



HAL
open science

Ciments et suspensions concentrées modèles. Écoulement, encombrement et floculation

Didier Lootens

► **To cite this version:**

Didier Lootens. Ciments et suspensions concentrées modèles. Écoulement, encombrement et floculation. domain_other. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT: . tel-00007217

HAL Id: tel-00007217

<https://pastel.hal.science/tel-00007217v1>

Submitted on 26 Oct 2004

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

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

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

présentée par

Didier LOOTENS

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris VI

Sujet de Thèse

Ciments et suspensions concentrées modèles.
Écoulement, encombrement et floculation.

Composition du jury

Pr.	Jean François JOANNY	Président
Dr.	Robert BOTET	Rapporteur
Pr.	Michel MOAN	Rapporteur
Dr.	Robert FLATT	Examineur
Dr.	Eric LÉCOLIER	Examineur
Pr.	Henri VAN DAMME	Directeur de thèse
Dr.	Pascal HÉBRAUD	Codirecteur de thèse
Dr.	Jeff MORRIS	Invité

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas pu voir le jour sans le financement accordé par l'Institut Français du Pétrole et elle ne serait pas ce qu'elle est sans la confiance et la liberté de décision que m'ont accordé mes encadrants de l'IFP, Eric Lecolier et Annie Audibert. Je suis par ailleurs très reconnaissant à Thierry Palermo sans qui ni les mesures de microscopie confocale, ni la construction de l'appareil de mesure ultrasonore n'auraient pu voir le jour !

Un grand nombre de personnes se sont retrouvées impliquées à ce travail et je voudrais remercier en particulier Christian Fretigny pour les superbes mesures AFM des états de surface des billes de silice, Freddy Martin pour son aide et ses conseils sans réserve dans le domaine de la synthèse mais aussi pour m'avoir permis de trouver les outils nécessaires à un travail de recherche expérimentale, Nicolas Grimaud pour l'apprentissage du turbiscan et Yann Le Diagon pour ses conseils et la formation qu'il m'aura apporté en traitement d'image sous Igor.

Au cours de cette thèse, j'ai eu de nombreuses reprises eu à construire des cellules de cisaillement adaptables à différents appareillages. Ceci n'aurait été ni envisageable ni réalisable sans la disponibilité du mécanicien Patrick. Un grand merci donc pour ses doigts de fée mais aussi pour son incroyable connaissance des matériaux.

Je ne voudrais pas oublier les étudiants avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : Benoît (en ultrason), Guillaume (en rhéologie) et David Lasne (expériences de DWS sous écoulement). Un coup de coeur à mes étudiants de 1ere S du Lycée Rabelais de Meudon qui auront été les cobayes de mon enseignement des sciences ! Je remercie vivement mes camarades du déjeuner et de discussion en tout genre : Bruno, Nicolas, Sébastien, Yann, Fabrice, Arnaud, Jean Baptiste et Manu. La bonne ambiance du laboratoire PCSM entretenue par la bonne humeur d'Isabelle, Hélène, Valérie, Sandrine, Freddy... et de mes voisins de bureau Fabrice puis Eric.

J'aurais eu la chance d'avoir d'excellentes collaborations scientifiques à l'intérieur de mon unité de recherche. Hélène Lombois-Burger (CTG) avec qui j'ai discuté pendant de longues heures sur des problèmes de rhéologie. Régis Sarcia pour les expériences en DWS mais aussi pour son soutien moral et logistique. David Platel (ATILH) pour son travail sur l'ajout de superplastifiant mais aussi pour sa bonne humeur et nos discussions devant un verre ou non.

Au cours de cette thèse, j'ai pu mener des collaborations moins proches et je me dois de les signaler et de remercier les laboratoires qui m'auront accueilli ponctuellement : Benoit Dubertret (Otique physique ESPCI) pour la synthèse des quantum dots, Véronique Schmitt (CRPP), pour son accueil et sa disponibilité et pour les mesures de rhéo-conductivité, Karen Scrivener (mesures préliminaires de microscopie confocale à l'EPFL), notre contact New Zélandais Yacine Hemar (NZ, IFNNH) qui a fait tout son possible (autant humain que professionnel) pour me permettre de réaliser toutes mes expériences de microscopie confocale.

Ces remerciements ne seraient pas complets si j'oubliais Nicolas Lequeux et sa gentillesse, qui m'aura guidé dans toutes les étapes de synthèses inorganiques (alumine, ciment monodisperse, quantum dots) et qui aura toujours su me consacrer du temps pour discuter des expériences ultrasonores.

