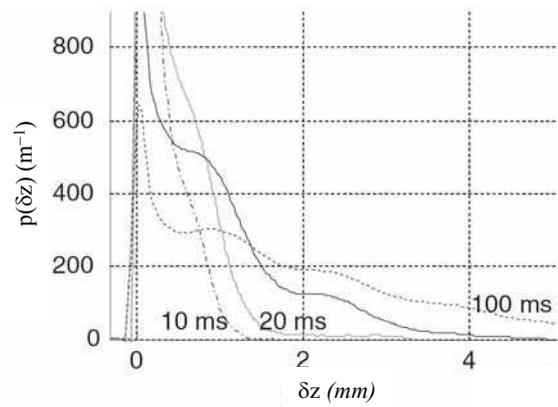


Figure 16. Statistique des déplacements d'un fluide rhéo-épaississant s'écoulant dans un empilement de billes, selon la direction d'écoulement pour divers temps d'observation Δ . Ces statistiques sont obtenues sur l'échantillon entier. Extrait de [61].

3.3 Mesures de concentration : principe et application

3.3.1 Cas des suspensions de particules solides

Deux approches complémentaires permettent de quantifier la fraction volumique de particules solides dans une suspension. La première consiste à mesurer l'intensité $m_0(r)$ de l'aimantation d'équilibre. En

général, la matière solide, même contenant de l'hydrogène, ne donne pas de signal détectable par IRM : seul le fluide est visible. $m_0(r)$ est ainsi directement proportionnel à la fraction volumique locale $\phi(r)$ de fluide [62]. Les expériences demandent une calibration préalable du rapport de proportionnalité entre $m_0(r)$ et $\phi(r)$ sur un échantillon de référence. La précision relative des mesures de m_0 est rarement meilleure que le % (l'IRM réellement quantitative est encore un sujet de recherche). Des variations spatiales fines (quelques dixièmes de %) peuvent cependant être mesurées [62]. Pour obtenir une telle résolution, il est nécessaire d'accumuler le signal en répétant la séquence typiquement une centaine de fois, ce qui conduit à des temps de mesure de l'ordre de quelques minutes.

La deuxième approche consiste à utiliser les mesures de temps de relaxation. Certaines particules ont en effet la propriété d'abaisser le temps de relaxation de la phase liquide. La relation théorique obtenue entre le temps de relaxation T et la concentration C de telles particules est alors :

$$\frac{1}{T_{mesuré}(C)} = \frac{1}{T(C=0)} + k.C \quad (17)$$

Là encore, une calibration est nécessaire et permet d'obtenir la constante k . k est parfois suffisamment grand pour permettre des mesures de concentration sur plusieurs ordres de grandeur [63]. La précision relative sur la teneur en particules peut alors être meilleure que le %.

3.3.2 Cas des émulsions

Dans les émulsions, la phase continue et les gouttelettes donnent du signal. La mesure de concentration en gouttelettes se fait alors sur la base de la mesure de $m_0(r)$ en différenciant le signal RMN issu de chaque phase [64]. Dans les systèmes eau/huile, il existe par exemple pour l'hydrogène une différence de vitesse de précession entre les 2 phases, de l'ordre de 4 ppm, qu'il est possible d'exploiter pour discriminer les deux fluides. Il arrive également que les temps de relaxation de l'eau et de l'huile soient très différents. Comme l'évolution temporelle du signal RMN lors d'une expérience de relaxation est de la forme :

$$S(r, t) = m_0^{eau}(r) \exp\left(-\frac{t}{T_{eau}}\right) + m_0^{huile}(r) \exp\left(-\frac{t}{T_{huile}}\right)$$

quelques mesures pour différents temps t judicieusement choisis permettent de déduire les valeurs séparées $m_0^{eau}(r)$ et $m_0^{huile}(r)$ issues de chaque pha-

se et donc leurs proportions relatives résolues spatialement.

3.3.3 Application : sédimentation et drainage

Une application naturelle de ces techniques est l'étude de la sédimentation de suspensions ou du drainage de mousses.

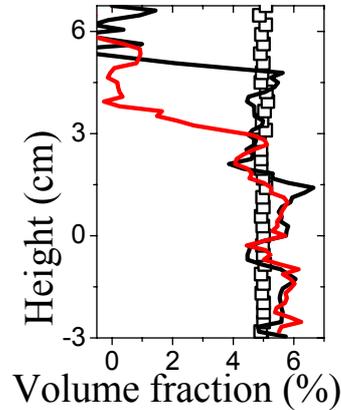


Figure 17. Profils verticaux de fraction volumique observés dans une suspension de 5% de billes de verre de 275 microns dans une émulsion de 8,5 Pa de seuil d'écoulement, dans l'entrefer d'une géométrie de Couette après un repos de 24 h (carrés) et après 15 min (ligne noire) et 25 min (ligne rouge) de cisaillement à 4 s^{-1} . Extrait de la référence [65].

En couplant ces techniques à des écoulements, on peut alors mettre en évidence des phénomènes de sédimentation [65] et de drainage [66] induits par le cisaillement (Fig. 17) pour des systèmes qui sont stables au repos (lorsque le fluide interstitiel est un fluide à seuil).

3.3.4 Application : migration sous cisaillement

D'autres hétérogénéités peuvent être induites par le cisaillement, en l'absence de phénomènes gravitaires. Il peut en particulier y avoir migration des particules sous cisaillement dans les suspensions : les particules ont tendance à quitter les zones de fort cisaillement pour aller vers les zones de faible cisaillement, ce qui conduit à des distributions de concentration hétérogènes. Les techniques de RMN ont permis de mettre en évidence ce phénomène (voir Fig. 18a) et de caractériser leur cinétique [67-68]. On constate en particulier que le phénomène peut se mettre en place quasi-instantanément dans les suspensions très concentrées [62, 69], ce qui rend leur caractérisation purement macroscopique problématique (voir section suivante). Il a également été montré que les émulsions concentrées semblent rester homogènes sous cisaillement (Fig. 18b) sur des temps très longs [64], ce qui permet au passage de valider leur caractérisation par des méthodes purement macroscopiques.

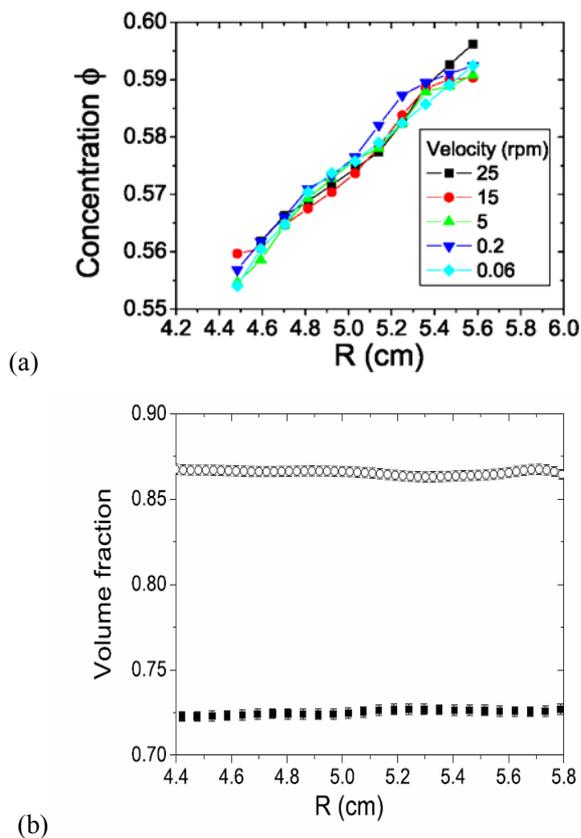


Figure 18. (a) Mesures de concentration en particules dans l'entrefer d'une géométrie de Couette, suite au cisaillement d'une suspension de 58% de particules sphériques dans un fluide newtonien. Extrait de [60]. (b) Fraction en gouttelettes observée suite au cisaillement de 2 émulsions concentrées en géométrie de Couette. Extrait de [64].

3.3.5 Reconstruction d'une loi de comportement locale d'un matériau hétérogène

Lorsque la composition d'un matériau est spatialement hétérogène dans une cellule de mesure et que les caractéristiques de cette hétérogénéité ne sont pas connues, la détermination de la loi de comportement du matériau homogène (pour une composition bien définie) par une seule mesure macroscopique est impossible. En effet, la réponse à une sollicitation macroscopique est alors celle d'une structure composée de matériaux de fraction volumique variable, dont la distribution est a priori inconnue.

Il est néanmoins possible dans ce cas de déterminer la loi de comportement de matériaux de fractions volumiques bien définies en tirant profit de l'ensemble des données locales à notre disposition, dans les conditions où il est possible de déterminer la loi de comportement locale du matériau.

Prenons l'exemple d'une géométrie de Couette. Nous avons vu au paragraphe 3.2.3 que l'on a accès

en chaque point R à un point $\tau(\dot{\gamma})$ de la loi de comportement grâce aux données de $\dot{\gamma}(R)$ et $\tau(R)$. Si le matériau dans l'entrefer est désormais une suspension hétérogène, mais dont le profil de fraction volumique $\phi(R)$ est stationnaire, il est possible d'effectuer un changement de variable entre le rayon R et la fraction volumique locale $\phi(R)$. Au final, à partir d'expériences effectuées à diverses vitesses de rotation (ou divers couples), on obtient désormais en géométrie de Couette des points de la loi de comportement $\tau(\dot{\gamma}, \phi)$ pour des fractions volumiques $\phi(R)$ bien définies car mesurées localement (Fig. 19).

Les résultats de cette méthode pour déterminer la viscosité $\eta(\phi)$ d'une suspension newtonienne concentrée en fonction de la fraction volumique en particules sont illustrés sur la Figure 19. On obtient un ensemble très complet de points qui sont difficiles voire impossibles à mesurer par des méthodes macroscopiques. On remarque au passage, comme attendu, que les points mesurés macroscopiquement, en supposant donc le matériau homogène, diffèrent fortement de la réalité, mesurée localement.

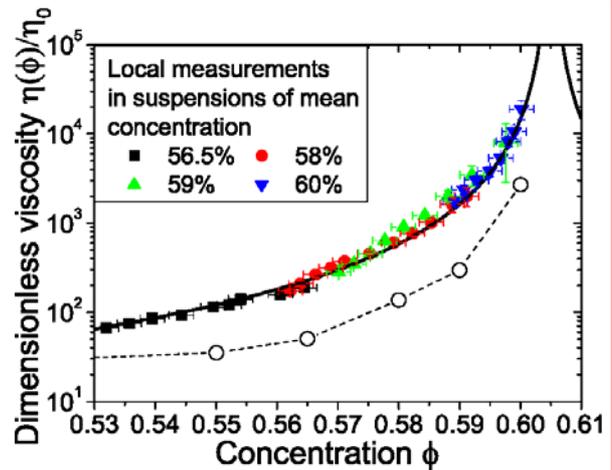


Figure 19. Viscosité $\eta(\phi)$ d'une suspension newtonienne concentrée en fonction de la fraction volumique en particules, obtenue en géométrie de Couette par 2 méthodes : par mesures locales (symboles pleins) et par mesures purement macroscopiques (cercles creux). Extrait de [62].

