

Rhéologie

Co-éditrices

Sylvie Dagréou

IPREM, Université de Pau et des Pays de
l'Adour

2 avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9
sylvie.dagreou@univ-pau.fr

Françoise Berzin

FARE, Université de Reims Champagne
Ardenne, INRAE

Esplanade Roland Garros, 51100 Reims
francoise.berzin@univ-reims.fr

N° ISSN : 1763-5152

Compte tenu du rôle grandissant de la rhéologie dans de nombreux domaines, le Groupe Français de Rhéologie a souhaité renouveler sa revue pour en assurer une diffusion plus large et en faire un véritable lieu d'échanges entre industriels, chercheurs, mécaniciens, physiciens, chimistes, biologistes ou mathématiciens, qu'ils envisagent la rhéologie comme une science à part entière ou l'utilisent pour la caractérisation ou la production des matériaux.

Des articles touchant à des aspects théoriques, expérimentaux ou encore technologiques, de la rhéologie peuvent être soumis pour éventuelle publication dans *Rhéologie*. Les éditeurs décident de l'opportunité de publication d'un article, après l'avoir soumis à au moins deux experts indépendants.

Les auteurs potentiels sont invités à transmettre leurs travaux sous forme électronique à Françoise Berzin ou Sylvie Dagréou. La langue principale est le français, mais les articles en anglais peuvent être acceptés s'ils comportent une version française abrégée en fin de texte. La longueur maximum souhaitée pour les articles est d'environ sept pages mais des articles plus longs peuvent être acceptés. Outre la version papier, diffusée aux abonnés et aux membres du GFR, une version électronique de la revue est disponible sur le site internet du GFR : www.legfr.fr. Il est demandé aux auteurs de suivre les consignes présentées en fin de volume.

La revue comprend également une partie d'informations générales concernant les activités touchant à la rhéologie (formations, soutenances de thèse, séminaires, congrès, nouveautés...). Les informations susceptibles d'être publiées sont à transmettre aux éditrices.

Sommaire

Les informations du GFR

Editorial

Compte-rendu des Journées des Jeunes Rhéologues

Résumés des travaux des candidats au Prix de Thèse du GFR

Article du récipiendaire du prix Maurice Couette 2023

Design d'une cellule couplant rhéométrie/conductivité/température pour l'étude de liants hydrauliques de l'état pâteux à l'état solide

A. Poulesquen

1

Articles réguliers

Influence de la géométrie des particules et de la composition de la matrice sur les propriétés rhéologiques et électromagnétiques de filaments composites : vers l'impression 3D de matériaux absorbants électromagnétiques

A. Le Saos-Kauten, J. Ville, V. Laur, A. Maalouf, A. Chevalier, P. Roquefort et T. Aubry

10

Informations sur le Prix de Thèse et les Bourses du GFR

Consignes aux auteurs

Contents

Design of a cell coupling rheometry/conductivity/temperature for studying hydraulic binders from past to solid state

A. Poulesquen

1

Influence of particle geometry and matrix composition on rheological and electromagnetic properties of filament composites : toward 3D printing of electromagnetic absorbent composite materials

A. Le Saos-Kauten, J. Ville, V. Laur, A. Maalouf, A. Chevalier, P. Roquefort et T. Aubry

10

Les informations du GFR

Réunion du Conseil du GFR du 13 mai 2024

Frédéric Blanc nous a communiqué plusieurs informations sur l'organisation des JJR à Peyresq : 20 jeunes inscrits, 6 conférenciers « seniors » invités et deux organisateurs, soit 28 participants. Le budget est à peu près équilibré.

Pour les 60 ans du GFR à Marseille, il est décidé de faire quelque chose de festif en mettant à l'honneur les anciens présidents et les membres honoraires. L'idée d'un cocktail et d'une grande photo de groupe avec tirage de « cartes postales » pour les participants est évoquée.

Clément de Loubens demande une subvention pour organiser un workshop au Lorenz Center sur le transport dans le tube digestif. Il s'agit d'une rencontre très interdisciplinaire qui mêle alimentation, matière molle, rhéologie, modélisation... et qui est la suite d'un premier workshop organisé pendant la période Covid (et donc en distanciel) par Claude Loverdo du Laboratoire Jean Perrin. Le workshop aura lieu mi-mars 2025 et accueillera 50 participants. La subvention demandée au GFR servira à financer la mission d'un ou deux jeunes participants (doctorants ou post-doctorants). Le conseil vote une subvention de 1000 € pour cette manifestation.

Romain Castellani nous présente quelques éléments sur la fréquentation du site de gestion des adhérents où, on le rappelle, chacun peut mettre à jour ses informations personnelles et en particulier opter (ou non) pour recevoir la revue en format papier. Pour l'instant, seules 42

personnes se sont connectées. Parmi elles, 13 ont déclaré ne pas vouloir recevoir la revue au format papier. Il est décidé que le numéro de juin sera envoyé à la fois en format pdf (pour tous) et au format papier (sauf pour les 13 personnes qui ont manifesté le souhait que ce ne soit pas le cas). L'envoi de la version pdf, ou plus exactement du mot de passe permettant de télécharger la version pdf, sera l'occasion de rappeler aux adhérents qu'ils doivent se connecter sur le site de gestion pour choisir le format qui leur convient le mieux.

Julien Ville déplore que les adhésions arrivent de plus en plus tard. Ce décalage de plus en plus important impacte le bilan financier du GFR. On espère que, grâce au nouvel outil de gestion, les adhérents feront l'effort de suivre le paiement de leur adhésion et pourront faire pression sur l'administration pour que les cotisations soient réglées au plus vite.

Sylvie Dagrèou et Françoise Berzin nous informent que sept articles seront publiés dans le numéro de juin de *Rhéologie*. Le numéro de décembre sera sans doute moins fourni mais il contiendra les résumés des candidats au prix de thèse du GFR.

Emeline Talansier avec Jean-Charles Majesté et Guy Della Valle ont avancé sur les fiches polymères de l'En6clics. Ils doivent se réunir à nouveau le 15 mai avec l'ingénieur chargé d'implémenter les fiches.

Réunion du Conseil du GFR du 10 juillet 2024

Cette réunion s'est tenue en présentiel à l'Ecole des Mines.

Bloen Metzger présente l'état d'avancement de l'organisation du Congrès Annuel à Marseille. Il est prévu 50 présentations orales et 30 par affiche, qui resteront en place toute la durée du congrès.

Khalid Lamnawar présente à son tour l'avancement du congrès AERC qui va se tenir à Lyon en 2025. Le site web est maintenant opérationnel :

Welcome (rheology-esr.org)

Julien Ville fait une présentation des évolutions des masses financières, pour les recettes et les dépenses, sur ces dernières années. Il apparaît une tendance à la baisse sérieuse. Un bilan financier complet sera fait pour le 31 août. Des propositions pour lutter contre cette tendance seront discutées au conseil de septembre, en particulier l'augmentation des frais d'inscription au GFR, pour être ensuite validées en assemblée générale en octobre.

Romain Castellani et Clément de Choudens s'associent pour gérer les relations avec l'AFM et l'ESR. Pour la mise à jour du livre blanc de la mécanique par l'AFM, un comité de trois ou quatre personnes sera organisé d'ici septembre.

Réunion du Conseil du GFR du 9 septembre 2024

Le Conseil démarre sur une présentation de Isabelle Hénaut et Anselmo Soeiro Pereira sur l'« identification de l'effet réducteur de trainée (effet DRA) via la rhéologie ».

Pour l'organisation du congrès annuel et la préparation de l'Assemblée Générale en octobre à Marseille, aucun point bloquant

n'est signalé par Bloen Metzger. Elisabeth Lemaire envoie un mail d'invitation aux membres honoraires et anciens présidents.

Deux ou trois nouveaux membres du Conseil doivent être élus lors de la prochaine Assemblée Générale. Les noms de Laurence Ramos, Jorge Peixinho, Edith Peuvrel, Arnaud Poulesquen et Raber Inoubli sont listés. Ils seront contactés rapidement.

Pour une organisation future différente, il est proposé de faire un appel à bonne volonté pour des postes de « conseillers spéciaux ». Les missions de ces conseillers seraient à construire avec eux. Ensuite, en cas de postes vacants au Conseil, les conseillers pourraient alors y postuler.

Il est aussi rappelé que la composition du Conseil doit aussi garder au mieux une représentativité des thématiques scientifiques et un bon équilibre entre elles.

Le nouvel outil de gestion des adhérents sera aussi présenté en Assemblée Générale ; cela permettra notamment de déterminer le nombre de revues à envoyer sous forme papier.

Julien Ville fait une présentation en détail de l'exercice 2023-2024 et présente le budget prévisionnel pour l'année 2024-2025. Le conseil discute et valide différents changements tarifaires, qui seront votés en Assemblée Générale en octobre.

Romain Castellani et Clément de Choudens s'associent pour gérer les relations entre le GFR et l'AFM et l'ESR. Pour la mise à jour du livre blanc de la mécanique par l'AFM, il faut prévoir la mise à jour d'un texte d'une dizaine de pages sur la rhéologie. Romain Castellani a déjà contacté plusieurs collègues pour l'ai-

der dans ce travail.

Romain Castellani s'occupe également de la page LinkedIn du GFR et de créer les liens pour assurer un partage efficace des informations entre les différentes plateformes (réseaux sociaux, sites web...).

Annual European Rheology Conference - AERC 2025

14-17 avril 2025, Lyon



Comité d'organisation :

K. Lamnawar, N. El Kissi, T. Divoux, J.C. Majesté, R. Fulchiron, R. Valette, M. Le Merrer, C. Barentin, C. Picart, E. Lorenceau, A. Maazouz

Comité local d'organisation :

F. Dutertre, G. Baeza, M. Desse, M. Yousfi, M. Personne, C. De Loubens

Comité scientifique France :

P. Coussot, M. Cloitre, A. Colin, A. Lindner, F. Chinesta, C. Creton, L. Ramos, A. Ponton, G. Della Valle, A. Dufresne, L. Bocquet, P. Connes, S. Manneville, O. Pouliquen

Comité scientifique international :

J. Vermant, D. Vlassopoulos, M. Minale, I. Souza Mendes, U. Handge, C. Clasen, M. Stading, M.C. Heuzey, S. Fielding, R. Cerbino, J. de Vicente, R. Ewoldt, S.U. Egelhaaf, A. Sarkar, J.A. Kornfield, M. Zatloukal, J.F. Morris, C. Balan, M. Dziubinsky.

Des sessions classiques et/ou spéciales, animées par un grand nombre de présidentes féminines et également par de jeunes chercheurs, rassembleront les scientifiques et ingénieurs travaillant dans tous les domaines

de la rhéologie, qu'ils proviennent des universités, des centres de recherche ou des industries.

Emulsions, Foams, and Interfacial Rheology

Granular, Suspensions and Jammed Systems

New Advances in Rheometry: Experimental and Modelling Methods

Food Rheology

Industrial Rheology and Processing

Bio-rheology and Medicine

Micro-, Nanofluidics and Micro-rheology

Non-Newtonian Fluid Mechanics, Computational Rheology and AI

Self Assembling Structures and Gels

Polymer Solutions and Melts

Solids, Glasses, and Composites

Tribology versus Rheometry

Rheology and Sustainability for Energy and Production

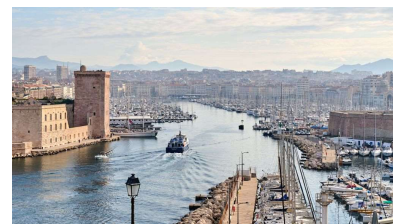
Special session celebrating the 60th anniversary of the GFR + Honoring session.

Le site du congrès est accessible à l'adresse :

Welcome (rheology-esr.org)

58^{ème} Colloque Annuel du GFR

22-25 octobre 2024, Marseille



Le 58^{ème} congrès du Groupe Français de Rhéologie a eu lieu du 23 au 25 octobre 2024 à Marseille, dans des locaux de

l'Université situés dans le jardin du Pharo, près du Vieux Port de Marseille. Il a été précédé d'une journée de cours, le mardi 22 octobre, résumant les progrès réalisés au cours des dix dernières années dans la description du comportement rhéologique des suspensions granulaires denses, permis par la prise en compte du rôle des interactions microscopiques entre les particules (friction, adhésion, forces répulsives...). Trois cours d'une heure trente ont été dispensés par Jean Comtet (Microscopic characterization and formulation of solid interfaces), Francisco Melo da Rocha (Macroscopic rheological behavior of dense granular suspensions from microscopic considerations) et François Peters (Numerical simulations of dense granular suspensions). Les supports des cours sont disponibles sur le site du GFR.

Le congrès en lui-même a connu un vif succès avec cent-vingt-sept participants, quarante-neuf communications orales et trente-deux communications par affiche. Parmi les communications orales, les participants auront pu apprécier, entre autres, les communications invitées données par Sham Tlili, Oryaëlle Chevrel et Olivier Pouliquen pour introduire trois des sessions qui ont structuré le colloque : Biorhéologie, Rhéologie des matériaux géophysiques et Rhéologie des milieux granulaires.



Les sessions plus traditionnelles du congrès du GFR ont aussi été l'occasion de présenter des travaux de grande qualité sur la rhéologie des matériaux agro-

alimentaires, des mousses, des gels, des fluides viscoélastiques et des suspensions. Le livre des résumés est disponible sur le site du GFR.

Au cours de ce congrès, trois prix scientifiques ont été décernés : le prix de la meilleure affiche à Gabriela Goncalves Marques (IMP, Lyon), le prix de thèse à Alice Pelosse (MSC, Paris Cité) et le prix Maurice Couette à Sandra Lerouge (MSC, Paris Cité).



Remise du prix de la meilleure affiche

Les participants ont aussi profité de moments conviviaux, d'abord pour fêter en grande pompe les 60 ans du GFR, célébration qui fût l'occasion de retrouver d'anciens présidents et des membres honoraires du GFR, que nous avons eu beaucoup de plaisir à revoir ! Le dîner de Gala a aussi été un très bon moment qui a permis aux participants de profiter de la vie animée du Vieux Port de Marseille.



Le conseil du GFR remercie le comité d'organisation du congrès et, en particulier, Bloen Metzger.

Procès-verbal de l'Assemblée Générale ordinaire du 23 octobre 2024, au Palais du Pharo à Marseille

L'Assemblée Générale du Groupe Français de Rhéologie (GFR) s'est tenue le mercredi 23 octobre 2024 et s'est ouverte à 17h15.

Présentation du rapport moral du Président

Elisabeth Lemaire a présenté les activités et les projets du GFR.

A ce jour, le GFR compte 146 adhérents, dont 17 personnes morales et 39 jeunes chercheurs.

Au cours du congrès annuel, seront remis le prix de la meilleure affiche (soutenu par TA Instruments), le prix de thèse (sur trois candidatures), ainsi que le prix Maurice Couette.

La revue *Rhéologie* est désormais disponible sous format numérique sur notre site. Les adhérents, au moment de leur inscription, peuvent choisir de recevoir ou non la revue sous format papier (par défaut, ils ne la reçoivent pas). En effet, Romain Castellani a mis à disposition du GFR un nouvel outil de gestion des adhérents qui leur offre ce choix, ainsi que la possibilité de vérifier s'ils sont ou non à jour de cotisation et d'actualiser, si besoin, leurs coordonnées. La publication d'articles scientifiques y est encouragée (la revue de décembre 2023 ne comprenait qu'un article scientifique, merci à Guy Della Valle !) et le spectre éditorial est élargi à la communication de brèves relatant une publication marquante ou des projets d'envergure (ANR, UE, etc.).

Au cours de l'année, l'En6clics s'est sensiblement enrichi grâce aux efforts d'Emeline Talansier, de Guy Della Valle, de Jean-Charles Majesté et de René Fulchiron qui, sur la base d'un mini-

cours donné par Jean-Charles et René au conseil du GFR, « les polymères, c'est cool », ont augmenté l'En6cyclics de nombreuses fiches de connaissances. Arnaud Saint Jalmes a le projet d'actualiser des fiches concernant les mousses. A la demande de plusieurs personnes dans la salle qui pourraient être motivées par concevoir des fiches, il est rappelé qu'elles peuvent contacter Emeline Talansier, qui a pris la responsabilité de l'En6clics au sein du conseil. Toutes les bonnes volontés sont les bienvenues, Emeline leur fera bon accueil !

Cette année, le GFR a soutenu les Journées des Jeunes Rhéologues qui ont été organisées par Frédéric Blanc et ont eu lieu à Peyresq, dans les Alpes de Haute Provence. Les projets de colloques pour l'année qui vient sont essentiellement un soutien à un Workshop au Lorentz Center, organisé par Clément de Loubens en mars 2025 sur le transport dans le tube digestif, et bien sûr l'AERC à Lyon !

Présentation du rapport financier du Trésorier

Julien Ville présente le bilan financier concernant l'exercice comptable du 1^{er} septembre 2023 au 31 août 2024. Celui-ci comprend 130 opérations réparties sur un compte chèque et un livret A hébergés par BNP Paribas. Julien Ville précise, en préambule, qu'à chaque opération correspond une pièce comptable consultable sur demande. De même, le grand livre est accessible sur demande. A noter, en 2024, l'impact du budget avec la gestion financière intégrale de l'organisation des Journées des Jeunes Rhéologues (-2224,22 €) et le versement de deux avances pour l'organisation de l'AERC à Lyon en avril 2025 (-18000 €).

D'un point de vue général, le

budget réalisé en 2023-2024 traduit la poursuite des activités du Groupe Français de Rhéologie avec notamment le maintien des recettes de cotisation (+ 6124 €), de l'édition de la revue *Rhéologie* à hauteur de deux numéros par an (- 5483,02 €), du versement des différents prix (- 4500 €), du soutien à l'organisation du colloque annuel (- 959 €), du soutien aux jeunes chercheurs (- 1500 €).

Le budget réalisé se solde par un déficit de 24 970,13 €, principalement dû à l'avance versée en faveur de l'organisation de l'AERC à Lyon en avril 2025, à l'impact de la gestion financière des Journées des Jeunes Rhéologues et au financement anticipé du Prix Maurice Couette sur l'exercice précédent.

En cohérence avec le budget réalisé, le bilan fait apparaître un impact de - 24 970,13 € entre le passif et l'actif, impliquant un total des avoirs, au 31 août 2024, d'un montant de 56 631,76 €.

En l'absence de questions, le bilan 2023-2024 est approuvé à l'unanimité.

Julien Ville attire l'attention de l'Assemblée Générale sur la baisse régulière de la trésorerie, année après année, depuis 2018, ce qui explique la lettre adressée à tous les adhérents au mois de septembre 2024. Partant du constat que (i) l'augmentation des coûts de l'organisation du congrès annuel ne permet plus au Groupe Français de Rhéologie de percevoir une partie du bénéfice réalisé, (ii) la crise inflationniste génère une augmentation des frais d'édition de la revue *Rhéologie*, (iii) le Groupe Français de Rhéologie maintient son soutien direct en faveur des jeunes chercheurs et de l'organisation de congrès et workshops, (iv) le catalogue des tarifs actuels résulte d'une conversion

des montants au 1^{er} janvier 2002 du Franc vers l'Euro, le Conseil d'Administration, réuni le 9 septembre 2024, propose, à l'unanimité, à compter du 1^{er} janvier 2025, les évolutions tarifaires présentées dans la lettre aux adhérents de septembre 2024.

En l'absence de questions diverses, les évolutions tarifaires sont approuvées à l'unanimité. A titre informel, le budget prévisionnel 2024-2025 est présenté.

En conclusion de son intervention, Julien Ville remercie l'Assemblée Générale. Il appelle à la mobilisation de toutes les unités de recherche en faveur de la participation du plus grand nombre de chercheurs, jeunes ou confirmés, à la prochaine édition de l'AERC en avril 2025 à Lyon. Il appelle, également, à davantage de réactivité de la part des unités de recherche dans le règlement de la cotisation annuelle, en privilégiant le règlement par virement bancaire. Enfin, il conclut en précisant que l'enjeu majeur, pour les prochaines années, est l'attractivité de nouveaux adhérents au sein du Groupe Français de Rhéologie.

Prix Maurice Couette 2024 remis à Sandra Lerouge

Cette année, le GFR a offert au récipiendaire du prix Maurice Couette un trophée original.



Il s'agit d'un bloc de verre dans

lequel a été gravé, via laser, un modèle 3D du montage « historique » de Maurice Couette. Le modèle 3D a été commandé à un artiste qui s'est basé pour le faire sur des photos publiées dans un ancien article de *Rhéologie* (Piau et Piau, *Rhéologie*, 8, 1-4, 2005).

Discours de remise du Prix par la présidente Elisabeth Lemaire

Sandra, le Groupe Français de Rhéologie est très heureux de te remettre le prix Maurice Couette. La rhéologie, tu es tombée dedans quand tu étais toute petite, puisque que tu as préparé une thèse à Metz, que tu as soutenue en 2000, sur les transitions de phases induites par écoulement dans les systèmes de micelles géantes. Tu as couplé des études d'optique et de rhéologie pour montrer qu'en fonction de la concentration en surfactant et en sels, ces solutions pouvaient présenter des comportements rhéologiques très différents, allant du rhéoépaississement à la rhéofluidification. Tu as montré que ces changements rhéologiques s'accompagnaient de modifications structurales, que tu as caractérisées par des mesures de diffusion de neutrons et par biréfringence. Tu observes aussi des fluctuations dans les écoulements que tu étudies et tu montres que certaines d'entre elles sont dues à des instabilités de l'écoulement lui-même et non aux changements de microstructure comme on le supposait à l'époque.

C'est un sujet que tu creuses ensuite, après ton recrutement à Paris 7 (maintenant Paris Cité). Pour cela, tu as développé des tas de méthodes couplant mesures rhéologiques et observation des écoulements. Cela t'a, par exemple, permis de montrer que les solutions de micelles géantes présentent des bandes de cisaillement induites par des modifi-

cations structurales, mais peuvent également présenter des écoulements complexes comme des rouleaux similaires à ceux de Taylor mais, cette fois-ci, dus à des instabilités élastiques. Et finalement, tes travaux ont permis de mettre fin à beaucoup de controverses que l'on trouvait dans la littérature des années quatre-vingt-dix ou deux mille, sur le rôle des instabilités inertielles et élastiques dans le comportement rhéologique « apparent » des fluides complexes. Pour cela, la communauté scientifique, en général, et la communauté des rhéologues, en particulier, t'est redevable et nous sommes vraiment heureux que tu reçoives le prix Maurice Couette.



Tu t'es beaucoup intéressée à l'écoulement de Couette (c'est vrai et c'est peut-être une raison supplémentaire de te décerner le prix éponyme ?), mais tu as aussi étudié d'autres types d'écoulement. Par exemple, tu as étudié des instabilités élastiques dans des canaux microfluidiques en serpentins. Tu as aussi étudié des instabilités de mouillage d'une fibre par un fluide viscoélastique et l'écoulement de rideaux de fluides viscoélastiques. A ce sujet, j'ai regardé ton papier dans JFM. Il fait plus de cinquante pages... Je ne le dis pas juste pour citer le chiffre mais parce que ça me semble emblématique de ton activité : quand tu t'intéresses à

un sujet, tu l'étudies à fond, jusqu'à avoir tout compris. Et ça me semble très important pour la communauté scientifique que des gens comme toi acceptent de faire ce type de travail, profond et exigeant. Donc, merci Sandra !

Avant de conclure, je voudrais répondre solennellement et publiquement à une question ou une réaction que tu as eue quand je t'ai appelée pour te prévenir que le Conseil avait décidé de te décerner le prix Maurice Couette. Tu m'as dit « oui et puis que je sois une femme ça a dû aider... ». Je t'ai bien sûr détrompée puisque ça n'était absolument pas intervenu dans nos discussions et que, de surcroît, il faut bien l'avouer, certains membres du conseil du GFR ne sont pas très sensibles à l'argument féministe... Ce ne sont d'ailleurs pas forcément que des hommes dont il est question... Je ne citerai aucun nom.... Bref, je t'ai détrompée mais j'ai ensuite réfléchi à ta remarque et je me suis dit que si l'on voulait améliorer l'égalité de genre, ce qu'il fallait c'était d'abord penser à des femmes quand il s'agit de choisir le récipiendaire d'un prix, de donner une promotion ou de trouver un conférencier invité. Une fois qu'on a pensé à des femmes et qu'elles sont dans la discussion, je pense que plus aucune discrimination positive n'est nécessaire. Les dossiers des femmes souffrent pleinement la comparaison avec ceux des hommes et elles ont toutes leurs chances ! Donc, je te le dis solennellement, Sandra, tu n'as pas reçu le prix Maurice Couette parce que tu es une femme, mais parce que tu as découvert des choses importantes pour la rhéologie. Je te félicite donc chaleureusement pour ton prix, bien sûr, mais surtout pour tout ce que tu as fait.



Les photos prises lors du congrès à Marseille ont été faites par Romain Castellani.

Editorial

Le récent congrès annuel du Groupe Français de Rhéologie, qui s'est tenu à Marseille du 22 au 25 octobre 2024, a été l'occasion de fêter les 60 ans de notre association. Nous nous réjouissons collectivement de sa longévité, mais nous devons aussi constater une baisse des adhésions...

Se repose alors la question (qui se pose d'ailleurs périodiquement à toute association) : pourquoi adhérer au GFR ?

Adhérer au GFR, c'est faire partie de la communauté française des rhéologues. Chaque évènement organisé par le GFR est l'occasion de constater que cette communauté scientifique est à la fois dynamique et bienveillante. Faire partie du GFR, c'est s'enrichir au contact de ses membres et de la grande diversité de leurs approches scientifiques et des domaines d'application sur lesquels ils travaillent. C'est faire de belles rencontres scientifiques... et humaines !

C'est aussi faire partie d'une communauté qui a fait le choix de porter une attention toute particulière à ses membres les plus jeunes. Au travers d'évènements comme les Journées des Jeunes Rhéologues, au travers des bourses destinées à faciliter la participation à des congrès, au travers des prix qui permettent de mettre en valeur les jeunes talents, le GFR entend jouer pleinement son rôle de tremplin pour celles et ceux que nous formons à la rhéologie et qui sont amenés à perpétuer le dynamisme de notre discipline.

Enfin, et à quelques mois de l'Annual European Rheology Conference (AERC), qui se tiendra à Lyon du 14 au 17 avril 2025, faire partie du GFR, c'est être fier que nos collègues d'Auvergne-Rhône-Alpes se soient vu confier cette organisation. Nous y voyons une forme de reconnaissance. Encore un bel évènement en perspective !

Pour toutes ces raisons... à vos formulaires d'adhésion au GFR ! Et bien sûr, n'hésitez pas à passer le mot dans vos labos...

Françoise Berzin

Sylvie Dagréou

Editrices

Compte-rendu de Journées des Jeunes Rhéologues 2024

Les Journées des Jeunes Rhéologues (JJR) sont une occasion pour les doctorants et les post-doctorants de présenter leurs travaux récents et de découvrir les travaux des autres jeunes chercheurs avec qui ils seront amenés à échanger au cours de leur carrière de chercheur dans le secteur académique ou industriel. Ces journées leur permettent également de rencontrer des chercheurs plus confirmés qui ont eu une contribution importante à la rhéologie et qui font le point, à l'occasion d'un cours/conférence, sur un domaine particulier. Les échanges entre ces conférenciers invités et les jeunes chercheurs se poursuivent tout au long des journées et permettent de discuter des différentes facettes du métier de chercheur et des enjeux actuels de la rhéologie.

Cette année, les JJR se sont déroulées dans le très beau village de Peyresq, perché à 1500 mètres d'altitude sur un éperon rocheux des Alpes de Haute Provence. Ce village abrite tout au long de l'année des rencontres scientifiques, artistiques ou culturelles. Le site de Peyresq offre beaucoup de qualités rarement rencontrées dans les congrès scientifiques. Le lieu est magnifique, l'isolement du village est propice aux rencontres scientifiques et humaines entre participants ; enfin, son calme invite à la réflexion.

Mais c'est surtout grâce à la bonne humeur, au sérieux et à la bonne entente de l'ensemble des participants, jeunes et moins jeunes rhéologues, que ces JJR 2024 ont été un grand succès.



Résumés des conférenciers invités

Guillaume Ovarlez, Laboratory of Future, Bordeaux

X-ray Imaging of flowing suspensions

A key element to understand the rheological behavior of suspensions is their microstructure: the spatial distribution of particles depends on flow history, which has an impact on the suspension macroscopic properties. This appeals for the development of experimental tools allowing for the 3D imaging of particles in viscosimetric flows.

At a macroscopic scale, concentrated suspensions often display concentration inhomogeneities, due to shear-induced migration. These inhomogeneities can lead to the formation of jammed regions, which have a strong impact on the measured behavior. It is crucial to describe this phenomenon near the jamming transition and in shear-thickening fluids. It is thus necessary to develop new tools to get time- and spatially-resolved concentration fields in flowing suspensions.

In this talk, we present recent developments to tackle these issues with the help of X-ray Imaging.

We first present a technique to image the microstructure of suspensions of non-Brownian particles in 3D, using X-ray computed tomography and sub-voxel identification of particle centers. We illustrate its interest on a few examples. We show that one can get an isotropic microstructure after mixing. Under shear, the microstructure becomes anisotropic in the shear plane, whereas it is isotropic in the 2 other planes. While for Newtonian suspensions the anisotropy is independent on the shear rate, we show that for a yield-stress suspension it depends on it; this implies a shear-dependent behavior of the suspension. Finally, we evidence particle alignment along both solid surfaces and free interfaces.

We then present a technique to get time-resolved 2D concentration fields in a rheometric flow, thanks to 2D X-ray radiography. We illustrate its interest for shear-thickening fluids. We show that most suspensions display strong concentration inhomogeneities at the onset of Discontinuous Shear thickening (DST), which poses the question of the intrinsic (local) behavior of DST suspensions and might lead to revisit the interpretation of this behavior.

S. Deboeuf, N. Lenoir, D. Hautemayou, M. Bornert, F. Blanc, G. Ovarlez, Imaging non-Brownian particle suspensions with X-ray tomography: application to the microstructure of Newtonian and viscoplastic suspensions, *J. Rheol.*, 62, 643-663 (2018).