Enfin, je tiens à remercier Michel Moan et Robert Botet pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse ainsi que les autres membres du jury Robert Flatt, Jeff Morris et Jean François Joanny, avec qui j'aurais pu avoir de nombreux échanges avant la soutenance de thèse.

Je terminerai en remerciant mon directeur de thèse Henri Van Damme, pour avoir toujours su m'accorder du temps de réflexion, rédaction, correction aussi que des moyens tout en me laissant développer mes idées de recherche. Un grand merci à mon codirecteur de thèse, Pascal Hébraud, qui m'aura montré ses grandes qualités de chercheur et d'encadrant, en me poussant à fond dans toutes nos expériences afin d'en retirer non pas le maximum mais le meilleur.

Table des matières

Introduction : Objectif du travail	19
1 Du ciment au système modèle	23
1.1 Généralités sur les suspensions	23
1.1.1 Définition	23
1.1.2 Forces volumiques	24
1.1.3 Forces de surface	25
1.1.4 Adjuvants : cas des polymères	31
1.1.5 Conclusion : cas de nos systèmes	33
1.2 Le ciment : une suspension réactive	34
1.2.1 Fabrication du ciment	34
1.2.2 Hydratation des ciments, formation de la microstructure	35
1.2.3 Structure et cohésion des C-S-H	36
1.2.4 De la structure à la mécanique	37
1.3 Les suspensions de silice : un modèle expérimental	37
1.3.1 Stabilité physico-chimique	38
1.4 De la silice au ciment modèle	43
Conclusion	43
Résumé du chapitre 1	45
2 Particules sous écoulement.	47
2.1 Écoulement à faible gradient de cisaillement	48
2.1.1 Forces mises en jeu	48
2.1.2 Viscosité des suspensions	49
2.1.3 Nombre de Péclet	52
2.2 Organisation sous écoulement	52
2.2.1 Observation microscopique	52
2.2.2 Etude rhéologique	56
2.3 Transition d'encombrement	58
2.3.1 État des lieux sur le rhéoépaississement	58
2.3.2 Diagramme de phase dynamique	61
2.3.3 Etude statistique de la transition	62
2.3.4 Effet de l'état de surface	68
2.3.5 Analogie avec les granulaires : force normale	76
2.3.6 Agrégats anisotropes.	84
Conclusion	87
Résumé du chapitre 2	89

3	De la coagulation à la prise du ciment.	91
3.1	Etat de l'art sur la coagulation	92
3.1.1	Définitions	92
3.1.2	Floculation et gélification	92
3.1.3	Structures vs. propriétés	93
3.1.4	Rhéologie des gels de suspensions floculées	95
3.1.5	rhéofluidification et thixotropie. Comportement sous écoulement de gel de particules : variation de la viscosité avec le taux de cisaillement	98
3.1.6	Les ciments : un comportement rhéologique complexe	99
3.2	Suivi rhéologique de la coagulation à la prise	101
3.2.1	Mesure de propagation ultrasonore	101
3.2.2	Comparaison rhéologie/ultrason : effet de la fréquence	104
3.2.3	Effet des adjuvants sur la prise du ciment.	106
3.3	Observation microscopique : système modèle	107
3.3.1	Matériels et méthodes	107
3.3.2	Premières observations	108
	Conclusion	109
	Résumé du chapitre 3	111
	Conclusion	113
A	Synthèses.	117
A.1	Synthèses de billes de silice	117
A.1.1	Petite étude de marché	117
A.1.2	Synthèse en milieu basique	118
A.1.3	Croissance contrôlée	120
A.1.4	Synthèse en émulsion à pH acide	121
A.1.5	Synthèse en émulsion à pH basique	122
A.2	Particules d'alumine	123
A.3	Particules de silicate dicalcique (C ₂ S)	124
A.4	Particules fluorescentes	125
A.4.1	Colorant organique	125
A.4.2	Quantum dots	126
B	Techniques rhéométriques et rhéophysiques pour suspensions concentrées	131
B.1	Géométrie non conventionnelle	132
B.1.1	Détermination du rayon interne équivalent	132
B.1.2	Régime oscillatoire	134
B.1.3	Calibration des géométries	134
B.1.4	Géométrie cône/plan "annulaire"	134
B.2	Cellules de cisaillement sous microscope.	136
B.2.1	Cellule de cisaillement	136
B.2.2	Microscope confocal et vitesse d'acquisition	137
B.2.3	Traitement du signal	137
C	Montage ultrasonore	141
C.1	Un peu de théorie	141
C.1.1	Propagation des ondes sonores dans les fluides	141
C.1.2	Propagation des ondes de compression et de cisaillement	143