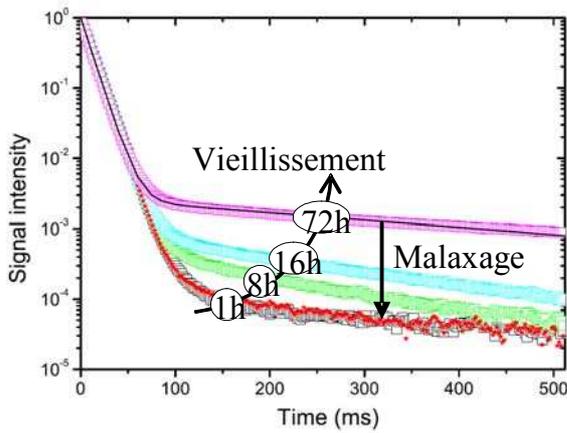
3.4 Indicateurs de microstructure

Par le biais des mesures de relaxation, de précession, et/ou de diffusion, l'IRM permet de sonder la structure des systèmes dans une gamme d'échelles de longueur allant du nanomètre à quelques dizaines de microns. L'observation des phénomènes est souvent très indirecte et demande un réel travail de modélisation et d'interprétation des résultats. Un

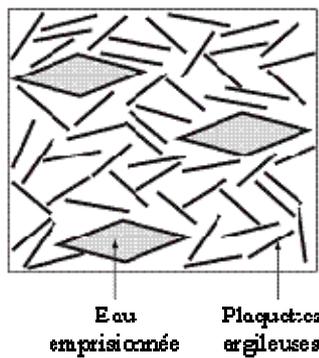
exposé exhaustif serait hors de propos. Quelques exemples sont présentés ci-dessous.

3.4.1 Relaxation : structuration d'un matériau thixotrope

Le phénomène de relaxation RMN trouve son origine dans les fluctuations temporelles des interactions magnétiques que les spins nucléaires entretiennent entre eux et avec leur environnement. Dans nombre de suspensions aqueuses, ou pour de l'eau confinée en milieux poreux, le signal RMN est porté par des molécules qui explorent par agitation thermique plusieurs microns en quelques millisecondes. Elles émettent un signal RMN dont la cinétique de relaxation peut être vue comme un « compte rendu » de l'exploration effectuée. L'interprétation est très délicate, mais est susceptible de donner accès à des aspects très microscopiques sur la structure et la dynamique des systèmes à petite échelle.



(a)



(b)

Figure 20. (a) Evolution réversible de courbes cinétiques de relaxation du signal RMN à différents stades du vieillissement d'une suspension aqueuse de bentonite laissée au repos pendant 1h, 8h, 16h et 72h ou juste après cisaillement. Extrait de [70]. (b) Interprétation de la « queue de relaxation » comme émanant de structures fermées qui se forment au cours du vieillissement.

Cette mesure peut être intéressante pour essayer de comprendre l'origine du comportement non-newto-

nien des matériaux. L'application à un matériau thixotrope (suspension d'argile) permet par exemple de montrer l'existence de deux populations dans le matériau, relaxant avec des cinétiques différentes ; l'étude de la proportion de ces deux populations, suivant que le matériau est soumis à un fort cisaillement ou qu'il est laissé au repos, permet de proposer des interprétations structurales des phénomènes de structuration (voir la Figure 20 pour plus de détails).

3.4.2 Diffusion : anisotropie d'un système argileux



Plane	H ₂ O	3 % w/w	32 % w/w	45 % w/w

Figure 21. Anisotropie du tenseur d'autodiffusion de l'eau interstitielle dans un système argileux orienté par compaction (représenté schématiquement au dessus). Les courbes grasses donnent le coefficient de diffusion en fonction de l'orientation. La valeur de 1 correspond au coefficient « Bulk » non confiné. Extrait de [71-72].

L'encombrement stérique des particules dans une suspension concentrée peut être de nature à gêner sensiblement l'agitation thermique du fluide interstitiel. La mesure du coefficient d'autodiffusion du fluide, au moyen des statistiques de déplacements présentées plus haut, peut permettre de révéler des effets de tortuosité ou d'anisotropie locale (Fig. 21). Dans les émulsions, cette mesure peut donner une estimation de la taille des gouttelettes.

3.4.2 Spectroscopie quadrupolaire : orientation moléculaire sous cisaillement

Certains noyaux atomiques, dont le deutérium, ont un spin qui présente en spectroscopie de précession deux raies distinctes, dont l'écartement dépend de l'orientation relative du champ magnétique \vec{B}_0 et du gradient de champ électrique subi par le spin à l'échelle atomique. Dans nombre de molécules, ces gradients de champ électrique sont orientés selon les axes des liaisons chimiques. Dans un cristal liquide dopé en deutérium, l'écartement des raies peut ainsi être un indicateur de la manière dont les molécules s'orientent sous écoulement (Fig. 22).

Dans des systèmes micellaires concentrés CTAB/D₂O, ce type de mesure couplé à des mesures de vitesses a permis de montrer que les bandes de cisaillement dans de tels matériaux s'accompagnent

d'une transition isotrope-nématique induite par l'écoulement [74].

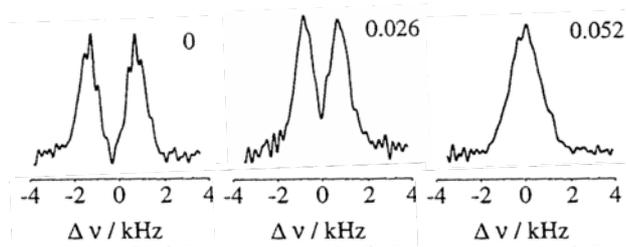


Figure 22. Ecartement des deux raies de précession du deutérium en fonction du taux de cisaillement (indiqué en s^{-1} sur la droite du spectre) en géométrie cône-plan. Les variations observées traduisent l'évolution de l'orientation moyenne des molécules dans le cristal liquide par rapport à l'axe du dispositif. Extrait de [73].

3.5 Conclusion

Au final, on constate que les techniques de RMN permettent des études approfondies du comportement rhéologique des matériaux. Une grande force des études de rhéo-RMN est de donner accès à plusieurs grandeurs (vitesse, concentration, données structurales) dont le couplage fournit une caractérisation très complète des matériaux étudiés. Les outils macroscopiques restent néanmoins indispensables pour mesurer les efforts (couple, force).

Un avantage important de la RMN sur d'autres techniques est que la mesure est non perturbative et applicable telle quelle à la plupart des matériaux. La condition essentielle pour les systèmes étudiés est de comporter suffisamment d'atomes d'hydrogène rattachés à des molécules en phase liquide (eau, huile notamment). Les rares systèmes exclus sont ceux qui interagissent directement avec les champs électromagnétiques : fluides trop conducteurs au plan électrique (solutions salines très concentrées), ferrofluides, suspensions de particules fortement paramagnétiques. Les autres techniques (optiques, ultrasons...) peuvent permettre cependant, sur certains systèmes et dans certaines conditions, d'obtenir de meilleures résolutions spatiales et/ou temporelles. Il faut cependant garder à l'esprit que seules des propriétés macroscopiques sont mesurées par les techniques présentées dans cette partie. L'accès aux propriétés de matériaux à l'échelle des éléments constitutifs de leur structure nécessite l'utilisation d'autres techniques (comme la microscopie confocale [75]).

4. Vélocimétrie ultrasonore et rhéologie

4.1 Introduction

Les ondes acoustiques représentent une technique de mesure non-intrusive employée couramment dans le

domaine biomédical. À haute fréquence (ultrasons), elles permettent de sonder des milieux biologiques sur des tailles de l'ordre du centimètre et d'obtenir des images échographiques souvent décisives en termes de diagnostic. En hydrodynamique, les ultrasons peuvent être utilisés pour mesurer la vitesse de particules en suspension : le mouvement des diffuseurs induit un déplacement des échos ultrasonores et l'on peut alors réaliser un « suivi acoustique de particules », analogue à la technique optique de « Particle Imaging Velocimetry » (PIV) [76]. Par exemple, grâce au signal réfléchi par les globules rouges, les ultrasons permettent désormais de mesurer précisément la vitesse des écoulements sanguins dans le corps humain pour détecter d'éventuelles maladies cardio-vasculaires [77-78].

Depuis une quinzaine d'années, la vélocimétrie ultrasonore est aussi utilisée en rhéologie, d'une part pour des mesures de vitesse locale au cours d'expériences de rhéométrie standard et, d'autre part, pour des mesures rhéologiques in-situ dans des conduites faisant éventuellement partie d'installations industrielles. Dans cette partie, nous dressons un état des lieux de ces deux utilisations de la vélocimétrie ultrasonore pour la rhéologie, en mettant l'accent sur leur mise en œuvre pratique, leurs résolutions spatiale et temporelle et leurs avantages et inconvénients par rapport à d'autres techniques concurrentes. Enfin, quelques résultats obtenus récemment avec ces techniques sont discutés brièvement.

4.2 Vélocimétrie ultrasonore couplée à la rhéométrie standard

La « vélocimétrie de speckle ultrasonore » (USV) est une technique apparue il y a une vingtaine d'années, qui permet de mesurer la composante du vecteur vitesse d'un fluide en écoulement projetée le long d'un faisceau d'ultrasons se propageant à travers le milieu et avec une résolution spatiale de l'ordre de la longueur d'onde acoustique λ [79-82]. Les fréquences f utilisées dans les techniques commerciales de vélocimétrie ultrasonore sont de l'ordre du mégahertz et offrent une résolution spatiale $\lambda=c_0/f$ de l'ordre du millimètre, où $c_0 \approx 1500$ m/s est la vitesse du son dans le milieu. Or, les tailles mises en jeu dans les expériences de rhéologie sont de l'ordre du millimètre, dimension caractéristique de l'entrefer d'une cellule de Couette ou de l'épaisseur de l'échantillon en périphérie d'une géométrie cône-plan. Pour obtenir une information locale sur une distance d'environ 1 mm avec une résolution suffisante, il faut donc utiliser des ultrasons de très haute fréquence [83-84]. Malheureu-

sement, l'atténuation des ultrasons, déjà importante à basse fréquence dans des fluides viscoélastiques, augmente fortement avec la fréquence, ce qui entraîne une rapide dégradation du rapport signal à bruit. Le meilleur compromis entre résolution et atténuation se situe autour d'une fréquence de 50 MHz. On obtient alors une résolution spatiale de l'ordre de 30 μm , compatible avec l'étude des fluides complexes à l'échelle mésoscopique.

Un dispositif couplant rhéométrie et USV (« rhéovélocimétrie USV ») consiste en un rhéomètre commercial autour duquel est installé le dispositif de mesure par USV. Il est alors possible d'accéder aux données rhéologiques simultanément aux profils de vitesse. Ce point s'avère crucial lorsqu'il s'agit de corrélérer rhéologie et champ de vitesse et d'en interpréter les fluctuations temporelles respectives. Tous les aspects techniques liés au rhéovélocimètre USV sont détaillés dans la référence [85]. Ci-dessous, nous en résumons le principe et les caractéristiques essentielles.

4.2.1 Principe et dispositif de rhéovélocimétrie USV

La Figure 23 montre le schéma de principe et la photographie d'un rhéovélocimètre USV en géométrie de Couette. Un transducteur piézo-polymère (Panametrics PI 50-2), commandé par un module pulseur-récepteur à large bande (Panametrics 5900PR), envoie des impulsions ultrasonores centrées autour de $f = 36$ MHz. Ces impulsions sont très courtes et durent typiquement une période acoustique. Le transducteur fonctionne en émission comme en réception. Il est immergé dans une cuve remplie d'eau distillée qui permet à la fois la transmission acoustique vers la cellule de Couette et la thermostatisation du fluide. Les impulsions ultrasonores sont focalisées au milieu de l'entrefer, comme le montre la Figure 24. Les résolutions axiale et transverse sont respectivement de 30 μm et 65 μm sur une profondeur de champ d'environ 1 mm.