M. Gholami, A. Rashedi, N. Lenoir, D. Hautemayou, G. Ovarlez, S. Hormozi, Time-resolved 2D concentration maps in flowing suspensions using X-ray, *J. Rheol.*, 62, 955-974 (2018).

Sandra Lerouge, Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, Paris

Couplage structure/écoulement dans les systèmes viscoélastiques : « transitions de phase » et instabilités hydrodynamiques

Les fluides complexes présentent souvent des propriétés viscoélastiques, intermédiaires entre celles du fluide visqueux et du solide élastique. Au contraire des fluides simples comme l'eau ou l'huile, les fluides complexes possèdent une structure mésoscopique ou supramoléculaire, dont les degrés de liberté sont facilement excitables par les écoulements usuels. Ce couplage structure/écoulement peut notamment induire des transitions de structure et des instabilités. En particulier, les écoulements de fluides viscoélastiques sont souvent instables dans des régimes où les effets inertiels sont négligeables. Ces instabilités sont pilotées par les forces élastiques et conduisent à des dynamiques spatio-temporelles complexes qui rappellent parfois la turbulence inertielle. En pratique, elles sont l'un des principaux facteurs limitant les procédés de transformation des polymères. En revanche, elles pourraient être mises à profit pour mélanger efficacement à petite échelle en l'absence d'inertie. Au cours de cette présentation, j'introduirai la notion de couplage structure/écoulement à travers différents exemples de systèmes polymériques (polymères classiques et polymères vivants) s'écoulant dans diverses configurations d'écoulement et je présenterai les signatures mécaniques globales correspondantes. Pour chaque comportement, je décrirai l'effet de ce couplage sur l'hydrodynamique des systèmes, montrant la nécessité d'une caractérisation de l'écoulement à l'échelle locale.

Bloen Metzger, IUSTI, Marseille

Physique des suspensions granulaires

Je discute en premier lieu de la différence fondamentale entre suspensions de particules en sédimentation et suspensions cisailées, les premières étant dominées par les interactions hydrodynamiques longues portées, tandis que les secondes sont pilotées principalement par des effets géométriques découlant des contacts solides entre particules. Je présente ensuite des résultats plus récents mettant en évidence le rôle crucial des contacts frictionnels sur la rhéologie des suspensions granulaires denses ; d'abord, en décrivant le modèle de transition frictionnelle récemment proposé pour décrire le comportement rhéo-épaississant de certaines suspensions denses, ensuite, en présentant un nouvel outil rhéologique - le Capillarytron - permettant d'accéder aux lois constitutives de ces suspensions. Enfin, je montre comment, au delà de la rhéologie, ces nouvelles lois d'écoulement permettent d'expliquer l'émergence d'instabilités hydrodynamiques.

Jean-Charles Majesté, René Fulchiron, Institut des Matériaux Polymères, Saint Etienne, Lyon

Viscoélasticité et dynamique moléculaire des polymères à l'état fondu

Dans un premier temps, l'exposé redéfinira la notion de viscoélasticité, appliquée aux polymères à l'état fondu, en tant que comportement dépendant du temps. On l'illustrera en comparant les résultats issus de différents types d'expériences (en transitoire, stationnaire, en balayage fréquentiel). Ensuite, sur la base de la dépendance en température de la fonction de relaxation, on montrera les possibilités d'extension des domaines temporel et fréquentiel via la construction de courbes maîtresses quantifiant l'activation des mouvements moléculaires. L'effet des paramètres moléculaires du polymère (masse molaire moyenne, distribution de masses molaires, branchements, ...) sera enfin interprété sur la base de théories de dynamique moléculaire décrivant les mouvements locaux (à l'échelle des segments de chaîne) et plus globaux (à l'échelle de la macromolécule). Nous présenterons alors un panorama des différents modèles existant à ce jour pour prédire le comportement viscoélastique des matériaux polymères en discutant leurs hypothèses, l'accessibilité des paramètres et leur domaine d'application.

Annie Viallat, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille

Les fluides biologiques, des macromolécules aux cellules individuelles, aux tissus. Rôle des propriétés rhéologiques sur l'émergence et le maintien de fonctions physiologiques

- 1) Les grands fluides biologiques dans les systèmes vivants et les différentes fonctions physiologique assurées.
- 2) Propriétés rhéologiques du sang et de ses constituants cellulaires pour une microcirculation adéquate.
- 3) Clairance mucociliaire dans les bronches, rôle de la rhéologie du mucus. Systèmes actifs et auto-organisation.
- 4) Dynamique des tissus vivants. Eléments de mécanobiologie.



Résumés des travaux des doctorants

Flow asymmetry in planar flows enhanced by viscoelasticity

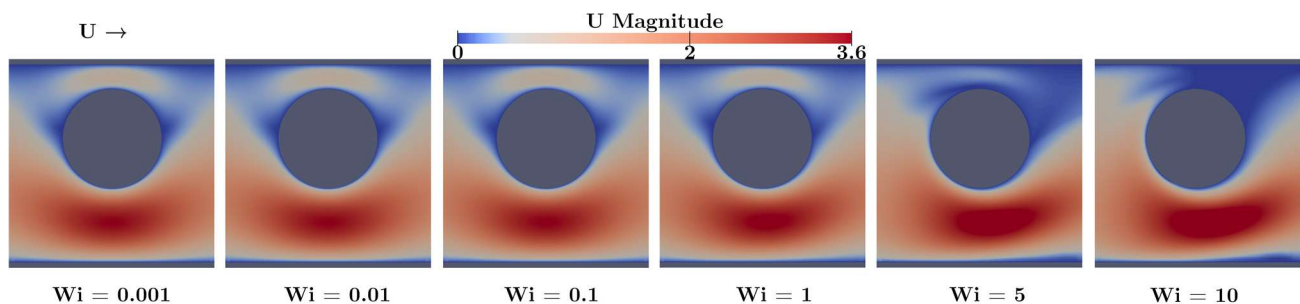
V. ChandraShekar, A. Ayala, B. Laclau, J. Maurice, R. Gaougaou, G. Maîtrejean, H. Bodiguel

Laboratoire Rhéologie et Procédés, Université Grenoble Alpes

Planar flow of viscoelastic liquids is a well-established phenomenon be it past a confined cylinder or in other simple geometries like a T-Junction, especially since the former serves as a traditional benchmark problem in numerical studies providing crucial insights into the complex kinematics of these fluids. The significance of the studies around the flow behaviour in these geometries lies in the litany of industrial applications from polymer mixing to offshore oil rigs.

The studies of note to this work are surrounding asymmetric flows where a new viscoelastic flow instability has been observed. Above a critical Weissenberg number (Wi , a dimensionless number used to describe the strength of elastic forces to viscous forces), complex fluid flow past a confined cylinder becomes highly asymmetric. This has been seen experimentally and numerically in Worm-like Micelles and shear-thinning viscoelastic liquids [1,2], where the liquids have preferential pathway around the cylinder above a critical Wi .

This work explores viscoelastic planar flow but with a twist, with the introduction of a geometric asymmetry. In the case of viscoelastic planar flow past a confined cylinder, the cylinder is placed off-center from the center-line of the channel. With the introduction of this geometric asymmetry, an intensified flow asymmetry arises at high Weissenberg numbers, but notably much lower than the Wi reported in aforementioned works. A critical Weissenberg number is observed beyond which the flow drops almost to zero in the narrower pathway around the cylinder. A similar phenomenon is also observed in a planar flow in a T-junction and Y-junction with asymmetric branches. This phenomenon is studied using two-dimensional FVM simulations of an Oldroyd-B and WhiteMetzner fluids and in experiments of partially hydrolysed polyacrylamide (HPAM) solutions flowing in microfluidic and millifluidic devices.



Velocity contours around a confined cylinder (from simulation)

[1] Haward S.J. et al., Flow of wormlike micellar solutions around microfluidic cylinders with high aspect ratio and low blockage ratio, *Soft Matt.*, 15, 1927–41 (2019).

[2] Varchanis S. et al., *Asymmetric flows of complex fluids past confined cylinders: A comprehensive numerical study with experimental validation*, *Phys. Fluids*, 32, 053103 (2020).

Interfacial rheological properties of plant proteins at air/water interface as a tool to predict their foamability

M. Assaf^{1,2}, P. Marchal¹, V. Sadtler¹, O. Mesieres¹, S. Beaubier¹, R. Kapel¹, T. Hamieh^{2,3},
T. Roques-Carmes¹

¹LRGP, Université de Lorraine-CNRS, UMR 7274, 1 rue Grandville, Nancy

²Université Libanaise (UL), Beirut, Liban

³Maastricht University, Maastricht, Netherlands

Foamed foods have been a significant part of human nutrition. Due of their unique properties and attractive appearance, they are involved in a variety of formats, such as beer, ice cream, and cakes.

Liquid foams are thermodynamically unstable, because the continuous aqueous medium and the air bubbles do not have any liking for one another. To stabilize the foam, surface-active molecules are needed. The majority of surface-active species used are the low molecular weight surfactants, amphiphilic polymers, and colloidal particles. However, to meet the demands for a circular economy, such as using molecules from renewable plant resource is essential to replace the conventional foaming agents with bio-based surface-active molecules of plant origin.

This study aimed to examine how the interface changes in response to a compression/expansion deformation called dilatational rheology, and to investigate the relationship with, or its impact on, foamability (foam stability and foam quality) in terms of applications.

To better understand the response of mobile interfaces to deformation produced by dilatational rheology, a comparison study of interfacial properties (in terms of surface tension, elasticity, and viscosity of the interface) for different interfacial layers formed by various proteins at the air/water interface was carried out using a drop tensiometer. Plant proteins from oilseeds were assayed as green surfactants (from sunflower, rapeseed, and linseed), and bovine serum albumin (BSA) was used as a reference.

Foamability depended on the nature, and the concentration of the surface -active agent, and also on liquid phase viscosity. The four proteins at several concentrations, were used to prepare foams by using a protocol that we have developed in the laboratory. The foam stability was studied by following the evolution of the foam by measuring the height as a function of time.

In conclusion, our study methodology, coupling physical chemical characterization and process allowed obtaining a reliable relationship between the interfacial rheological properties and foamability of these plant proteins.

Stiffen and dissipate with liquid inclusions in a solid matrix

E. Gilbert, A. Salonen, C. Poulard

UMR782 SayFood, INRAE

Solid emulsions are composite materials made of liquid droplets encapsulated in a solid continuous phase. Their structure which is similar to liquid emulsions and solid dispersions allow for a large array of control parameters, including the rheological response of the continuous or the dispersed phase, or even the structure of the emulsion. These singular systems are ideal candidates to generate materials with a fine-tuned rheological response, both in their elastic response and their viscous dissipation. We generate solid emulsions of poly(ethylene glycol) (PEG) in poly(dimethyl siloxane) (PDMS), and characterize their oscillatory rheology. The generation method, which influences the droplet size, and the stiffness of the continuous phase, show the non-trivial influence of the elastocapillary number which compares the influence of the elastic response of the matrix and of the capillary pressure within the droplets over the rheology of the composite. We focus on a series of samples for which the competition between the interfacial tension and the elastic response of the continuous phase leads to different evolution of the storage and the loss modulus when the liquid volume fraction in the emulsion increases.

Structure-properties relationship of recycled PVC

L. Bon, I. Hénaut, M.-H. Klopffer, K. Lamnawar

IFPEN, INSA Lyon, IMP & ED34 Matériaux

Due to their properties, technical and economic advantages, plastics are ubiquitous in our daily lives. Today, we are facing overproduction and overconsumption of plastics, aggravating the pollution crisis in the world. Recycling is therefore widely considered and optimized for certain materials, but others pose more difficulties. This is the case with polyvinyl chloride (PVC) which, due to its high content of various additives, cannot be incinerated or buried. It also cannot be mechanically crushed because the lifespan of PVC is about 40 years and, in the meantime, the main additives used are no longer allowed according to the French and European legislation REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals). For this reason, our topic focuses on a chemical recycling method for highly formulated PVC, based on the dissolution-precipitation method that separates PVC from its additives. Thus, our work has so far been focused on the dissolution part with measurements in rotational rheology and with Couette geometry. We carried out a study with PVC samples of different molecular weights ($M_n = 35\,000$ and $99\,000$ g/mol) and several solvents effective for PVC dissolution (2 non-CMR ketones), in order to establish the intrinsic viscosities of these PVC/solvent pairs at different temperatures (80°C and 100°C). This allows us to get an idea of the state of the commercial polymer in a solvent. The aim is to compare this chemical state with the same PVC recovered after a precipitation step. We also want to compare it with the same PVC that we would have formulated before, with additives approved by REACH, to get closer to a realistic case. Finally, we are also conducting a study on the viscosity index "K-Value" according to Fikentscher, which allows us to identify the molar mass of an unknown PVC sample but also to characterize its additive content.

Tunable rheological behavior of ionomer dispersion via formulation

J. Burghart, Y. Medina-Gonzalez, S. Meeker, G. Ovarlez

Laboratoire du Futur, Syensqo, Université de Bordeaux, UMR 5258, Pessac

Ionomers are commonly used in the formulation of inks [ionomer/solvent/catalyst] for Catalyst Layer (CL) fabrication of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) [1]. PEMFCs have been paving the way for clean mobility for the past few decades. As a zero-emission electricity source, this technology has a promising energy supply potential. Despite the overall electrode fabrication process being quite simple [2] and numerous innovations on PEMFC components having emerged, there is to this day no state-of-the-art rationalization of formulating inks and fabricating CLs. This gray area comes from a lack of understanding on the links between properties, structures and performance within the CL fabrication process.

We present here the establishment of two ionomer dispersions formulation protocols, namely Fresh and Heated. N-propanol / water solvent mixtures are used, and the ionomer concentration is fixed at 4 wt% [3]. The impact of propylene glycol addition on rheological behavior, as well as the impact of heating time on ionomer aggregates size are shown for two chosen systems. Rheological behavior is analyzed through shear rate sweep experiments. A 60 mm smooth cone and plate geometry is used with a fixed gap of 0,033 mm. Aggregate size is analyzed through Dynamic Light Scattering measurements at 1 wt% ionomer.

As for the impact of the N-propanol / water solvent ratio on dispersion viscosity, it is identified as linear on the Fresh samples, with an exponential increase on Heated samples. Rheological behaviors exhibited by Fresh samples are exclusively Newtonian. A Herschel-Bulkley type shear-thinning behavior is identified for one Heated sample. The rheological response of dispersions to heating is shown to be tunable through propylene glycol addition. A correlation is observed between ionomer aggregate size and heating time, which could hint at the transition to a shear-thinning behavior. Overall, the rheology of the samples is found to be strongly dependent on the formulation protocol.

[1] S. Litster et al., *J. Power Sources*, 130, 61-76 (2024).

[2] Y. Guo et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 27119-27128 (2021).

[3] Q. Gong et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 37004-37013 (2021).

Exploring the relative importance of strain rate and strain in governing yielding in oscillatory shear experiments

M. Helfer, V. Trappe

University of Fribourg, Department of Physics, 1700 Fribourg, Switzerland

The yielding behavior of materials is typically assessed in either steady shear experiments exploring the flow behavior as a function of shear rate (flow curve) or in amplitude sweeps exploring the storage and loss modulus as a function of strain. In this work, we address to what extent the variation of shear rate in amplitude sweeps relates to the yielding characteristics observed in flow curves by investigating the mechanical behavior of an over-jammed dispersion of Carbopol-microgels. In agreement with the Rutgers-Delaware rule, we find that beyond a critical strain the maximum stress measured in amplitude sweeps depends on the maximum shear rate explored during oscillation, denoted by the correspondence of the stress values obtained in respectively oscillatory and steady shear experiments.

To further explore the importance of shear rate in oscillatory shear we devise amplitude sweeps in which we vary both the amplitude and the frequency so that the maximum shear rate is maintained constant. The maximum stress values obtained in these experiments are in reasonable agreement with those obtained in start-up experiments, which further denotes the importance of the shear rate in determining the mechanical response of viscoelastic solids subjected to oscillatory shear.

Manufacturing of biosourced multifunctional materials via ternary blends

B.A. Huynh, T. Domenech, F. Berzin

Université de Reims Champagne-Ardenne, INRAE, FARE, UMR A 614, FAREMAT, Reims

As an alternative to petroleum-based materials and considering the demand for sustainable and ecological-friendly materials, the research on bio-sourced materials aims at producing competitive products, with a focus on multifunctional materials. Flow-induced structuration of ternary blend materials composed of immiscible polymers and colloidal particles allows for morphological control of the blends, based on their composition. Hence, this way of forming structured materials is promising for creating materials that are both bio-sourced and multifunctional, based on the contribution of their microstructure and the inherent properties of their bio-sourced components. Besides cellulose, lignin is the second most abundant biopolymer in the lignocellulosic group and exhibits promising properties such as antioxidation and antibacterial efficacy. However, due to its structural complexity, studies on lignin for the manufacturing of multifunctional materials have just emerged in recent years. We aim to develop bio-sourced multifunctional materials with ternary blend structures by combining technical lignin with two other bio-sourced thermoplastic polymers. Specifically, lignin is incorporated with polyamide 11 (PA11) and polylactide (PLA) in a molten state using an internal mixer and then up-scaled via a twin screw extruder. The developed polymers undergo rheological tests to evaluate their viscoelasticity and thermostability. These materials are anticipated to inherit characteristic properties from each component within the ternary blend. In addition, a morphological mapping among three components will be constructed in order to predict the relationship between the fractional component and the morphological structure of the ternary blend.

Improving the recyclability of multilayer films and multi-component polymer systems

H. Adam¹, M. Yousfi¹, A. Maazouz^{1,2}, K. Lamnawar¹

¹Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne

²Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Maroc

Multilayer films are a combination of several layers obtained using the coextrusion process. Thanks to their mechanical, optical, physicochemical and barrier properties, they are widely deployed in the food, agricultural, cosmetics and pharmaceutical industries. However, the recyclability of these multilayer materials is complex due to their heterogeneous compositions. In this study, we paid particular attention to the recyclability limits of the various polymer constituents, the corresponding model blends and multilayer films. The materials studied include LDPE, PP, EVOH-based barrier layers and PA, as well as maleic anhydride-grafted PP, used as a binder between the various layers.

Several types of multilayer film configuration are designed in this study, namely: binder-free configurations, PP/EVOH/PP, PP/PA/PP achieved by an innovative forced-assembly coextrusion technology, and binder-containing configurations, PP/L/EVOH/L/PP, PP/L/PA/L/PP. The effect of barrier layer concentration on the recyclability of multilayer structures was examined.

The thermal stability of virgin polymer materials and blends from multilayer films was evaluated as a function of the number of mechanical recycling cycles using twin-screw extrusion. Various compatibilizers were then used to enhance their rheological and mechanical properties. A comparison between the different multilayer configurations enabled us to define the most stable structures for mechanical recycling.

Electromechanical couplings in nanoconfined electrolytes

J. Allègre, B. Cross, R. Lhermerout

Laboratoire interdisciplinaire de physique, Grenoble

Liquid electrolytes exhibit rich transport phenomena, involving displacements of matter (flow) and charge (electrical current), which are coupled in the presence of charged solid surfaces. These transport processes dictate the mechanical and electrical responses of electrolyte at interfaces and in confinement, which are at the heart of crucial applications such as energy storage [1] (e.g., supercapacitors, batteries, fuel cells) and energy harvesting (osmotic/blue energy) [2]. In order to develop technologies with boosted performances, it is necessary to reach a fundamental understanding of the electromechanics of electrolytes under nanoconfinement.

My project aims to experimentally probe the electrochemical couplings within an electrolyte under controlled nanoconfinement. The followed approach consists of combining two techniques: the dynamic Surface Force Apparatus (dSFA) which quantifies the nano-rheology of a liquid confined between two solid surfaces [3], and the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) which gives access to electrical response of an electrolyte in contact with an electrode [4].

During the talk, I will start by presenting the principle and the implementation of the setup. I will then tell our quest for a model physico-chemical system with high stability and low specific adsorption. I will finally discuss preliminary measurements of electromechanical couplings in nanoconfined electrolytes.

- [1] Simon et al. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Mater.* 7, 845-854 (2008).
- [2] Siria et al. New avenues for the large-scale harvesting of blue energy. *Nature Reviews Chem.* 1, 0091 (2017)
- [3] L. Garcia, C. Barraud, C. Picard, J. Giraud, E. Charlaix, and B. Cross. A micro-nano-rheometer for the mechanics of soft matter at interfaces. *Rev. Sci. Instrum.* 87, 113906 (2016)
- [4] S. Wang et al. Electrochemical impedance spectroscopy. *Nat. Rev. Methods Primers* 1, 41 (2021)

Wall slip of dense suspensions of polymer microgels

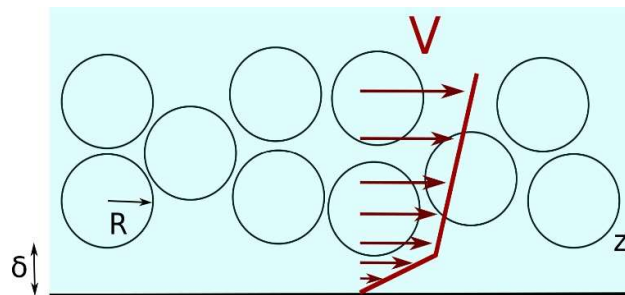
M. Gunny¹, F. Caetano², M. Le Merrer², C. Barentin², J.D. McGraw¹

¹ Gulliver CNRS UMR 7083, PSL Research University, ESPCI Paris, et IIPGG, 6 rue Jean-Calvin, Paris,

² Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, Villeurbanne

Dense suspensions of polymer microgels such as Carbopol belong to the category of yield-stress fluids. Such fluids are widely used in many fields like cosmetics, building, or oil extraction due to their interesting mechanical properties, intermediate between liquid and solid. Indeed, they are elastic-like at low stresses but flow at stresses larger than the yield stress. Moreover, their flow is very dependent upon wall properties, as they can exhibit significant slip [2], especially along smooth walls or under confinement.

Here we study the slip of sodium polyacrylate microgel suspensions flowing along smooth walls using two complementary techniques: (i) Total Internal Reflection Fluorescence microscopy (TIRF) and (ii) micro-Particle Image Velocimetry (μ -PIV). In doing so, we measure the velocity profile inside micro-channels at two complementary scales: (i) With TIRF we observe fluorescent tracers located between 100 and 600 nm from the wall and characterize their velocity and their distance to the wall [3] – meanwhile (ii) velocity profiles in the whole micro-channel of 300 μ m thickness are obtained by micro-PIV [4]. The resulting velocity profiles in the vicinity of the wall are obtained at different pressure gradients. At low pressure gradients, pure slip is observed while at larger pressure gradients, the velocity profiles exhibit two slopes highlighting the coexistence between two phases, as sketched in the figure: a lubricating layer of solvent highly sheared close to the wall coexisting with the dense suspension of microgels, which is less sheared. These measurements constitute the first direct observation of the lubricating layer (\approx 100 nm) in the case of dense suspensions of polymer microgels. Our results open the way to more quantitative studies of the lubricating layer at the origin of wall slip of complex fluids.



Theoretical velocity profile in the flowing suspension.

- [1] D. Bonn, M.M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, S. Manneville, *Rev. Mod. Phys.*, 89, 035005 (2017).
- [2] M. Cloitre, R.T. Bonnecaze, *Rheol. Acta*, 56, 283 (2017).
- [3] G. Guyard, A. Vilquin, N. Sanson, S. Jouenne, F. Restagno, J.D. McGraw, *Soft Matt.*, 17, 3765 (2021).
- [4] J. Péméja, B. Géraud, C. Barentin, M. Le Merrer, *Phys. Rev. Fluids*, 4, 033301 (2019).

Flows of concentrated suspensions under vibration

A. Leepinlauskys, G. Ovarlez

Laboratory of the Future, Syensqo, Université de Bordeaux, UMR 5258, Pessac

With the development of printing techniques, new objectives are being fixed. E.g., in the context of Direct Ink Writing, also known as 2D printing, concentrated suspensions of thermoplastic particles are used with the aim of controlling the composition throughout the printing process: flow, shaping, drying. The suspension must flow in the millifluidic circuit used for printing but should solidify as a stable form when printed and must be homogeneous in term of distribution of the suspension in the matrix. Such a versatile suspension (solid at rest/ fluid in the printing device) may be obtained by using vibrations during the printing to open the contacts between the particles and fluidify the suspension reversibly, creating a non-frictional suspension during the flow, and a frictional suspension once deposited.

The first goal of our work is to bring more knowledge and a deeper understanding of the behavior of frictional ideal suspensions under vibrations. We study the rheological behavior of suspensions of polystyrene particles in a silicone oil with a vane-in-cup geometry, the cup being vibrated by a shaker. The investigation is conducted across the entire range of suspension volume fraction for different suspending fluid properties (density, viscosity) and various amplitude and frequency of vibration. Shear Reversal experiments are performed in order to differentiate between the hydrodynamic forces and the contact forces [1]. Thanks to these investigations, frictionless particles are compared to frictional suspensions under vibrations. The final goal is to design a millifluidic circuit coupled to vibrations with an X-Ray imager to follow the local density variations along the process.

[1] Lemaire E. et al., Rheology of non-Brownian suspensions : a rough contact story, *Rheol. Acta*, 62, 1-16 (2023).

Exploration of the ultrasonic effects on the rheology of suspensions for 2D printing of composite materials

H. Mokline, A. Izzet, X. Jia, G. Ovarlez, A. Colin

ESPCI Paris, PSL Research University, MIE-CBI, 10, Rue Vauquelin, Paris

Our study focuses on the development of an innovative 2D printing technology aimed at achieving high spatial resolution of patterns as well as excellent mechanical properties for composite materials. The use of threshold fluids is essential to this printing process. These fluids must be able to flow in the millifluidic circuit used, then solidify into a stable form after printing, while ensuring homogeneous distribution within the matrix.

Our original approach involves using ultrasonic vibrations to temporarily fluidize highly concentrated suspensions during the printing phase. Our first step is to study the effects of ultrasound on the rheology of suspensions composed of non-Brownian particles immersed in Newtonian fluids. We specifically analyze the rheological behavior of polystyrene particle suspensions in silicone oil, in different millimeter-scale geometries, with and without flow, subjected to continuous excitation of ultrasonic waves generated by a piezoelectric transducer.

Our preliminary results reveal a significant decrease in suspension viscosity when subjected to ultrasonic excitation. This observation suggests the possibility of transient fluidization of suspensions, thereby paving the way for printing patterns with increased spatial resolution. Indeed, our initial observations show that the viscosity decrease is associated with the formation of concentrated particle zones and diluted zones. The flow becomes heterogeneous and more fluid due to the presence of diluted zones. Our ultimate goal is to design a millifluidic circuit coupled with vibrations, combined with an X-ray imager, to monitor real-time local density variations throughout the printing process.

Rheological characterization of pea/wheat protein high moisture extrudates using a pre-shearing capillary rheometer

T. Purcell, G. Della Valle, G. Delaplace

Biopolymers Interactions & Assemblies (BIA), INRAE, Nantes et Unité Matériaux et Transformations (UMET), INRAE, Villeneuve d'Ascq

The development of plant-based meat analogs (PBMA) represents a significant opportunity to address environmental, ethical, and health concerns associated with traditional meat production. However, to realize this potential, it is crucial to understand and simulate the rheological behavior of PBMA during extrusion.

Currently, there is a dearth of comprehensive characterizations in the literature regarding the PBMA rheological properties, especially those incorporating pea and wheat proteins. We aimed to fill the existing gap in literature by conducting a thorough rheological characterization of the protein high moisture extrudates.

In this purpose, we employed the Rheoplast pre-shearing capillary rheometer, which offers the advantage of simulating extrusion while controlling processing conditions. Specifically, we focused on elucidating the rheological behavior of a blend of pea protein isolate and gluten processed for different extrusion temperatures (100-140°C) and water contents (50-60%, total wet basis). Experimental results show that the shear viscosity of the material followed a power law, in a temperature interval [60,120°C] for shear rates comprised between 10 and 10⁵ s⁻¹. The values of consistency index ranged from 480 to 5000 Pa.sⁿ, and the flow index n ranged from 0.25 to 0.7. By applying time-temperature superimposition principle, values of activation energies were derived and varied from 6000 to 1200. This study provides further research on numerical simulation of the high moisture extrusion process, with the necessary rheological data. In addition, current research focuses on structural investigation to ground their interpretation and enlighten the mechanisms of fibrillation of PBMA during extrusion.

Acknowledgements: this work is performed in the frame of T. Purcell's PhD thesis, sponsored by Nxtfood.

Biopolymer-induced drag reduction: an experimental investigation

R. Elkhoury¹, B. Figliuzzi², E. Hachem¹, A. Pereira¹

¹ Mines Paris, PSL University, Centre for material forming (CEMEF), UMR CNRS 7635, Sophia-Antipolis

² Mines Paris, PSL University, Center for Mathematical Morphology (CMM), Fontainebleau

Climate changes, global warming, deforestation, demographic modifications, disordered urbanisation, imbalances between availability and demand, and geopolitical conflicts have been bringing water scarcity into the spotlight. According to the World Health Organization, by 2025, half of the world's population will live in water-stressed areas. Worst predictions are announced for 2050 when the planet's population should achieve approximately 10 billion people. Hence, the consequences of a water shortage global scenario cannot be overemphasised. Avoiding the projections mentioned above includes the development of processes that optimise water use. In this sense, an important technique is the biopolymer-induced turbulent drag reduction: a dramatic pressure drop decrease of up to 70% in turbulent flows induced by the addition of a tiny amount (parts-per-million) of biopolymers, such as the aloe vera extracted ones. This plant, whose cultivation requires a small amount of water, almost no maintenance and low budget investments, produces a stable and non-toxic natural mucilage that, thanks to its mechanical properties, can interact with turbulent flows, partially suppressing their chaotic nature and, consequently, the wall shear stress in pipelines. As a result, a tremendous reduction of pumping costs (associated with the diminution in the number of used pumps) and water leaks (related to the prevention of pipe fractures due to the wall shear stress decrease) is observed, which ultimately can be converted into productivity gain in farms and/or industrial complexes. However, lacking a priori physical understanding of the interactions between the rigid biopolymers and the turbulent flow, the control of the mentioned technique is now often done by trial-and-error, and thus it is far from optimal. Here, we explore experimentally the physical mechanisms driving the biopolymer-induced turbulent drag reduction. Experiments are carried out in a transparent Taylor-Couette flow cell coupled to a rotational rheometer and designed to achieve turbulent flows. Four biopolymers are used: aloe vera, xanthan gum, agar-agar and pectin.