C.1.3	Réflexion, transmission des ondes à une interface	143
C.2	Montages expérimentaux	144
C.2.1	Transducteur piézoélectrique	145
C.2.2	Construction des cellules	147
C.3	Modes de mesure	149
C.4	Traitement des données	150
C.4.1	Deux techniques	150
C.4.2	Contrainte du système	152
C.4.3	Construction n°1	153
C.4.4	Construction n°2	153
C.4.5	Mesure des modules de gain et de perte (G' , G'')	158
C.4.6	Calibration	159
	Bibliographie	163
	Résumé-Abstract	172

Table des figures

1	Evolution temporelle des modules de gain et de perte.	20
1.1	Grain de clinker C_3S et phase interstitielle.	23
1.2	Particules de C_3S (MEB)	23
1.3	Trois échelles caractéristiques dans une suspension.	24
1.4	Structure dispersée, faiblement floculée ou fortement floculée d'une dispersion de particules.	25
1.5	Potentiels d'interaction de surface en fonction de la distance à la surface.	27
1.6	Evolution de la viscosité et de l'indice optique du mélange eau/glycérol.	28
1.7	Représentation schématique de la charge de surface d'une particule.	29
1.8	Représentation schématique de l'évolution de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation.	30
1.9	Représentation schématique de l'effet de l'ajout de sel sur le potentiel DLVO. L'augmentation de la force ionique entraîne la déstabilisation des particules en diminuant la contribution répulsive de l'interaction.	30
1.10	Modes de fixation et de configuration des chaînes de polymère sur une surface solide.	31
1.11	Evolution de la couche de polymère neutre adsorbée sur la surface de particules, en fonction de la quantité de polymère ajouté.	32
1.12	Représentation schématique de la stabilisation de particules par l'adsorption de polymères de faible masse moléculaire.	33
1.13	Schéma du mécanisme de déplétion par un polymère non adsorbant.	33
1.14	Evolution du flux thermique d'un ciment Portland en fonction du temps.	35
1.15	Composition chimique d'une pâte cimentaire une heure après le début du gâchage.	36
1.16	Composition chimique d'une pâte cimentaire 2 heures après le début du gâchage.	36
1.17	Composition chimique d'une pâte cimentaire 5 heures après le début du gâchage.	36
1.18	Composition chimique d'une pâte cimentaire 9 heures après le début du gâchage.	36
1.19	Composition chimique d'une pâte cimentaire 28 jours après le début du gâchage.	36
1.20	Structure en feuillets du C-S-H observée en TEM.	37
1.21	Vitesse de dissolution de la silice en fonction du pH.	38
1.22	Solubilité de la silice en fonction du pH.	38
1.23	Effet du pH dans le système eau/silice [78]	39
1.24	Représentation schématique de la variation du logarithme de la vitesse de coagulation en fonction du logarithme de la concentration en électrolyte. La concentration critique de coagulation (c.c.c.) traduit le passage de la coagulation lente à la coagulation rapide.	39
1.25	Effet de la fraction volumique sur la hauteur de sédimentation de particules de silice ($2,5 \mu\text{m}$ de diamètre) en présence de calcium.	41
1.26	Effet de la fraction volumique sur la hauteur de sédimentation de particules de silice (400nm de diamètre) en présence de calcium.	41