Les impulsions ultrasonores traversent le stator en plexiglas via une fenêtre d'épaisseur minimale 0,5 mm et pénètrent dans le fluide sous une incidence $\theta \approx 15^\circ$ (Fig. 24). A l'intérieur du fluide, les ultrasons sont diffusés par des inhomogénéités de compressibilité ou de densité. Ces inhomogénéités peuvent être dues à la microstructure du fluide (cf. paragraphe 4.2.4) ou être introduites artificiellement pour augmenter le contraste acoustique (cf. paragraphe 2.3) : il faut non seulement qu'elles soient suffisantes pour donner lieu à un signal mesurable, mais aussi qu'elles restent en quantité re-

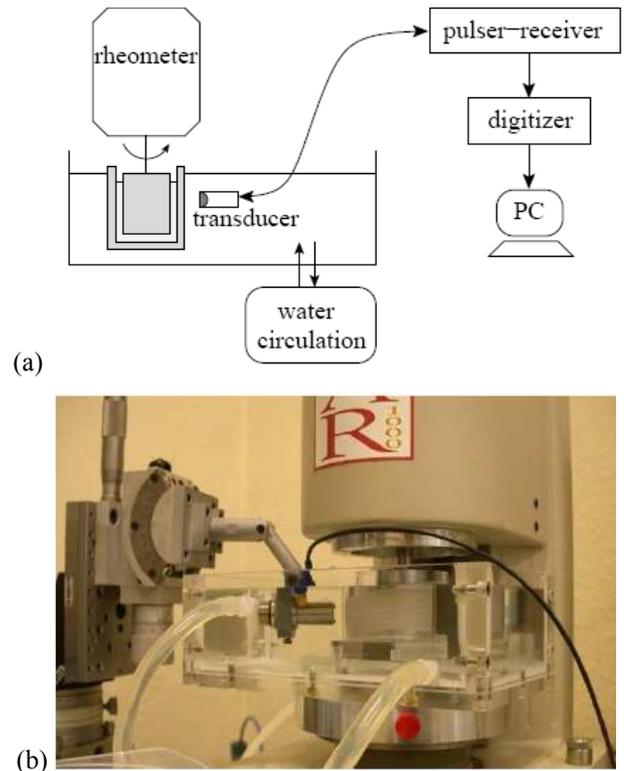


Figure 23. (a) Schéma général et (b) photographie du dispositif de rhéovélocimétrie USV. Extrait de [82]

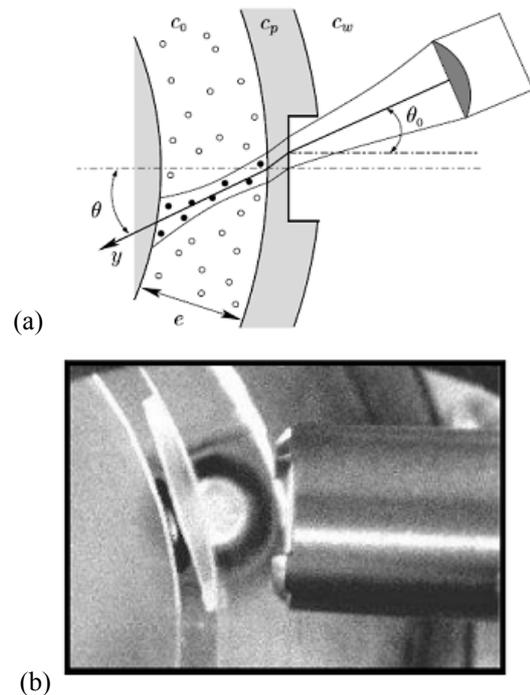


Figure 24. (a) Arrangement expérimental du transducteur ultrasonore par rapport à la cellule de Couette. c_0 , c_p et c_w sont les vitesses du son, respectivement dans le fluide complexe, le plexiglas et l'eau. Les points (•) indiquent schématiquement les inhomogénéités situées dans le faisceau ultrasonore et qui contribuent au signal rétrodiffusé. (b) La photographie montre le transducteur et le stator vus de dessus une fois le rotor relevé.

Figure extraite de [85].

lativement faible pour éviter la diffusion multiple [86].

Considérons le cas d'une impulsion unique se propageant dans la cuve, puis à travers le stator et enfin dans un milieu diffusant. Après un certain délai t_0 , correspondant à la propagation à travers l'eau et le plexiglas, le transducteur commence à recevoir des échos ultrasonores dus à la diffusion par les premières inhomogénéités rencontrées. Au fur et à mesure de sa propagation, l'impulsion ultrasonore est diffusée par des inhomogénéités situées de plus en plus loin du stator, qui donnent lieu à des échos arrivant de plus en plus tard.

Ainsi, dans l'hypothèse d'une diffusion simple, le signal de pression rétrodiffusé et reçu sur le transducteur à l'instant t s'interprète comme la contribution des particules situées à une distance $y = c_0(t - t_0)/2$, où y est la distance au stator le long du faisceau ultrasonore et t_0 le temps de propagation à travers l'eau et le plexiglas. Un tel signal rétrodiffusé est appelé « speckle ultrasonore ». Le signal reçu par le transducteur est alors numérisé par une carte d'acquisition rapide (Acqiris DP235) et stocké dans un ordinateur.

La Figure 25a montre un signal de speckle typique $p(t)$ correspondant à une impulsion unique rétrodiffusée par une suspension diluée de sphères de polystyrène. L'entrefer de la cellule de Couette correspond aux temps d'arrivée compris entre $t \approx 13,5 \mu\text{s}$ (stator) et $t \approx 15,0 \mu\text{s}$ (rotor). On voit donc qu'en enregistrant le signal temporel résultant d'une seule impulsion ultrasonore, on récupère une information spatiale sur la répartition des diffuseurs dans l'entrefer. Cette correspondance temps-espace est à la base des techniques d'échographie ultrasonore où, contrairement aux techniques optiques comme la diffusion de la lumière, on tire profit du fait que la phase d'une onde acoustique est facilement mesurable.

Lorsque le fluide est soumis à un écoulement, le speckle change sous l'effet du déplacement des diffuseurs. La Figure 25b montre un agrandissement sur quatre périodes acoustiques des signaux de speckle reçus pour deux impulsions successives séparées de $\Delta T = 1 \text{ ms}$. Le décalage temporel δt des deux signaux reçus au temps t correspond au déplacement $\delta y = c_0 \delta t / 2$ de diffuseurs situés à la position moyenne $y = c_0(t - t_0)/2$. On en déduit facilement la vitesse des diffuseurs situés en y et projetée le long de l'axe ultrasonore par $v_y = \delta y / \Delta T$.

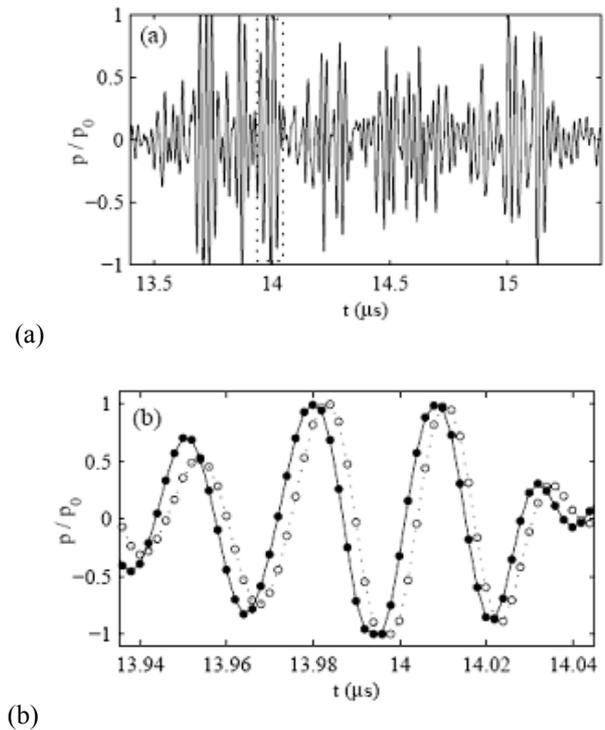


Figure 25. (a) Signal de pression (« speckle ») rétrodiffusé par une suspension de sphères de polystyrène de diamètre 3-10 μm à 1% en masse. L'impulsion est émise à $t = 0$. Le signal a été normalisé par l'amplitude maximale p_0 . (b) Agrandissement de la fenêtre indiquée en (a) par des pointillés. Les symboles \bullet correspondent au signal tracé en (a). Les symboles \circ représentent le signal reçu après une deuxième impulsion émise $\Delta T = 1 \text{ ms}$ plus tard. Pour pouvoir comparer les deux signaux, on a ramené les instants d'émission des deux impulsions en $t = 0$. Le déplacement des diffuseurs induit un décalage du speckle vers la droite i.e. les diffuseurs s'éloignent du transducteur. Le cisaillement imposé est de 25 s^{-1} .
Figure extraite de [85].

En découpant les signaux correspondant à deux impulsions successives en petites fenêtres temporelles, on récupère facilement les décalages temporels dans chaque fenêtre par intercorrélation [77, 79, 87]. On mesure alors la vitesse du son c_0 indépendamment et, grâce à une calibration utilisant un fluide newtonien (pour lequel le profil de vitesse est connu, cf. Fig. 26), on obtient les valeurs exactes de t_0 et θ qui permettent de remonter à $v_y(y)$ dans tout l'entrefer, puis au profil de vitesse $v(x)$, où v est la vitesse tangentielle et x la position radiale dans l'entrefer, mesurée à partir du rotor, le stator étant situé en $x = e$.

Pour interpréter les profils de vitesse mesurés en géométrie de Couette, il faut garder à l'esprit que la

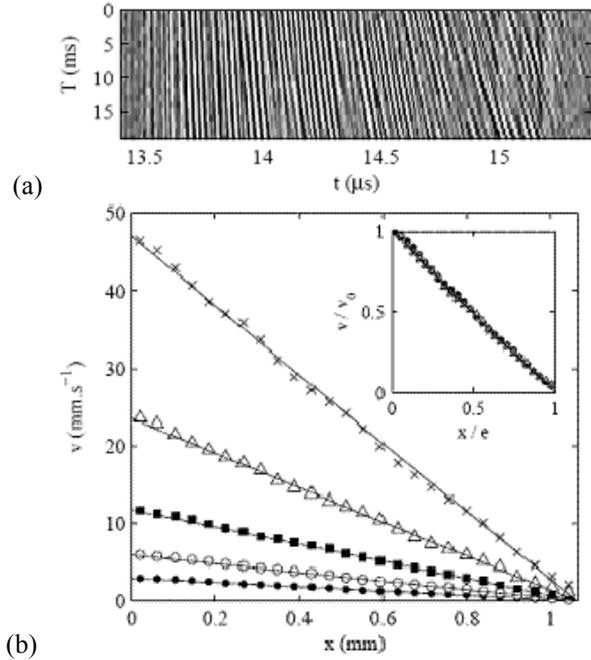


Figure 26. (a) 20 signaux de speckle successifs enregistrés avec $\Delta T = 1$ ms dans une suspension newtonienne de sphères de polystyrène de diamètre 3-10 μm à 1% en masse et cisailée à 25 s^{-1} . Les signaux sont ici représentés en niveaux de gris en fonction du temps ultrasonore « rapide » d'arrivée des échos t et du temps « lent » T correspondant à l'instant d'émission des impulsions. On passe de t à y par $y = c_0(t-t_0)/2$ (voir texte). L'entrefer s'étend de $t = 13,5 \mu\text{s}$ (stator) à $15,0 \mu\text{s}$ (rotor). (b) Profils de vitesse à $\dot{\gamma} = 3$ (●), 6 (○), 12 (■), 25 (Δ) et 50 s^{-1} (×). Insert : données adimensionnées v/v_0 vs. x/e . Les profils décroissent linéairement de $v(x=0) = v_0$, où v_0 est la vitesse du rotor imposée par le rhéomètre, à $v(x=e) = 0$ au stator. Figure extraite de [85].

vitesse tangentielle $v(x)$ est déduite de la composante mesurée en faisant l'hypothèse d'un écoulement purement orthoradial : $v = v(x) e_\theta$. En effet, pour un entrefer e petit devant le rayon du rotor R_1 , la position radiale x est donnée simplement par $x = e - y \cos\theta$ et la vitesse orthoradiale par $v(x) = v_y/\sin\theta$. Toutefois, dans le cas général d'un écoulement tridimensionnel, $v = v_r e_r + v_\theta e_\theta + v_z e_z$, la composante projetée selon l'axe des ultrasons y s'écrit $v_y = v_r \cos\theta + v_\theta \sin\theta$, de sorte que la mesure fournie par l'USV vaut $v(x) = v_y/\sin\theta = v_\theta + v_r/\tan\theta$. Tant que l'éventuelle composante radiale de l'écoulement reste négligeable, on peut donc considérer que l'USV mesure la vitesse tangentielle, mais il faut rester prudent dans le cas d'écoulements instables conduisant à une forte composante radiale.