From saliva aerosolization to spit production

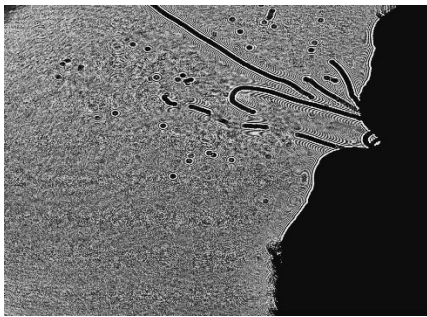
T. Xabada, C. Ligoure, M. Abkarian

Laboratoire Charles Coulomb, Centre de Biologie Structurale, Montpellier

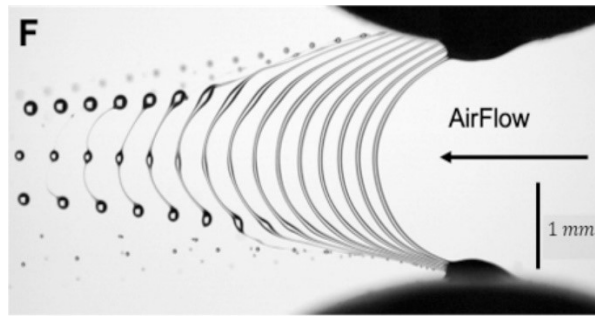
Phonation produces aerosols, and speech has proven to be a pernicious, invisible, yet potent viral transmission route among asymptomatic individuals in the Covid-19 pandemic. To develop comprehensive mitigation strategies and mechanisms to control transmission, it is crucial to understand the atomization processes during speech.

Here we present a preliminary study on the destabilization of saliva filaments produced artificially by the fast and controlled displacement of two surfaces in a few milliseconds mimicking the opening of the lips observed during bilabial stop consonant phonation.

We describe the process by which these filaments are deformed and destabilize under rapid air flow conditions of tens of meters per seconds analogous to the conditions representative of consonant plosion. We finally propose an analytical model to describe the shape of the filaments and discuss their destabilization into droplets in relationship to the rheology of the solution.



Spit production when pronouncing the first 'Pa' of 'PaPa', a plosive bilabial consonant.



Deformation and breakup of a purely newtonian fluid (glycerol) in an experimental quick extension set-up to study the thinning, destabilization and breakup of deformed fluid filaments.

Influence of adhesion in the shear-thinning of non-Brownian concentrated suspensions

S. T. Lo

Institut de Physique de Nice

The study of the rheology of non-Brownian suspensions has made significant progress over the last ten years through experimental work and numerical simulations. In particular, these studies have made it possible to explain the shear-thinning observed in most non-Brownian concentrated suspensions by variable friction between particles (Chatté et al., 2018; Lobry et al., 2019), with the friction coefficient decreasing as the shear stress is increased. From a rheological point of view, shear-thinning can be represented by a jamming volume fraction that typically increases from 0.55 to 0.68.

Another possible origin of shear-thinning is adhesion, responsible for the formation of aggregates between particles (Zhou et al., 1995) and/or frustrated rotational movements of particles in contact (Richards et al. 2020).

Recently, experimental studies conducted on frictional-adhesive particle systems (Gilbert et al., 2021) have shown that adhesion leads to jamming volume fractions that can be extremely low, typically of the order of 0.40.

The aim of this work is to quantify inter-particle adhesion forces by atomic force microscopy (AFM) measurements and relate them to shear-thinning represented by the variation of the jamming volume fraction with shear stress. Preliminary results showed good agreement between experimental measurements and the model fit of Zhou et al. (1995).

Impact of multifunctional environments on the liquid phase oxidation of bio-sourced technical fluids

Y.A. Vega, M. Matrat, I. Hénaut, S. Baptiste

IFP Energies Nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, Reuil-Malmaison, et Université de Lorraine, CNRS, LRGP, Nancy

Today, the study of tribology concerns a quarter of energy consumption in all sectors where lubrication plays a fundamental role, such as mobility or energy production. On the other hand, the company's decarbonization objective leads to the implementation of new technologies such as electric machines, or thermal engines using decarbonized fuels. However, these new technologies have changed the way in which technical fluids are integrated into systems and therefore their requirements in relation to properties and performance. Moreover, this same decarbonization policy has directed the formulation of these fluids towards bio-sourced hydrocarbons or synthetic fluids. Their properties could be compatible with the needs of the technologies cited above. However, the lack of understanding of the impact of different constraints on their performance is an important issue to satisfy the sustainability and performance needs. Thus, the objective of this thesis subject is to improve the understanding of the impact of multifunctional environments (involving interplay of constraints) on the oxidation of fluids. There is currently no device capable of carrying out accelerated aging of fluids based on the effect of different stresses such as shear, the presence of an electromagnetic field, chemical stress (contaminants) and the rise of temperature.

This work will be based on two devices: on one hand, a rheometer which combines most of the constraints and makes it possible to apply a temperature of up to 200°C to the fluids as well as an electromagnetic field. On the other hand, a PetroOxy, which makes it possible to study the oxidation process in the liquid phase based on the estimation of an induction period. The objective is therefore to couple these two systems to carry out pre-treatment of the fluids, where the applied constraints will be the key variables and then observe if they influence the reaction process in the liquid phase.

Prix de thèse 2024 du Groupe Français de Rhéologie

Il n'y avait cette année que trois candidats pour le prix de thèse du GFR. Quand on voit dans les pages précédentes le nombre des participants aux JJR et la qualité de leurs exposés, on ne peut qu'espérer avoir, dans les années qui viennent, beaucoup plus de candidatures pour ce prix qui a récompensé dans le passé des doctorants devenus de grands noms dans le domaine de la rhéologie !

Chaque dossier de candidature a été examiné par deux rapporteurs, membres du Conseil, et le choix final du jury, présidé comme chaque année par Alain Ponton, s'est fait lors de la réunion du Conseil début juillet. Après discussions et délibération, le prix de thèse 2024 a été décerné à Alice Pélosse. Les résumés des travaux des trois candidats sont publiés dans les pages suivantes.

Alice PELOSSE, Université Paris Cité, Laboratoire Matière et Systèmes Complexes (MSC)
Écoulements capillaires de suspensions granulaires

Ashley MUNGROO, Université Jean Monnet, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP)
Mélanges binaires de colloïdes mous et durs à interactions modulables : élaboration, structure et rhéologie

Matteo MILANI, Université de Montpellier, Laboratoire Charles Coulomb (LCC)
Systèmes colloïdaux confinés dans des gouttes et des perles



Écoulements capillaires de suspensions granulaires

Alice Pelosse

Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, Université Paris Cité

Direction de thèse : Élisabeth Guazzelli, Matthieu Roché

Résumé : Cette thèse porte sur les écoulements capillaires de suspensions granulaires. Contrairement à la plupart des études qui traitent des cas de grands volumes de suspensions sans surface avec l'air, mes travaux de recherche portent sur les écoulements millimétriques de suspensions couplés avec une interface dynamique. Ces écoulements sont alors qualifiés de capillaires puisque dominés par les forces de capillarité au niveau de l'interface. Les particules en suspensions interagissent alors avec une interface qui les confine plus ou moins selon leur taille. Mon approche, fondée sur les expériences, est approfondie par des réflexions théoriques sur les ingrédients-clé de la modélisation de ces systèmes. J'ai d'abord étudié la façon dont ces suspensions s'étalent sur une surface et montré que les particules peuvent être utilisées comme sondes pour comprendre comment la dissipation d'énergie se produit dans le liquide en jouant astucieusement sur leur taille. Ainsi, mon travail enrichit nos connaissances sur la dissipation en géométrie complexe des suspensions granulaires, mais aussi celles sur le mouillage dynamique en général. En particulier, j'ai montré expérimentalement que les lois classiques de Tanner et Cox-Voinov s'appliquent toujours avec des viscosités effectives qui peuvent dépendre de différents paramètres. Mon deuxième projet explore l'effet des particules dans des films minces instables sous l'effet de la gravité. Pour un fluide continu, cette instabilité de Rayleigh-Taylor sélectionne un motif hexagonal caractérisé par une longueur d'onde et un temps de croissance. Lors de l'ajout de particules, l'instabilité présente deux régimes : pour des petites particules, l'instabilité ne diffère pas de celle d'un fluide simple avec pour viscosité effective celle du volume de la suspension. Pour les plus grosses particules, l'instabilité est inhibée, ouvrant la voie à la stabilisation de films minces par ajout de particules.

Mots-clé : suspensions granulaire, capillarité, écoulements confinés

1. Introduction et motivations

Les contextes industriels (cosmétiques, peinture, ciment) comme naturels (sang, avalanches, coulées de boue) regorgent de dispersions de particules dans un liquide, appelées suspensions. Plus spécifiquement, pour des particules de plus d'un micron avec une agitation thermique imperceptible, on parle de suspensions granulaires. Ces fluides font partie de la famille des fluides complexes et ils peuvent être décrits à grande échelle grâce à l'utilisation de propriétés macroscopiques effectives, comme par exemple une viscosité dite de volume, qui quantifie la dissipation générée par l'écoulement. Ces propriétés aux grandes échelles sont établies pour des systèmes supposés infinis et sans interface avec l'air. Cependant, de nombreux écoulements, industriels ou encore biologiques, présentent des surfaces libres au niveau desquelles s'exercent des contraintes de tension de surface, dont l'importance est d'autant plus grande que la taille caractéristique de l'écoulement est petite. L'étude de ces systèmes pour des suspensions manque, théoriquement, numériquement et expérimentalement. Ma thèse est précisément consacrée à l'exploration expérimentale et théorique d'écoulements de suspensions granulaires concentrées avec interfaces libres. En particulier, j'étudie les cas cano-

niques de l'avancée d'une ligne de contact lors de l'étalement d'une goutte et la déstabilisation de l'interface d'un film mince sous l'effet de la gravité pour des suspensions granulaires concentrées. Mon travail, qui s'adresse de prime abord à la communauté des suspensions, offre également des réponses aux communautés du mouillage ou des interfaces et peut aussi trouver résonance chez d'autres types d'écoulements multiphasiques avec interface libre.

2. Suspensions

Les particules utilisées, de 10 à 500 microns de diamètre, sont en polystyrène ou en polyméthacrylate, ces dernières pouvant avoir le même indice optique que le fluide suspendant afin d'obtenir un mélange transparent, même à haute concentration. Des images en microscopie électronique et optique ont permis de caractériser la forme et la surface des particules ainsi que leur distribution en taille. Dans le fluide suspendant choisi, les particules représentent 30 à 40% du volume total, on parle alors de régime de suspensions concentrées ou denses. Elles ont de plus la même densité que le fluide suspendant, de manière à ne pas avoir de sédimentation. Les suspensions sont dites iso-denses. Une caractérisation rhéologique minutieuse et systématique a été menée pour mesurer

la viscosité des suspensions granulaires utilisée afin d'avoir une référence précise de la dissipation de ces systèmes dans des géométries non-confinées, dites de « volume ». Pour des suspensions monodisperses, c'est-à-dire avec une seule taille de particules, il est important de savoir que leur viscosité est multiple de celle du liquide suspendant, avec un facteur indépendant du diamètre des particules. Pour des suspensions polydisperses, la viscosité est plus complexe et dépend également des proportions relatives des différentes tailles en présence.

3. Étalement de gouttes de suspensions granulaires sur une surface solide

3.1 Différentes approches

Deux points de vue peuvent être adoptés pour étudier l'étalement de gouttes de suspensions granulaires. Une approche « locale », qui se concentre sur le bord de la goutte, repose sur la compétition entre les forces visqueuses et capillaires et mène à la loi de Cox-Voinov. Au contraire, à l'échelle « globale » de la goutte, la compétition entre la gravité et les forces visqueuses mène à la loi de Tanner. La dérivation de ces lois et des discussions sur leur domaine de validité sont présentées dans le chapitre 3. Une échelle caractéristique de cut-off visqueux est également dérivée dans ce chapitre, à partir de l'équation de l'interface et en utilisant des arguments d'auto-similarité. Dans les chapitres 4 et 5, l'étalement de goutte est étudié expérimentalement selon les deux approches évoquées précédemment. Les gouttes sont formées en déposant un volume de suspension sur une surface très régulière, appelée wafer, nettoyée avec précaution afin de ne pas gêner l'étalement du fluide au niveau de la ligne de contact. Les visualisations de dessus (Figure 1) et de côté permettent d'extraire, avec des programmes d'analyse numérique que j'ai développés, profil de la goutte, angle de contact, rayon, distance des particules à la ligne de contact...

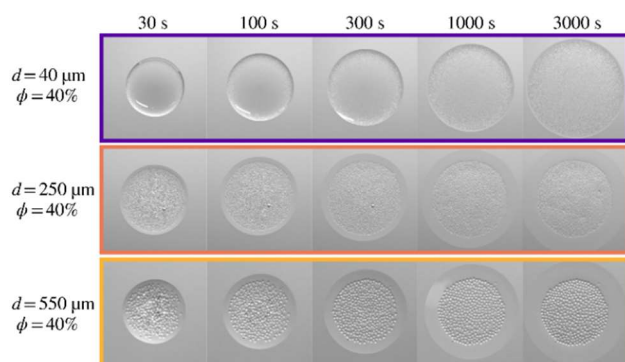


Figure 1. Vue de dessus de l'étalement de gouttes de 100 μL de suspensions avec différentes tailles de particules.

3.2 Approche locale : loi de Cox-Voinov

Les vues du dessus révèlent une région de liquide pur près de la ligne de contact, d'autant plus large que les particules sont grandes. Les particules ne peuvent ainsi pas introduire de dissipation dans les régions où l'épaisseur de la goutte est inférieure à leur diamètre. Quand l'épaisseur de la goutte devient de l'ordre d'un diamètre, une monocouche cristallisée de particules est observée, conséquence connue du confinement par l'interface. Suit une région désordonnée, lorsque le confinement par l'interface devient moins important. Malgré cette structure complexe et hétérogène, j'ai montré expérimentalement que la relation classique entre angle de contact et vitesse d'étalement (loi de Cox-Voinov) reste valable, à condition de remplacer la viscosité de volume par une viscosité de mouillage moindre. La viscosité effective est d'autant plus faible que le diamètre des particules est grand, elle dépend donc de la taille des particules, contrairement à la viscosité de volume. Pour des particules de diamètre de plus de 100 microns, la viscosité de mouillage se réduit à celle du fluide pur, ce qui correspond à un dixième de la viscosité de volume de la suspension. Ce diamètre critique correspond à la taille théorique, dérivée dans le chapitre 3, au-delà de laquelle les effets dissipatifs deviennent négligeables aux abords d'une ligne de contact en mouvement. Ce résultat est étendu au cas de suspensions polydisperses dont la viscosité effective de mouillage montre des comportements plus complexes, en lien avec la viscosité de volume de tels systèmes.

3.3 Approche globale : loi de Tanner

De façon similaire, la loi de Tanner reste valable avec des suspensions granulaires en utilisant une viscosité effective. Étonnement, cette nouvelle viscosité effective ne dépend pas de la taille des particules pour des suspensions denses avec 40% de solide, contrairement à la viscosité effective utilisée avec la loi de Cox-Voinov. La viscosité effective est bien moindre que la viscosité de volume, sans doute à cause d'un important glissement près de la surface, confirmé grâce à une analyse PIV réalisée à partir de visualisations de tranches de suspensions avec une nappe laser. En plus de ces glissements le long de la surface solide, de possibles autres phénomènes tels que de la migration de particules, des effets non-newtoniens ou encore de la cristallisation sous confinement, pourraient expliquer cette diminution de dissipation par rapport à celle attendue avec la viscosité de volume. La loi de Tanner ne peut cependant plus s'appliquer aux temps longs, au-delà d'une taille critique de goutte qui dépend de la taille des particules. Alors, le système transite vers un nouveau régime lors duquel

l'étalement ralentit, d'autant plus tôt que les particules sont grosses. Ce ralentissement est expliqué par un confinement critique des particules qui déforment l'interface libre et ne peuvent plus se réorganiser lorsque la hauteur atteint typiquement un diamètre de particule (voir Figure 1 pour les particules de 250 et 550 microns). Par la suite, un nouveau régime d'étalement est observé, lors duquel le fluide draine hors d'une matrice de particules confinées et immobilisées par l'interface libre. Un modèle théorique permet de prévoir la transition entre le régime de Tanner et le régime de drainage hors du poreux granulaire. Des expériences à plus hautes concentrations permettent de discuter la transition vers ce second régime.

4. Instabilité de Rayleigh-Taylor d'un film mince de suspension granulaire

Le troisième projet de cette thèse porte sur l'instabilité de Rayleigh-Taylor de films minces de suspensions granulaires. Cette instabilité est rencontrée à l'interface entre deux fluides si le fluide du dessus est plus dense, par exemple. Expérimentalement, un volume connu d'une suspension isoindice est versé dans un cadre d'épaisseur connue, fixé à une plaque en verre afin de le remplir à ras. Après plusieurs heures, la plaque est retournée et le film dans le cadre se déstabilise sous l'effet de la gravité, comme sa densité est supérieure à celle de l'air, c'est l'instabilité de Rayleigh-Taylor. Les variations d'épaisseur de fluide sont mesurées grâce à une technique optique qui repose sur la relation entre la déformation d'un motif à l'arrière de la plaque et le profil d'épaisseur de fluide. Je peux ainsi reconstruire la surface et suivre la croissance de l'instabilité de façon non intrusive. Les dômes qui se développent, sont arrangés en réseau hexagonal (voir Figure 2 pour le cas du fluide pur) et lorsque l'un d'eux atteint une épaisseur suffisante, une goutte se détache. Plusieurs épaisseurs de film et plusieurs tailles de particules sont utilisés afin de varier le confinement. La longueur d'onde sélectionnée par l'instabilité, c'est-à-dire la distance entre deux dômes n'est pas affectée par l'ajout de particules. Ce résultat peut être attendu puisque l'ajout de particules ne modifie que la viscosité du mélange qui n'est pas censé affecter la sélection du mode le plus instable. Dans les cas du liquide pur ou pour des suspensions de particules non confinées, j'ai montré que les motifs hexagonaux se développent de façon identique (Fig. 2), mais que la dissipation ajoutée par les petites particules ralentit la croissance de l'instabilité. La viscosité effective à utiliser pour prédire la croissance des dômes est la viscosité de volume mesurée avec un rhéomètre. En revanche, un régime différent apparaît

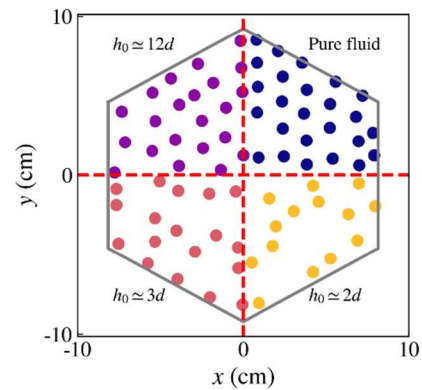


Figure 2. Structure des dômes développés par l'instabilité de Rayleigh-Taylor pour différentes tailles des particules pour un film d'épaisseur 750 μm .

pour de plus grosses particules confinées, où les dômes sont moins nombreux et s'organisent de façon moins ordonnée (Figure 2). De plus, ces dômes se déplacent sur le film, parfois fusionnent mais l'instabilité est grandement inhibée du fait de la présence de ces grosses particules.

5. Discussions et conclusion

En conclusion, les écoulements avec surface libre de suspensions granulaires n'ont été que marginalement explorés en dépit de leur importance. L'ajout de particules dans les deux systèmes étudiés, étalement de goutte et instabilité de film mince, questionne quant à l'évolution d'une interface devant composer avec un écoulement biphasique. Mon travail montre que, pour de petites particules, c'est-à-dire pour des particules non-confinées, les modèles classiques peuvent être étendus en utilisant des viscosités effectives qui peuvent différer de celles de volume, dans le cas de l'étalement d'une goutte de suspension granulaire par exemple.

En revanche, de tels écoulements capillaires de suspensions granulaires montrent des comportements radicalement différents quand les particules deviennent trop grandes en comparaison de la longueur pertinente du système. Pour le mouillage dynamique, j'ai proposé une loi d'échelle relative à la taille de la zone dissipative. Avec des particules de taille supérieure, il devient possible d'avoir un fluide très visqueux en volume et peu visqueux du point de vue du mouillage. Pour les films minces, le blocage de l'instabilité pour les grandes tailles de particules pourrait avoir des applications pour la pose de revêtements par exemple. Ce travail offre encore de nombreuses perspectives d'avancées pour la compréhension et la simulation de suspensions denses avec interface libre mais aussi celles des interfaces en général et des écoulements multiphasiques dans leur ensemble (émulsions, mousses, ...).

Mélanges binaires de colloïdes mous et durs à interactions modulables : élaboration, structure et rhéologie

Ashley Mungroo

Université Jean Monnet, UMR, Saint-Etienne

Direction de thèse : Jean-Charles Majesté, Fabien Dutertre

Résumé : La compréhension des systèmes colloïdaux complexes, présentant des interactions variées de nature physico-chimique, est importante pour contrôler et prédire les propriétés rhéologiques. Dans cet esprit, nous avons conçu et étudié une série de systèmes binaires « modèles » impliquant des colloïdes mous (microgels d'acrylamide, Am) et durs (particules de silice) avec des interactions interparticulaires modulables. Des forces attractives ont été introduites graduellement par l'ajout d'un co-monomère collant dans les microgels, le N,N-diméthylacrylamide (DMAm). En préambule, les techniques de polymérisation par précipitation radicale (PP) et de polymérisation en émulsion inverse (IEP) ont été optimisées pour produire deux lots de microgels à composition isochimique. La caractérisation des propriétés structurales et rhéologiques de ces suspensions a permis de montrer que les colloïdes d'IEP présentent un comportement de microgels « modèles », alors que les colloïdes de PP se comportent comme des polymères faiblement ramifiés, dus à une microstructure hétérogène. Ainsi, des microgels de copolymères collants (COP) ont été synthétisés par IEP, contenant 5 et 10% en masse de DMAm. A partir des microgels COP et IEP, des mélanges binaires de colloïdes mous et durs ont été formulés avec des particules de silice. Le système répulsif IEP/silice, présente un diagramme d'état où la transition vitreuse colloïdale suit une simple loi de mélange. Les systèmes attractifs COP/silice montrent un diagramme de phase présentant des états de gels attractifs, de verre attractif ou des solides en séparation de phase arrêtée, en fonction de la quantité de co-monomères collants. Des mesures rhéologiques ont permis d'évaluer les conditions pour obtenir des interactions dynamiques.

Mots-clés : verre colloïdaux, rhéologie, diffusion de la lumière, microscopie, interactions modulables

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Parmi la multitude de colloïdes sphériques présents dans nos formulations du quotidien ou en industrie, une classification selon leur « mollesse » colloïdale a été proposée par Vlassopoulos et Cloitre [1]. Deux paramètres sont utilisés pour les évaluer, l'élasticité, qui traduit la déformabilité, c'est-à-dire leur aptitude à modifier leur volume, associée au module de la particule, et le potentiel d'interaction, qui lui renseigne sur l'interpénétrabilité des colloïdes. D'un point de vue rhéologique, le changement d'état liquide/solide est défini comme une transition vitreuse colloïdale, identifiée par une divergence de la viscosité à cisaillement nul vers l'infini aux grandes fractions volumiques et par une superposition des modules élastiques et visqueux en régime linéaire [2]. Parmi les colloïdes mous sphériques, les microgels sont des micro-réseaux covalents tridimensionnels de polymères, ayant un volume fini, qui peuvent gonfler et se contracter en réponse à divers stimuli. Pour comparer deux types de colloïdes, l'évolution de la viscosité en fonction du volume effectif ϕ_{eff} (volume équivalent de sphère dure) relate

des changements de volumes et d'interpénétrabilité des colloïdes. La majorité des mélanges colloïdaux binaires mous/durs font intervenir des interactions attractives entropiques de type force de déplétion et emploient peu les microgels. À partir de ces constats, mon travail de thèse a consisté à élaborer des mélanges binaires innovants en dérivant, à l'échelle colloïdale, des hydrogels nanocomposites [3]. Les interactions entre deux types de colloïdes, mous (microgels d'acrylamide) et durs (particules de silice), ont été modulées par l'incorporation d'un comonomère collant, NN-diméthylacrylamide (DMAm), en faible quantité, dans les microgels. Dans une première partie, deux méthodes de synthèse des microgels ont été optimisées [4] : la polymérisation par précipitation (PP) et la polymérisation en émulsion inverse (IEP). L'impact de ces deux voies de synthèse sur les propriétés structurales et rhéologiques des microgels a été comparé afin de sélectionner le meilleur procédé pour obtenir un microgel d'acrylamide modèle. Dans une deuxième partie, deux types de systèmes binaires ont été formulés. Le premier concerne les mélanges binaires

purement répulsifs à partir de microgels de polyacrylamide pur et de particules de silice. Puis, les systèmes attractifs entre les microgels copolymères (COP-w) et les particules de silice ont été formulés. Le comportement de ces mélanges a été étudié en termes de diagramme d'état, de propriétés rhéologiques et structurales. L'influence des interactions sur les propriétés physiques a été discutée.

2. Impact du procédé de synthèse : Quelle méthode choisir ?

Deux colloïdes ont été synthétisés à isocomposition par polymérisation PP et IEP. L'influence de ces deux méthodes sur les propriétés structurales puis rhéologiques est discutée dans cette section.

2.1 Etude structurale

Les propriétés structurales ont été analysées par diffusion statique et dynamique de la lumière, afin de déterminer plusieurs paramètres caractéristiques : la masse molaire apparente (M_{wapp}), le rayon de giration (R_g), la dimension fractale (D_f) et le rayon hydrodynamique (R_h) (Tableau 1).

	M_{wapp} (g/mol)	R_h (nm)	R_g (nm)	D_f
PP	$1,8 \times 10^7$	123	199	1,93
IEP	$5,7 \times 10^8$	115	82	2,16

Tableau 1. Caractéristiques structurales des colloïdes mous de PP et d'IEP, déterminées en milieu très dilué.

Les microgels d'IEP présentent un M_{wapp} trente fois plus important avec un R_g deux fois plus petit que les microgels de PP. Cela suggère que les colloïdes mous d'IEP sont des objets plus petits et plus denses que les microgels de PP. La dimension fractale des objets d'IEP est légèrement plus élevée avec, dans les deux cas, une valeur proche de 2, cohérente avec une structure de type sphère molle. Leur facteur de forme $P(q)$ aux petits angles (SLS) a été discuté qualitativement. Pour les colloïdes d'IEP, il est proche du modèle de Guinier (décrivant des sphères dures), alors que celui des colloïdes de PP tend vers un modèle d'Ornstein-Zernike (associé aux chaînes de polymères, $D_f = 2,2$). Ces résultats, obtenus en milieu très dilué, présument d'une différence significative de la mollesse entre les deux colloïdes mous, sphériques (confirmée par microscopie cryo-MET).

2.2 Propriétés rhéologiques

Les variations des viscosités relatives ($\eta_{rel} = \eta_0/\eta_s$) en fonction des fractions volumiques effectives (C/C^*)

ont été représentées (Figure 1), permettant d'estimer C^* , afin de comparer le comportement de PP et d'IEP à celui d'une sphère dure (KD).

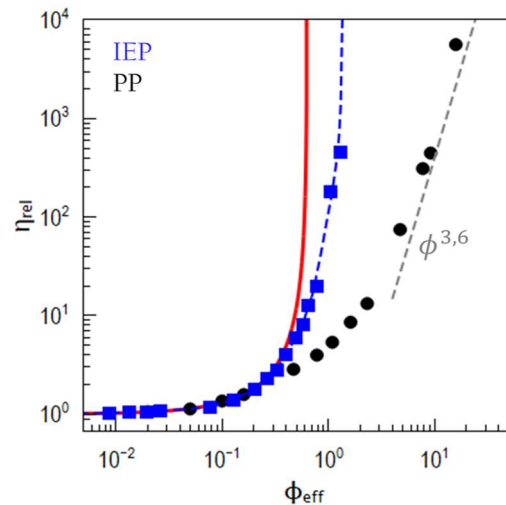


Figure 1. Dépendance en ϕ_{eff} des viscosités relatives des suspensions de PP (●) et d'IEP (■) par rapport au modèle des sphères dures KD (ligne continue). La ligne discontinue décrit le comportement en loi puissance $\phi^{3,6}$ attendu pour une chaîne polymère.

Pour les colloïdes de PP, celle-ci diverge fortement du modèle de KD, suivant une loi puissance aux grandes valeurs de ϕ_{eff} ($\eta_{rel} \propto \phi^{3,6}$). Ce comportement est retrouvé pour des polymères faiblement branchés, traduisant une microstructure plus inhomogène. En revanche, la mollesse des colloïdes d'IEP correspond aux comportements attendus pour un microgel.

La nature de la transition liquide/solide a été identifiée par balayage en fréquence (DFS). Celle-ci est nette et franche dans le cas des colloïdes d'IEP, $C_g = 5,5$ %m, au-delà de laquelle, un comportement solide de type viscoélastique est constaté. Pour les suspensions de PP, la transition liquide-solide est moins franche en terme de concentration. Les solides obtenus ont un comportement proche des gels critiques, incompatible avec celui attendu pour des solides de type microgel.