1.27	Hauteur de la cellule occupée par les particules avant ($t = 0$) et après sédimentation (t_{qui}). De haut en bas sur le schéma de gauche : air, eau, gel.	41
1.28	Évolution de la hauteur de sédimentation relative pour des particules de silice de 400nm, 2.5 μ m et de C ₃ S de 10 μ m de taille moyenne.	42
1.29	Evolution de la hauteur de sédimentation de particules de 2,5 μ m avec et sans calcium, à différent pH.	42
1.30	Système ternaire CaO-SiO ₂ -H ₂ O à température ambiante.	44
2.1	Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un ciment Portland préparé sans ou avec une quantité croissante de superplastifiant acrylique.	47
2.2	Billes de rayon a, séparées d'une distance D.	49
2.3	Vue idéalisée d'un écoulement de cisaillement au voisinage d'une surface solide.	49
2.4	Evolution de la viscosité de suspensions de particules en fonction de la fraction volumique solide.	50
2.5	Représentation schématique d'un système monodisperse et bidisperse.	50
2.6	Observation confocale en géométrie cône/plan d'une suspension concentrée. L'observation se fait dans le sens de l'écoulement	52
2.7	Particules de silice monodisperses de 2 μ m avant cisaillement observées en microscopie confocale et sa transformée de Fourier.	53
2.8	Particules de silice monodisperses de 2 μ m après cisaillement observées en microscopie confocale et sa transformée de Fourier.	53
2.9	Transformée de Fourier de la série d'images de la figure 2.10	54
2.10	Suspension de billes de 2 μ m à 50% en fraction volumique dans un système eau/glycérol (23/77), 40*40 μ m, au repos ou sous cisaillement (9 images).	55
2.11	Effet de la fraction volumique des particules de silice de 1 μ m de diamètre sur l'évolution de la contrainte moyenne en fonction de la vitesse de cisaillement. La fraction volumique solide est, de gauche à droite : 44, 43, 42, 40 et 38%, respectivement.	57
2.12	Evolution de la contrainte normée en fonction du taux de cisaillement (échelle bi-logarithmique) pour 6 tailles de particules (100, 400, 700, 1000, 1500 et 2500 nm de diamètre).	57
2.13	Evolution du coefficient α de la loi de puissance reliant la viscosité au gradient de cisaillement, en fonction du nombre de Péclet et pour 5 tailles de particules (100, 400, 700, 1000, 1500 et 2500 nm de diamètre).	58
2.14	Effet de la force ionique sur la contrainte critique d'encombrement.	60
2.15	Evolution des modules élastique (G') et de perte (G'') d'une suspension concentrée de particules de silice (400 nm ; $\phi=42\%$) mesurée en mode dynamique (1 Hz) avec un rhéomètre à contrainte imposée dans une géométrie cône/plan, en fonction de la contrainte.	61
2.16	Diagramme de phase dynamique montrant les frontières entre les états gel et liquide (symboles fermés) et entre les états liquide et encombré (symboles ouverts), pour des suspensions de particules de silice de différentes tailles.	62
2.17	Evolutions de la contrainte et du taux de cisaillement critique en fonction de la fraction volumique et de la taille des particules.	63
2.18	Evolution temporelle de la contrainte de cisaillement lors de l'écoulement d'une suspension de particules de silice de diamètre de 700 nm ($\phi=43\%$) à quatre taux de cisaillement.	63
2.19	Fonction de probabilité de distribution de la contrainte pour différents taux de cisaillement (silice de diamètre de 700 nm à $\phi=43\%$).	64

2.20	Evolution de la contrainte moyenne et de la contrainte la plus probable en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de particules de silice de 700 nm ($\phi=43\%$).	65
2.21	Distribution de probabilité d'énergie des fluctuations de contrainte pour différents taux de cisaillement, pour une suspension de particules de silice de 700nm à une fraction volumique de 43%	66
2.22	Distribution des temps de vie des fluctuations (particules de 700nm, fraction volumique de 43%) pour cinq taux de cisaillement.	66
2.23	Inverse du temps de vie des fluctuations géantes en fonction du taux de cisaillement pour des particules de 700nm et $2,5\mu\text{m}$ de diamètre à une fraction volumique de 43%.	67
2.24	Représentation schématique du modèle de Burrige-Knopff	67
2.25	Forces normale et tangentielle d'un mobile qui aurait tendance à se déplacer sur la gauche.	68
2.26	Images AFM. Particule de $1,5\mu\text{m}$ avant et après modification de surface.	70
2.27	Images AFM. Particule de $1,5\mu\text{m}$ avant et après modification de surface. Image aplatie pour soustraire la courbure de la bille.	71
2.28	Profil aplati de la surface d'une bille de silice avant et après l'attaque chimique.	71
2.29	Profil de surface d'une bille de silice de $1,5\mu\text{m}$ avant et après attaque chimique (les axes des abscisses et ordonnées sont à la même échelle).	71
2.30	Distribution de la hauteur des surfaces des particules avant et après attaque chimique.	71
2.31	Représentation schématique de la valeur moyenne et valeur au point i d'un profil de surface rugueuse.	72
2.32	Couches d'eau et de tensioactif adsorbées sur une surface solide.	72
2.33	Icosaédre catanionique recouvert de silice	72
2.34	Isotherme d'adsorption du DDAB sur des billes de silice de diamètre $1,5\mu\text{m}$ et de fraction volumique de $\phi=4,6\%$	73
2.35	Contrainte critique et taux de cisaillement critique de la transition d'encombrement de suspensions de particules de silice ($1\mu\text{m}$ de diamètre) ayant des états de surface différents : "lisse", "rugueuse", avec une bicouche de tensioactif.	74
2.36	Evolution de la concentration critique d'encombrement en fonction de la concentration en sel et pour des billes lisses ou rugueuses. Notons que l'ajout de sel n'a aucune conséquence sur la contrainte critique des particules rugueuses.	76
2.37	Invariance de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement avec le type (cône/plan et plan/plan) et le gap entre le plan/plan.	77
2.38	Evolution des différences de contrainte normale N_1 et N_2 en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de billes non rugueuses de $1\mu\text{m}$ à $\phi=43\%$	78
2.39	Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale d'une suspension de silice de $1\mu\text{m}$, $\phi=41,5\%$	79
2.40	Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale d'une suspension de silice de $1\mu\text{m}$, $\phi=42,5\%$	79
2.41	Evolution temporelle en phase de la contrainte de cisaillement et de la force normale (particules de $2,5\mu\text{m}$, $\phi=44\%$, $\dot{\gamma}=50\text{s}^{-1}$).	80
2.43	Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale d'une suspension de silice de $1\mu\text{m}$, $\phi=43,5\%$	80
2.42	Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale d'une suspension de silice de $1\mu\text{m}$, $\phi=43\%$	81
2.44	Représentation schématique d'une chaîne de particules formée lors d'un cisaillement de droite à gauche. Effet du sens de rotation après arrêt.	81