4.2.2 Caractéristiques de la technique USV

En principe, il suffit de deux impulsions successives pour mesurer un profil de vitesse [88]. L'intervalle de temps ΔT entre deux impulsions est ajusté en

fonction des conditions expérimentales, de sorte que le déplacement des diffuseurs entre les deux impulsions reste inférieur à une longueur d'onde :

$$\delta y \approx v \Delta T \approx \dot{\gamma} e \Delta T < \lambda$$

où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement. ΔT est donc inversement proportionnel au taux de cisaillement et, expérimentalement, on a $\Delta T \approx 1$ ms pour $\dot{\gamma} \approx 10 \text{ s}^{-1}$.

En pratique, comme le montre la Figure 25a, l'amplitude du speckle n'est jamais parfaitement uniforme. En effet, celle-ci est liée aux conditions d'interférence des différentes ondes rétrodiffusées par les inhomogénéités. Selon la répartition spatiale des diffuseurs dans le faisceau, ces ondes peuvent interférer destructivement. On obtient alors localement un niveau de signal trop faible pour être exploitable. Il est donc nécessaire de moyenner sur plusieurs intercorrélations successives pour obtenir une bonne convergence statistique des mesures. En fonction des conditions expérimentales, l'acquisition d'un profil prend 0,02 à 2 s (voire plusieurs dizaines de secondes pour les plus faibles cisaillements $\dot{\gamma} \approx 0.01-0.1 \text{ s}^{-1}$). Une telle résolution temporelle est particulièrement intéressante pour l'étude des fluctuations de vitesse et l'interprétation des fluctuations des signaux rhéologiques.

La technique USV donne accès à une gamme de vitesses s'étendant de 1 $\mu\text{m/s}$ à 1 m/s avec une résolution spatiale de l'ordre de $\lambda \approx 40 \mu\text{m}$. Notons que la plupart des fluides complexes ne possèdent pas une microstructure diffusant suffisamment les ultrasons. Comme en PIV pour des milieux optiquement transparents, on est alors conduit à ensemercer le fluide par des « agents de contraste ultrasonore » sous la forme de particules dures d'un diamètre de l'ordre de 3-10 μm . Même si ces particules peuvent paraître « grosses » par rapport à l'échelle mésoscopique des fluides étudiés, elles sont introduites en quantité relativement faible (1% en masse) et on peut généralement négliger leur influence sur le comportement du fluide.

Enfin, avec la technique USV, il est possible d'utiliser des cellules aux parois rugueuses. En effet, même si la cellule n'est plus optiquement transparente, les ultrasons ne sont pas affectés tant que la taille caractéristique des rugosités reste petite devant la longueur d'onde acoustique $\lambda \approx 40 \mu\text{m}$. Cette propriété des ultrasons est très intéressante pour étudier l'influence de la rugosité aux parois sur le glissement apparent et son couplage éventuel avec l'écoulement en volume.

4.2.3 Application aux écoulements en bandes de cisaillement dans les micelles géantes

L'exemple des solutions de « micelles géantes » est caractéristique des écoulements hétérogènes observés dans les fluides complexes. Ces longs agrégats cylindriques de molécules tensioactives en solution sont susceptibles de s'aligner sous l'effet d'un cisaillement. On observe ainsi une transition isotrope-nématique entre un état de micelles enchevêtrées et des micelles alignées dans la direction de la vitesse [89-90]. Dans une géométrie où la contrainte est parfaitement uniforme, la signature rhéologique de cette transition sur la courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ consiste en un plateau de contrainte à une valeur σ^* entre $\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$ séparant deux branches correspondant respectivement à l'état isotrope aux faibles contraintes et à l'état aligné aux fortes contraintes. Par analogie avec les transitions de phase à l'équilibre, la théorie prédit une coexistence de phases, i.e. des écoulements où coexistent des « bandes » de cisaillements différents, le long du plateau [91-92]. D'autres auteurs interprètent la courbe d'écoulement plutôt en termes d'instabilité mécanique du fluide [93-94] mais les conclusions sur l'écoulement inhomogène résultant restent essentiellement les mêmes et, bien que ce débat soulève des questions fondamentales intéressantes, il dépasse le cadre de cet article. Notons qu'en géométrie de Couette, la contrainte décroît comme $1/(R_1 + x)^2$: elle est légèrement plus forte au rotor qu'au stator. La phase induite a donc tendance à nucléer au rotor pour envahir progressivement tout l'entrefer. Une autre conséquence de l'inhomogénéité de contrainte est une légère pente systématique dans le « plateau » de contrainte sur la courbe d'écoulement [95].

Nous décrivons ici quelques résultats [96-97] obtenus par rhéo-vélocimétrie USV sur un système micellaire concentré connu pour présenter de fortes fluctuations temporelles, le système CTAB à 20% en masse dans le D₂O [10, 74]. Sur la courbe d'écoulement, on retrouve la présence d'un plateau de contrainte, caractéristique d'une transition isotrope-nématique induite par l'écoulement (Fig. 27a). En revanche, dans ce système, lorsque l'on impose un cisaillement dans le plateau de contrainte, l'état stationnaire n'est atteint qu'au bout de plusieurs heures (Fig. 27b). Ce transitoire ultra-lent correspond à la nucléation et à la croissance d'une région fortement cisailée au rotor, comme le montre le diagramme spatio-temporel de $\dot{\gamma}(x,t)$ calculé à partir de profils de vitesse $v(x,t)$ enregistrés par USV toutes les 2 s (Fig. 27c).

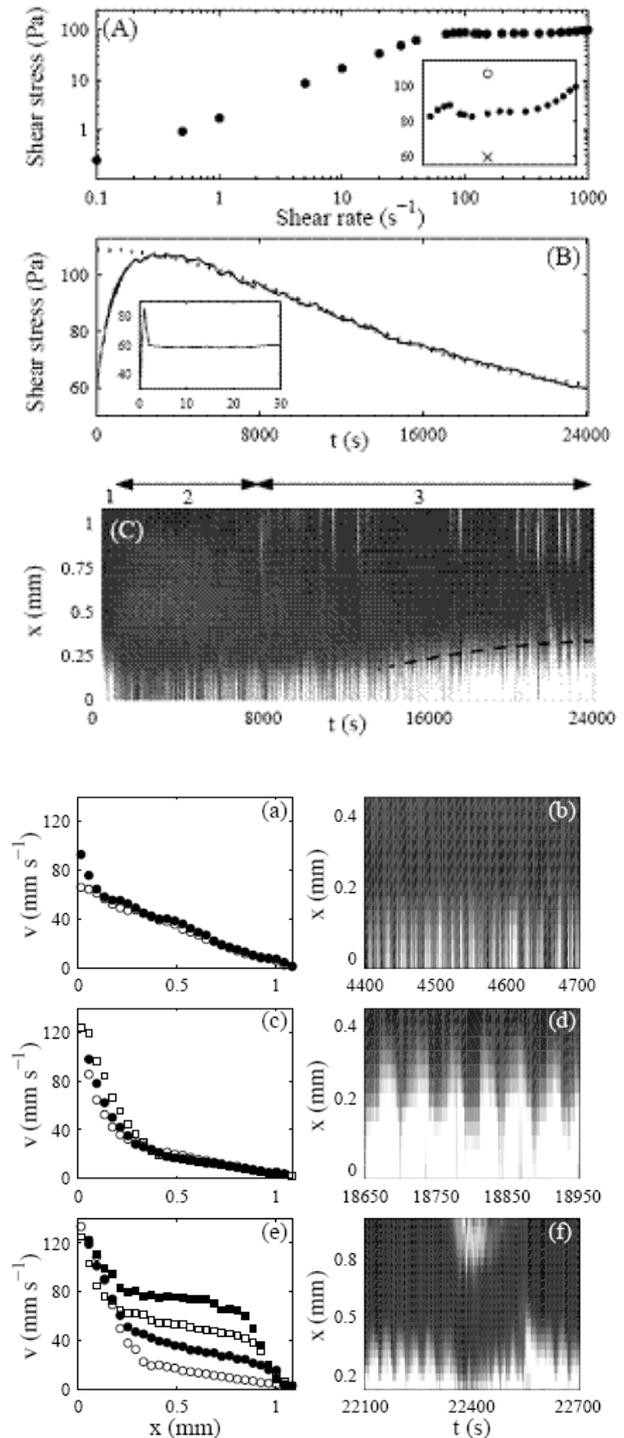


Figure 27. (A) Courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ du système CTAB-D₂O à 44°C. Insert: agrandissement sur $\dot{\gamma} = 60-1000 \text{ s}^{-1}$ montrant le plateau de contrainte. (B) Relaxation de la contrainte $\sigma(t)$ après un échelon de cisaillement de 0 à 200 s⁻¹. Insert: « overshoot » élastique aux temps courts. (C) Diagramme spatio-temporel du taux de cisaillement local $\dot{\gamma}(x,t)$ obtenu en dérivant les profils de vitesse par rapport à x. Le noir et le blanc correspondent respectivement à $\dot{\gamma} = 0$ et $\dot{\gamma} \geq 300 \text{ s}^{-1}$. (a) Profils de vitesse pendant l'apparition intermittente

d'une bande fortement cisailée au rotor ($x \leq 150 \mu\text{m}$) à $t = 4505$ (●) et 4508 s (○).

(c) Profils de vitesse au cours d'une oscillation de l'interface à $t = 18800$ (○), 18810 (●) et 18818 s (□).

(e) Profils de vitesse pendant la nucléation d'une seconde bande fortement cisailée au stator à $t = 22292$ (○), 22350 (●), 22388 (□) et 22463 s (■).

(b), (d) et (f) Agrandissements de $\dot{\gamma}(x,t)$ correspondant à (a), (c) et (e). Figures extraites de [96].

À cette dynamique excessivement lente se superpose une dynamique rapide et très complexe de l'interface séparant les deux bandes de cisaillements différents, ainsi que des fluctuations des vitesses de glissement aux parois. On note même parfois l'apparition brutale et transitoire d'une seconde bande fortement cisailée au voisinage du stator (Fig. 27a-f). Au vu d'une telle dynamique spatio-temporelle, on comprend mieux en quoi des profils de vitesse résolus en temps apportent un complément indispensable aux mesures rhéologiques globales et des informations cruciales en vue de valider d'éventuels modèles théoriques.

Enfin, des expériences dans une cellule de Couette striée ont montré que la suppression du glissement aux parois stoppe les oscillations de l'interface, mais renforce les événements « catastrophiques » comme celui de la Figure 26e. Ces observations expérimentales évoquent des résultats théoriques qui prédisent des dynamiques chaotiques dans ce type d'écoulements cisailés [98-99]. Toutefois, la présence de glissement ajoute un ingrédient susceptible de masquer une dynamique « simple » en volume : la dynamique de l'interface régit-elle celle du glissement, le glissement peut-il influencer le mouvement de l'interface ou bien les deux dynamiques sont-elles complètement décorrélées ?