Les comportements dynamiques non-linéaires des deux colloïdes renforcent cette distinction (Figure 2). Dans le cas des solides d'IEP, on constate qu'à partir de 7% massique, les modules visqueux G'' passent par un maximum avant de décroître. L'amplitude de ce sursaut du module de dissipation augmente avec la concentration. Ce phénomène, similaire à l'effet Payne, est dû à la rupture des liaisons élastiques induites par la cage formée par les voisins entourant un colloïde. Cet effet est la signature d'un verre colloïdal répulsif, attendu pour des pâtes de microgels. Un taux de dégonflement (rapport C_g/C^*) a été estimé. Ainsi, les colloïdes de PP expriment un taux

de dégonflement plus de cinquante fois supérieur à celui des colloïdes d'IEP, confirmant une mollesse bien plus importante que les objets d'IEP.

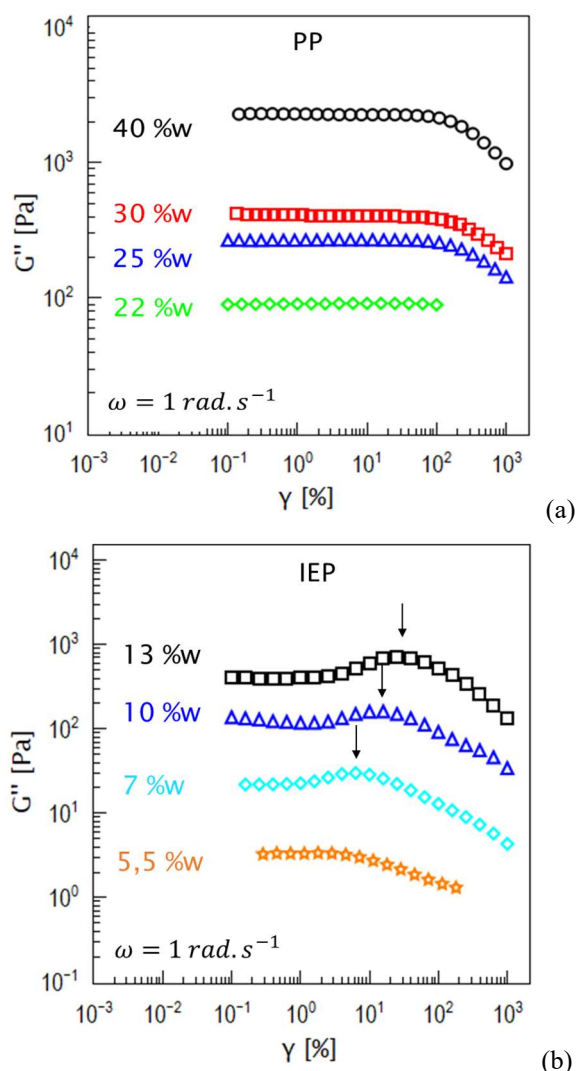


Figure 2. Balayage en amplitude de plusieurs échantillons des colloïdes de PP (a) et d'IEP (b) à $\omega = 1 \text{ rad/s}$. Les flèches pointent les sursauts du module visqueux G'' .

Cette étude justifie la sélection du protocole de polymérisation IEP pour l'obtention des microgels modèles répulsifs et attractifs.

3. Etude des mélanges binaires mous/durs

Deux systèmes ont été formulés. Le premier est un mélange répulsif, comprenant des microgels purs d'acrylamide d'IEP et des particules de silice. Le second est un système attractif, où deux microgels copolymères collants COP ont été employés. Les trois types de colloïdes sont de même taille pour limiter les effets de déplétion.

3.1 Système contrôle répulsif IEP/silice

Le diagramme d'état des mélanges IEP/silice suit une loi de mélange linéaire simple, marquée par une

transition liquide/solide lorsque la concentration est suffisamment importante. L'importance du chemin de préparation et la stabilité dans le temps ont été jaugées en réalisant des cycles par DFS. Dans les deux cas, on retrouve, aux erreurs de concentration près, les valeurs initiales des modules G' , G'' . Cela prouve que ces gels binaires sont à l'équilibre thermodynamique, validant des interactions purement répulsives (validées par microscopie cryo-MET) entre nos deux colloïdes.

3.2 Systèmes attractifs COP-w/silice

Les mélanges binaires de COP-10/silice montrent un comportement différent du système contrôle, avec un diagramme d'état où une large zone de séparation de phase s'intercale entre les états liquides et solides. Des clichés cryo-MET (Figure 3a) mettent clairement en évidence la formation d'agrégats composés d'un microgel de COP-10 entouré de particules de silice. L'étude de stabilité des solides binaires a montré que l'augmentation de la fraction de silice engendre une déstabilisation des mélanges, les rendant hors-équilibre. Cela suggère une interaction forte entre les deux colloïdes, due à la présence des monomères collants DMAM, qui entraîne une augmentation de l'hétérogénéité des solides formés et dont les propriétés rhéologiques dépendent du chemin de préparation. Ces interactions attractives entre les colloïdes mous et durs sont irréversibles.

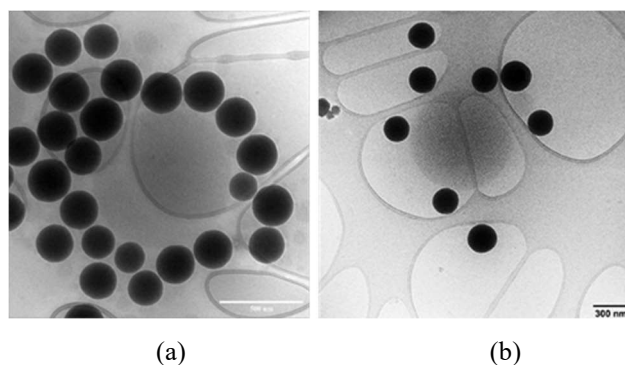


Figure 3. Clichés de microscopie cryo-MET d'un mélange de COP-10/silice (a) et COP-5/silice (b) à iso-fraction de silice et iso-fraction volumique totale de 0,1.

3.3 Nature des solides binaires

De nouveaux mélanges attractifs ont été réalisés en utilisant un microgel copolymère ayant deux fois moins de monomères collants, le COP-5. La microscopie (Figure 3b) montre une différence significative du nombre de particules de silice adsorbées (pas de saturation de COP-5) sur les microgels COP-5.

Pour discuter de la nature des solides binaires COP-5/silice, les mesures de DFS (Figure 4) des solides des

trois systèmes binaires ont été comparées, à iso-fraction de silice ($\phi_{sil} = 0,2$) et iso-fraction volumique totale en colloïde ($\phi_{col} = 0,2$). Cette représentation met en évidence que le solide de COP-5/silice a des modules plus importants d'une décade que les deux autres mélanges binaires. Les propriétés attractives entre ce microgel et la particule de silice ont un effet de renforcement du comportement solide. On en déduit que ces solides COP-5/silice sont de type verre attractif ayant des interactions réversibles.

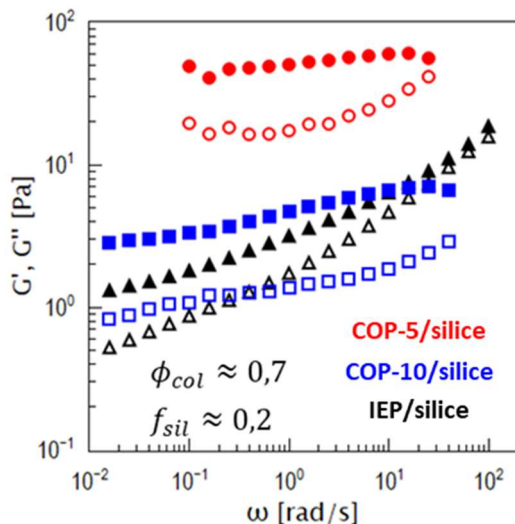


Figure 4. DFS d'un échantillon de COP-5/silice (●), COP-10/silice (▲) et d'IEP/silice (■) à iso-ratio de silice et iso-fraction volumique en colloïde.

4. Conclusion

Cette thèse a mis en évidence qu'à composition isochimique, la méthode de polymérisation par émulsion inverse (IEP) procure des microgels modèles de polyacrylamide, sphériques, denses et homogènes d'un point de vue structural. La diver-

gence nette et franche de la viscosité relative aux grandes fractions volumiques effectives en est une signature. Par cette méthode, deux types de microgels modèles attractifs, COP-10 et COP-5, ont été synthétisés. Les mélanges binaires IEP/silice ne révèlent aucune agrégation entre les deux types de colloïdes, avec un comportement rhéologique stable, à l'équilibre. Concernant les mélanges attractifs COP-10/silice, une forte agrégation, irréversible, est constatée provoquant l'apparition d'une séparation de phase. Le comportement des solides se relève hors-équilibre, attribué à une séparation de phase arrêtée. La modulation des interactions par les mélanges COP-5/silice dénote un nombre de particules de silice adsorbées sur le microgel trois fois plus faible. La rhéologie révèle que ces solides ont une nature de type verre attractif. Il est donc possible d'obtenir un système attractif dynamique à l'équilibre, ouvrant la voie à de nouvelles perspectives d'étude sur la formation de systèmes dynamiques sous contrainte.

Références

- [1] D. Vlassopoulos, M. Cloitre, Tunable rheology of dense soft deformable colloids, *Current Opin. Colloid Interf. Sci.*, 19, 561–574 (2014).
- [2] C. Pellet, M. Cloitre, The glass and jamming transitions of soft polyelectrolyte microgel suspensions, *Soft Matt.*, 12, 3710–3720 (2016).
- [3] S. Rose, A. Marcellan, D. Hourdet, C. Creton, T. Narita, Dynamics of hybrid polyacrylamide hydrogels containing silica nanoparticles studied by dynamic light scattering, *Macromol.*, 46, 4567–4574 (2013).
- [4] A. Mungroo, J.C. Majest, F. Dutertre, B., Optimization of synthesis conditions and calibration of water-swelling polyacrylamide microgels, *Polymer*, 296, 126811 (2024).

[Abridged English version]

Binary mixtures of hard and soft colloids with tunable interactions: Design, Structure and Rheology

Understanding complex colloidal systems, with various interactions in term of physico-chemical nature, is important for controlling and predicting rheological properties. In that spirit, we have designed and studied a series of "model" binary systems involving soft (acrylamide microgels, Am) and hard (silica particles) colloids with tunable interparticle interactions. Attractive forces were gradually introduced by adding a sticky co-monomer to the Am microgels, N,N-dimethylacrylamide (DMAm). To preface my work, radical precipitation polymerization (PP) and inverse emulsion polymerization (IEP) techniques were optimized to produce two batches of microgels with isochemical composition. Characterization of the structural and rheological properties of these colloids showed that IEP colloids behave like "model" microgels, while PP colloids behave like weakly branched polymers, due to a heterogeneous microstructure. Thus, sticky copolymer (COP) microgels were synthesized

by IEP, containing 5 and 10% by mass of DMAm. From the COP and IEP microgels, binary mixtures of soft and hard colloids were formulated with silica particles. The repulsive IEP/silica system shows a state diagram in which the colloidal glass transition follows a simple mixing law. The attractive COP/silica systems show a phase diagram with states of attractive gel, attractive glass or arrested phase separation depending on the amount of sticky co-monomers. Rheological measurements were used to assess the conditions for obtaining dynamical interactions.

Systèmes colloïdaux confinés dans des gouttes et des perles

Matteo Milani

Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier

Direction de thèse : Laurence Ramos, Luca Cipelletti

Résumé : Dans cette thèse, nous explorons deux types de systèmes colloïdaux confinés dans des sphères millimétriques (billes de gels colloïdaux et gouttes de suspensions colloïdales) et conduisons trois ensembles d'expériences, chacun abordant une question spécifique. D'une part, nous examinons les billes sous compression uniaxiale pour obtenir de nouvelles perspectives sur le comportement des gels colloïdaux sous contrainte, qui est couramment étudiée par rhéologie de cisaillement ; grâce à une approche expérimentale novatrice, nous dévoilons de nouveaux aspects de la mise en écoulement de gels colloïdaux. D'autre part, nous étudions le séchage de billes de gel pour comprendre la restructuration du réseau due à la compression pendant le séchage. Enfin, il est connu qu'une goutte de suspension colloïdale subit des instabilités mécaniques lors du séchage, dues à la formation d'une coque colloïdale dense induite par l'évaporation. Les travaux antérieurs ont proposé que cette instabilité se produit lorsque les particules dans la coque s'agrègent, formant un solide poreux. Cependant, aucune mesure n'a pu tester directement ce scénario et évaluer sa généralité en ce qui concerne les variations de la vitesse de séchage et de la concentration initiale des particules dans la goutte. Pour répondre à ces questions, nous faisons face à plusieurs défis expérimentaux. Pour produire des billes sphériques de gel colloïdal, dont la rigidité et la structure sont ajustées en faisant varier la fraction volumique ϕ colloïdale, nous développons un nouveau protocole expérimental. De plus, pour étudier le séchage des billes et gouttes, nous développons un nouveau montage de diffusion dynamique de la lumière (DLS), adaptée pour sonder les dynamiques microscopiques avec une résolution spatiale et temporelle pour des échantillons sphériques.

Mots-clés : Rhéologie, Colloïdes, Compression uniaxiale, Séchage, Gouttes, Billes, Diffusion dynamique de la lumière.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Le travail présenté dans cette thèse représente une petite pièce du vaste puzzle qu'est l'exploration du domaine colloïdal. En particulier, comme le titre le suggère, nous nous concentrons sur les systèmes colloïdaux caractérisés par une densité élevée de colloïdes ou d'agrégats colloïdaux. De manière intrigante, en raison de la forte densité d'empilement des colloïdes ou agrégats colloïdaux les composant, ces systèmes bloqués dans leur ensemble peuvent être considérés comme des solides présentant des propriétés uniques. Dans cette thèse, nous nous concentrons sur deux types de systèmes bloqués : les gels et les suspensions. De plus, le titre contient un indice concernant notre exploration, qui concerne les conditions aux limites caractérisant le système bloqué étudié. En effet, « confiné dans des gouttes et des perles » indique que nous nous intéressons aux systèmes bloqués et confinés dans des sphères millimétriques. Dans ce travail, nous verrons comment un système colloïdal confiné dans une goutte (ou des perles) montre un comportement dramatiquement différent du même système en volume. De manière très générale, ce fait est extrêmement fascinant, car un

colloïde seul a une taille qui est de dix ordres de grandeur plus petite que la goutte dans laquelle il est confiné. En effet, pour donner une idée, le rapport entre un colloïde et la sphère de confinement est comparable au rapport entre notre taille et le diamètre de la terre. Cependant, bien que le confinement soit négligeable pour un seul colloïde, les interactions entre colloïdes conduisent à une phénoménologie riche et intrigante, comme nous le montrerons dans cette thèse.

2. Préparation de perles de gels colloïdaux

L'un des principaux défis de cette thèse a été la fabrication de perles de gel colloïdal. Pour produire des perles sphériques, nous déposons une goutte de suspension colloïdale déstabilisée sur un bain d'huile isodensitaire qui assure la forme sphérique et évite l'évaporation de l'eau pendant la gélification. Pour ces expériences, nous utilisons des nanoparticules (NPs) de silice commerciales (de 6 nm de diamètre) en suspension dans l'eau. Les NPs sont chargées en surface et stabilisées électrostatiquement. Nous utilisons une réaction enzymatique pour produire *in situ* du sel, qui écrante les répulsions électrostatiques et conduit à l'agrégation *in situ* des NPs, puis à la

gélification. Une fois que le gel est formé, l'huile est éliminée en rinçant les perles avec du cyclohexane. Nous testons la fiabilité de ce nouveau protocole expérimental, dont la validité a été démontrée en vérifiant que les propriétés structurales et mécaniques des perles de gel ne diffèrent pas de celles des gels en volume préparés selon des protocoles conventionnels.

3. Mise en place de la diffusion de lumière dynamique (DLS)

Un second défi majeur de cette thèse est la mise au point d'une nouvelle configuration de diffusion de lumière dynamique [1], adaptée à la mesure de la dynamique microscopique avec une résolution spatiale et temporelle sur un échantillon sphérique. En utilisant un dispositif optique *ad hoc*, nous parvenons à collecter des images qui sont hybrides entre l'imagerie conventionnelle et la diffusion de lumière dynamique. Sur la Figure 1, nous représentons une image, prise avec notre dispositif, d'une perle éclairée simultanément par de la lumière blanche et un laser : en plus de l'image de la goutte, le laser produit le motif caractéristique de taches utilisé en DLS pour déterminer la dynamique microscopique à l'intérieur de l'échantillon. La fiabilité de la configuration est démontrée en étudiant la dynamique de deux systèmes de matière molle confinés dans des gouttes sphériques : une suspension de colloïdes browniens et des perles d'hydrogel qui gonflent dans un solvant.

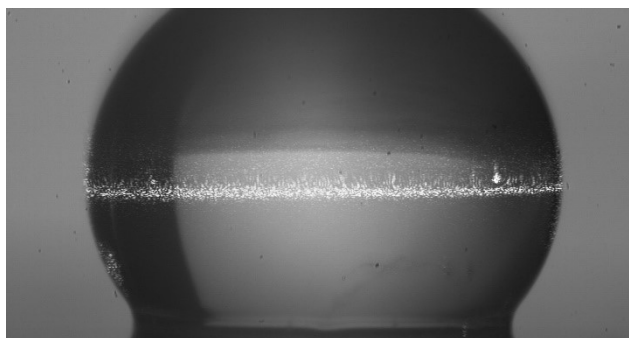


Figure 1. Image d'une perle de gel colloïdal éclairée à la fois par la lumière blanche et par un laser.

4. Séchage des perles de gels colloïdaux

Le processus de séchage des perles de gel colloïdal est utilisé pour étudier le comportement macroscopique et les réarrangements microscopiques des gels colloïdaux lors d'une compression isotrope. En effet, lorsqu'une perle de gel colloïdal déposée sur un substrat hydrophobe s'évapore, la perte de solvant impose une compression quasi-isotrope à la perle de gel.

Macroscopiquement, les gels subissent deux régimes de séchage distincts : un premier régime pendant le-

quel le gel rétrécit de manière homogène en réduisant son volume jusqu'à environ 70 %, et un deuxième régime dans lequel l'air pénètre dans la structure solide et l'eau s'évapore à travers les ponts capillaires. En plus de l'imagerie vidéo conventionnelle, nous utilisons la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la diffusion de lumière dynamique résolue dans l'espace pour sonder l'évolution de la structure microscopique et des dynamiques sous compression. Étonnamment, comme le montre la Figure 2, les temps de décroissance microscopique expérimentaux τ_D (triangles) sont proches de ceux prédit en supposant le champ de déformation affine pour une sphère élastique et homogène (ligne en pointillés), en dépit de la nature irréversible des réarrangements conduisant à la compaction.

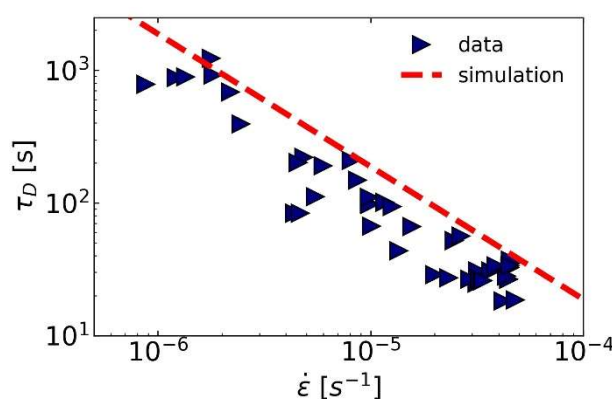


Figure 2. Temps de décroissance microscopique en fonction du taux de compression. Les symboles correspondent aux données expérimentales, tandis que la ligne pointillée est le temps de décroissance obtenu à partir de la fonction de corrélation calculée numériquement.

En exploitant les données de SAXS, nous proposons un modèle où la compaction du gel résulte de l'interpénétration périphérique des clusters fractals formant le gel.

5. Perles de gels colloïdaux sous déformation extrême

Les perles de gels colloïdaux sont également utilisées pour étudier la transition fragile-ductile. En effet, en raison de leur structure désordonnée complexe, les gels colloïdaux sont d'excellents modèles pour capturer le comportement des solides amorphes sous contraintes mécaniques. Pour ces expériences, nous produisons des perles de gels colloïdaux avec différentes fractions volumiques ϕ , ajustant ainsi le module d'élasticité, qui varie généralement de 1 à 1000 kPa. Nous couplons des mesures mécaniques et de l'imagerie pour étudier la déformation des perles en compression dans une configuration sans interface.

La réponse mécanique présente des caractéristiques semblables à celle d'un comportement fragile ou ductile selon le module d'élasticité de l'échantillon. En effet, une perle préparée à une fraction volumique élevée présente une réponse fragile : elle se rompt brusquement en fragments. En revanche, le gel mou se déforme continuellement suivant la déformation imposée. Ces comportements contractés se reflètent dans les courbes mécaniques contrainte-déformation. En effet, comme le montre la Figure 3, les perles rigides ($\varphi \geq 10\%$) présentent une chute abrupte de la contrainte juste après la fin du régime linéaire, tandis que les perles plus souples s'écartent progressivement de la linéarité. Nos expériences mettent en évidence l'interaction entre l'élasticité, la plasticité et la poroélasticité des perles de gels colloïdaux lors de leur déformation.

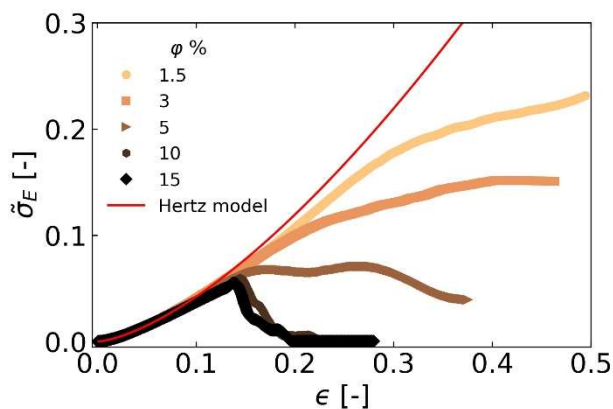


Figure 3. Contrainte d'ingénierie adimensionnelle en fonction de la déformation. Les symboles pleins correspondent aux données, la ligne pleine représente le modèle de contact linéaire de Hertz.

6. Séchage de gouttes de suspension colloïdale

Pour ces expériences, nous utilisons également des nanoparticules (NPs) de silice commerciales (de diamètre 25 nm) en suspension dans l'eau. L'expérience est très simple : elle consiste à déposer sur une surface hydrophobe une goutte de 30 μL de suspension. Le système est enfermé dans une boîte en verre dans laquelle nous imposons des taux d'humidité contrôlés, permettant ainsi de faire varier dans une large gamme la vitesse d'évaporation de la goutte.

Le sort d'une goutte de suspension colloïdale au cours de son séchage dépend de sa vitesse d'évaporation : si l'évaporation est rapide, la goutte subit deux instabilités de forme consécutives lors du séchage. Après un rétrécissement homogène, une goutte à évaporation rapide est déformée par une bulle d'air qui nucléée sous la goutte. Cette bulle d'air se développe jusqu'à

ce que la goutte se brise brusquement en morceaux. En revanche, les gouttes à évaporation lente subissent une seule instabilité de forme, se fissurant éventuellement pendant le séchage. Grâce à notre dispositif de diffusion dynamique de la lumière, nous parvenons à détecter la formation d'une coque dense et à mesurer des quantités expérimentales clés, telles que son épaisseur, sa fraction volumique et les dynamiques microscopiques associées aux NPs situés dans cette zone dense. Grâce à ces données, nous constatons que si l'agrégation permanente de NPs accompagne la deuxième instabilité, comme cela avait été proposé dans des travaux antérieurs sur les gouttes à évaporation rapide, nous montrons que la première instabilité de forme résulte d'une transition vitreuse réversible de la coque, non signalée jusqu'à présent. Nous rationalisons nos résultats et discutons de leurs implications dans le cadre d'un diagramme d'état unifié pour le séchage de gouttes colloïdales reposant sur une surface hydrophobe.

7. Conclusion

En conclusion, le travail de thèse explore divers aspects des systèmes colloïdaux, de la préparation des perles de gels colloïdaux à leur comportement sous déformation extrême et pendant le processus de séchage. Nous avons mis en évidence de nouveaux protocoles expérimentaux pour la fabrication de perles de gel colloïdal et l'étude de leurs propriétés mécaniques, éclairant des phénomènes tels que la transition de la fragilité à la ductilité. De plus, notre exploration du séchage de gouttes de suspension colloïdale a révélé des dynamiques complexes influencées par les taux d'évaporation, conduisant à la découverte de transitions vitreuses réversibles et de processus d'agrégation permanente. Grâce à des techniques expérimentales sophistiquées, telles que la diffusion de lumière dynamique, et des mesures mécaniques, nous avons obtenu des informations sur les dynamiques microscopiques et les changements structuraux se produisant au sein de ces systèmes. Nos résultats contribuent à une meilleure compréhension du comportement des systèmes colloïdaux et ouvrent la voie à des recherches futures dans des domaines tels que la science des matériaux, la rhéologie et les fluides complexes.

- [1] M. Milani, T. Phou, G. Prevot, L. Ramos, L. Cipelletti, Space-resolved dynamic light scattering within a millimetric drop: From Brownian diffusion to the swelling of hydrogel beads, *arXiv*, 2402.09875 (2024).
- [2] M. Matteo, T. Phou, C. Liguore, L. Cipelletti, L. Ramos, A double rigidity transition rules the fate of drying colloidal drops, *Soft Mat.*, 19.36 (2023).

[Abridged English version]**Jammed colloidal systems confined in drops and beads**

In this thesis, we investigate two kinds of jammed colloidal systems confined in millimetric spheres: beads of colloidal gels and drops of colloidal suspensions. We investigate these systems in three different experiments: drying of beads of colloidal gel, beads of colloidal gel under uniaxial deformation and drying drops of colloidal suspensions.

To investigate these questions, we face several experimental challenges. First, to produce spherical beads of colloidal gels, we developed a novel experimental protocol. We demonstrate the setup by checking that the structural and mechanical properties of the gel beads do not vary from those of bulk gels prepared according to conventional protocols. Second, for studying the drying of beads and drops, we developed a new Dynamic Light Scattering (DLS) setup suited to probe the microscopic dynamics with space- and time-resolution of spherical samples. A characteristic image taken with our setup is shown in Fig. 1.

Beads of colloidal gel were dried on top of hydrophobic surfaces, minimizing the interactions between the substrate and the gel, leading to an isotropic drying. We investigated isotropic drying through two experimental techniques: DLS and SAXS. DLS revealed that the stresses imposed by the drying on the surface of the bead are homogeneously propagated, thus inducing rearrangements in the whole volume proportional to the affine macroscopic compression (Fig. 2). SAXS data indicated that drying gels rearrange in a hierarchical manner, restructuring first at large length scales and then at smaller length scales, down to few particles size.

To study the yielding of beads, we impose a uniaxial compression, with a rheometer coupled with a camera, allowing for imaging the system while measuring its mechanical response. Gels prepared at high volume fraction abruptly yielded in the linear regime fragmenting into pieces, while those prepared at low volume fraction deform plastically, leading to a smooth yielding (Fig. 3). These observations indicated a brittle-to-ductile transition, predicted theoretically but elusive in shear rheology experiments.

The drying of drops of colloidal suspension have been investigated with our new DLS setup. We measured the evolution of the thickness of the shell and the spatial dependence of the volume fraction of the colloids. We found that above a threshold evaporation rate the drop undergoes successively two distinct shape instabilities: invagination and cracking. Interestingly, the permanent aggregation of nanoparticles accompanies only the second instability, while the first one results from a reversible glass transition within the shell, unreported so far. Based on our discovery, we draw a unified state diagram that rationalizes the drying of colloidal suspensions.

Prix Maurice Couette 2023

Arnaud Poulesquen

Cher Arnaud,

C'est un grand plaisir que de remettre le prix de notre Société à un chercheur d'origine bretonne, qui a fait sa thèse sur l'extrusion bi-vis et qui a pratiqué le rugby, en partie pour étudier les suspensions de particules prolates ou oblates, et pas all black. Alors, on se connaît déjà mais, en la circonstance, je me sens tenu de vous vouvoyer, d'autant que vous aussi, vous avez travaillé avec Thibaut (bon, là, faut avoir suivi les épisodes précédents...).

Vous avez effectué vos études en physique à l'Université de Bretagne Occidentale, entre Plogoff et l'Aber Bichel, lieu funeste pour les félins... Que ce soit pour des considérations sentimentales ou météorologiques, Gwen ha Du en bandoulière, vous migrâtes, tel le félin, vers la Côte d'Azur pour effectuer votre DEA à l'Université de Nice.

Votre mentor de DEA aurait d'ailleurs déclaré récemment dans les colonnes de Nice Matin (un journal à haut facteur d'impact) : « Arnaud Poulesquen, prix Maurice Couette, c'est ça,... et Philippe Coussot, c'est Bruce Willis ! » ...quoique si on y pense... c'était peut-être prémonitoire. Disons-le tout de suite, à l'époque, vous arboriez, en sabots, davantage l'apparence d'un hardeux metal à Clisson, désespérant de trouver un billet pour le Hell Fest, que d'un futur chercheur en rhéologie.

... chercheur en rhéologie que vous alliez néanmoins devenir, d'abord avec votre thèse au CEMEF, débutée en 1998, sur la modélisation de l'extrusion réactive en bi-vis corotatives, vous apportiez au passage votre pierre à l'édifice Ludovic[®]. Vous entriez ensuite au CEA à Marcoule, pour deux ans de post-doc sur la modélisation de la radiolyse de l'eau à l'interface eau / combustible usé.

Et c'est donc au CEA, à Saclay puis à Marcoule, que vous développez vos travaux sur la caractérisation rhéologique et structurale des matériaux utilisés dans le domaine nucléaire (bitumes, gels colloïdaux, matériaux à base de ciment, activés par les alcalis, et aussi... géopolymères), ce qui est d'ailleurs votre sujet d'HDR, passée en 2013. Convaincu que rhéologie sans morphologie n'est que théologie, vous développez concomitamment moult couplages de la rhéologie avec différentes méthodes de diffraction de rayons X et diffusion de neutrons, que ce soit au labo ou avec l'aide de Saint Chrotron.