2.45	Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale d'une suspension de silice de $1\mu\text{m}$, $\phi=44\%$	82
2.48	Evolution de la contrainte normale (N_1) en fonction de la contrainte tangentielle. Cette évolution correspond aux fluctuations de la figure 2.43. Nous avons une relation linéaire entre les contraintes normale et tangentielle, qui donne lieu à un coefficient de friction $\mu \sim 0,5$	82
2.46	Evolution, en fonction de la fraction volumique solide, du logarithme des contraintes tangentielle (gauche) et normale (droite) en fonction du logarithme du taux de cisaillement. Suspension de billes de silice rugueuses de $1\mu\text{m}$	83
2.47	Evolution linéaire de la contrainte normale en fonction de la contrainte tangentielle (pente de 1 en échelle bi-logarithmique) dans le régime des fluctuations positives. Suspensions de silice de $1\mu\text{m}$ de diamètre, rugueuses : \circ 45,5%, \blacksquare 44,5%, \blacktriangle 43%, \square 43,5%. Géométrie cône/plan.	83
2.49	Valeur absolue de la valeur de la contrainte normale en fonction de la contrainte tangentielle dans le régime des fluctuations négatives de la force normale. Dans le régime où nous n'avons pas de fluctuation de contrainte nous avons $\sigma_N \sim \sigma^2$, lorsque les fluctuations apparaissent nous observons une rupture de la pente avec une contrainte tangentielle qui augmente plus rapidement que la contrainte normale. Suspensions de silice de $1\mu\text{m}$ de diamètre, rugueuses : \triangle 42,5%, \blacksquare , 41,5% \square 40%. Géométrie cône/plan.	84
2.50	Evolution de la valeur absolue de la contrainte normale en fonction du taux de cisaillement. La contrainte tangentielle évolue avec le carré du taux de cisaillement pour toutes les vitesses de cisaillement. Suspensions identiques à celles de la figure 2.49.	85
2.51	Représentation schématique de l'évolution de l'organisation de billes monodisperses mises sous écoulement.	85
2.52	Evolution de la contrainte tangentielle et de la résistivité dans le sens de l'écoulement et dans le sens orthogonal. Suspension de billes de silice rugueuses de $1\mu\text{m}$ de diamètre.	86
2.53	Particules de silice monodisperses de $1,5\mu\text{m}$ de diamètre, 50%, mélange eau/glycérol 23/77. Observation confocale après un faible cisaillement.	87
2.54	Particules de silice monodisperses de $1,5\mu\text{m}$ de diamètre, 50%, mélange eau/glycérol 23/77. Observation confocale après un fort cisaillement.	88
3.1	Agrégat fractal de particules de N particules.	92
3.2	Distribution de contrainte, calculée numériquement, dans un empilement de sphères ayant une distribution de tailles large. L'intensité de la contrainte est proportionnelle à l'épaisseur des traits (d'après Radjai [129])	94
3.3	Disques monodisperses de poly(méthylméthacrylate) mis en cisaillement dans un Couette 2D, observés entre deux polariseurs croisés. La distribution de contrainte est observable grâce à l'effet photoélastique (d'après [12]).	94
3.4	Gel de particules homogène (bas) et inhomogène	95
3.5	Gamme de fréquences étudiées dans différentes techniques rhéologiques.	96
3.6	Trajectoire du centre d'une bille de silice de $2\mu\text{m}$. Observation en microscopie à fluorescence.	96
3.7	Evolution fréquentielle des modules élastique et de perte dans le cas d'un liquide, gel ou solide	97
3.8	Représentation schématique de l'effet de l'ajout de polymère superplastifiant et du cisaillement sur l'état de dispersion d'une suspension de particules de ciment. . .	100