4.2.4 Application à la transition solide-fluide dans un organogel

Notre deuxième exemple d'application de la rhéovélocimétrie USV concerne un organogel résultant de la cristallisation de N-5-hydroxypentyl-undecanamide (N5HU) dans le toluène à 5°C [100]. Ce gel est constitué de fibres anisotropes branchées de diamètre typique $10 \mu\text{m}$ pour une longueur de $100 \mu\text{m}$. Ces fibres ressemblent à des étoiles empilées les unes sur les autres dans le solvant et leur morphologie exacte dépend des conditions de préparation [101]. Une telle microstructure est assez « grosse » (par rapport à la longueur d'onde acoustique) et assez « dure » (par rapport à la compressibilité du solvant environnant) pour diffuser efficacement les ultrasons dans le régime de diffusion simple et permettre ainsi des mesures USV

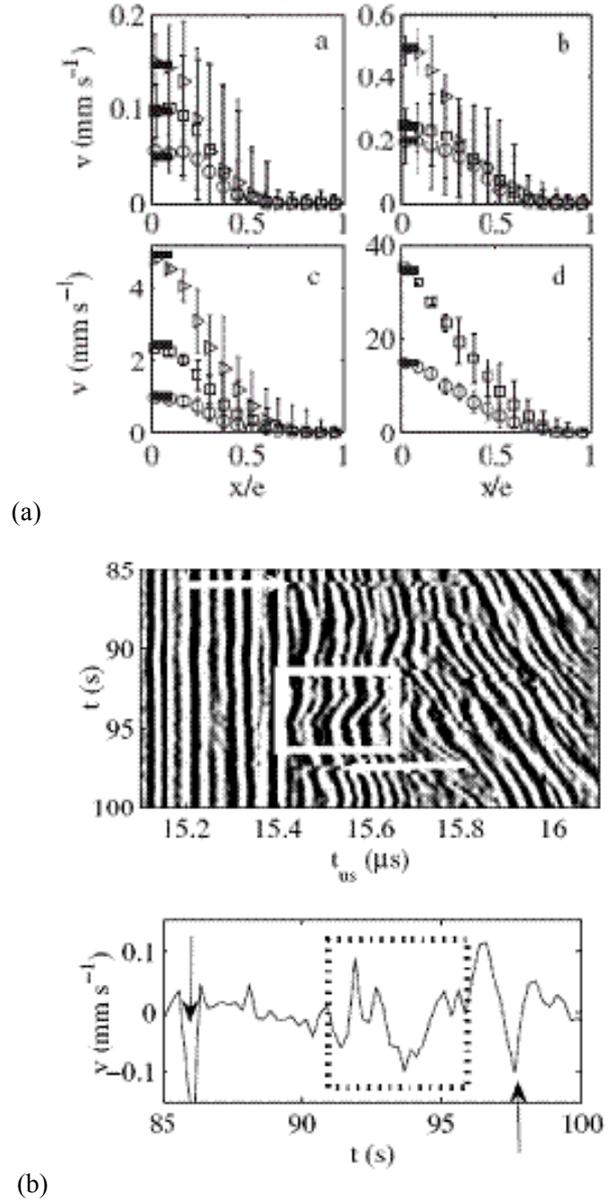


Figure 28. (a) Profils de vitesse mesurés dans l'organogel et moyennés dans le temps pour (a) $\dot{\gamma} = 0,1$ (○), $0,2$ (□), $0,3$ (>), (b) $0,4$ (○), $0,5$ (□), 1 (>), (c) 2 (○), 5 (□), 10 (>), (d) 30 (○) et 70 s⁻¹ (□).

(b) En haut : 60 signaux de speckle successifs avec $\Delta T = 0,25$ s et $\dot{\gamma} = 0,1$ s⁻¹. Le temps ultrasonore « rapide » d'arrivée des échos est ici noté t_{us} et le temps « lent » correspondant à l'instant d'émission des impulsions est noté t . Les flèches indiquent des discontinuités dans le speckle ultrasonore en fonction de t , interprétées comme la signature de fractures dans le matériau. Le cadre blanc indique une région où la vitesse locale devient négative, traduisant la présence d'une composante radiale non négligeable dans l'écoulement. En bas : vitesse instantanée extraite des données précédentes en fonction du temps en $x = 0,2$ mm (correspondant à $t_{us} = 15,46 \mu\text{s}$).
Figure extraite de [100].

sans ensemercer le fluide. Le matériau qui en résulte possède une contrainte seuil de l'ordre de 60 Pa ainsi qu'un caractère fortement thixotrope.

Les profils de vitesse enregistrés dans une cellule rugueuse d'entrefer $e = 0.55$ mm et moyennés dans le temps sont fortement hétérogènes et non-stationnaires (Fig. 28a). Près du stator, on observe une région « solide » où le taux de cisaillement local est nul et dont la largeur décroît avec le cisaillement appliqué. Le reste du gel est cisailé en moyenne mais la déviation standard du signal de vitesse est très importante, comme le montrent les barres d'erreur sur $v(x)$. Au rotor, on vérifie que la rugosité de la paroi permet d'empêcher tout glissement.

Les grandes fluctuations temporelles du champ de vitesse dans la zone centrale sont sans doute le résultat de fractures. Cette interprétation est confirmée par un examen direct des signaux de speckle ultrasonore : le diagramme spatio-temporel de la Figure 28b montre les signaux de speckle correspondant à 60 impulsions ultrasonores séparées de 0,25 s sous un cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$. Ici, l'abscisse t_{us} correspond au temps de réception des échos ultrasonores et l'ordonnée t à l'instant d'émission des impulsions. La région « solide » est clairement identifiable par les échos verticaux (i.e. fixes en fonction du temps t) au voisinage du stator. La Figure 28b présente aussi le signal de vitesse instantané obtenu par intercorrélation deux à deux de ces signaux de speckle successifs en $x = 0,2$ mm (correspondant à $t_u = 15,46 \mu\text{s}$). On note la présence de « fractures », indiquées par des flèches, qui se traduisent par des discontinuités sur les échos ultrasonores et de zones où la vitesse locale est négative, ce qui témoigne certainement d'un écoulement tridimensionnel (cf. paragraphe 4.2.1). La complexité spatio-temporelle de cet écoulement explique les grandes barres d'erreur observées sur les profils de vitesse moyennés dans le temps.

4.3 Rhéologie « en ligne » par vélocimétrie ultrasonore

4.3.1 Principe et dispositif de rhéologie « en ligne » par vélocimétrie ultrasonore

Comme nous l'avons déjà montré plus haut (Fig. 27), il est aisé de déduire de mesures de vélocimétrie ultrasonore le taux de cisaillement local par une simple dérivation des profils de vitesse. Dans une géométrie où la contrainte varie significativement d'un point à l'autre de l'échantillon, par exemple dans une géométrie de Couette à grand entrefer ou dans un écoulement de Poiseuille dans une conduite, on peut alors relier directement la contrainte locale

$\sigma(x)$ et le taux de cisaillement local $\dot{\gamma}(x)$ pour construire une courbe d'écoulement « locale » $\sigma(x)$ vs $\dot{\gamma}(x)$. Ces mesures de « rhéologie locale » ont été effectuées grâce à l'imagerie par résonance magnétique dans des géométries de Couette à grand entrefer [64] ou grâce à des mesures de micro-PIV dans des canaux microfluidiques [102]. Une telle approche, basée sur la vélocimétrie ultrasonore, est aussi utilisée depuis une dizaine d'années sur des conduites de diamètre de l'ordre de 1 à 10 cm [103-105]. Elle a été essentiellement appliquée à des modèles réduits de lignes de production industrielles en agro-alimentaire, voire parfois directement sur des installations réelles. Nous décrivons ici le principe et la mise en œuvre de ces mesures « en ligne », avant d'en examiner les caractéristiques et quelques applications.

Les mesures de rhéologie locale par vélocimétrie ultrasonore dans des conduites reposent sur l'utilisation d'un appareil commercial de « vélocimétrie Doppler ultrasonore » (UDV ou UVP monitor), par exemple le DOP1000 (Signal Processing) ou le UVP monitor (Met-Flow). Comme la technique USV décrite dans la section précédente, cet appareil est basé sur la rétrodiffusion d'impulsions ultrasonores par un milieu réverbérant dans le régime de diffusion simple. Toutefois, au lieu d'échantillonner directement les signaux de speckle pour réaliser une intercorrélation dans le domaine temporel, la technique UVP repose sur la détermination du décalage Doppler associé à la vitesse des diffuseurs [76, 81]. Le traitement de données dans l'espace des fréquences permet un affichage en temps réel des résultats au détriment de la résolution spatiale (cf. paragraphe 4.3.2).

Pour accéder à la rhéologie locale, l'appareil de vélocimétrie ultrasonore est couplé à une mesure de la chute de pression $\Delta P = P_1 - P_2$ entre deux points séparés d'une distance L le long de la conduite grâce à deux capteurs de pression. Connaissant ΔP et en supposant l'écoulement laminaire et stationnaire, l'équation de Stokes conduit à la contrainte locale $\sigma(x) = x \Delta P / (2L)$ où x est la distance à l'axe de la conduite. Enfin, on tire aisément de ces données la courbe de rhéologie locale en calculant le taux de cisaillement local à partir du profil de vitesse à travers la conduite. Ce dispositif, schématisé sur la Figure 29, est connu sous le nom de « Ultrasonic Velocity Profiler - Pressure Difference » (UVP-PD).

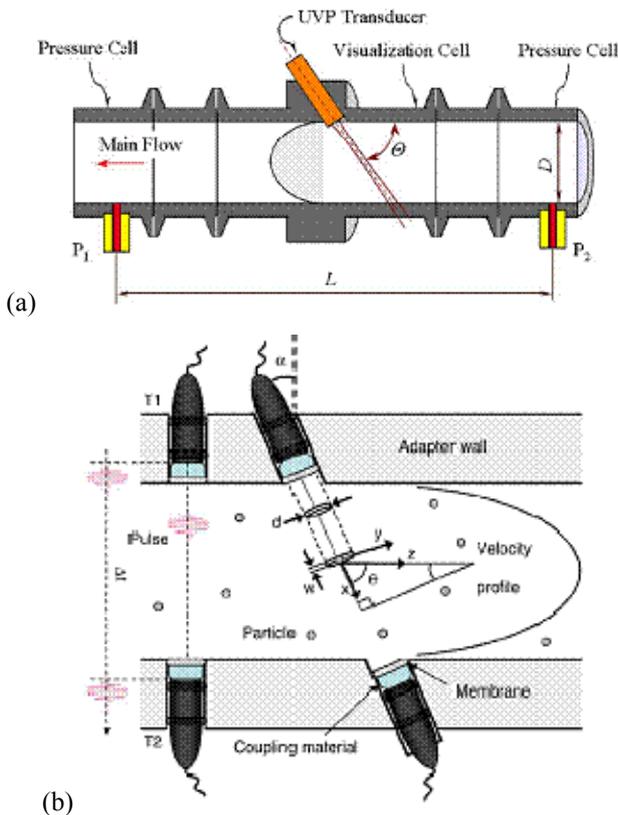


Figure 29. Schémas du dispositif de rhéologie « en ligne » par UVP-PD. (a) Dispositif à un seul transducteur où $L = 1265$ mm, $D = 23$ mm et $\theta = 70^\circ$ (extrait de [103]). (b) Dispositif à quatre transducteurs (extrait de [105]).