Votre implication sur ces sujets témoigne d'un engagement sociétal : c'est bien de consommer de l'électricité nucléaire et de se passer du gaz, mais si on ne traite pas correctement les déchets, on va avoir des problèmes...

D'ailleurs, votre rigueur scientifique et votre intégrité ne vous font pas que des amis au sein de l'institution, par nature peu encline à apprécier la rébellion, qu'elle fût de bière ou d'origine bretonne, et qui a fait de vous une sorte de Pont Callec de la rhéologie. Toutefois, vous ne partagiez pas le tragique destin de cet illustre et lointain aïeul, tout au plus fûtes-vous exilé un temps, vers 2018, en tant que chercheur invité au MIT, chez Gareth (Mc Kinley, pas Edwards, gloire du rugby gallois des années 70).

En cherchant bien, on peut se demander si cet exil ne coïncide pas avec des frasques politiques, puisqu'à la surprise générale, vous qui avez plutôt le front populaire, vous soutîntes la campagne électorale de Christian Estrosi ! Ne niez pas c'était lors du GFR 52 à Nice, j'ai des photos, c'est accablant. Certes, vous invoquerez l'abus de boisson à base de céréales fermentées, mais l'hypothèse ne tient pas, d'abord parce que vous n'êtes pas des gens que la rhéologie puisse saouler et, comme vous êtes Breton et rugbyman, l'hypothèse devient carrément farfelue, tant du point de vue de l'inné que de l'acquis.

Mieux vaut donc plaider coupable et confesser ce que tous les collègues avec lesquels vous avez collaboré finissent par avouer, à savoir que vous les avez entraînés dans de rabelaisiennes tournées dédiées à l'étude des mousses liquides houblonnées. En effet, maintenant directeur de recherche au CEA depuis deux ans, vous continuez à faire des manips, vous ne laissez pas ça juste aux doctorants et post-docs, que vous savez aussi protéger des contraintes hiérarchiques et des vicissitudes administratives, vous êtes capable de collaborer, plus ou moins en douce, en dehors de toute convention écrite, signée en triple exemplaire, simplement parce que le problème vous intéresse. Votre curiosité scientifique s'étend, nous l'avons dit, de la physicochimie des ions à la modélisation rhéologique en passant par la physique des grands instruments...

Vous me pardonnerez donc de conclure avec une métaphore un peu bateau, mais en breton qui se respecte, digne successeur de Surcouf et Duguay Trouin, vous êtes un corsaire des sciences qui navigue à l'abordage des problèmes rhéologiques et à la découverte de nouveaux horizons et, à ce titre, je suis heureux de vous décerner, au nom du GFR et avec le soutien de la Société Anton Paar, le prix Maurice Couette 2023.

Guy Della Valle, Président du GFR

Discours de remise du prix Maurice Couette 2023, Paris, octobre 2023



Design d'une cellule couplant rhéométrie/conductivité/température pour l'étude de liants hydrauliques de l'état pâteux à l'état solide

Arnaud Poulesquen

Avec l'aide précieuse de Thomas Piallat et de Céline Cau-dit-Coumes

¹ CEA, DES, ISEC, DPME, Univ Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze

Résumé : L'hydratation de pâtes cimentaires ou l'activation alcaline de solides aluminosilicatés entraînent la libération d'espèces en solution, suivie respectivement de la précipitation d'hydrates (cristallisés ou faiblement cristallisés) ou de la polycondensation d'un réseau amorphe. Ces phénomènes sont à l'origine de la variation de la conductivité ionique, de la température et des propriétés mécaniques. Etant donné la concomitance des phénomènes, une cellule couplant la rhéométrie de cisaillement et le suivi de température et de la conductivité a été développée. Divers types de ciments, tels qu'un ciment Portland ou encore un ciment acide à base de wollastonite, sont étudiés au moyen de cette cellule, ainsi que des liants alcali-activés à base de métakaolin ou de laitiers. Selon la chimie des liants minéraux, les phénomènes apparaissent à différentes échéances de temps avec des valeurs de modules différentes selon les processus mis en jeu, tels que la dissolution d'anhydres et la précipitation d'hydrates ou la polycondensation d'espèces aluminosilicatées. L'apparition et le développement du réseau poreux peut également être qualitativement suivie par la mesure continue de la conductivité électrique bien après la prise mécanique.

Mots-clé : Matériaux cimentaires, Liants alkali activés, Rhéométrie, Conductivité, Hydratation, Thermique

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'industrie nucléaire génère des déchets radioactifs de natures très diverses [1, 2]. Un des enjeux de la filière est de conditionner ces déchets, avec ou sans traitement préalable, dans le but d'obtenir des colis de déchets ultimes dont les performances sont compatibles avec les spécifications des exutoires d'entreposage ou de stockage. Parmi les différents types de déchets produits, on retrouve des métaux réactifs tels que du magnésium [3] ou de l'aluminium [4], des résines échangeuses d'ions [5], des huiles [6] ou encore des boues contaminées en radioéléments [7]. La voie de référence pour conditionner ces déchets nucléaires de faible ou moyenne activité est le ciment Portland, auquel peuvent être ajoutées des additions minérales telles que le laitier de haut fourneau et/ou les cendres volantes, mais, pour certains d'entre eux, des interactions délétères entre les éléments à conditionner et la pâte cimentaire peuvent apparaître. Par exemple, la présence de bore dans un effluent aqueux entraîne un retard, voire même une inhibition, de la prise du ciment Portland. Des dégagements gazeux (dihydrogène) liés à la corrosion de barres de magnésium ou d'aluminium par la solution basique de la pâte cimentaire sont également observés, engendrant une décohésion entre la pâte cimentaire et le métal (Figure 1a). Enfin les Figures 1b et 1c montrent la

ségrégation entre des billes de résines échangeuses d'ions et la pâte de ciment liée à la différence de densité entre la suspension cimentaire et les résines, ou l'expansion d'un enrobé de résines quelques jours après la prise si la formulation cimentaire n'est pas optimisée.

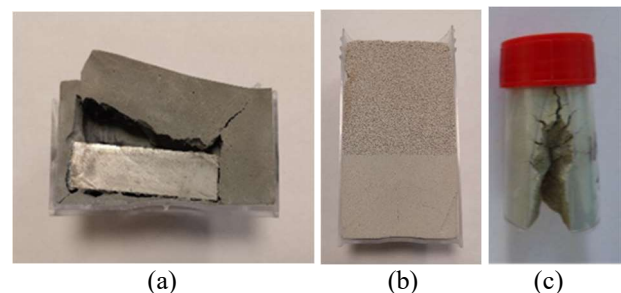


Figure 1. Exemples d'interactions ciment - déchet délétères : (a) Interaction ciment Portland/magnésium ; (b) ségrégation entre des résines échangeuses d'ions et la pâte de ciment, (c) expansion conduisant à l'endommagement d'un enrobé de résines.

Pour pallier ces interactions néfastes, soit un prétraitement du déchet est réalisé, mais cela engendre des étapes supplémentaires et des déchets secondaires à traiter, soit des liants alternatifs sont proposés et utilisés. Nous retrouvons ainsi :

- des ciments phospho-magnésien dont le pH de la solution interstitielle est proche de la neutra-

lité, ce qui permet d'immobiliser de l'aluminium métal sans dégagement massif de gaz ;

- des ciments brushitiques à base de wollastonite dont le pH de la solution est acide, ce qui offre une solution de conditionnement direct de concentrats acides ;

- des liants activés tels que les géopolymères ou les laitiers activés (pH basique similaire au ciment Portland), qui permettent de conditionner des barres de magnésium, des huiles contaminées ou encore de traiter des effluents aqueux [8].

Les matériaux alcali activés (MAAs), auxquels appartiennent les géopolymères, nécessitent une solution fortement basique pour initier la dissolution de précurseurs inorganiques, tels que les argiles aluminosilicatées calcinées (métakaolin, par exemple), les laitiers ou les cendres volantes. Selon la quantité de calcium contenue dans les matières premières, deux types de MAAs peuvent être considérés :

- pour un système riche en calcium, des mécanismes d'hydratation et de polycondensation se produisent, ce qui entraîne la formation de gels de type C-(N)-A-S-H (similaires au produit d'hydratation C-A-S-H dans la pâte de ciment) [9] ;

- pour un système pauvre en calcium, seules des réactions de polycondensation, également appelées géopolymérisation, ont lieu, entraînant la formation de gels de type N-A-S-(H) [10].

Les géopolymères sont obtenus via la dissolution alcaline du métakaolin (argile aluminosilicatée calcinée). Des réactions de polycondensation entre aluminates et silicates prennent place pour former un réseau amorphe tridimensionnel solide, avec une porosité comprise entre 40 et 50 %. La résistance à la compression peut atteindre des valeurs de l'ordre de 50-60 MPa selon la teneur en eau et au bout d'une dizaine de jours. Par contre, l'hydratation du ciment Portland (PC) repose sur des réactions de dissolution-précipitation. Les phases anhydres commencent à se dissoudre. La solution est rapidement saturée vis-à-vis des hydrates qui précipitent par un processus de nucléation hétérogène. Divers hydrates se forment, tels que les silicates de calcium hydratés (C-S-H), la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), l'ettringite ou des phases dites AFm (monosulfoaluminate, hémicarboaluminate, monocarboaluminate). Une pâte de ciment hydratée est un matériau poreux dont la résistance à la compression dépend de la teneur en eau et peut atteindre des valeurs similaires à celle des géopolymères.

Les mécanismes de consolidation d'une pâte de ciment Portland hydratée ou d'un matériau alcali activé comme les géopolymères sont donc bien différents et il s'agit maintenant de les comprendre et les maîtriser, afin d'en extraire des temps caractéristiques et des informations sur les mécanismes de dissolution, de précipitation ou de condensation, via le suivi concomitant de la conductivité électrique et de la température. Une chute de conductivité électrique nous renseigne également sur la formation du réseau poreux qui, de fait, limite la mobilité des espèces ioniques.

Dans cet article, nous décrivons une cellule de Couette, simple d'utilisation, permettant de mesurer *in situ* et simultanément l'évolution des propriétés rhéologiques, de la conductivité et d'une potentielle élévation de température selon les systèmes étudiés, au cours du temps. Cette cellule a été développée dans le cadre d'une autre étude menée sur les ciments sulfo-alumineux [11]. Nous décrirons particulièrement les matériaux alcali-activés, tels que les géopolymères ou l'activation de laitier, et nous comparerons les résultats avec des résultats obtenus sur ciment Portland. Enfin ; nous décrirons l'hydratation d'un ciment brushitique à base de wollastonite, qui est un liant phosphatés étudié pour le conditionnement de déchets radioactifs acides.

2. Matériels et méthodes

2.1 Présentation du dispositif

La Figure 2 présente la cellule et le matériel associé pour réaliser une mesure couplée (paramètres rhéologiques / conductivité / température). La cellule en plexiglass est cylindrique et usinée avec deux électrodes annulaires positionnées approximativement au centre de la cellule.

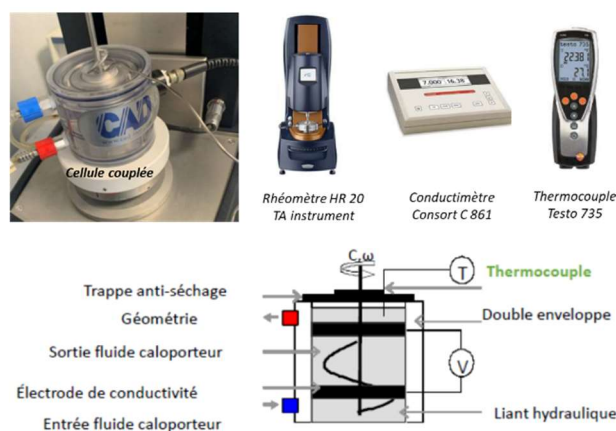


Figure 2. Quelques photos du matériel utilisé et schéma plus détaillé de la cellule couplée.

Le diamètre interne est de 30 mm et le volume de 70 mL. La cellule peut être thermo-staée par un système de double enveloppe. Elle est connectée par un câble BNC à un conductimètre (Consort 861). La cellule est calibrée à 25°C en utilisant une solution de KCl à 12.9 mS/cm. La température est suivie au cours du temps par un thermocouple de type K (Testo735) dont la sonde plonge dans la pâte. Une trappe à solvant et une fine couche d’huile à la surface de la pâte sont utilisées pour limiter le séchage.

Toutes les mesures ont été réalisées avec un ruban hélicoïdal calibré, selon la méthode proposée par Aït Kadi et al. [12]. Ici, nous ne présenterons que des balayages en temps dans le domaine linéaire ($\gamma < 5 \times 10^{-4}$ et $\omega = 1$ rad/s).

D’autres techniques expérimentales, telles que la calorimétrie, la diffraction des rayons X et la diffusion des rayonnements aux petits angles (X ou neutrons), ont été utilisées pour affiner la compréhension des systèmes étudiés, mais ne seront pas détaillées dans ce texte.

2.2 Formulation des liants minéraux

2.2.1 Les liants activés

Du métakaolin (Imérys M1000) et du laitier de haut fourneau (Ecocem) ont été activés avec une solution de silicate de sodium. La composition des deux poudres est proposée dans le Tableau1. La différence majeure réside dans la quantité de calcium qui est beaucoup plus élevée pour le laitier. La forme des grains est également différente.

Nature	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
MK (Imerys M1000)	54,4	38,4	0,1
Laitier (Ecocem)	37,3	10,7	43

Tableau 1. Composition du métakaolin et du laitier utilisés en pourcentage massique.

La solution de silicate de sodium est du Betol 39T, commercialisé par Woellner et de composition mas-sique : Na₂O = 8.26%, SiO₂ = 27.54%.

Pour la synthèse de géopolymère, les rapports molaire finaux sont les suivants : SiO₂/Al₂O₃ = 3,6 ; H₂O/Na₂O = 12 (ce qui correspond à H₂O/MK = 0,81) et Al/Na = 1. La solution d’activation de rapport molaire SiO₂/Na₂O = 1,2 est, dans un premier temps, préparée en rajoutant au Betol de l’eau et des pastilles

de soude et est laissée au repos jusqu’à retour à la température ambiante. Le métakaolin est rajouté et mélangé pendant 2-3 minutes avant son introduction dans la cellule du rhéomètre.

La même procédure est utilisée pour l’activation du laitier, à savoir que la solution d’activation est prépa-rée en amont et le laitier est ensuite rajouté selon la même procédure que pour la synthèse de géo-polymère. Le rapport H₂O/L est ici égal à 0,3

2.2.2 Le ciment Portland

Un ciment CEM 1 (Vicat St Egreve Extrema, 52.5 N-SR3 CE PM CP2-MF) est mélangé avec de l’eau pendant 3 minutes. Le ciment comporte 60,7% de C3S¹, 17,2% de C2S, 2,7% de C3A, 14,1% de C4AF et 4,8% de gypse. Un rapport H₂O/C = 0,5 a été utilisé.

2.2.3 Le ciment brushitique à base de wollastonite

Le ciment brushitique à base de wollastonite étudié est un ciment commercialisé sous le nom de Fotimine par la société Sulitec. Ce liant est composé d’une poudre, appelée Fotimine A, et d’une solution appelée Fotimine B. La Fotimite A est principalement com-posée de wollastonite (CaSiO₃). La Fotimite B est la solution de gâchage constituée d’acide phosphorique, de borax (Na₂B₄O₇) et de cations métalliques (Al³⁺ et Zn²⁺).

Les matières premières sont mélangées dans un rapport massique L/S = 1,25 pendant 3 minutes à 250 tr/min.

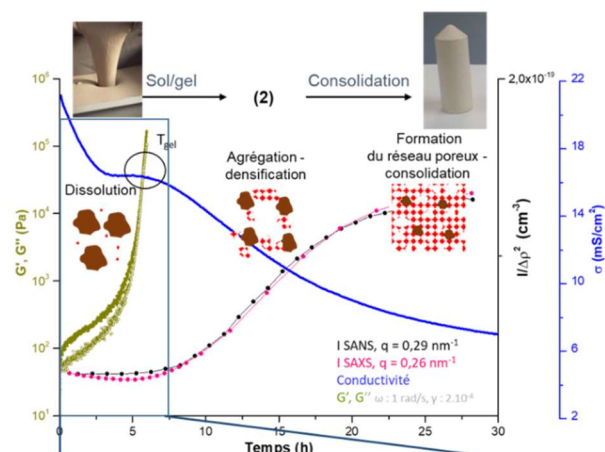
3. Résultats

3.1 Les géopolymères

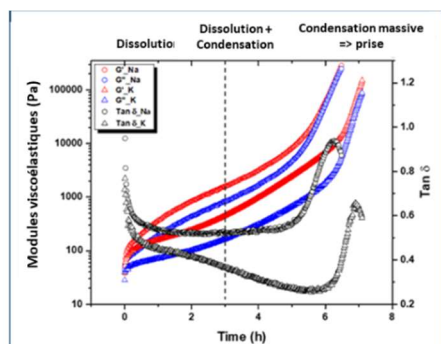
La Figure 3a propose une combinaison de plusieurs techniques expérimentales, telles que la rhéologie, la conductivité et la diffusion de rayonnement aux petits angles pour expliquer la formation d’un géopolymère, de l’état pâteux à l’état solide. La Figure 3b est un focus sur l’évolution des modules viscoélastiques durant les sept premières heures pour un géopolymère à base de sodium ou de potassium.

Dans les premiers instants, nous constatons une chute de la conductivité, associée à une légère augmen-tation des modules viscoélastiques. Durant cette pre-mière phase, les ions hydroxyde (OH⁻) sont consom-més pour dissoudre le métakaolin. Les produits de dissolution, en particulier les aluminates, vont alors réagir avec les silicates présents initialement dans la solution de départ pour former des oligomères

¹ Notation cimentaire des oxydes : S = SiO₂, A = Al₂O₃, C = CaO, F = Fe₂O₃, H = H₂O



(a)



(b)

Figure 3. (a) Evolution au cours du temps des modules viscoélastiques, de la conductivité et de l'intensité diffusée par diffusion de rayonnement aux petits angles (neutrons et X) lors de la formation d'un géopolymère.

(b) Focus rhéologique sur les 7 premières heures pour un géopolymère à base de sodium et de potassium.

Si/Al = 3,6 ; H₂O/Na₂O = 11,5 et Al/Na = 1.

alumino-silicatés dont le nombre va augmenter au cours du temps. La solution s'enrichit et la viscosité de la suspension augmente légèrement (G' atteint 500-1000 Pa selon la formulation). Après environ 3 heures, un plateau sur la conductivité apparaît, puis celle-ci atteint un maximum au bout de 5 heures pour ensuite amorcer une baisse sensible. Durant cette période, un équilibre entre consommation de OH⁻ et libération de OH⁻ ou d'eau du fait des réactions de polycondensation est atteint. Le phénomène de polycondensation massive prend ensuite le dessus, entraînant le début de la prise, caractérisée par l'augmentation plus rapide de G' et G'' . Le module de perte $\tan \delta$ commence à augmenter car le module visqueux augmente plus vite que le module élastique, ce qui traduit la libération d'eau ou d'hydroxyde dans le système, favorisant les interactions hydrodynamiques. Après six heures, la conductivité chute et l'intensité diffusée commence à augmenter (les mesures rhéologiques ne sont plus valables). Cela traduit l'apparition du réseau poreux qui se densifie et se consolide au cours du temps, avec un ralentis-

sement des phénomènes après 15 heures. Au bout de 24 heures, l'intensité diffusée ne varie plus et la conductivité diminue très légèrement. Le focus rhéologique de la Figure 3b montre les différentes étapes, avec le phénomène de dissolution majoritaire les trois premières heures, puis la condensation qui prend le dessus sur la dissolution, puis la polycondensation devient majoritaire, ce qui initie la prise du matériau. On constate également que la nature de l'alcalin joue sur les valeurs des modules et sur le temps de prise. En effet, avec les ions potassium, la prise est plus longue et la viscosité plus faible.

Enfin, la Figure 4 propose la superposition de la conductivité avec le flux de chaleur. On constate une parfaite superposition des phénomènes et, en particulier, la dissolution et surtout la polycondensation massive.

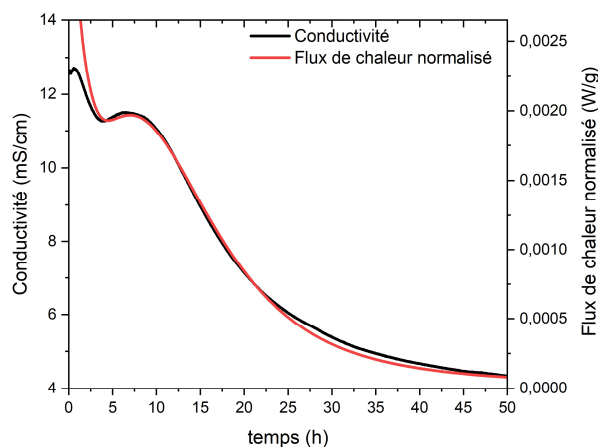


Figure 4. Evolution de la conductivité électrique et du flux de chaleur pour un géopolymère de composition Si/Al = 3.6 ; H₂O/Na₂O = 14 et Al/Na = 1.

3.2 Les ciments Portland

La Figure 5 présente l'évolution du module élastique, de la conductivité ionique et de la température ((a) : échelle logarithmique, (b) : échelle linéaire), lors de l'hydratation d'un ciment Portland. Plusieurs étapes liées à l'hydratation des phases du ciment et à la précipitation d'autres phases sont observées. En effet, l'hydratation du C₃S et du C₂S va essentiellement former des C-S-H et de la portlandite (Ca(OH)₂), et l'hydratation du C₃A et du C₄AF en présence de gypse pour ralentir la réaction et éviter une prise éclair, va entraîner la précipitation d'ettringite (phase AFt), puis de monosulfoaluminate de calcium hydraté (phase AFm) en l'absence de carbonates.

En décomposant les étapes, nous constatons une augmentation du module élastique G' environ une minute après le gâchage, suivie par une forte croissance des modules dans les 10-15 premières minutes (G' atteint 10⁵ Pa). Cette augmentation est liée à la

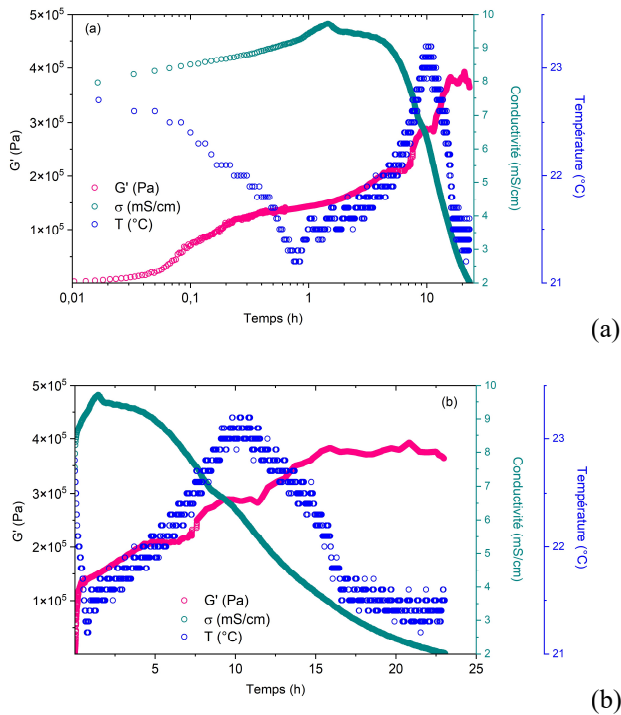


Figure 5. Evolution du module élastique, de la conductivité et de la température au cours de la prise d'un ciment Portland ($E/C = 0,5$). Pour les mesures rhéologiques, la déformation est fixée à 2×10^{-4} et la fréquence à 1 rad/s. Représentation logarithmique sur le temps en (a) et linéaire en (b).

précipitation d'hydrates, tels que les C-S-H et éventuellement de l'ettringite. En effet, dès que le ciment rentre en contact avec l'eau, la dissolution du C_3S et du C_3A libèrent instantanément des ions calcium, aluminates et de la silice dans la solution, provoquant rapidement la coagulation des grains. Cette première étape est corroborée par le suivi de la conductivité ionique qui augmente durant la première heure [13]. A partir de cette première phase, le matériau se consolide lentement et la conductivité, après avoir atteint un maximum, évolue peu jusqu'à environ 5-6 heures. C'est la période dormante, pendant laquelle la dissolution du C_3S et la précipitation des C-S-H restent lentes. Durant cette période, très peu d'activité thermique est observée. Après 5-6 heures, une accélération de l'hydratation se produit, car la solution devient sursaturée par rapport à la portlandite qui précipite. La consommation des ions de la solution favorise la dissolution des anhydres et l'hydratation s'accélère. Les hydrates précipitent massivement, ce qui se traduit par un changement de pente dans la conductivité électrique, un pic de température aux alentours de 10 heures et une augmentation des propriétés mécaniques. Enfin, la dernière étape est la période de décélération, où de plus en plus d'hydrates (C-S-H et AFt) recouvrent les grains anhydres, limitant l'accessibilité des grains à l'eau. Cette

explication est toutefois toujours en débat, car ce ralentissement pourrait aussi provenir de conditions stériques, à savoir un manque de place pour la précipitation des hydrates. Une dernière augmentation du module élastique est observée, associée à un deuxième pic de température, aux alentours de 15 heures. Un changement de pente sur la conductivité est également observé. Ce phénomène est lié à la transformation de l'ettringite (phase AFt) en phase AFm, associée à la consommation de sulfates [14]. La lente chute de la conductivité est également associée à la structuration progressive du matériau qui limite la mobilité des espèces ioniques présentes dans la solution porale.

3.3. L'activation du laitier

La Figure 6 présente l'évolution du module élastique, de la conductivité ionique et de la température d'un laitier activé par une solution de silicate de sodium. Il est à noter que la prise mécanique est atteinte en moins de trois heures, avec principalement deux sauts sur les modules viscoélastiques. Le module visqueux est quasiment toujours supérieur au module élastique et le point de croisement ($G' = G''$) est atteint au bout de 1 h 45 min. La conductivité est en constante chute, avec l'apparition de paliers plus ou moins périodiques. L'activité thermique est très faible, avec néanmoins un léger pic aux alentours de 3 h. Les résultats de calorimétrie (non présentés ici) ne montrent pas non plus de réels pics de dissolution ou condensation, sauf au début de la réaction, mais le dégagement de chaleur initial lié au mouillage des grains et à la formation des premiers hydrates est perturbé par l'introduction de la cellule de calorimétrie dans le puit de mesure.

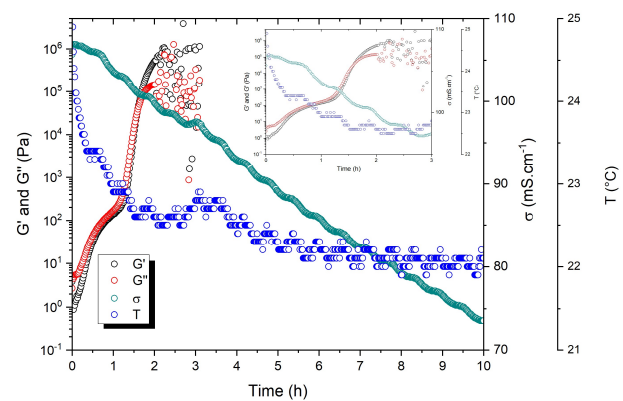


Figure 6. Evolution des modules viscoélastiques, de la conductivité et de la température d'un laitier activé par une solution de silicate de soude. Pour les mesures rhéologiques, la déformation est fixée à 5×10^{-4} et la fréquence à 1 rad/s. L'insert présente le temps en échelle logarithmique.

Le laitier étant composé d'aluminium et de calcium, il se peut que les espèces dissoutes réagissent avec le silicium présent dans la solution d'activation pour former un réseau amorphe aluminosilicaté, comme pour les géopolymères, et des hydrates tels que les C-S-H, comme dans le cas du ciment Portland. Une analyse plus poussée est nécessaire pour aller plus loin dans la compréhension de ces laitiers activés. Il faudrait en effet réaliser des diffractions de rayons X et quantifier les phases cristallisées (si elles sont présentes) par affinement Rietveld. Combinée à une analyse chimique du solide, la composition de la fraction amorphe pourrait être estimée grâce à un bilan de matière.

3.3 Les ciments brushitiques à base de wollastonite

La Figure 7 présente l'évolution des modules élastique et visqueux (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique, (c) de la conductivité ionique et (d) du flux de chaleur normalisé par rapport à la masse initiale de wollastonite [15]. Plusieurs étapes sont notées sur cette figure :

- Entre 0 et 5 heures, les modules élastique et visqueux augmentent une première fois, de manière peu prononcée et atteignent un plateau (Figure 7-B). Initialement, le module visqueux est supérieur au module élastique (Figure 7-A, insert), ce qui témoigne d'un comportement liquide de la pâte. Cependant, le module élastique augmente rapidement et devient supérieur au module visqueux seulement quelques minutes après le gâchage. Ce phénomène indique la transformation d'une suspension de grains de ciment dans une solution en un réseau ayant les caractéristiques d'un solide viscoélastique. Notons néanmoins que, même si la pâte possède une certaine cohésion après le gâchage, elle reste fluide en appliquant une légère sollicitation mécanique. Au cours de cette première étape, la conductivité ionique commence à décroître. Ce comportement peut être expliqué par la diminution de l'acidité de la solution interstitielle et par la précipitation des premiers hydrates. D'un point de vue thermique, il est difficile de statuer entre le début de dissolution exothermique des anhydres et un artefact lié à l'introduction de la cellule de calorimétrie dans le puits du dispositif. La première hausse de l'élasticité est attribuée à l'apparition d'une phase amorphe contenant du phosphore, de l'aluminium, du zinc et du calcium (obtenu par analyse Rietveld de diagramme de DRX [16]).