3.10	Évolution du maximum H_c du pic de réflexion d'un ciment (E/C=0.4) en fonction du temps.	101
3.9	Superposition temporelle du premier paquet d'ondes. L'intensité reçue diminue à cause du durcissement de la pâte. Evolution du bleu, vert, jaune, rouge, blanc, toutes les 25 minutes. Ciment Portland à E/C=0.4	102
3.11	Evolution des vitesse des compression (gauche) et de cisaillement (droite) pour du C_3S pure à E/C=0.8.	103
3.12	Evolution temporelle des modules de compression et de cisaillement pour du C_3S pure à E/C=0.8. T=25°C.	103
3.13	Evolution du module de cisaillement complexe G^* pour trois rapports eau/ciment. Expérience ultrasonore	104
3.14	Evolution du module de conservation et du module de perte en fonction du temps pour un E/C de 0.72	105
3.15	Evolution temporelle de module complexe G^* et du module élastique G' d'un coulis de ciment préparé à un rapport eau/ciment = 0.35 w/w, mesure faite respectivement aux ultrasons (1MHz) ultrasonic et en rhéologie (courbe du haut et du bas, respectivement).	106
3.16	Evolution du module de cisaillement complexe G^* pour un rapport eau/ciment de 0,4 et pour différentes concentrations en polymères. Expérience ultrasonore	107
3.17	Microscopie confocale. Particules de silice monodisperses de $2 \mu m$ à 5% dans un mélange eau/glycérol (23/77 en masse) avec ou sans calcium.	108
3.18	Microscopie confocale. Particules de silice monodisperses de $2 \mu m$ à 30% dans un mélange eau/glycérol (23/77 en masse) avec ou sans calcium.	108
3.19	Microscopie confocale. Particules de silice monodisperses de $2 \mu m$ dispersées dans l'eau ou dans un mélange eau-glycerol 23/77 w/w.	109
A.1	Evolution des concentrations en TEOS, $Si(OH)_4$ et SiO_2 en fonction du temps. Le temps de nucléation des particules correspond à un excès $Si(OH)_4$	119
A.2	Evolution des concentrations en [TEOS], [$Si(OH)_4$] et [SiO_2] au cours du temps, et pour différentes températures	120
A.3	Particules de silice (700 nm) synthétisées par la réaction de Stöber. Observation au microscope électronique à balayage (échelle de $5 \mu m$).	120
A.4	Evolution des concentrations en TEOS, $Si(OH)_4$ et SiO_2 en fonction du temps dans le cas où il y a un ajout continu de TEOS. Si l'état stationnaire de la concentration en $Si(OH)_4$ se situe entre la limite de nucléation et celle de croissance alors nous avons une croissance continue de la taille des billes de silice	120
A.5	Schéma de synthèse de croissance de billes. Double injection continue de TEOS (éthanol et mélange eau/ ammoniac/ éthanol). L'air injecté évite l'hydrolyse du TEOS avant l'injection.	121
A.6	Billes de silice de $1 \mu m$ obtenues par croissance. Observation au microscope électronique à balayage (échelle de $20 \mu m$).	121
A.7	Billes de silice obtenues par croissance ($3 \mu m$)	121
A.8	Particules de silice synthétisées en émulsion. Microscopie optique.	121
A.9	Principe de la synthèse de particules en "émulsion basique"	122
A.10	Particules de silice de $1 \mu m$, obtenues à partir de billes de 400nm (15 injections de la quantité de TEOS initiale). MEB	122
A.12	Distribution de tailles de particules de silice synthétisées avec une solution de 100ml eau/ ammoniac/ éthanol de 78/11/11% mélangée à 48ml TEOS à 40°C (gauche) et 20°C (droite). Diffusion dynamique de la lumière (90°).	122