4.3.2 Caractéristiques de la technique UVP-PD

La fréquence de fonctionnement des transducteurs ultrasonores utilisés dans les appareils commerciaux d'UVP se situe entre 1 et 8 MHz. La résolution spatiale, de l'ordre de 0,2 à 2 mm, est donc bien adaptée à des mesures dans des conduites de « grand » diamètre (de 5 à 50 mm), comparé aux entrefers de 0,5 ou 1 mm évoqués jusqu'ici. Comme pour l'USV, la résolution temporelle peut atteindre 100 mesures par seconde en fonction du nombre de moyennes effectuées pour estimer les profils de vitesse. Jusqu'à présent, la technique UVP-PD a toutefois été essentiellement utilisée pour caractériser des écoulements stationnaires dans des installations industrielles ou des modèles réduits d'installations réelles. Des moyennes pouvant impliquer plusieurs centaines de profils de vitesse successifs sont alors employées au détriment de l'aspect résolu en temps de la technique.

Dans sa version la plus récente, schématisée sur la Figure 29b, le dispositif inclut 4 transducteurs dont deux (notés T1 et T2 sur la figure) permettent une mesure en temps réel de la vitesse du son dans l'échantillon via la mesure du temps de vol entre T1 et T2. Les deux autres, inclinés d'un angle α , sont

utilisés pour la vélocimétrie. Les mesures simultanées de la vitesse du son et du profil de vitesse sont cruciales lorsque différents fluides sont susceptibles de s'écouler successivement dans la même conduite à des températures éventuellement différentes.

4.3.3 Applications de la technique UVP-PD

La technique UVP-PD présente une alternative à la rhéologie classique qui peut se révéler particulièrement intéressante pour atteindre des taux de cisaillement où le matériau serait éjecté d'une géométrie rotationnelle usuelle. Elle est d'autant plus pertinente qu'elle permet une mesure directe des vitesses de glissement et une caractérisation des échantillons au cours du temps, très utile pour le suivi de processus industriels. Ainsi, il est facile d'extraire des données d'UVP-PD les paramètres rhéologiques correspondant à un fluide en loi de puissance, à un fluide de Bingham ou encore au modèle de Herschel-Bulkley par des ajustements théoriques des profils de vitesse, et ce, au cours du temps et/ou en fonction du débit total à travers la conduite. A titre d'illustration, la Figure 30a présente des profils de vitesse mesurés en régime stationnaire dans une solution rhéoépaississante d'amidon à 40% en masse dans une solution de glucose à 50 % en masse [106]. Par extrapolation des profils de vitesse au voisinage des parois, on en déduit la vitesse de glissement. En ajustant les profils de vitesse avec les prédictions pour un fluide en loi de puissance $\sigma = K\dot{\gamma}^n$, on peut aussi en déduire l'évolution de l'exposant n avec la vitesse maximale dans l'écoulement (Fig. 30b).

Au-delà de l'étude de fluides modèles, l'avantage de la technique UVP-PD est de permettre une caractérisation en ligne et en temps réel d'écoulements de matériaux industriels dans des modèles réduits de conduites, voire dans des installations réelles [106]. La Figure 31 montre ainsi l'évolution temporelle des paramètres n et K déduits de mesures UVP-PD résolues en temps lorsqu'une solution rhéofluidifiante de xanthane ($n \approx 0,5$) est poussée par une solution newtonienne d'huile de tournesol ($n = 1$). La transition d'un fluide à l'autre est observée pour $t = 55-70$ s. A l'heure actuelle, les applications de la technique UVP-PD concernent essentiellement le domaine agro-alimentaire (rhéologie des yaourts, des sauces, des confitures) ou encore la pâte à papier et les suspensions [105, 107].

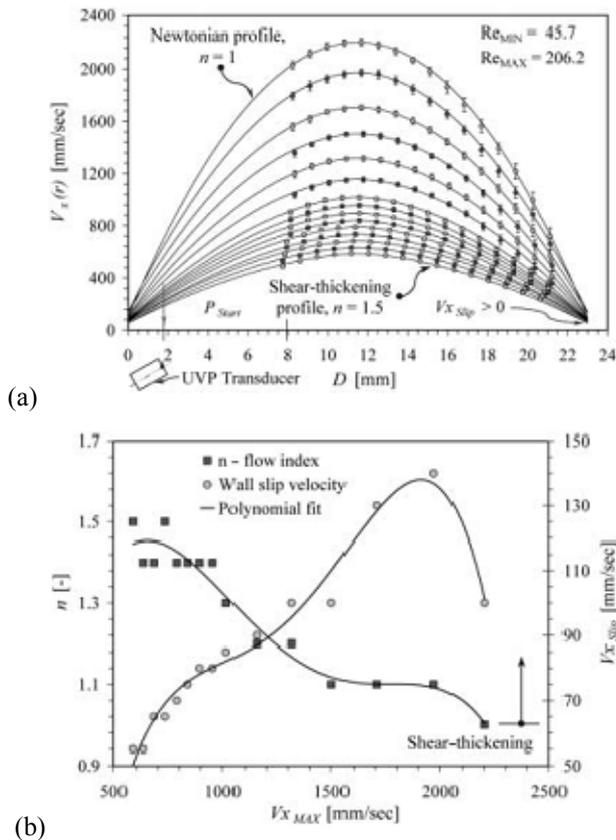


Figure 30. (a) Profils de vitesse mesurés par UVP-PD pour différents gradients de pression dans une solution d'amidon à 40% en masse dans une solution de glucose à 50 % en masse. (b) Exposant n dans une modélisation par un fluide à loi de puissance et vitesse de glissement $V_{X,Slip}$ en fonction de la vitesse maximale dans l'écoulement $V_{X,MAX}$. La conduite utilisée est celle de la Figure 28a. Figure extraite de [103].

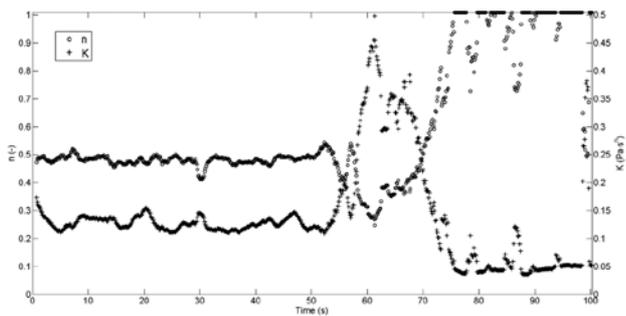


Figure 31. Paramètres n et K déduits de profils de vitesse mesurés par UVP-PD lors du passage d'une solution de xanthane à une huile de tournesol pour $t \approx 55$ s dans une conduite en acier de diamètre intérieur 35,5 mm. Figure extraite de [106].

4.4 Conclusions et perspectives

Nous avons décrit deux techniques basées sur la vélocimétrie ultrasonore et permettant de compléter les mesures rhéométriques classiques par des mesures locales de vitesse. La technique USV à haute fréquence permet une caractérisation fine d'écoulements

inhomogènes sur des entrefers de l'ordre du millimètre, avec une résolution spatiale de quelques dizaines de micromètres, donc applicable à des écoulements viscosimétriques. La technique UVP-PD, quant à elle, donne accès à des écoulements de type Poiseuille cylindriques de taille centimétrique, différents des géométries classiquement utilisées en rhéométrie mais omniprésents lors de la fabrication et du transport de fluides complexes industriels. Dans les deux cas, les avantages notables des ultrasons sont leur capacité à pénétrer des milieux optiquement opaques et une résolution temporelle intéressante, à la fois pour l'étude fondamentale des dynamiques complexes mises en jeu dans les écoulements inhomogènes et pour les applications industrielles à des phénomènes transitoires désirés ou non.

La perspective principale ouverte par ce type de techniques ultrasonores concerne leur extension à deux dimensions, via l'utilisation de réseaux de transducteurs similaires à ceux utilisés pour l'imagerie médicale. Grâce à un multiplexage ou à l'utilisation d'une électronique multi-voie [82], de tels réseaux d'émetteurs-récepteurs programmables permettraient de réaliser une cartographie complète des écoulements donnant par exemple accès en géométrie de Couette à une information bidimensionnelle résolue en temps dans le plan (vitesse, vorticité).

5. Conclusions et perspectives sur l'apport des techniques rhéo-physiques sur la rhéométrie et le comportement rhéologique

La rhéométrie conventionnelle repose sur la mesure de données globales (déformation ou couple) et l'hypothèse d'un champ d'écoulement connu dans une géométrie d'écoulement simplifiée.

Comme nous l'avons montré avec les exemples choisis dans cet article, de nombreux systèmes impliquent une structure à différentes échelles avec des entités s'auto-organisant à différentes échelles. Ces systèmes présentent des comportements rhéologiques complexes qui nécessitent de coupler différentes techniques à la rhéométrie traditionnelle, tant pour mesurer dans des conditions correctes le comportement rhéologique que pour comprendre l'organisation structurale induite par l'écoulement ou au repos à différentes échelles.

Cet article a fait le point sur les apports de trois techniques (diffusion de rayonnements, résonance magnétique nucléaire, vélocimétrie ultrasonore) à la caractérisation du comportement en écoulement de fluides complexes impliquant des objets nanométriques s'organisant à plus grande échelle.

Les techniques de diffusion de rayonnements (rayons X, neutrons, lumière) sont utilisées depuis 30 ans pour certains aspects. Néanmoins, la disponibilité (ou multiplication) des dispositifs impliquant une cellule d'écoulement ou un rhéomètre couplé à une technique de diffusion en routine, même sur les grands équipements comme les lignes synchrotron, fait que les mesures couplées peuvent maintenant être effectuées de façon assez systématique. Il est donc possible d'avoir des informations sur un même matériau sur une large gamme d'échelles, allant du nanomètre au micron. L'exemple choisi sur les suspensions d'argile montre l'importance de coupler différentes techniques à la rhéométrie traditionnelle pour avancer dans la compréhension de l'organisation structurale induite par l'écoulement.

La rhéométrie par RMN, qui est apparue comparativement il y a une quinzaine d'année, permet de mesurer des profils de vitesse sur toute sorte de fluide. L'inconvénient de la technique repose sur son encombrement et sur la nécessité de construire des dispositifs spécifiques (on ne peut pas insérer un rhéomètre dans un aimant). La technique de RMN permet aussi d'avoir accès à des informations structurales.

La vélocimétrie ultrasonore permet elle aussi d'accéder à des profils de vitesse. En comparaison de la technique RMN, elle nécessite généralement un ensemencement avec des petites particules mais présente une résolution spatiale suffisante pour permettre des mesures de profils de vitesse dans des cellules d'écoulement viscosimétriques. Par ailleurs, la versatilité de la technique fait que celle-ci peut être utilisée en ligne pour avoir des mesures de rhéologie dans des conditions d'écoulement industriel (écoulement de Poiseuille ou dans des moules transparents). Une mesure indépendante d'une chute de pression permet de remonter à des courbes d'écoulement locales dans ces écoulements.

Quelques caractéristiques de ces techniques sont récapitulées à titre indicatif dans le Tableau 1 à la fin de l'article.

Les perspectives de la rhéo-physique sont multiples et peuvent être regroupées en trois directions :

- le développement ou l'adaptation de nouvelles techniques pour comprendre plus finement la relation structure-écoulement-rhéologie;

- le passage de fluides modèles à des matériaux industriels : si, dans certains domaines (peintures, cosmétiques, alimentaire, génie civil), les systèmes étudiés s'approchent des formulations industrielles, les travaux dans les années à venir vont tendre à

aller vers l'étude directe de ces produits. Il faudra alors utiliser des techniques qui ne nécessitent pas de modification de leur formulation (c'est le cas par exemple des techniques RMN, compatibles avec la plupart des matériaux), pouvoir travailler en température pour les polymères fondus, ou développer des techniques adaptées à ces matériaux.