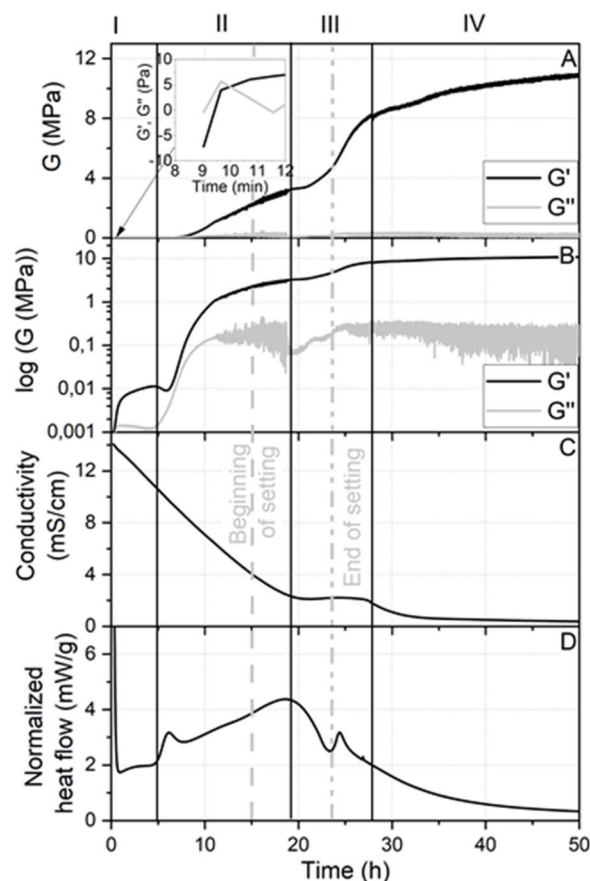


Figure 7. Hydratation d'un ciment brushitique à base de wollastonite. (A) et (B) représentent l'évolution des modules viscoélastiques en cours du temps, respectivement en échelle linéaire ou logarithmique, (C) représente la conductivité et (D) le flux de chaleur normalisé. Le rapport molaire Ca/P est fixé à 1,2.

- Entre 5 et 18 heures, les modules élastique et visqueux augmentent une seconde fois (Figures 7A et 7B). Le module élastique est, à la fin de cette étape, largement supérieur au module visqueux (de plus d'une décade). La pâte commence progressivement à se consolider, avec un début de prise Vicat se situant autour de 15 heures. L'analyse de l'assemblage minéralogique montre que la wollastonite est consommée beaucoup plus rapidement que dans la première étape, entraînant l'apparition d'autres phases telles que la silice amorphe et le phosphate monocalcique monohydraté (MCPM). La consommation des ions calcium en solution pour former le MCPM accélère la dissolution exothermique de la wollastonite. Il en résulte un pic à 6 heures sur la courbe du flux de chaleur, suivi par une seconde augmentation. Enfin, la conductivité ionique ne cesse de décroître, ce qui peut provenir de la diminution de l'acidité de la solution (observée jusqu'à 7 heures) et de la précipitation des hydrates.

- Au cours de la troisième étape, le module élastique augmente une troisième fois et excède largement le module visqueux (d'un facteur 16 à la fin de la période), ce qui témoigne du caractère solide de la pâte. En outre, la fin de prise Vicat a lieu à 19 heures, au début de cette période. La dissolution de la wollastonite s'accélère encore au profit de la formation de brushite. La conductivité ionique atteint un plateau (Figure 7C) pouvant s'expliquer par un équilibre entre consommation et relargage d'ions en solution. Le flux de chaleur (Figure 7D) commence à décroître, avant de présenter un troisième pic à 24 h. Il dépend également des vitesses respectives des réactions mises en jeu au cours de cette étape.

- Entre 27 et 48 heures, le module élastique augmente moins fortement et finit par atteindre un plateau à 10 MPa en fin de période (Figures 7A et 7B), correspondant à la limite de mesure du rhéomètre. De plus, la conductivité ionique et le flux de chaleur décroissent jusqu'à une valeur proche de zéro (Figures 7C et 7D). Cela signifie la fin des réactions de dissolution et précipitation et l'apparition d'un réseau poreux limitant la diffusion des espèces ioniques.

4. Discussion et conclusion/perspective

Bien que les liants hydrauliques, tels que les ciments Portland ou les ciments brushitiques, présentent des similitudes avec les liants activés, tels que les géopolymères, en termes d'évolution temporelle des modules viscoélastiques, de la conductivité ou des dégagements de chaleur, les mécanismes mis en jeu sont totalement différents.

En effet, nous constatons qu'en moins d'une heure, le ciment Portland atteint des valeurs de modules comprises entre 10^5 et 10^6 Pa (Figure 5 et Figure 8a), alors qu'il faut plus de 5 heures pour les géopolymères (Figure 3 et Figure 8b [17]).

Cela est dû aux interactions entre les constituants qui sont différentes. Dans le cas des ciments traditionnels, aux jeunes âges, les interactions sont de types colloïdales et à courte portée (Van der Waals) [19]. On a donc une coagulation rapide entre les grains, comme illustré sur la Figure 9a. Ce mécanisme d'interaction est également valable pour les ciments brushitiques présentés précédemment.

Par contre, dans le cas des géopolymères, le métakaolin se dissout par hydrolyse alcaline, libérant des silicates et aluminates qui vont réagir par polycondensation avec les silicates déjà présents dans la solution.

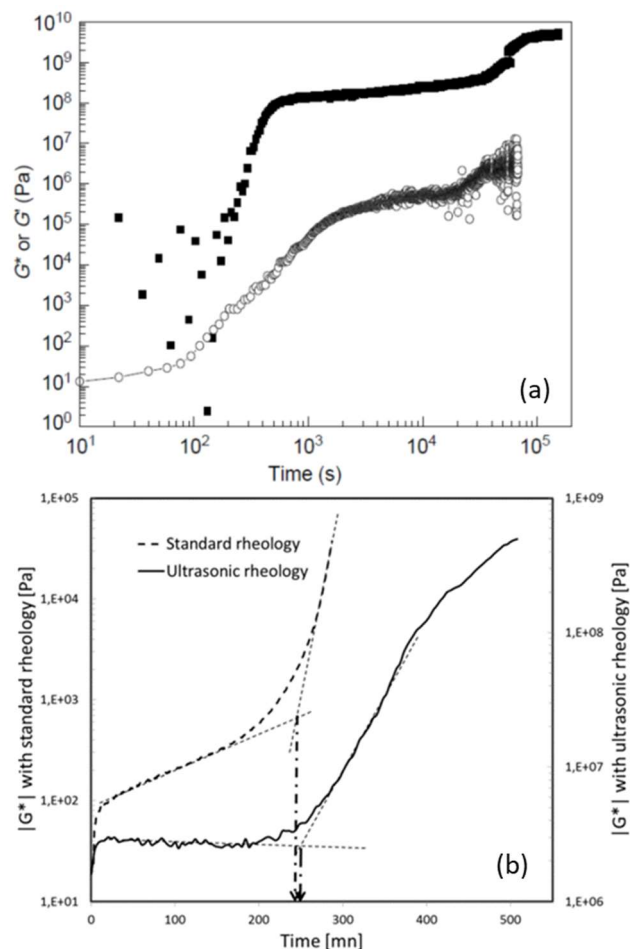


Figure 8. Evolution du module d'élasticité mesuré par rhéologie traditionnelle et par ultrasons pour (a) un OPC, [18] et (b) un géopolymère [17].

La solution interstitielle va s'enrichir de ces produits de dissolution et c'est la viscosité de cette solution qui va augmenter. Les grains de métakaolin se dissolvent un peu et restent suspendus dans cette solution. Dans ce cas, la composante hydrodynamique n'est plus négligeable et c'est elle qui pilote et domine les interactions. C'est pour cela également que les géopolymères n'ont pas de seuil d'écoulement, alors que les pâtes cimentaires en développent un très rapidement. Lorsque la concentration en oligomères aluminosilicatés atteint un seuil critique, un gel polymérique percolant se forme autour des grains de métakaolin et la viscosité commence à diverger (Figure 9b). Ensuite, comme pour les matériaux cimentaires, un réseau poreux tridimensionnel apparaît et se structure dans les 10 jours suivants la gâchée [20].

L'objectif de cet article a été de présenter une cellule couplant à la fois la rhéologie, la conductivité électrique et la température. Etant donné que notre laboratoire travaille essentiellement sur le développement de matrices cimentaires ou de liants activés pour le

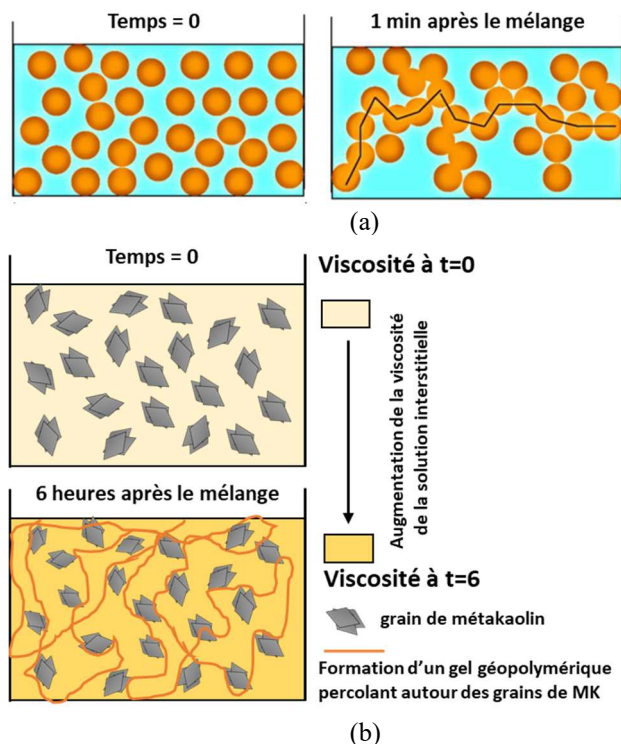


Figure 9. (a) Comportement de la pâte de ciment dans les premières minutes suivant le gâchage [21] et (b) comportement d'une pâte de géopolymère au cours du temps.

conditionnement de déchets nucléaires, il nous est apparu intéressant de développer ce type de cellule couplée, nous évitant ainsi de faire trois expériences distinctes (rhéométrie, conductivité et calorimétrie).

Cette cellule, simple d'utilisation, a tout d'abord été calibrée au moyen d'huiles étalon et pour diverses géométries, telles que le ruban hélicoïdal, le vane ou encore une géométrie ancre. Ce dispositif a ensuite été testé sur des liants hydrauliques, tels que les ciments ou encore sur des matériaux aluminosilicates, tels que les géopolymères. Ces systèmes évolutifs temporellement ont l'avantage (ou l'inconvénient) d'être thixotropes, de posséder une force ionique élevée et de dégager de la chaleur lors d'une transformation ou d'un changement de phase (précipitation ou polycondensation), ce qui a justifié le développement de cette cellule.

Pour les ciments Portland, les résultats obtenus sont en parfaite adéquation avec les données de la littérature. Pour les ciments brushitiques et les géopolymères, cette cellule a permis d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes d'hydratation ou de polycondensation et de montrer les différences importantes entre les deux catégories de liants minéraux. L'activation des laitiers par une solution de silicate alcalin reste encore à éclaircir en utilisant d'autres techniques expérimentales et, en

particulier, la diffusion des rayons X aux petits angles au cours du temps.

Références

- [1] ANDRA. National Inventory of Radioactive Materials and Waste 2012 - *The Essentials* (2021).
- [2] Ojovan M., Steinmetz H., Approach to disposal of nuclear waste, *Energies*, 15, 7804 (2022).
- [3] Rooses A., Steins P., Dannoux-Papin A., Lambertin D., Poulesquen A., Frizon F.. Encapsulation of Mg-Zr alloy in metakaolin-based geopolymer. *Appl. Clay Sci.*, 73, 86-92 (2013).
- [4] Cau Dit Coumes C., Lambertin D., Lahalle H., Antonucci P., Cannes C., Delpech S., Selection of a mineral binder with potentialities for the stabilization/solidification of aluminum metal. *J. Nuclear Mat.*, 453, 31-40 (2014).
- [5] Perez-Cortes P., Garcia-Lodeiro I., Alonso M.C., Puertas F.. Cementation of spent radioactive ion-exchange resin ashes using alkali-activated cements: Physicochemical and structural changes. *Cement Concr. Comp.*, 149, 105517 (2024).
- [6] Cantarel V., Nouaille F., Rooses A., Lambertin D., Poulesquen A., Frizon F., Solidification/stabilisation of liquid oil waste in metakaolin-based geopolymer. *J. Nuclear Mat.*, 464, 16-19 (2015).
- [7] Castel S., Poulesquen A., Manneville S.. Imagerie ultrasonore de l'écoulement d'une boue modèle au voisinage de la contrainte seuil. *Rhéologie*, 43, 1-9 (2023).
- [8] Petlitchkaia S., Barré Y., Piallat T., Grauby O., Ferry D., Poulesquen A., Functionalized geopolymer foams for cesium removal from liquid nuclear waste. *J. Clean. Prod.*, 269, 122400 (2020).
- [9] Provis J.L., Palomo A., Shi C.. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement Concr. Res.*, 78, 110-125 (2015).
- [10] Steins P., Poulesquen A., Diat O., Frizon F.. Structural Evolution during geopolymerization from an early age to consolidated material, *Langmuir*, 28, 8502-8510 (2012).
- [11] Poulesquen A., Le Bescop P., Damidot D., Beneficial use of a cell coupling rheometry, conductimetry, and calorimetry to investigate the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Rheol. Acta*, 52, 177-187 (2013).
- [12] Aït-Kadi A., Marchal P., Choplin L., Chrissemant A., Bousmina M., Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy. *Can. J. Chem. Eng.*, 80, 1166-1174 (2002).
- [13] Zhang X., Ding X.Z., Ong C.K., Tan B.T.G., Yang J., Dielectric and electrical properties of ordinary Portland

- cement and slag cement in the early hydration period, *J. Mat. Sci.*, 31, 1345-1352 (1996).
- [14] Jansen D., Goetz-Neunhoeffler F., Lothenbach B., Neubauer J., The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. *Cement Concr. Res.*, 42, 134-138 (2012).
- [15] Laniessé P., Cau Dit Coumes C., Poulesquen A., Bourchy A., Mesbah A., Le Saout G., Gaveau P., Setting and hardening process of a wollastonite-based brushite cement. *Cement Concr. Res.*, 106, 65-76 (2018).
- [16] Laniessé P., Cau Dit Coumes C., Le Saout G., Mesbah A. Understanding the setting and hardening process of wollastonite-based brushite cement. Part 1: Influence of the Ca/P ratio and H₃PO₄ concentration of the mixing solution. *Cement Concr. Res.*, 134, 106094 (2020).
- [17] Rouyer J., Poulesquen A., Frizon F.. Viscoelastic monitoring of curing geopolymer by ultrasonic rheology. In: *2013 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*. 1895-1898 (2013).
- [18] Lootens D., Hébraud P., Lécolier E., Van Damme H., Gelation, shear-thinning and shear-thickening in cement slurries. *Oil Gas Sci. Tech.*, 59, 31-40 (2004).
- [19] Flatt R.J., Roussel N., Bessaies-Bey H., Caneda-Martínez L., Palacios M., Zunino F., From physics to chemistry of fresh blended cements. *Cement Concr. Res.*, 172, 107243 (2023).
- [20] Rouyer J., Benavent V., Frizon F., Poulesquen A., Influence of geopolymer formulation parameters on the elastic and porous properties over a one-year monitoring. *Mat. Letters*, 207, 121-124 (2017).
- [21] Gaboriaud F., Nonat A., Chaumont D., Craievich A., Aggregation processes and formation of silico-calco-alkaline gels under high ionic strength, *J. Colloid Interf. Sci.*, 253, 140-9 (2002).
- [17] Rouyer J., Poulesquen A., Frizon F.. Viscoelastic monitoring of curing geopolymer by ultrasonic

[Abridged English version]

Design of a cell coupling rheometry/conductivity/temperature for studying hydraulic binders from paste to solid state

The hydration of cement pastes or the alkaline activation of aluminosilicate solids leads to the release of species in solution followed by the precipitation of hydrates (crystallized or poorly crystallized) or the polycondensation of an amorphous network, respectively. These phenomena cause variations in ionic conductivity, temperature, and mechanical properties. Given the concurrent nature of these phenomena, a cell coupling shear rheometry, temperature monitoring, and conductivity measurement was developed. Various types of cement, such as Portland cement or acid wollastonite based cement, are studied using this cell, as well as alkali-activated binders based on metakaolin or slag. Depending on the chemistry of the mineral binders, phenomena appear at different time scales with varying modulus values according to the processes involved, such as dissolution/precipitation of hydrates or polycondensation of aluminosilicate species. The appearance and development of the porous network can also be qualitatively monitored by continuous measurement of electrical conductivity well after mechanical setting.

Influence de la géométrie des particules et de la composition de la matrice sur les propriétés rhéologiques et électromagnétiques de filaments composites : vers l'impression 3D de matériaux absorbants électromagnétiques

A. Le Saos-Kauten^{1,2}, J. Ville¹, V. Laur², A. Maalouf², A. Chevalier², P. Roquefort¹ et T. Aubry¹

¹ IRDL – UMR CNRS 6027, Université de Bretagne Occidentale, Brest

² Lab-STICC – UMR CNRS 6285, Université de Bretagne Occidentale, Brest

Reçu le 19 août 2024 - Version finale acceptée le 21 octobre 2024

Résumé : Cette étude traite de nouveaux matériaux composites 3D imprimables, appliqués au développement de géométries complexes pour l'absorption électromagnétique. L'influence de la géométrie des particules ferromagnétiques et de la composition de la matrice sur la structure, le comportement rhéologique et les propriétés électromagnétiques des échantillons est étudiée afin d'élaborer des matériaux composites avec une formulation présentant un bon compromis entre processabilité, impression 3D et performances électromagnétiques. Des géométries suspendues pouvant être utilisées pour recouvrir les cavités de surfaces fortement poreuses sont mises en forme par impression 3D afin d'obtenir des surfaces électromagnétiques absorbantes. Leur imprimabilité est discutée en tenant compte des relations structure-morphologie-rhéologie-propriétés électromagnétiques des filaments et de la tenue des géométries durant le dépôt filaire à l'état fondu.

Mots-clé : Morphologie, Rhéologie, Ondes électromagnétiques, Filaments, Impression 3D, Géométries suspendues

1. Introduction

Depuis l'émergence de l'impression 3D, plusieurs technologies ont été développées afin de convertir directement un modèle physique en un modèle numérique, sans usinage. Pour atteindre cet objectif, chaque technique a ses propres spécificités mais aussi ses propres limites. En 1988, Scott Crump, fondateur de Stratasys, a développé la première imprimante à dépôt filaire à l'état fondu. Comparée à d'autres techniques de fabrication additive, notamment la stéréolithographie ou la fusion sélective par laser, l'impression 3D par dépôt filaire à l'état fondu (FDM) s'avère simple d'utilisation et de mise en œuvre dans le cas de composites fortement chargés. Le poly(acide lactique) (PLA) et l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) ont été les premiers matériaux utilisés [1]. Le développement des techniques d'impression 3D s'est accompagné de l'utilisation d'autres polymères, permettant de nouvelles applications dans le secteur de l'automobile et de l'industrie spatiale [2].

Dans le cas de l'absorption électromagnétique, l'impression 3D FDM a permis la fabrication de plu-

sieurs démonstrateurs ; toutefois, leurs propriétés électromagnétiques en limitaient fortement les applications à la conception d'antennes, de radars ou de dispositifs nécessitant une métallisation complète de la surface [3]. En effet, les permittivités obtenues restaient comprises entre 2,5 et 15, avec des pertes diélectriques entre 10^{-2} et 10^{-3} . En outre, le développement des technologies sans fil est associé à un accroissement des applications impliquant l'émission et le contrôle d'ondes électromagnétiques [4-7]. L'une des conséquences est l'explosion du nombre de personnes exposées aux ondes électromagnétiques. Cette exposition croissante soulève de nouvelles questions de santé publique incluant le Syndrome d'Hypersensibilité Electromagnétique, reconnu par l'Organisation Mondiale de la Santé [8]. Même si le lien entre ce syndrome et l'émission d'ondes électromagnétiques n'est pas scientifiquement prouvé, des solutions pour y remédier sont en cours de développement.

Dans ce contexte, les applications visant à absorber les ondes électromagnétiques sont de plus en plus nombreuses. A titre d'exemple, le contrôle des interférences dans des modules de plus en plus

compacts nécessite la fabrication de matériaux composites absorbants, sous forme de surfaces non-réfléctives, et l'impression 3D FDM apparaît comme une technique à faible coût de mise en œuvre pour y parvenir. Ainsi, le développement de matériaux composites imprimables en 3D, aux pertes diélectriques et à impédance (rapport perméabilité sur permittivité) contrôlées à faibles fréquences, est d'une importance majeure pour l'absorption électromagnétique. Actuellement, la plupart des filaments commerciaux, compatibles avec l'impression 3D FDM, ne sont pas dédiés à l'absorption électromagnétique ; ils ne contiennent en effet ni particules ferro- ni ferrimagnétiques qui tendraient à les rendre fragiles [9, 10] et difficiles à extruder.

Dans une étude précédente, nous nous étions intéressés à des composites à matrice polyéthylène (PE) chargée de particules de Nickel Fer (NiFe), élaborés par extrusion. Un bon état de dispersion des particules dans la matrice fut obtenu alors que la perméabilité et la permittivité s'étaient avérées très fortement dépendantes de la concentration en NiFe. De plus, un comportement newtonien fut observé pour différentes fractions de NiFe, pour des taux cisaillement proches de ceux rencontrés dans la buse d'une imprimante 3D [9]. Plus récemment, des absorbants multicouches à bande-X et bande-Ku, fins et potentiellement flexibles, qui ont été mis en forme par impression 3D FDM, se sont avérés compétitifs pour l'absorption électromagnétique [11].

L'investigation des relations structure-rhéologie-propriétés électromagnétiques est nécessaire pour tendre vers des critères d'imprimabilité 3D de matériaux composites à performances électromagnétiques contrôlées. Plus précisément, pour qu'un matériau puisse être imprimé en 3D, plusieurs conditions doivent être respectées [11-15] : (i) l'extrusion doit être réalisée dans une buse à diamètre et géométrie contrôlés avec un taux de cisaillement connu ; (ii) la mise en forme du matériau, en sortie de filière, sur le lit, doit respecter la géométrie souhaitée de l'objet imprimé. A cet égard, le comportement rhéologique du matériau joue un rôle déterminant, permettant son écoulement sans instabilités à l'état fondu dans la buse, tout en garantissant la tenue de la géométrie finale lors du dépôt filaire à l'état fondu.

Dans cette étude, nous nous focalisons sur l'élaboration d'un matériau composite innovant, absorbant électromagnétique, permettant la mise en forme de géométries complexes (géométries suspendues, nids d'abeilles...) dédiées à l'absorption électromagnétique. Pour ce faire, il s'agit de répondre à deux questions. Premièrement, la géométrie des particules

impacte-t-elle les propriétés rhéologiques et électromagnétiques ainsi que l'imprimabilité des filaments ? Une réponse sera apportée en développant comparativement des composites avec des particules de fer (Fe) soit sphériques, soit lamellaires. Deuxièmement, comment la nature de la matrice peut-elle influencer les propriétés rhéologiques, la processabilité et l'imprimabilité des filaments ? Pour répondre à cette deuxième question, des composites à matrice pure ABS ou biphasique, *i.e.* avec un mélange-maître (ABS/PE), ont été élaborés.

Une attention particulière sera portée à la possibilité d'imprimer des géométries suspendues large bande permettant le contrôle des propriétés électromagnétiques. Ces investigations expérimentales ont pour objectif final de sélectionner des formulations adéquates à l'impression 3D pour la préparation de filaments composites et la mise au point de géométries suspendues absorbantes au sens des propriétés électromagnétiques. En effet, l'intérêt des géométries suspendues est de contribuer, grâce à leur tablier, à diminuer leur porosité, par recouvrement des cavités de géométries complexes de type nid d'abeilles,. En favorisant ainsi l'étanchéité des nids d'abeilles, les géométries suspendues endossent le rôle de surfaces électromagnétiques absorbantes, comme c'est le cas dans l'industrie aéronautique [11].

2. Matériaux et méthodes

2.1 Thermoplastiques et particules ferromagnétiques

Les composites sont préparés soit à base d'une matrice pure ABS ou d'un mélange-maître immiscible (ABS/PE), où ABS (MAGNUM® 3904) et PE (PE basse densité linéaire) (FLEXIRENE® FG20F) sont fournis respectivement par Trinseo et Versalis. Les masses molaires en poids respectives de l'ABS et du PE sont de 1 080 kg.mol⁻¹ et 254 kg.mol⁻¹ et leur masse volumique de 1,05 g.cm⁻³ et 0,92 g.cm⁻³. La température préconisée par chaque fournisseur est de 220°C pour les opérations de malaxage et d'extrusion. La viscosité newtonienne à une température de 220°C est d'environ 61 000 Pa.s pour l'ABS et 6 500 Pa.s pour le PE, correspondant à un rapport de viscosité, défini par le rapport de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la matrice, de l'ordre de 0,1 pour le mélange-maître immiscible (ABS/PE).

Dans cette étude, les particules Fe utilisées, de masse volumique 7,88 g.cm⁻³, sont fournies sous forme de poudre par GoodFellow (particules sphériques) et American Element (particules lamellaires). Dans chaque cas, les particules sont observées au micros-

cope électronique à balayage, ce qui permet d'obtenir la distribution en taille (Fig. 1). Le diamètre moyen en nombre des particules sphériques et le diamètre inscrit, dans le cas des particules lamellaires, sont obtenus à partir de la mesure d'environ 300 particules à l'aide du logiciel de traitement d'images Sigma-Scan® PRO 5.0 : une valeur moyenne de l'ordre de $0,9 \mu\text{m}$ et une distribution étroite sont obtenues pour les particules sphériques, alors qu'un diamètre inscrit moyen d'environ $3,5 \mu\text{m}$ avec une distribution plus large est estimé pour les particules lamellaires. Dans ce dernier cas, l'épaisseur moyenne des particules, de l'ordre de $0,6 \mu\text{m}$, conduit à un rapport de forme d'environ 0,6.

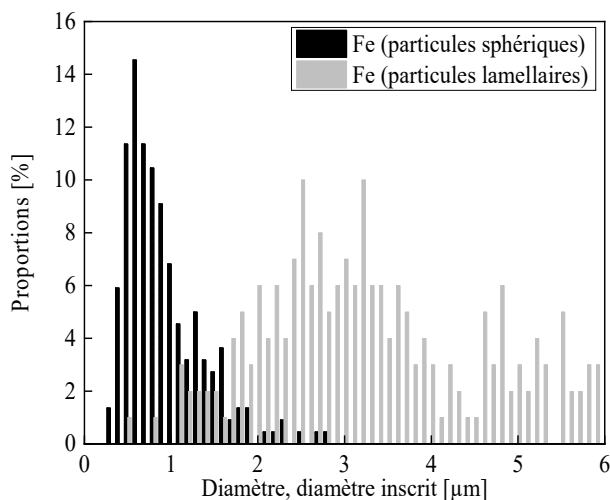


Figure 1. Distribution en taille des particules Fe sphériques et lamellaires.

Le module de Young, communiqué par les fournisseurs, est respectivement de 170 et 210 GPa pour les sphères et les lamelles. La saturation magnétique spécifique, mesurée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant, conduit, selon les fournisseurs, à une valeur respective de 202,4 et 170,7 emu.gr^{-1} pour les sphères et les lamelles. Enfin, les données communiquées par les fournisseurs ne permettent pas de connaître le traitement éventuel de surface des particules Fe de l'étude.

2.2 Malaxage et extrusion

Les mélanges-maîtres (ABS/PE) sont préparés avec une fraction volumique de PE de 20% relativement à l'ABS, par malaxage simultané des composants au mélangeur interne Haake (Rheocor EU5), durant 6 minutes, à 220°C (conformément aux recommandations du fournisseur pour l'utilisation de l'ABS en impression 3D), à une vitesse de rotation des pales de 50 tr.min^{-1} , correspondant à un taux de cisaillement moyen de 26 s^{-1} [16]. Les particules Fe, sphériques ou lamellaires, sont incorporées, soit dans la matrice

pure ABS ou le mélange-maître (ABS/PE), à l'aide d'un micro-mélangeur DSM Xplore, à 220°C , à une vitesse de rotation des vis de 100 tr.min^{-1} , soit un taux de cisaillement de 70 s^{-1} [17]. Le temps de séjour n'excède pas 1 min pour tous les matériaux élaborés, sans recirculation, ce qui contribue à un bon état de dispersion des particules. La fraction volumique des particules Fe, sphériques ou lamellaires, varie de 10% à 30% par pas de 10% relativement à l'ABS, avec une marge d'erreur de $\pm 2\%$ d'après les mesures réalisées en densimétrie à température ambiante.

Par la suite, les échantillons sont cryofracturés pour élaborer des filaments ou bien être mis en forme selon des géométries spécifiques à chaque caractérisation : des parallélépipèdes de 10 mm de longueur, 5 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur pour les observations en microscopie ; des pastilles de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur pour la caractérisation rhéologique et des parallélépipèdes de 22,86 mm de longueur, 10,16 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur pour la caractérisation électro-magnétique.

En raison du caractère fortement hydrophile de l'ABS, tous les échantillons sont étuvés durant 4h à 80°C avant chaque manipulation.

2.3 Préparation des filaments et impression 3D

A partir des granulés obtenus par cryofracture, les filaments sont préparés à l'aide d'une extrudeuse monovis de convoyage Filabot EX2 opérant à 220°C . Le temps de séjour le long de la vis n'excède pas 1 min selon l'estimation réalisée à l'aide de colorants, à chaque étape du procédé. En sortie de filière, le refroidissement est réalisé à l'aide d'un système de recirculation d'air. Une vitesse de lignage de $3,5 \text{ m.min}^{-1}$ permet de maintenir constant le diamètre du filament à une valeur de $2,85 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$.