A.11 Distributions de tailles mesurées en diffusion dynamique de la lumière (90°) de billes de silice obtenues à 40°C en synthèse de type émulsion à pH basique. Les particules des deux distributions de droite ont été obtenues à partir de billes natives de la distribution de gauche.	123
A.13 Potentiel zeta de particules de silice de 400nm après 4 couches d'alumine	124
A.14 Particules de C2S	124
A.16 Types de marquage des particules de silice.	125
A.15 Principe de synthèse de particules de C ₂ S	125
A.17 Formule développée du FITC	126
A.18 Greffage de marqueur fluorescent sur une particule de silice (échelle non respectée)	126
A.19 Particules monodisperses de silice de 1µm, 1.5µm, 2µm en microscopie confocale, échelle de 10µm	126
A.20 Billes de silice de 1.5µm recouvertes de quantum dots.	128
A.21 Bille de 1,5µm vue en microscopie à force atomique sans (haut) et avec dots (bas). Les lignes de niveaux sont de 5nm	128
A.22 Billes de 1,5 µm marquées avec des dots sous éclairage UV (340-380nm). Microscopie à fluorescence, fenêtre de 62*47 µm.	129
A.23 Billes de 1,5 µm marquées avec des dots et avec la fluorescéine, excitation à 488 nm, t=0. Microscopie à fluorescence, fenêtre de 62*47 µm.	129
A.24 Intensité relative émise par des particules monodisperses de silice de 1.5 µm recouvertes de dots (courbe supérieure) ou marquées de fluorescéine (courbe inférieure). La décroissance de l'intensité émise par les billes marquées en colorant organique décroît exponentiellement avec le temps (courbe de régression).	129
A.25 Billes de 1,5 µm marquées avec des dots et avec la fluorescéine, excitation à 488 nm, t=2s. Microscopie à fluorescence, fenêtre de 62*47 µm.	129
A.26 Billes de 1,5 µm marquées avec des dots et avec la fluorescéine, excitation à 488 nm, t=10s. Microscopie à fluorescence, fenêtre de 62*47 µm. Perte totale de la fluorescence des billes marquées au colorant organique.	129
B.1 Géométrie ruban 1	131
B.2 Ecoulement Couette entre deux cylindres concentriques, vu dans la direction de l'axe du cylindre	132
B.3 Incertitude sur la détermination de r* en fonction du rayon interne équivalent (entre n=0.1 et n=1)	133
B.5 Dessin technique d'une cellule transparente pour rhéomètre AR1000.	134
B.4 Courbes d'étalonnage de la géométrie ruban 1.	135
B.6 Géométrie cône/plan troué.	136
B.7 Coupe de la cellule de cisaillement en mode cône/plan tronqué.	136
B.8 Cellule de cisaillement sous un microscope confocal.	137
B.9 Effet du mouvement d'une particule sur la forme de l'image prise par microscopie confocale.	138
B.10 Étapes du traitement d'images de microscopie confocale.	139
C.1 Transmission et réflexion d'une onde plane incidente à une interface	144
C.2 Représentation schématique du montage ultrasonore.	146
C.3 Représentation schématique de la séparation entre champ proche et champ lointain d'un transducteur piézoélectrique. L'onde ultrasonore diverge avec un angle α	146
C.4 Représentation schématique de la zone où l'onde est envoyée et réémise sur le piézoélectrique dans le cas où la zone est incluse dans le plan du transducteur (a), et dans le cas où le signal réémis ne l'est pas (b).	147