- le passage des écoulements viscosimétriques aux écoulements dans les procédés de transformation : beaucoup de ces techniques sont encore appliquées dans des géométries d'écoulement simples. Néanmoins, devant la complexité du comportement de certains matériaux dans des géométries simples, il est clair qu'il est indispensable de développer ce type de mesures dans des conditions d'écoulement plus proches du procédé de transformation.

6. Bibliographie

- [1] Couarraze, G., Grossiord, J.L., *Initiation à la rhéologie, 3^e édition*. (TEC & DOC, Paris, 2000).
- [2] Fuller, G.G. *Optical rheometry of complex fluids*. (Oxford University Press, New York, 1995).
- [3] Sondergaard, K., Lyngaae-Jorgensen, J. *Rheo-physics of multiphase polymer systems*. (Technomic, Basel, 1995).
- [4] Larson, R.G. *The structure and rheology of complex fluids*. (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [5] Groupe Français de Rhéologie. Extrait de la page d'accueil [en ligne]. Disponible sur : <http://www.legfr.fr/>.
- [6] Trevelyan, J., Mason, S.G. Particle motion in sheared suspensions. I. Rotations. *J. Colloid Sci.*, 6, 354-367 (1951).
- [7] Grace, H.P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem. Eng. Commun.*, 14, 225-277 (1982).
- [8] Wagner, N.J. Rheo-optics. *Curr. Opin. Colloid. In.*, 3, 391-400 (1998).
- [9] Takahashi, T., Fuller, G. Stress tensor measurement using birefringence in oblique transmission. *Rheol. Acta*, 35, 297-302 (1996).
- [10] Cappelaere, E. Berret, J.F., Decruppe, J.P., Cressely, R., Lindner, P. Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system: Evidence of a shear-induced phase transition. *Phys. Rev. E*, 56, 1869-1878 (1997).
- [11] Raffel, M., Willert, C. E., Kompenhans, J. *Particle image velocimetry: a practical guide*. (Springer, Düsseldorf, 1998).
- [12] Hanley, H.J.M. Structure of macromolecular systems under shear: application of neutron scattering. *Curr. Opin. Colloid In.*, 2, 635-640 (1997).

- [13] Butler, P. Shear induced structures and transformations in complex fluids. *Curr. Opin. Colloid In.*, 4, 214-221 (1999).
- [14] Vermant, J., Solomon, M.J. Flow-induced structure in colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 187-216 (2005).
- [15] Guinier, A., Fournet, G., *Small Angle Scattering of X-ray*. (Wiley, New York, 1955).
- [16] Glatter, O., Kratky, O. *Small Angle Scattering*. (London: Academic Press, London, 1982).
- [17] Brumberger, H. *Modern Aspects of Small Angle Scattering*. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995).
- [18] Narayanan, T., Diat, O., Boesecke, P. SAXS and USAXS on the high brilliance beamline at the ESRF. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., A* 467, 1005-1009 (2001).
- [19] Lindner, P., Zemb, Th. *Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. (Elsevier-North-Holland Delta Series, Amsterdam, 2002).
- [20] Bhatia, S., Barker, J. and Mourchid, A., Scattering of disklike particle suspensions: Evidence for repulsive interactions and large length scale structure from static light scattering and ultra-small-angle neutron scattering. *Langmuir* 19, 532-535 (2003).
- [21] Sztucki, M., Narayanan, T. Development of an ultra-small-angle X-ray scattering instrument for probing the microstructure and the dynamics of soft matter. *J. Appl. Crystallogr.*, 40, 459-462 (2007).
- [22] Narayanan, T. High brilliance small-angle X-ray scattering applied to soft matter. *Curr. Opin. Colloid In.*, 14, 409-415 (2009).
- [23] Grübel, G., Zontone, F. Correlation spectroscopy with coherent X-rays. *J. Alloy Compd*, 362, 3-11 (2004).
- [24] Fluerasu, A., Kwasniewski, P., Caronna, C., Destremaut, F., Salmon, J.B., Madsen A. Dynamics and rheology under continuous shear flow studied by X-ray photon correlation spectroscopy. *New J. Phys.*, 12, 035023 (2010).
- [25] Berne, B., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*. (Dover, New York, 2000).
- [26] Salmon, J.B., Colin, A., Manneville, S., Molino, F. Velocity profiles in shear-banding wormlike micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 90, 228303 (2003).
- [27] Dorget, M. *Propriétés rhéologiques des composés silice-silicone*. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France (1995).
- [28] Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M. Thixotropic behavior of clay dispersions: combinations of scattering and rheometric techniques. *J. Rheol.*, 42, 1349-1373 (1998).
- [29] Ramsay J.D.F., Swanton S.W., Bunce J., Swelling and dispersion of smectite clay colloids: determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 3919-3926 (1990).
- [30] Ramsay, J.D.F., Lindner, P., Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, 4207-4214 (1993).
- [31] Pedersen J.S. Form factors of block copolymer micelles with spherical, ellipsoidal and cylindrical cores. *J. Appl. Cryst.*, 33:637-640 (2000).
- [32] Lindner, P., Oberthur, R.C. Apparatus for the investigation of liquid systems in a shear gradient by small angle neutron scattering (SANS). *Rev. Phys. Appl.*, 19, 759-763 (1984).
- [33] Pignon, F., Abyan, M., David, C., Magnin, A., Sztucki, M. In-situ characterization by SAXS of concentration polarization layers during cross-flow ultrafiltration of Laponite dispersions. *Langmuir*, soumis (2011).
- [34] Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M. Butterfly light scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 4689-4692 (1997).
- [35] Pignon, F., Piau, J.M., Magnin, A. Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel. *Phys. Rev. Lett.*, 76, 4857-4860 (1996).
- [36] Piau, J.M., Dorget, M., Palierne, J.F., Pouchelon, A. Shear elasticity and yield stress of silica-silicone physical gels: fractal approach. *J. Rheol.*, 43, 305-314 (1999).
- [37] Hashimoto, T., Kume T. Butterfly light scattering pattern in shear-enhanced concentration fluctuations in polymer solutions and anomaly at high shear rates. *J. Phys. Soc. Jap.*, 61, 1839-1843 (1992).
- [38] De Groot, Jr. J.V., Macosko, C.W., Kume, T., Hashimoto T. Flow-induced anisotropic SALS in silica-filled PDMS liquids. *J. Colloid Interf. Sci.*, 166, 404-413 (1994).
- [39] Moses, E., Kume, T., Hashimoto, T., Shear microscopy of the "butterfly pattern" in polymer mixtures, *Phys. Rev. Lett.* 72, 2037-2040 (1994).
- [40] Wheeler, E.K., Izu, P., Fuller, G.G. Structure and rheology of wormlike micelle. *Rheol. Acta*, 35, 139 (1996).
- [41] Potanin, A.A. On the mechanism of aggregation in the shear flow of suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 145, 140-157 (1991).
- [42] Potanin, A.A. On the computer simulation of the deformation and breakup of colloidal aggregates in shear flow. *J. Colloid Interf. Sci.*, 157, 399-410 (1993).
- [43] Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.M., Belina, G., Panine, P. Structure and orientation dynamics of sepiolite fibers - poly(ethylene oxide) aqueous suspensions under

extensional and shear flow, probed by in-situ SAXS. *Rheol. Acta*, 48, 563-578 (2009).

[44] Ren, J., Casanueva, B.F., Mitchell, C.A., Krishnamoorti, R., Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposites, *Macromol.*, 36, 4188-4194 (2003).

[45] Aubry, T., Razafinimaro, T., Médéric P. Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite. *J. Rheol.*, 49, 425-440 (2005).

[46] Homminga, D., Goderisa, B., Hoffman, S., Reynaers, H., Groeninckx, G. Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposites. *Polym.*, 46, 9941-9954 (2005).

[47] Lertwimolnun, W., Vergnes, B., Ausias, G., Carreau, P.J. Viscosity overshoots of organoclay nanocomposites in transient flow, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 141, 167-179 (2007).

[48] Nazockdast, E.; Nazockdast, H.; Goharpey, F. Linear and nonlinear melt-state viscoelastic properties of polypropylene/oragnoclay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, 48, 1240-1249 (2008).

[49] Treece, M.A., Oberhauser, P. Ubiquity of soft glassy dynamics in polypropylene-clay nanocomposites. *Polymer*, 48, 1083-1095 (2007).

[50] Zouari, R., Domenech, T., Vergnes, B., Peuvrel-Disdier, E. Time-evolution of the structure of organoclay/polypropylene nanocomposites and application of the time-temperature superposition principle. *J. Rheol.*, 56, 725-742 (2012).

[51] Callaghan, P. T. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. (Clarendon, Oxford, 1993).

[52] Stapf, S., Han S. *NMR Imaging in Chemical Engineering*. (Wiley-VCH, New York, 2006).

[53] Bonn, D., Rodts, S., Groeninck, M., Rafai, S., Shahidzadeh-Bonn, N., Coussot, P. Some applications of magnetic resonance imaging in fluid mechanics: complex flows and complex fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 40, 209-233 (2008).

[54] Kassem, H., Rodts, S. Traitement de données pour la vélocimétrie RMN d'écoulements rapides : étude par simulation numérique de la mesure en rhéométrie "Couette". *C.R. Chim.*, 9, 539-547 (2006).

[55] Coussot, P., Raynaud, JS, Bertrand, F., Moucheront, P., Guilbaud, JP, Huynh, HT, Jarny, S., Lesueur, D. Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 218301 (2002).

[56] Callaghan, P.T. Rheo-NMR and shear banding, *Rheol. Acta*, 47, 243-255 (2008).

[57] Ovarlez, G., Rodts, S., Chateau, X., Coussot, P. Phenomenology and physical origin of shear-localization and shear-banding in complex fluids. *Rheol. Acta*, 48, 831-844 (2009).

[58] Ragouilliaux, A, Ovarlez, G, Shahidzadeh-Bonn, N, Herzhaft, B, Palermo, T, Coussot, P. Transition from a

simple yield stress fluid to a thixotropic material. *Phys Rev. E* 76, 051408 (2007).

[59] Rabideau, B.D., Moucheront, P., Bertrand, F., Rodts, S., Roussel, N., Lanos, C., Coussot, P. The extrusion of a model yield stress fluid imaged by MRI velocimetry. *J.Non-Newt. Fluid Mech.*, 165, 394-408 (2010).

[60] Rodts, S., Bertrand, F., Jarny, S., Poullain, P., Moucheront, P. Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides. *C.R. Chim.*, 7, 275-282 (2004).

[61] Mertens, D., C. Heinen, Hardy, E. H., Buggisch H. W. Newtonian and Non-Newtonian low Re number flow through bead packings. *Chem. Eng. Technol.*, 29, 854-861 (2006).

[62] Ovarlez, G., Bertrand, F., Rodts, S. Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging. *J. Rheol.*, 50, 259-292 (2006).

[63] Dvinskikh, S. V., Szutkowski, K., Furó, I. MRI profiles over very wide concentration ranges: Application to swelling of a bentonite clay. *J. Magn. Reson.*, 198, 146-150 (2009).

[64] Ovarlez, G., Rodts, S., Coussot, P., Goyon, J., Colin, A. Wide gap Couette flows of dense emulsions: Local concentration measurements, and comparison between macroscopic and local constitutive law measurements through magnetic resonance imaging. *Phys. Rev. E* 78, 036307 (2008).

[65] Ovarlez, G., Barral, Q., Coussot, P. Three-dimensional jamming and flows of soft glassy materials. *Nat. Mat.*, 9, 115-119 (2010).

[66] Goyon, J., Bertrand, F., Pitois, O., Ovarlez, G. Shear induced drainage in foamy yield-stress fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 104, 128301 (2010).

[67] Abbott, J. R., Tetlow, N., Graham, A. L., Altobelli, S. A., Fukushima, E., Mondy, L. A., Stephens, T. S. Experimental observations of particle migration in concentrated suspensions: Couette flow. *J. Rheol.*, 35, 773-795 (1991).