L'impression 3D FDM de géométries suspendues telles que des ponts avec différentes longueurs de tablier, de 10 à 40 mm par pas de 10 mm, est réalisée à l'aide d'une imprimante A4v4 3NTR ; la buse est délibérément chauffée à 240°C pour éviter tout phénomène de fluage thermique et son diamètre est de 0,8 mm. La vitesse maximale d'impression est de 30 mm.s^{-1} avec des couches de 0,4 mm d'épaisseur.

2.4 Caractérisations expérimentales

Les observations au microscope électronique à balayage sont faites sur des surfaces cryofracturées, puis métallisées par pulvérisation cathodique et examinées à l'aide d'un microscope Hitachi S-3200N opérant à une tension de 15 kV.

La caractérisation rhéologique en cisaillement simple plan est réalisée avec un rhéomètre Anton Paar équipé

de deux géométries parallèles (diamètre 25 mm, interstice 2 mm). Tous les essais sont menés à 220°C, sous atmosphère inerte d'azote afin d'éviter toute dégradation de la matière. Deux types de tests sont réalisés : des tests en cisaillement simple plan oscillatoire pour caractériser les propriétés viscoélastiques dans le domaine linéaire et des tests en cisaillement simple plan permanent afin d'obtenir des courbes d'écoulement. Il est intéressant de noter que des balayages en temps, sur une durée de 3 000 s, dans le domaine linéaire, à une fréquence de 1 Hz, à une température de 220°C, ne mettent en évidence aucune variation significative ($< 5\%$) des propriétés mesurées. Ce résultat montre la très bonne stabilité thermique des échantillons étudiés sur une durée qui dépasse largement celle nécessaire pour toutes les opérations de malaxage, extrusion, mise en forme et impression 3D FDM.

La caractérisation électromagnétique est réalisée à l'aide d'un guide d'onde rectangulaire [18] sur une gamme de fréquences de 8 à 12 GHz (bande-X). Les paramètres de dispersion en transmission et réflexion sont mesurés à l'aide d'un analyseur vectoriel de réseau Rohde & Schwarz ZNB20. Les parties réelle et imaginaire de la permittivité (ϵ) et de la perméabilité (μ) sont extraites des paramètres de dispersion, sur la gamme de fréquences de l'étude, selon la méthode décrite dans les références [19-21].

3. Résultats et discussion

3.1 Influence de la géométrie des particules

Les observations au microscope électronique à balayage mettent en évidence un bon état de dispersion des particules sphériques (Fig. 2a) et lamellaires (Fig. 2b) dans la matrice ABS. Cette observation est valable pour toutes les fractions volumiques de particules Fe de l'étude. Dans le détail, les particules Fe, sphériques comme lamellaires, sont individualisées et aucun agrégat n'est observé. Enfin, il est à noter qu'aucun phénomène d'orientation des particules lamellaires n'a été observé dans la matrice ABS à l'issue des opérations d'extrusion.

La viscosité complexe en fonction de la pulsation, pour la matrice et les composites, est présentée sur la Figure 3. Les résultats montrent que la viscosité complexe augmente avec la concentration de particules Fe, qu'elles soient sphériques ou lamellaires. Plus précisément, les composites ABS/Fe avec 10 et 20% de particules sphériques présentent un comportement newtonien aux basses pulsations, dont la valeur plateau augmente avec le taux de charges (Fig. 3a). En revanche, les composites ABS/Fe avec 30% de particules sphériques (Fig. 3a) ou 10, 20 et 30% de

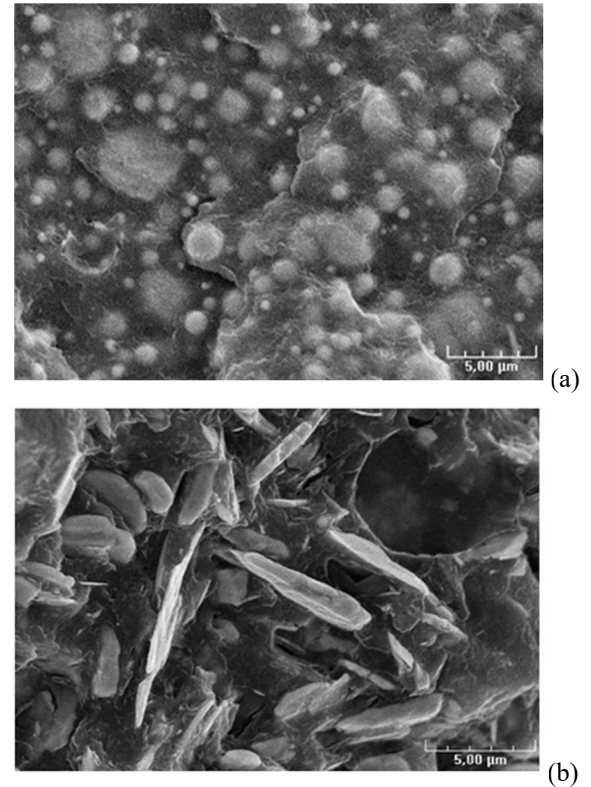


Figure 2. Clichés de microscopie électronique à balayage de composites ABS/Fe avec 30% en volume de particules sphériques (a) et lamellaires (b).

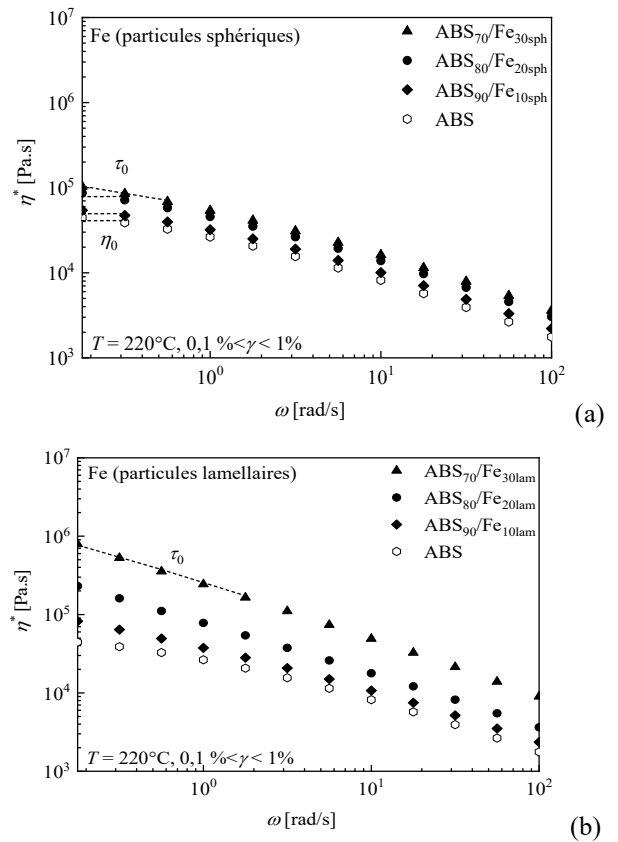


Figure 3. Viscosité complexe en fonction de la pulsation pour l'ABS et les composites ABS/Fe avec 10, 20 et 30% en volume de particules sphériques (a) et lamellaires (b).

particules lamellaires (Fig. 3b) présentent un comportement à seuil d'écoulement [22], même si le seuil d'écoulement est difficile à atteindre, sur le plan expérimental, en viscoélasticité linéaire, en présence de 30% de particules Fe sphériques. Quoiqu'il en soit, les balayages en gradient de cisaillement permettent de déterminer une contrainte seuil, dont la valeur atteint 10^4 Pa avec 30% de particules Fe lamellaires, très supérieure à celle obtenue pour 30% de particules sphériques. Ce résultat est attendu dans la mesure où le seuil de percolation élastique pour des particules lamellaires est plus faible que pour des particules sphériques [23]. Il convient de rappeler que le comportement à seuil d'écoulement n'obère pas l'imprimabilité 3D, mais en outre améliore l'intégrité géométrique du filament durant le dépôt à l'état fondu [15]. Indépendamment de la géométrie des particules, tous les composites de l'étude présentent un comportement rhéofluidifiant aux hautes pulsations, proche de celui de la matrice ABS. Plus intéressant encore, les niveaux de viscosité avec 30% de particules Fe sphériques et 10% de particules Fe lamellaires sont très proches sur toute la gamme de pulsations de l'étude, excepté aux plus basses valeurs.

Les propriétés électromagnétiques sont caractérisées sur une gamme de fréquences de 8 à 12 GHz. Une augmentation de la permittivité (Fig. 4) et de la perméabilité (Fig. 5) est observée avec l'ajout de particules Fe sphériques ou lamellaires.

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité présentent un comportement très peu dispersif (*i.e.* très faiblement dépendant de la fréquence), attribué à l'enrobage des particules Fe par la phase ABS (Fig. 2). La partie réelle du composite ABS/Fe avec 10% de particules lamellaires, ≈ 7 , est proche de celle obtenue avec 30% de particules sphériques, $\approx 5,9$ (Fig. 4a), tout comme observé pour la viscosité complexe (Fig. 3). En revanche, la partie imaginaire de la permittivité avec 10% de particules lamellaires, $\approx 0,35$, est environ 5 fois plus élevée que celle mesurée avec 30% de particules sphériques (Fig. 4b). Cette différence significative peut être attribuée à la différence de rapport de forme des particules. En outre, il convient de noter que la partie imaginaire de la permittivité est indépendante du taux de charges dans le cas des particules sphériques. Les pertes diélectriques, ($\tan \delta_e$), définies comme le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de la permittivité, demeurent constantes, de l'ordre de 0,02, pour chaque composite, en raison de l'enrobage des particules Fe par la phase ABS, qui induit une réduction du seuil de percolation électrique.

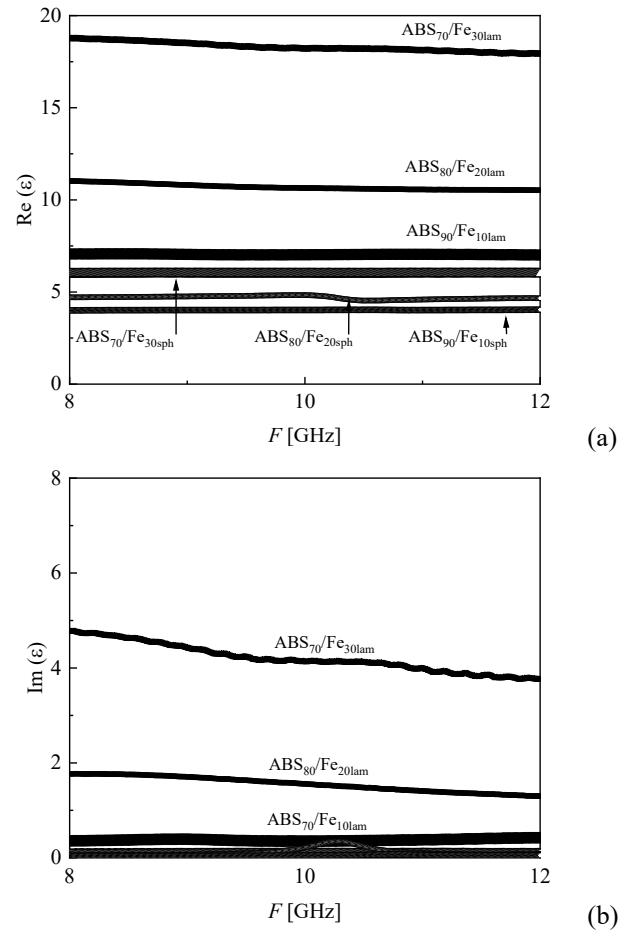
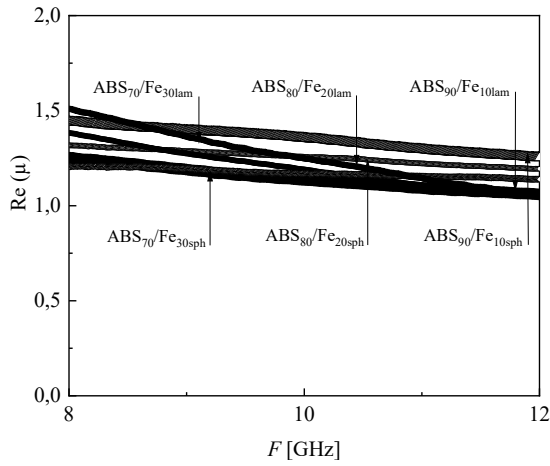


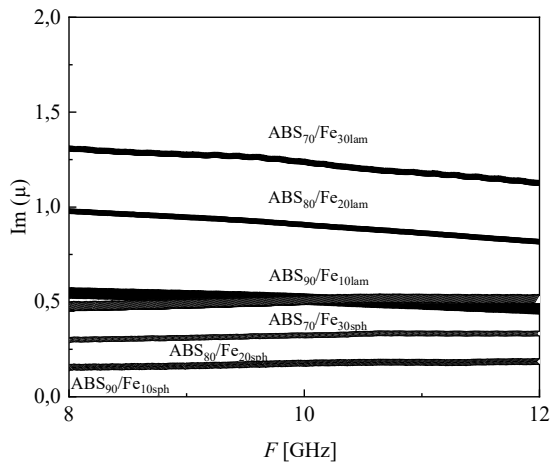
Figure 4. Parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité (ϵ) des composites ABS/Fe avec 10, 20 et 30% en volume de particules sphériques ou lamellaires sur une bande de fréquences de 8 à 12 GHz.

La perméabilité présente un comportement plus dispersif (Fig. 5) comparativement à la permittivité, sur la gamme de fréquences de l'étude. Plus précisément, la partie réelle varie de 1,45 à 1,25 puis de 1,25 à 1,10 avec respectivement 30% de particules Fe sphériques et 10% de particules Fe lamellaires (Fig. 5a). Surtout, la perméabilité est moins dépendante du taux de charge que la permittivité, indépendamment de la géométrie des particules. Les pertes magnétiques, ($\tan \delta_\mu$), définies comme le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de la perméabilité, sont tracées en fonction de la fréquence, sur une gamme de 8 à 12 GHz (Fig. 6).

Une augmentation des pertes magnétiques sur toute la gamme de fréquences de mesure est observée avec l'ajout de particules Fe. De plus, les pertes magnétiques présentent un comportement non-dispersif en présence de particules Fe sphériques et jusqu'à une fraction de particules Fe lamellaires de 20% alors qu'avec 30% de particules Fe lamellaires, les pertes



(a)



(b)

Figure 5. Parties réelle (a) et imaginaire (b) de la perméabilité (μ) des composites ABS/Fe avec 10, 20 et 30% en volume de particules sphériques ou lamellaires sur une bande de fréquences de 8 à 12 GHz.

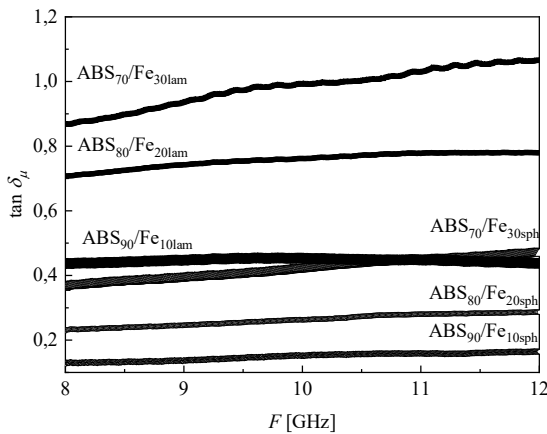


Figure 6 : Pertes magnétiques en fonction de la fréquence pour les composites ABS/Fe avec 10, 20 et 30% en volume de particules sphériques ou lamellaires sur une bande de fréquences de 8 à 12 GHz.

magnétiques varient entre 0,85 et 1,05. Enfin, les courbes de pertes magnétiques, sur la gamme de fréquences de l'étude, sont très proches avec 30% de

particules Fe sphériques et 10% de particules Fe lamellaires.

Pour tous les composites, l'impédance, donnée par :

$$Z = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \quad (1)$$

est comprise entre 0,3 et 0,55 fois celle de l'air. En particulier, avec 30% de particules Fe sphériques et 10% de particules Fe lamellaires, ce paramètre, crucial pour quantifier les capacités d'absorption électromagnétique, atteint respectivement 0,41 et 0,46 fois sa valeur pour l'air. Par conséquent, caractérisés par des pertes magnétiques élevées, ces composites présentent des performances prometteuses en termes d'absorption électromagnétique.

En résumé, les propriétés rhéologiques (Fig. 3) comme les performances électromagnétiques (Figs. 4, 5 et 6) en présence de 30% de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires sont très proches, ce qui justifie de se focaliser sur ces deux formulations dans la suite de l'étude. Ce résultat est très intéressant sur le plan applicatif puisqu'il ouvre la voie à l'élaboration de matériaux composites moins denses, avec de bonnes performances électromagnétiques grâce à l'ajout en faible quantité de particules Fe lamellaires.

Afin de déterminer les conditions d'imprimabilité 3D des composites de l'étude, des rampes de taux de cisaillement, successivement croissante puis décroissante, sont réalisées [15]. Les courbes d'écoulement ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 7.

A faibles taux de cisaillement, un phénomène d'hystérésis est observé pour chacun des deux systèmes. Il ne peut être attribué à la dégradation thermique de la matrice ABS dans la mesure où l'ABS présente une stabilité thermique sur une durée de 3 000 s, nettement supérieure à la durée cumulée des balayages en rampe croissante, puis décroissante, de taux de cisaillement. Plus précisément, une hystérésis de 47% est observée pour les composites avec 30% de particules Fe sphériques (Fig. 7a), alors qu'elle n'excède pas 30% en présence de particules Fe lamellaires (Fig. 7b), probablement dû à la différence de rapport de forme des particules [24, 25], ainsi qu'aux interactions entre particules contrôlées par la nature de la surface des charges [26, 27], dont nous ne pouvons pas discuter en l'absence de données, comme précisé précédemment. De plus, pour les taux de cisaillement plus élevés, de 0,1 à 1 s⁻¹, c'est-à-dire dans la gamme correspondant aux taux de cisaillement estimés dans la buse de l'imprimante 3D, les courbes d'écoulement obtenues en rampes croissantes

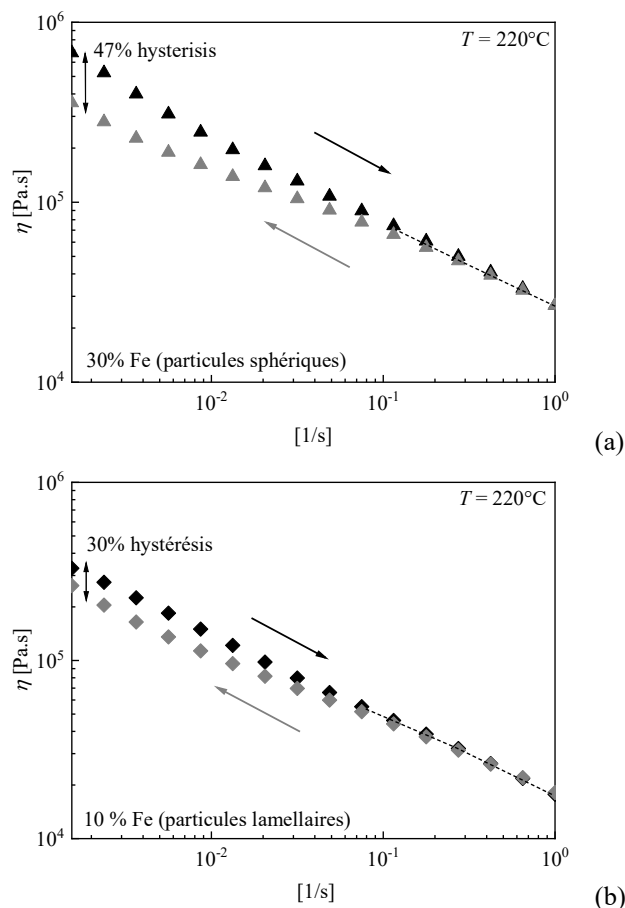


Figure 7. Viscosité η en fonction du taux cisaillement avec (a) 30% en volume de particules Fe sphériques et (b) 10% de particules Fe lamellaires.

puis décroissantes se superposent. Par conséquent, les formulations ABS/Fe avec 30% de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires semblent être adéquates pour l'impression 3D FDM [15, 23]. Enfin, il convient de remarquer que les résultats obtenus en cisaillement permanent (Fig. 7) sont cohérents avec ceux obtenus en cisaillement oscillatoire (Fig. 3) : les niveaux de viscosité des composites avec 10% de particules Fe lamellaires ou 30% de particules Fe sphériques sont proches.

3.2 Influence de la composition de la matrice

L'influence de la composition de la matrice est étudiée en considérant deux systèmes : l'un, composite ABS/Fe à matrice ABS pure, l'autre, système ternaire (ABS/PE)/Fe à matrice biphasique (ABS/PE). Dans chaque cas, la fraction Fe est respectivement de 10% et 30% en volume pour les particules lamellaires et les sphériques.

A titre de rappel, la morphologie des mélanges de polymères immiscibles résulte d'un subtil équilibre entre forces de cisaillement qui tendent à déformer les inclusions et tensions interfaciales qui résistent à la déformation, si bien que la forme et la taille des

inclusions proviennent de l'équilibre entre rupture et coalescence des domaines de la phase dispersée [24, 28-35]. Dans cette étude, la fraction volumique de PE est de 20% relativement à l'ABS afin d'obtenir une morphologie quasi-nodulaire de la matrice biphasique (ABS/PE). L'idée de disperser des inclusions de PE dans une matrice ABS est, dans le cadre de cette étude, de permettre un gain d'élasticité du mélange biphasique et *in fine* un gain de souplesse des filaments composites.

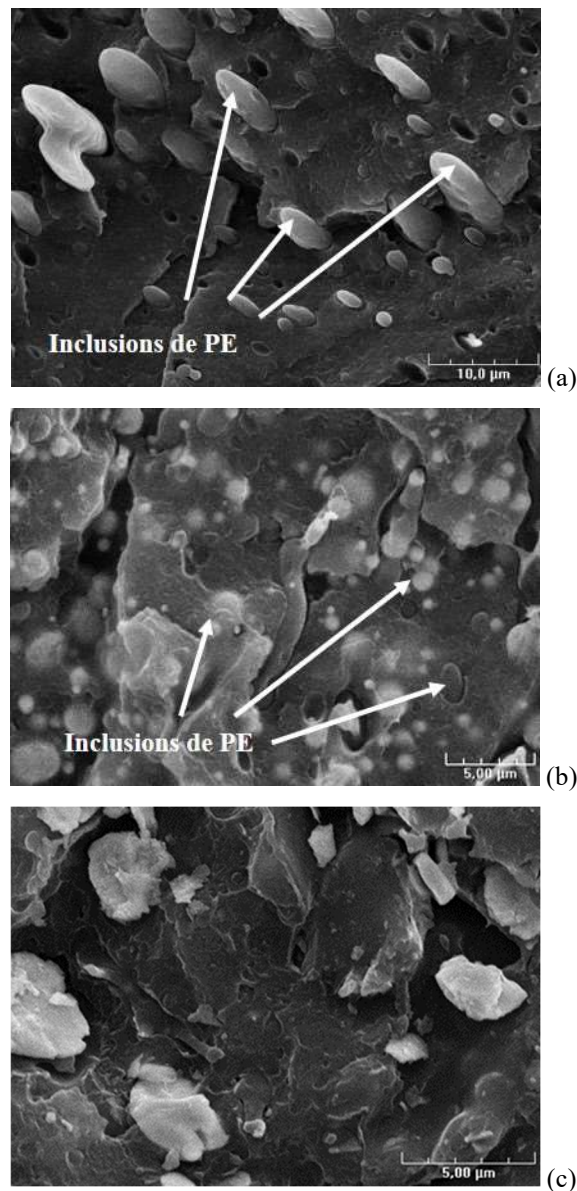


Figure 8. Clichés de microscopie électronique à balayage du mélange-maitre (ABS₈₀/PE₂₀) (a) et des systèmes ternaires (ABS/PE)/Fe avec 30% de particules Fe sphériques (b) et 10% de particules Fe lamellaires (c).

L'observation au microscope électronique à balayage d'environ 200 inclusions met en évidence des inclusions de forme sphéroïdale, avec un petit et grand axe de 2,3 et 4,2 μm , soit un rapport de forme de l'ordre de 0,6 (Fig. 8a). Les particules Fe sphé-

riques (Fig. 8b) ou lamellaires (Fig. 8c) sont exclusivement dispersées dans la phase ABS. Il est intéressant de noter que, dans les mêmes conditions d'observation (même distance de travail, même agrandissement), les inclusions de PE, observées en présence de particules Fe sphériques (Fig. 8b), ne sont pas visibles lorsque le système ternaire est préparé avec des particules Fe lamellaires (Fig. 8c). Dans ce dernier cas, la dispersion des particules Fe lamellaires dans la phase ABS accroît significativement la viscosité de cette dernière, rendant plus facile la rupture des inclusions de PE pendant les opérations de malaxage. En outre, le diamètre moyen inscrit des particules lamellaires Fe (3,5 μm) est plus élevé que le petit axe des inclusions de PE (2,3 μm), contribuant ainsi à rompre plus efficacement les inclusions de PE, lors des opérations d'extrusion. Ainsi, en présence de particules Fe lamellaires, la taille des inclusions de PE est nettement plus petite, rendant plus délicate l'observation au microscope électronique à balayage.

La viscosité complexe en fonction de la pulsation est présentée sur la Figure 9. Dans le cas du mélange-maître (ABS/PE), la viscosité complexe présente, aux basses pulsations, un comportement newtonien puis, à des fréquences plus élevées, un comportement rhéofluidifiant se rapprochant de celui de la matrice ABS. En outre, la dispersion d'inclusions de PE dans la phase ABS génère une diminution de la viscosité comparativement à celle de la phase ABS, en accord avec une loi de mélange.

Les systèmes ternaires (ABS/PE)/Fe, avec 30% de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires, présentent, aux faibles pulsations, un comportement à seuil d'écoulement puis, à partir d'une pulsation de 1 rad.s^{-1} , un comportement rhéofluidifiant (Fig. 9). Une contrainte seuil, respectivement de l'ordre de 1 520 Pa et 2 300 Pa en présence de particules Fe sphériques et lamellaires, peut être déterminée, aux faibles taux de cisaillement, à partir des courbes d'écoulement (Fig. 10). L'influence des inclusions de PE sur la contrainte seuil semble plus importante que sur le niveau de viscosité, indépendamment de la géométrie des particules. En effet, avec l'ajout d'inclusions de PE, la contrainte seuil augmente de 1 450 Pa à 1 520 Pa avec 10% de particules Fe lamellaires et de 2 000 Pa à 2 300 Pa avec 30% de particules Fe sphériques. Ceci peut être attribué au fait que, pour une fraction volumique donnée, la densité spécifique de particules est plus élevée dans le cas d'une matrice biphasique (ABS/PE) où les particules sont exclusivement dans la phase ABS que dans le cas d'une matrice pure ABS.

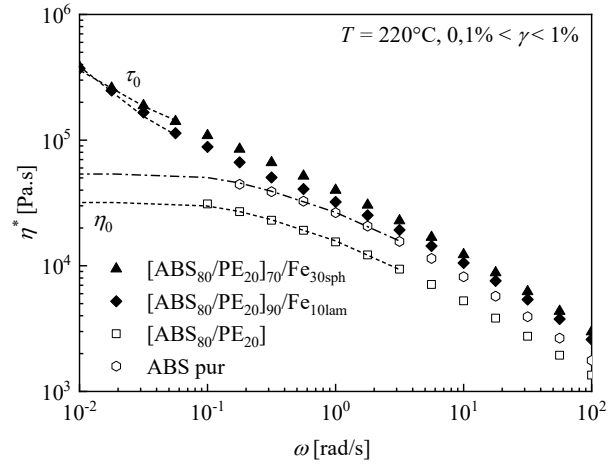


Figure 9. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour le mélange-maître (ABS₈₀/PE₂₀) et les composites ABS/Fe avec 30% en volume de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires.

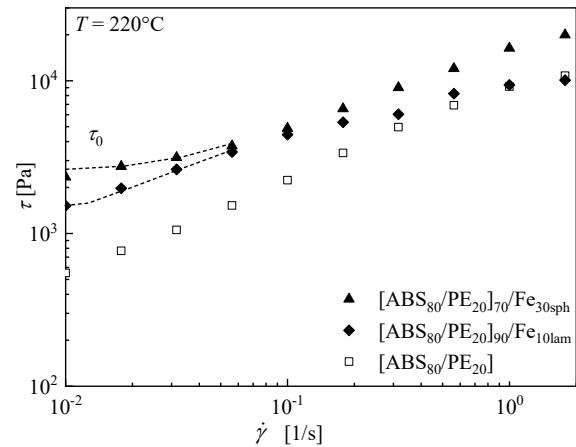


Figure 10. Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour le mélange-maître (ABS₈₀/PE₂₀) et les composites ABS/Fe avec 30% en volume de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires.

Le module de conservation, qui quantifie l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau, est présenté en fonction de la pulsation sur la Figure 11. Celui-ci suit une loi puissance d'exposant de l'ordre de 2 aux basses pulsations pour le mélange-maître (ABS/PE), comme observé classiquement pour les mélanges de polymères immiscibles [35]. Une augmentation du module de conservation avec l'ajout de 30% de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires est observée sur toute la gamme de pulsations de l'étude. En outre, le module de conservation est moins dépendant de la pulsation, comparativement au mélange-maître (ABS/PE), sur la plus basse décade, en raison du rôle de renfort des particules Fe dispersées dans la phase ABS (Figs. 8b et 8c). Plus intéressant encore, un épaulement sur la courbe en G' est observé pour le système ternaire

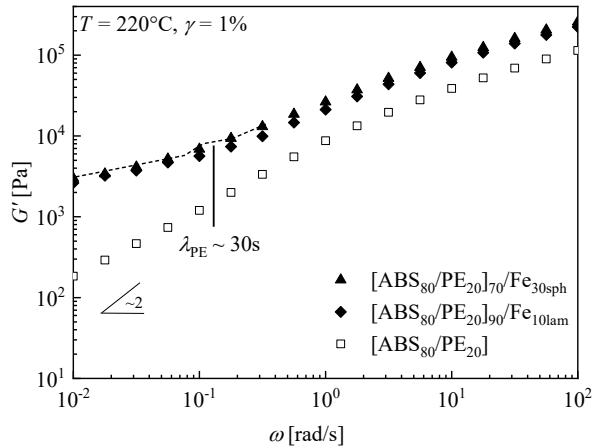


Figure 11. Module élastique G' en fonction de la pulsation pour le mélange-maître (ABS₈₀/PE₂₀) et les composites ABS/Fe avec 30% en volume de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires.

(ABS/PE)/Fe avec 30% de particules Fe sphériques. Cet épaulement, à une pulsation de l'ordre de 0,2 rad.s⁻¹, *i.e.* pulsation nettement plus faible que pour le mélange-maître (ABS/PE), est associé à un temps caractéristique d'environ 30 s, attribué à la relaxation de forme des inclusions de PE. En revanche, aucun mécanisme de relaxation des inclusions n'est expérimentalement observé en présence de 10% de particules Fe lamellaires, en accord avec les observations en microscopie électronique à balayage, montrant une taille des inclusions de PE trop faible pour être détectée (Fig. 8c).

Par ailleurs, les pertes magnétiques, présentées en fonction de la fréquence sur une bande de 8 à 12 GHz (Fig. 12), dépendent davantage de la fraction de particules Fe que les pertes diélectriques. En outre, les pertes magnétiques des systèmes ternaires (ABS/PE)/Fe avec 30% de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires sont très proches, sur toute la bande de fréquences de l'étude, conformément à ce qui avait été observé pour une matrice pure ABS (Fig. 6).

Enfin, la dispersion d'inclusions de PE dans la phase ABS semble ne pas avoir d'effet significatif sur les pertes magnétiques, comme le montre la comparaison des Figures 6 et 12.

3.3 Etat de surface des filaments

Les clichés de l'état de surface des filaments au microscope électronique à balayage sont présentés sur la Figure 13 pour les composites ABS/Fe et les systèmes ternaires (ABS/PE)/Fe avec 30% de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamel-

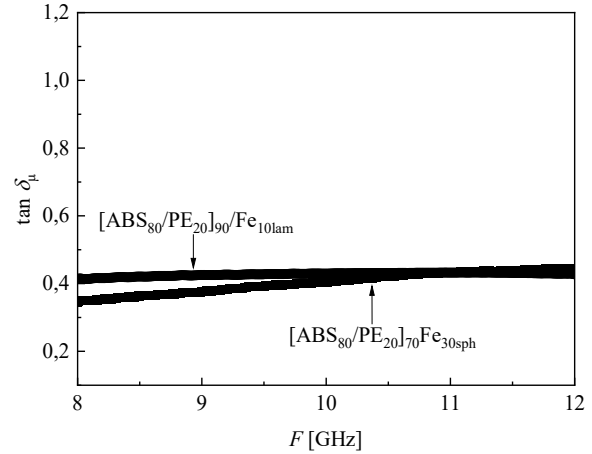


Figure 12. Pertes magnétiques en fonction de la fréquence pour les systèmes ternaires (ABS₈₀/PE₂₀)/Fe avec 30% en volume de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires.

laires. Indépendamment de la géométrie des particules, aucun état de surface avec un aspect rugueux significatif n'est observé pour les composites ABS/Fe (Figs. 13a et 13b) [36, 37]. La même observation peut être faite pour le système ternaire (ABS/PE)/Fe avec 10% de particules Fe lamellaires (Fig. 13d). En revanche, des rugosités avec une profondeur caractéristique atteignant 10% du diamètre du filament sont observées en présence d'inclusions de PE avec 30% de particules Fe sphériques (Fig. 13c).

Ceci peut être attribué à la relaxation de forme des inclusions de PE, caractérisée par un temps de l'ordre de 30 s (Fig. 11), très supérieur au temps de séjour du composite dans la buse de l'imprimante 3D et favorisant l'apparition d'instabilités d'écoulement dès le début du dépôt filaire à l'état fondu. Néanmoins, comme pour l'état de dispersion des particules Fe dans la phase ABS (Fig. 2), l'impact de la physico-chimie des surfaces des particules Fe/phase ABS ne peut pas être exclu.

Le bénéfice de l'ajout d'inclusions de PE en présence de 30% de particules Fe sphériques étant insuffisant, il est suggéré de retenir 3 formulations pour la suite de l'étude : i) composites ABS/Fe avec 10% de particules Fe lamellaires, ii) composites ABS/Fe avec 30% de particules Fe sphériques et iii) systèmes ternaires [ABS/PE]/Fe avec 10% de particules Fe lamellaires.

3.4 Impression 3D de géométries suspendues

La possibilité d'imprimer des matériaux sur des structures fortement poreuses présente un intérêt particulier dans la conception d'absorbants électro-

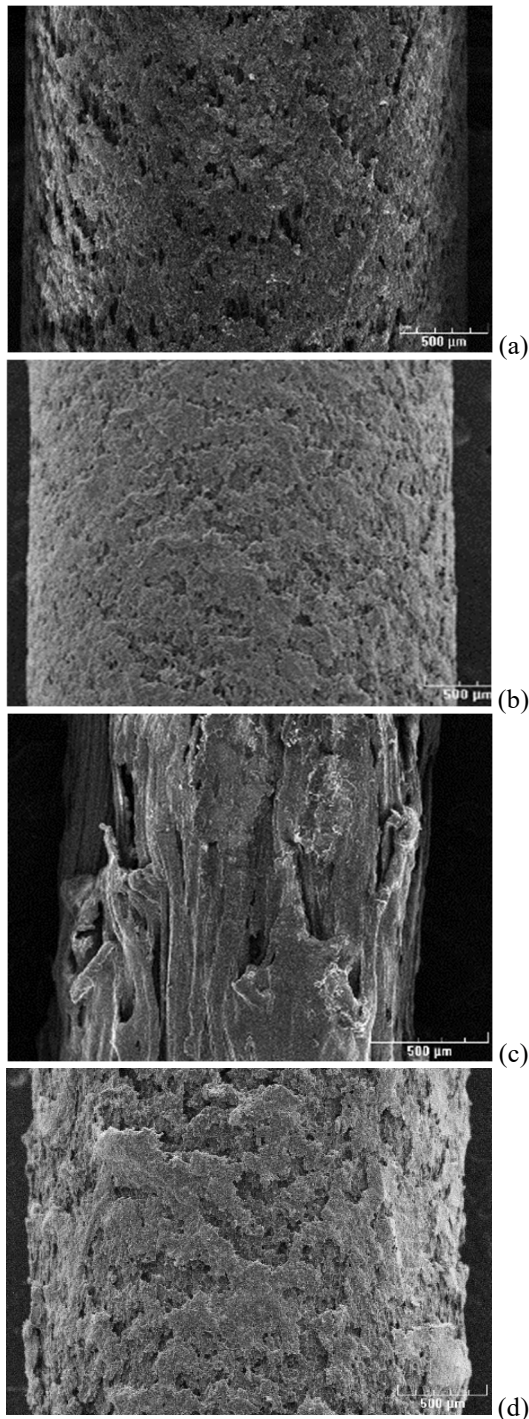


Figure 13. Clichés de microscopie électronique à balayage de la surface des filaments pour les composites ABS/Fe avec (a) 30% en volume de particules Fe sphériques, (b) 10% de particules Fe lamellaires et les systèmes ternaires (ABS/PE)/Fe avec (c) 30% de particules Fe sphériques et (d) 10% de particules Fe lamellaires.

magnétiques, notamment dans le cas de matériaux à structure multicouches. Par exemple, l'impression 3D de matériaux électromagnétiques absorbants contribue à l'étanchéité de nids d'abeilles [11]. En résumé,

imprimer des structures suspendues de type « pont » avec différentes longueurs de tablier (Fig. 14), sans support, s'avère très utile pour recouvrir les cavités de géométries complexes à base de matériaux à gradient d'indice ; ces structures endossent le rôle de surfaces électromagnétiques absorbantes, comme c'est le cas en aéronautique [11]. Dans cette étude, des géométries suspendues sont mises en forme par impression 3D afin de déterminer une contrainte seuil statique (*i.e.* sous champ gravitationnel), conditionnant leur imprimabilité 3D.

Une cartographie d'imprimabilité 3D, considérant les propriétés structurales, rhéologiques et électromagnétiques des composites, la flexibilité et l'état des surfaces des filaments, mais aussi la conformité des géométries imprimées à partir du modèle 3D de référence est proposée sur la Figure 14. Même si l'ABS est connu pour être adéquat pour l'impression 3D FDM, les résultats montrent que la conformité des géométries imprimées en ABS pur n'est pas satisfaisante. Ceci est attribué à l'absence de seuil d'écoulement qui contribue à la tenue du filament et à l'intégrité de la géométrie à la fin du dépôt filaire à l'état fondu. C'est également le cas du composite ABS/Fe avec 30% de particules Fe sphériques, pour lequel le seuil d'écoulement est difficilement atteignable sur le plan expérimental. En revanche, une imprimabilité 3D satisfaisante est obtenue pour des géométries suspendues à base de composite ABS/Fe avec 10% de particules Fe lamellaires, avec un tablier de 10 mm de long. Dans ce cas, une contrainte seuil de l'ordre de 1 450 Pa (Fig. 10) contribue non seulement à l'intégrité du filament mais aussi à la résistance du tablier à son propre poids. Il faut souligner que, la formulation (ABS/PE)/Fe avec 10% de particules Fe lamellaires, caractérisée par un seuil d'écoulement de l'ordre de 1 520 Pa (Fig. 10), s'avère 3D-imprimable jusqu'à une longueur de tablier de 30 mm.

Enfin, en présence de particules Fe lamellaires, il a récemment été mis en évidence, pour la première fois, une anisotropie électromagnétique auto-induite des particules Fe, durant le procédé d'impression 3D, en l'absence de champ magnétique [38]. Comparativement à d'autres technologies, l'auto-alignement des particules Fe ainsi observé et son impact sur la perméabilité, entre autres, présentent plusieurs avantages : homogénéité des performances d'absorption électromagnétique et possibilité de fabriquer des échantillons de plus grande taille avec une orientation contrôlée des particules Fe.

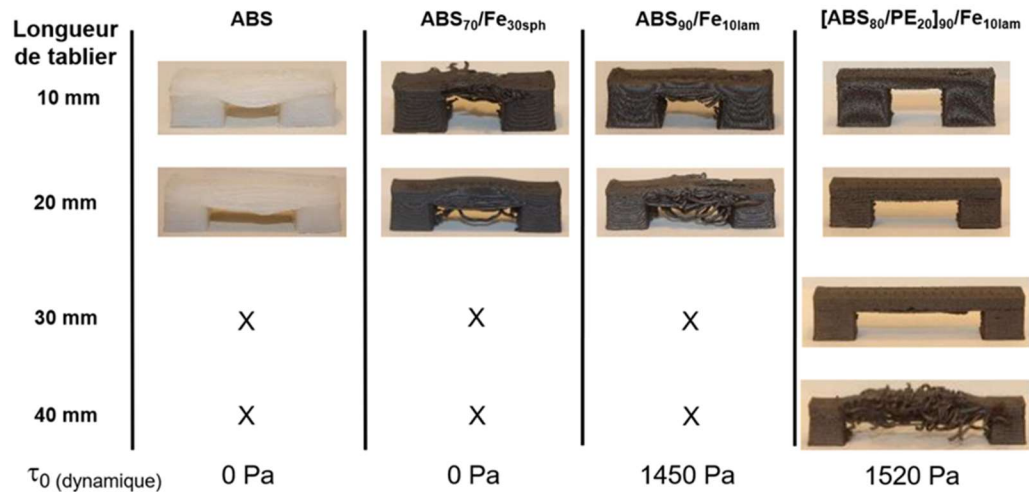


Figure 14. Cartographie d'imprimabilité 3D de géométries suspendues avec des tabliers de différentes longueurs, à base d'ABS pur, de composites ABS/Fe avec 30% en volume de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires et systèmes ternaires (ABS/PE)/Fe avec 10% de particules Fe lamellaires.

4. Conclusion

Cette étude a été focalisée, dans un premier temps, sur les composites à matrice pure ABS avec des particules Fe sphériques ou lamellaires, élaborés à l'aide d'un micro-mélangeur. Les principaux résultats mettent en évidence que les niveaux de viscosité, d'une part, et les performances électro-magnétiques, d'autre part, des composites avec 30% de particules Fe sphériques ou 10% de particules Fe lamellaires sont très proches, ouvrant la voie au développement de composites moins denses, avec des performances d'absorption électromagnétique similaires en privilégiant l'usage de particules Fe lamellaires.

Par la suite, l'élaboration, au mélangeur interne, d'un mélange-maître (ABS/PE) de morphologie quasimodulaire a été envisagée, les particules Fe, sphériques ou lamellaires, y étant ultérieurement incorporées à l'aide d'un micro-mélangeur. Les formulations de systèmes ternaires (ABS/PE)/Fe présentant un comportement à seuil d'écoulement, sans impact négatif sur les performances d'absorption électromagnétique, se sont avérées d'un intérêt majeur pour la mise en forme de géométries complexes par impression 3D. Néanmoins, en présence de particules Fe sphériques, des instabilités d'écoulement, attribuées à la relaxation de forme des inclusions de PE, confèrent au filament un aspect rugueux, apparenté à celui d'une peau de requin.

En résumé, les investigations réalisées dans cette étude ont permis d'identifier les formulations adéquates à la mise en forme de composites absorbants électromagnétiques par impression 3D FDM. Les résultats permettent d'obtenir une cartographie d'imprimabilité, tenant compte à la fois

de la structure, du comportement rhéologique, des performances électromagnétiques, mais aussi de l'état de surface des filaments et de la tenue des géométries complexes imprimées.

En termes de perspectives, il est envisagé de quantifier et contrôler l'anisotropie diélectrique et magnétique résultant du procédé d'impression 3D.

Remerciements

Les auteurs remercient Philippe Eliès (Plateforme d'Imagerie et de Mesure en Microscopie Electronique, Université de Bretagne Occidentale) pour les observations au microscope électronique à balayage.

Références bibliographiques

- [1] Wong, K.V., Hernandez, A. A review of additive manufacturing. *ISRN Mech. Eng.*, 1–10 (2012).
- [2] Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J., Hui, D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Compos. Part B*, 110, 442–458 (2017).
- [3] Wu, S., Li, J., Cao, Y., Yan, S., Xu, K., Luyen, H. Three-dimensional printed, dual-band, dual-circularly polarized antenna array using gap waveguide technology. *Appl. Sci.*, 12, 10704 (2022).
- [4] Akinay, Y., Gunes, U., Çolak, B., Cetin, T. Recent progress of electromagnetic wave absorbers: A systematic review and bibliometric approach. *Chem. Phys. Mater.*, 2, 197–206 (2022).
- [5] Zhang, H., Jia, Z., Feng, A., Zhou, Z., Chen, L., Zhang, C., Wu, G. In situ deposition of pitaya-like Fe₃O₄ @C magnetic microspheres on reduced graphene oxide nanosheets for electromagnetic wave absorber. *Compos. Part B*, 199, 108261 (2020).

- [6] Zhou, X., Han, H., Wang, Y., Zhang, C., Lv, H., Lou, Z. Silicon-coated fibrous network of carbon nanotube/iron towards stable and wideband electromagnetic wave absorption. *J. Mater. Sci. Tech.*, 121, 199–206 (2022).
- [7] Yan, J., Huang, Y., Yan, Y., Ding, L., Liu, P. High-performance electromagnetic wave absorbers based on two kinds of nickel-based MOF-derived Ni@C microspheres. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 11, 40781–40792 (2019).
- [8] Stein, Y., Udasin, I. G. Electromagnetic hypersensitivity (EHS, microwave syndrome) – Review of mechanisms. *Environ. Res.*, 186, 109445 (2020).
- [9] Arbaoui, Y., Agaciak, P., Chevalier, A., Laur, V., Maalouf, A., Ville, J., Roquefort, P., Aubry, T., Queffelec, P. 3D printed ferromagnetic composites for microwave applications. *J. Mater. Sci.*, 52, 4988–4996 (2017).
- [10] Lai, X., Wang, Y., He, J. Electromagnetic wave absorption properties of structural conductive ABS fabricated by fused deposition modeling. *Polymers*, 12, 1217 (2020).
- [11] Vong, C., Chevalier, A., Maalouf, A., Ville, J., Rosnarho, J.F., Laur, V. Manufacturing of a magnetic composite flexible filament and optimization of a 3D printed wideband electromagnetic multilayer absorber in X-Ku frequency bands. *Materials*, 15, 3320 (2022).
- [12] Duty, C., Ajinjeru, C., Kishore, V., Compton, B., Hmeidat, N., Chen, X., Liu, P., Hassen, A. A., Lindahl, J., Kunc, V. What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers. *J. Manuf. Proc.*, 35, 526–537 (2018).
- [13] Wenger, L., Strauß, S., Hubbuch, J. Automated and dynamic extrusion pressure adjustment based on real-time flow rate measurements for precise ink dispensing in 3D bioprinting. *Bioprinting*, 28:e00229 (2022).
- [14] Acierno, D., Patti, A. Fused deposition modelling (FDM) of thermoplastic-based filaments: Process and rheological properties - An overview. *Materials*, 16, 7664 (2023).
- [15] Liu, Y., Hildner, M., Roy, O., Van Den Bogert, W.A., Lorenz, J., Desroches, M., Koppi, K., Shih, A., Larson, R.G. On the selection of rheological tests for the prediction of 3D printability. *J. Rheol.*, 67, 791–810 (2023).
- [16] Bousmina, M., Ait-Kadi, A., Faisant, J.B. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *J. Rheol.*, 43, 415–433 (1999).
- [17] Berton, I., Castellani, R., Sardo, L., Valette, R., Vergnes, B. Theoretical and experimental study of the flow of a molten polymer in a micro-compounder. *Polym. Eng. Sci.*, 61, 3135–3146 (2021).
- [18] Arbaoui, Y., Laur, V., Maalouf, A., Queffelec, P., Passerieux, D., Delias, A., Blondy, P. Full 3-D printed microwave termination: A simple and low-cost solution. *IEEE T Microw. Theory*, 64, 271–278 (2016).
- [19] Laur, V., Maalouf, A., Chevalier, A., Comblet, F. Three-dimensional printing of honeycomb micro-wave absorbers: Feasibility and innovative multi-scale topologies. *IEEE T Electromagn. C.*, 63, 390–397 (2020).
- [20] Baker-Jarvis, J., Janezic, M.D., Grosvenor, Jr. J.H., Geyer, R.G. Transmission/reflection and short-circuit line methods for measuring permittivity and permeability. *NASA STI/Recon Technical Report*, N 93:12084 (1992).
- [21] Weir, W.B. Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies. *Proc. IEEE*, 62, 33–36 (1974).
- [22] Geffrault, A., Bessaies-Bey, H., Roussel, N., Coussot, P. Printing by yield stress fluid shaping. *Addit. Manuf.*, 75, 103752 (2023).
- [23] Doumeng, M., Berthet, F., Delbé, K., Marsan, O., Denape, J., Chabert, F. Effect of size, concentration and nature of fillers on crystallinity, thermal and mechanical properties of polyetheretherketone composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 139, 51574 (2022).
- [24] Elias, L., Fenouillot, F., Majesté, J.C., Martin, G., Cassagnau, P. Migration of nanosilica particles in polymer blends. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 46, 1976–1983 (2008).
- [25] Fenouillot, F., Cassagnau, P., Majesté, J.C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. *Polymer*, 50, 1333–1350 (2009).
- [26] Rueda, M.M., Fulchiron R., Martin, G., Cassagnau P., Linear and non-linear nature of the flow of polypropylene filled ferrite particles: from low to concentrated composites. *Rheol. Acta*, 56, 635–648 (2017).
- [27] Rueda, M.M., Fulchiron, R., Cassagnau, P., Prebé, A., Martin, G., Martin, G.W. Structuring of non-Brownian ferrite particles in molten polypropylene: Viscoelastic analysis. *J. Rheol.*, 60, 1245–1255 (2016).
- [28] Médéric, P., Ville, J., Huitric, J., Moan, M., Aubry, T. Effect of processing procedures and conditions on structural, morphological and rheological properties of polyethylene/poly-amide/nanoclay blends. *Polym. Eng. Sci.*, 51, 969–978 (2011).
- [29] Beuguel, Q., Ville, J., Crepin-Leblond, J., Mederic, P., Aubry, T. Influence of clay mineral structure and polyamide polarity on the structural and morphological properties of clay polypropylene/polyamide nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 135, 253–259 (2017).
- [30] Huitric, J., Ville, J., Mederic, P., Aubry, T. Solid-state morphology, structure and tensile properties of polyethylene/polyamide/nanoclay blends: Effect of clay fraction. *Polym. Test.*, 58, 96–103 (2017).

- [31] Beuguel, Q., Ville, J., Crepin-Leblond, J., Mederic, P., Aubry, T. Influence of formulation on morphology and rheology of polypropylene/poly-amide blends filled with nanoclay mineral particles. *Appl. Clay Sci.*, 147, 168–175 (2017).
- [32] Ville, J., Médéric, P., Huitric, J., Aubry, T. Structural and rheological investigation of inter-phase in polyethylene/polyamide/nanoclay ternary blends. *Polymer*, 53, 1733–1740 (2012).
- [33] Mederic, P., Fneich, F., Ville, J., Aubry, T. Migration of clay and its role in droplet morphology establishment during melt mixing of clay polyethylene/polyamide nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 165, 257–263 (2018).
- [34] Huitric, J., Ville, J., Médéric, P., Moan, M., Aubry, T. Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends: Effect of clay weight fraction. *J. Rheol.*, 53, 1101-1119 (2009).
- [35] Huitric, J., Médéric, P., Moan, M., Jarrin, J. Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends. *Polymer*, 39, 4849-4856 (1998).
- [36] Hanemann, T., Syperck, D., Nötzel, D. 3D printing of ABS barium ferrite composites. *Materials*, 13, 1481 (2020).
- [37] Palmero, E.M., Casaleiz, D., Vicente, J., Hernández-Vicen, J., López-Vidal, S., Ramiro, E., Bollero, A. Composites based on metallic particles and tuned filling factor for 3D-printing by Fused Deposition Modeling. *Compos. Part A.*, 124, 105497 (2019).
- [38] Le Saos--Kauten, A., Chevalier, A., Maalouf, A., Hoëz, A., Ville, J., Mattei, J.L., Laur, V. Self-induced magnetic anisotropy in 3D printed ferromagnetic composites. *IEEE T Magn. PP*, 1-1 (2024).

[Abridged English version]

Influence of particle geometry and matrix composition on rheological and electromagnetic properties of filament composites: toward 3D printing of electromagnetic absorbent composite materials

The work deals with new 3D printable composite materials applied to the development of complex geometries for microwave absorption. The influence of ferromagnetic particle geometry and polymer matrix composition on structural, rheological and electromagnetic properties is studied, aiming at elaborating composites with formulations presenting a good compromise between processability, 3D printability and electromagnetic performances. Finally, suspended geometries which might be useful in order to cover cavities on highly porous structures, are shaped using 3D printing by FDM, in order to be used as electromagnetic absorbing surfaces. Their printability is discussed from structure-morphology-rheology-electromagnetism relationships of the filament and their holding during fused deposition.



PRIX DE THESE

GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

Le Groupe Français de Rhéologie décerne annuellement un prix destiné à récompenser des travaux de recherche effectués dans le cadre d'une thèse de doctorat

Montant du Prix : 1 500 Euros

REGLEMENT :

Le prix sera attribué à un candidat ayant soutenu une thèse en France ou en co-tutelle avec la France, soit spécifiquement dans le domaine de la Rhéologie, soit dans un domaine où les outils théoriques et/ou expérimentaux de rhéologie auront été largement utilisés.

Les candidats doivent avoir soutenu leur thèse entre le 1^{er} janvier et le 31 décembre de l'année précédente. Ils devront faire acte de candidature avant le 15 mars de l'année en cours.

Le dossier de candidature sera constitué d'un résumé de trois pages rédigé selon les consignes aux auteurs de la revue Rhéologie, de la copie des rapports de thèse et de soutenance, d'un curriculum vitae et de deux exemplaires de la thèse. Tous ces documents seront envoyés par voie électronique sauf les deux exemplaires de thèse qui seront transmis par voie postale.

REMISE DU PRIX :

Le lauréat s'engage à faire une communication orale lors du colloque annuel du GFR durant lequel il recevra son prix de thèse. Le jury est composé de spécialistes du secteur de la recherche académique ou industrielle.

Les dossiers de candidatures devront être adressés à :

Alain Ponton – Matière et Systèmes Complexes

alain.ponton@u-paris.fr

UMR CNRS et Université Paris Cité

Bâtiment Condorcet - Case 7056

75205 – Paris Cedex 13



BOURSE de CONGRES

GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

Le Groupe Français de Rhéologie offre des bourses destinées à faciliter la participation de jeunes chercheurs souhaitant présenter une communication à des congrès internationaux dans le domaine de la Rhéologie. Dans la limite des frais réels, cette bourse pourra être de

750 €

CANDIDATURE

La bourse sera attribuée à un jeune chercheur, membre du GFR, doctorant ou post-doctorant dans une université ou un centre de recherches public, en France ou dans un pays en émergence.

La candidature devra être accompagnée d'un CV, du résumé soumis au congrès et d'une lettre de motivation soulignant la pertinence du congrès vis-à-vis des recherches du demandeur. Le candidat pourra joindre toute lettre de recommandation utile à l'appui de son dossier.

La candidature sera transmise avant le 1^{er} mars, le 1^{er} mai ou le 1^{er} novembre, la commission d'examen se réunissant pour étudier les demandes en cours trois fois par an, en mars, mai et novembre. Les dossiers de candidatures devront être adressés à :

Secrétaire Général du GFR- Elisabeth Lemaire
InPhyNi, UMR 7010

Université Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108, Nice Cedex 2

VERSEMENT de la BOURSE

Les lauréats recevront leur bourse dès que leur participation au congrès sera assurée et sous réserve que les engagements pris aient été tenus. Notamment, et au plus tard trois mois après la clôture du congrès, les lauréats devront avoir soumis un article dans la revue Rhéologie et un compte rendu d'une page sur ce que le congrès leur a apporté sur le plan scientifique, professionnel, humain... Ce témoignage pourra être publié dans la revue Rhéologie ainsi que sur le site web du GFR.

Plus d'infos : www.legfr.org

Consignes aux auteurs de *Rhéologie* (18 pts, après: 10)

P. Coussot et J.L. Grossiord (12 pts, après : 6)

Groupe Français de Rhéologie (10 pts Italiques, après : 30)

Résumé : Les auteurs sont invités à respecter les consignes décrites ci-après qui, compte tenu du mode d'édition actuel de la revue *Rhéologie*, faciliteront le processus éditorial. (10 pts, après : 10)

Mots-clé : Rhéologie, consignes, auteurs (10 pts, après : 10)

[Abridged English version on last page]

(mention à conserver, Arial Narrow, 12 pts)

1. Introduction (12 points, après : 8)

Les auteurs sont encouragés à limiter la longueur de leurs articles à une dizaine de pages de texte, figures incluses, selon le format détaillé ci-dessous. Cependant la longueur des articles de synthèse n'est pas limitée. Le texte comprend un résumé court en français (500 caractères maximum) suivi du texte principal, la dernière page étant constituée d'une version abrégée en anglais. Les articles en anglais sont organisés de la même manière, avec une version abrégée en français en dernière page.(après : 6)

2. Organisation (avant : 10 ; après : 8)

Le texte principal comporte une introduction, plusieurs paragraphes et une conclusion, suivie éventuellement de remerciements, puis la liste des références bibliographiques. La version abrégée (anglais ou français) en fin de texte comporte au moins un titre, un résumé et fait référence à l'ensemble des figures et références bibliographiques du texte principal, dans un format analogue. Les paragraphes, introduction incluse, ainsi que les sous-parties éventuelles, sont numérotées dans l'ordre, sous la forme 1., 1.1, 1.2, etc. Les équations sont numérotées et alignées à gauche :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \dot{\lambda} + \frac{\partial h}{\partial x} \dot{\gamma}^2 \quad (\text{après : 6}) \quad (1)$$

Les légendes des figures sont en Times New Roman 10. Les références sont numérotées et citées (entre crochets) dans le texte par ordre d'apparition. Le format des principaux types de références est le suivant :

[1] John, P. Rheology for the rich. *J. Rheol.*, 12, 153-189 (2002).

[2] John, P.K. *Rheology for the poor*. (EDP Sciences, Paris, 2003).

[3] Jean, J. *Rhéologie pour tous les autres*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Bordeaux, France (2004).

3. Style (avant : 10 ; après : 8)

3.1 Divers (12 points, après : 6)

L'ensemble du document est contenu dans un espace de 17 cm de large sur 25,7 cm (retraits de 2 cm de chaque côté). Le début de l'article (titre, auteurs, résumés) est contenu dans une colonne de 17 cm de large. Le reste du texte (sauf la version abrégée) est affiché sur deux colonnes de 8,25 cm de large séparées de 0,5 cm. Mis à part le titre ainsi que les noms et adresses des auteurs qui sont centrés, l'ensemble du texte est justifié. Seuls les titres des paragraphes principaux sont en gras.

3.2 Autres (avant : 6 ; après : 6)

Les figures ou photos sont insérées dans le texte sous forme d'images, impérativement avec une définition de 300 dpi, et de préférence supérieure.

Sauf mention spéciale (entre parenthèses) pour certains titres et paragraphes spéciaux, les caractères du texte sont en Times New Roman 11 points. Les lignes de texte au sein d'un paragraphe sont séparées par un interligne simple. L'espacement "avant" les paragraphes est de zéro sauf mention spéciale. Les espacements "après" sont mentionnés entre parenthèses dans ce modèle.

Une feuille de style est disponible sur le site web du GFR. Après acceptation par le comité éditorial, il est demandé à l'auteur de fournir le texte final de préférence sous format Word. Aucune épreuve ni tiré-à-part ne seront envoyés aux auteurs.