[68] Phillips, R.J., Armstrong, R.C, Brown, R.A., Graham, A.L., Abbott, J.R. A constitutive equation for concentrated suspensions that accounts for shear-induced particle migration. *Phys. Fluids*, 4, 30-40 (1992).

[69] Fall, A., Lemaître, A., Bertrand, F., Bonn, D., Ovarlez, G. Continuous and discontinuous shear thickening in granular suspension. *Phys. Rev. Lett.*, 105, 268303 (2010).

[70] Rodts, S., Boujlel, J., Rabideau, B., Ovarlez, G., Roussel, N., Moucheront, P., Lanos, C., Bertrand, F., Coussot, P. Solid-liquid transition and rejuvenation similarities in complex flows of thixotropic materials studied by NMR and MRI. *Phys. Rev. E*, 81, 021402 (2010).

[71] Porion, P., Rodts, S. Al-Mukhtar, M., Faugère, A.M., Delville, A. Anisotropy of the solvent self-diffusion

tensor as a probe of nematic ordering within dispersions of nanocomposites. *Phys. Rev. Lett.*, 87, 208302 (2001).

[72] Porion, P., Al-Mukhtar, M., Faugere, A.M., Pellenq, R. J. M., Meyer S., Delville, A. Water self-diffusion within nematic dispersions of nanocomposites: a multiscale analysis of 1H pulsed gradient spin-echo NMR measurements. *J. Phys. Chem. B* 107, 4012-4023 (2003).

[73] Siebert, H., Grabowski, D. A., Schmidt, C. Rheo-NMR study of a non-flow-aligning side-chain liquid crystal polymer in nematic solution. *Rheol Acta*, 36, 618-627 (1997).

[74] Besseling, R., Weeks, E. R., Schofield, A. B., Poon, W. C. K. Three-dimensional imaging of colloidal glasses under steady shear. *Phys. Rev. Lett.*, 99, 028301 (2007).

[75] Jensen, J.A. *Estimation of Blood Velocities Using Ultrasound*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).

[76] Bohs, L.N., Friemel, B.H., Trahey, G.E. Experimental velocity profiles and volumetric flow via two-dimensional speckle tracking. *Ultrasound. Med. Biol.*, 21, 885-898 (1995).

[77] Christopher, D.A., Burns, P.N., Starkoski, B.G., Foster, F.S. A high-frequency pulsed-wave Doppler ultrasound system for the detection and imaging of blood flow in the microcirculation. *Ultrasound. Med. Biol.*, 23, 997-1015 (1997).

[78] Bonnefous, O., Pesqué, P. Time domain formulation of pulse-Doppler ultrasound and blood velocity estimation by cross-correlation. *Ultrason. Imag.*, 8, 73-85 (1986).

[79] Foster, S.G., Embree, P.M., O'Brien, W.D. Flow velocity profile via time-domain correlation: error analysis and computer simulation. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.*, 37, 164-175 (1990).

[80] Takeda, Y. Velocity profile measurement by ultrasonic Doppler method. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 10, 444-453 (1995).

[81] Sandrin, L., Manneville, S., Fink, M., Ultrafast two-dimensional ultrasonic speckle velocimetry: A tool in flow imaging. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1155-1157 (2001).

[82] Berson, M., Grégoire, J.M., Gens, F., Rateau, J., Jamet, F., Vaillant, L., Tranquart, F., Pourcelot, L. High frequency (20 MHz) ultrasonic devices: advantages and applications. *Eur. J. Ultrasound*, 10, 53-63 (1999).

[83] Ferrara, K.W., Zagar, B.G., Sokil-Melgar, J.B., Silverman, R.H., Aslanidis, I.M. Estimation of blood velocity with high frequency ultrasound. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.*, 43, 149-157 (1996).

[84] Manneville, S., Bécu, L., Colin, A. High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids. *Eur. Phys. J. Appl.-Phys.*, 28, 361-373 (2004).

[85] Pierce, A.D. *Acoustics. An introduction to its physical principles and applications*. (AIP, New York, 1994).

[86] Hein, I.A., O'Brien, W.D. Current time-domain methods for assessing tissue motion by analysis from

reflected ultrasound echoes - A review. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.*, 40, 84-102 (1993).

[87] Ozaki, Y., Kawaguchi, T., Takeda, Y., Hishida, K., Maeda, M. High time resolution ultrasonic velocity profiler. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 26, 253-258 (2002).

[88] Berret, J.F., Roux, D.C., Porte, G., Lindler, P. Shear-induced isotropic-to-nematic phase transition in equilibrium polymers. *Europhys. Lett.*, 25, 521-526 (1994).

[89] Rehage, H., Hoffmann, H. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research. *Mol. Phys.*, 74, 933-973 (1991).

[90] Olmsted, P.D., Lu, C.Y.D. Coexistence and phase separation in sheared complex fluids. *Phys. Rev. E*, 56, R55-R58 (1997).

[91] Porte, G., Berret, J.F., Harden, J.L. Inhomogeneous flows of complex fluids: mechanical instability versus non-equilibrium phase transition. *J. Phys. II France*, 7, 459-472 (1997).

[92] Cates, M.E., McLeish, T.C.B., Marrucci, G. The rheology of entangled polymers at very high shear rates. *Europhys. Lett.*, 21, 451-456 (1993).

[93] Spenley, A., Cates, M.E., McLeish, T.C.B. Nonlinear rheology of wormlike micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 71, 939-942 (1993).

[94] Salmon, J.B., Manneville, S., Colin, A. Shear banding in a lyotropic lamellar phase. I. Time-averaged velocity profiles. *Phys. Rev. E*, 68, 051503 (2003).

[95] Bécu, L., Manneville, S., Colin, A. Spatio-temporal dynamics of wormlike micelles under shear. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 018301 (2004).

[96] Bécu, L., Anache, D., Manneville, S., Colin, A. Evidence for three-dimensional unstable flows in shear-banding wormlike micelles. *Phys. Rev. E*, 76, 011503 (2007).

[97] Fischer, E., Callaghan, P.T. Shear banding and the isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles. *Phys. Rev. E*, 64, 011501 (2001).

[98] Fielding, S.M., Olmsted, P.D. Spatio-temporal oscillations and rheochaos in a simple model of shear banding. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 084502 (2004).

[99] Aradian, A., Cates, M.E. Minimal model for chaotic shear banding in shear thickening fluids. *Phys. Rev. E*, 73, 041508 (2006).

[100] Grondin, P., Manneville, S., Pozzo, J.L., Colin, A. Shear-induced fractures and three-dimensional motions in an organogel. *Phys. Rev. E*, 77, 011401 (2008).

[101] Lescanne, M., Grondin, P., d'Aleo, A., Fages, F., Pozzo, J.L., Mondain-Monval, O., Reinheimer, P., Colin, A. Thixotropic organogels based on a simple N-hydroxyalkyl amide: Rheological and aging properties. *Langmuir*, 20, 3032-3041 (2004).

[102] Goyon, J., Colin, A., Ovarlez, G., Ajdari, A., Bocquet, L. Flow cooperativity and breakdown of local

constitutive laws for confined glassy flows. *Nature*, 454, 84-87 (2008).

[103] Ouriev, B., Windhab, E.J. Industrial application of ultrasound based in-line rheometry: Visualization of steady shear pipe flow of chocolate suspension in pre-crystallization process. *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 5255-5259 (2002).

[104] Wiklund, J., Shahram, I., Stading, M. Methodology for in-line rheology by ultrasound Doppler velocity profiling and pressure difference techniques. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4277-4293 (2007).

[105] Wiklund, J., Stading, M. Application of in-line ultrasound Doppler-based UVP-PD rheometry method to

concentrated model and industrial suspensions. *Flow Meas. Instr.*, 19, 171-179 (2008).

[106] Wiklund, J., Stading, M., Trägårdh, C. Monitoring liquid displacement of model and industrial fluids in pipes by in-line ultrasonic rheometry. *J. Food Eng.*, 99, 330-337 (2010).

[107] Wiklund, J., Stading, M., Pettersson, A.J., Rasmuson, A. A comparative study of UVP and LDA techniques for pulp suspensions in pipe flow. *A.I.Ch.E. J.*, 52, 484-495 (2006).

	Diffusion de rayonnements	Résonance magnétique	Vélocimétrie ultrasonore
Résolution spatiale	Définie par l'étendue du vecteur d'onde accessible : suivant les techniques mises en œuvres, de 0,1 nm à 10 μm	1/100° à 1/1000° de la zone imageable.	40 μm sur une profondeur de 0,5 à 2 mm
Résolution temporelle	Définie par l'instrumentation et la technique utilisée : de la milliseconde à 1000 s	1 s à plusieurs minutes (suivant les informations recherchées)	1 ms à 10 s selon le nombre d'impulsions utilisées
Domaines d'application	Dépend du couple rayonnement/matériau étudié. Colloïdes, polymères, systèmes biologiques, ...	La plupart des liquides (faible susceptibilité magnétique, faible conductivité électrique, abondance d'atomes d'hydrogène)	Tout type de milieu diffusant simplement les ultrasons
Informations obtenues	Organisation spatiale et temporelle de la structure. Interactions inter ou intraparticulaires Orientation	Mesures de vitesse : profils 1D et champs 2D et 3D Champs de concentration Indicateurs de micro-structure Orientation moléculaire	Profils de vitesse 1D Diagramme spatio-temporel du taux de cisaillement Vélocimétrie en «ligne»
Spécificités	Caractérisation de l'organisation structurale à différentes échelles sous différentes conditions physico-chimiques ou sollicitations extérieures	Informations couplées (vitesse / concentration / structure) Reconstruction de loi de comportement locale	Hétérogénéités de vitesse Variations spatio-temporelles du taux de cisaillement
Avantages	Possibilité de caractériser des matériaux opaques ou transparents à la lumière visible suivant les techniques utilisées Possibilité de faire des mesures in-situ couplées à d'autres sollicitations (cisaillement, pression, ...)	Pas d'ensemencement Adaptée aux liquides très hétérogènes et opaques Informations couplées Vitesses mesurables de 10 $\mu\text{m/s}$ à 1 m/s	Possibilité de caractériser des matériaux opaques ou transparents à la lumière visible Facilité de mise en œuvre
Limites	Nécessité de modèles pour remonter à des informations sur la structure Épaisseur et pouvoir diffusant des échantillons étudiés	Échelle mésoscopique Résolution temporelle Compatibilité électromagnétique de l'échantillon	Nécessité d'ensemencer les milieux transparents aux ultrasons Échelle mésoscopique

Tableau 1. Tableau récapitulatif regroupant des informations sur les différentes techniques.

[Abridged English version]**Contribution of rheo-physical techniques (scattering method, nuclear magnetic resonance, ultrasonic velocimetry) to rheology**

Many multi-phase systems (colloidal and non-colloidal suspensions, polymeric systems, self-organized surfactant systems) show a structure at different scales. These systems exhibit complex rheological behaviours. Coupling different techniques to traditional rheometry is a powerful mean to account for the material macroscopic and mesoscopic organisation, and thus to determine the rheological behaviour of the material in proper conditions and to understand the flow-induced structure.

This paper reports on the use of three rheo-physical techniques (scattering methods, nuclear magnetic resonance, ultrasonic velocimetry) in order to better characterize the shear behaviour of complex fluids. The principle of each is first shortly described and then followed by examples illustrating its interest.

Scattering techniques (X-ray, neutrons, light scattering) can be used to obtain structural information on the same material at different scales (ranging from the nano to the microscale). NMR and ultrasonic velocimetry help evidencing flow and structure heterogeneities, thanks in particular to the local measurement of velocity profiles, which allows us to determine the rheological behaviour of the material in conditions where traditional rheometry fails.