C.5	Cellule thermostatée de mesure acoustique.	147
C.6	Cellule de mesure acoustique non thermostatée.	148
C.7	Cellule de mesure acoustique thermostatée, volume constant.	148
C.8	Lors de la prise du ciment, la pâte se contracte ce qui entraîne une perte d'adhérence avec les guides d'ondes.	149
C.9	Représentation schématique des modes de mesures en mode transmission ou en mode échographie.	149
C.10	Réflexion des ondes ultrasonores en présence de ciment. La première réflexion provient de l'interface plexiglas/ciment alors que les deux suivantes proviennent de l'interface ciment/huile (réflexions 1 et 2)	150
C.11	Réflexion des ondes ultrasonores dans la cellule à vide.	150
C.12	Trois premières impulsions enregistrées en mode échographie dans une pâte cimentaire.	151
C.13	Signal enregistré dans la cellule à vide.	151
C.14	Evolution de la hauteur de l'onde de la première réflexion selon le milieu mis en contact avec le plexiglas. Mesure en onde de compression. La hauteur de référence se mesure avec le vide. L'eau, le ciment diminuent cette hauteur. Le ciment pris a une impédance (un module de compression) plus grande que celle du plexiglas, d'où l'inversion du pic (r devient négatif).	152
C.16	Vitesses mesurées en ondes de compression et de cisaillement pour un ciment C ₃ A de E/C=0.4.	152
C.15	Evolution temporelle du signal reçu en ondes de compression. Le premier pic correspond à la réflexion à l'interface plexiglas / ciment alors que le deuxième correspond à l'interface ciment/huile. Ciment C ₃ A avec E/C=0.4	153
C.17	Evolution de l'amplitude relative (moyennée à 1) de l'impulsion de l'interface plexiglas/vide.	153
C.18	Variation temporelle de l'énergie normée d'une impulsion réfléchie à l'interface plexiglas/vide.	155
C.19	Passage de l'intensité à l'énergie des impulsions ultrasonores.	155
C.20	Evolution de la valeur absolue des coefficients de réflexion r et \sqrt{R} à l'interface plexiglas/vide. Les coefficients sont moyennés à 1 sur le temps de mesure, ce qui explique que r peut être supérieur à 1. Les fluctuations rapides proviennent du manque de stabilité de la carte ultrasonore alors que les variations lentes sont dues à la nature de la connexion entre le piézoélectrique et le guide d'onde.	155
C.21	Système double couche. La fluctuation des deux pulses est en phase.	156
C.22	Evolution des énergies mesurées avec l'intégrale du carré des impulsions aux deux interfaces en fonction du gain de la carte émettrice d'onde ultrasonore.	156
C.23	Variation temporelle de l'énergie normée des impulsions réfléchies 1 et 2 à l'interface polymère ₁ /polymère ₂ et polymère ₂ /air respectivement. La courbe ayant les plus faibles variations d'amplitude est le rapport des deux autres courbes.	157
C.24	Evolution temporelle des énergies, renormées à 1, mesurées aux deux interfaces (guide d'onde multi-couches).	157
C.25	Evolution des coefficients d'énergie renormés des impulsions 1, 2 et du rapport des deux (faiblement bruité) dans le cas de la mise en contact d'eau sur le guide d'onde avec un piézoélectrique de cisaillement.	158
C.26	Viscosité mesurée aux ultrasons en fonction de la viscosité mesurée en rhéologie pour différentes solutions eau/glycérol	160
C.27	Evolution temporelle de la phase et de l'amplitude ultrasonore d'un mélange eau/glycérol de 21/79.	160

C.28 Module de perte G'' en fonction de la fréquence d'une solution à 98,2% en masse
de glycérol. Mesure rhéologique et acoustique. 161

Liste des tableaux

1.1	Constante de Hamaker de quelques milieux (d'après [17]).	27
1.2	Effet de la correction de la double couche électrique sur la fraction volumique effective, pour des particules de tailles croissantes. Valeur pour une fraction volumique de 50%, et une longueur de Debye de 3nm.	30
1.3	Constituants du clinker	35
1.4	Contraction du volume lors de la réaction.	36
1.5	Notation cimentaire des composés de base.	36
2.1	Valeurs du coefficient de frottement pour différents matériaux en contact.	69
2.2	Valeurs mesurées de la rugosité moyenne avant et après l'attaque chimique de billes de $1,5\mu\text{m}$ de diamètre.	71
A.1	Etude de marché.	118
B.1	Propriétés géométriques des géométries utilisées.	135
C.1	Impédance acoustique de compression de quelques milieux dans les CNTP.	142
C.2	Caractéristiques des montages acoustiques.	145
C.3	Caractéristiques acoustiques du plexiglas	152

Introduction : Objectif du travail

La cimentation des puits de pétrole est une opération critique dont le succès dépend autant de la formulation du coulis de ciment que de la conduite de l'opération. Lors de l'opération de cimentation, ce sont essentiellement les propriétés rhéologiques qu'il s'agit de maîtriser et d'adapter aux contraintes du procédé (aptitude au pompage, déplacement de la boue...). En cours d'exploitation et après fermeture du puits, ce sont les propriétés structurales (ou texturales, comme l'on voudra) et celles qui en dépendent -étanchéité, résistance, adhésion au casing et à la formation, durabilité- qui prennent le pas. A priori, on peut penser que ces deux familles de propriétés sont déconnectées. En réalité, il est de plus en plus évident que ce découplage entre propriétés du coulis frais et propriétés du matériau durci n'est pas justifié dans la mesure où les milieux pâteux -et les coulis de ciment en sont des exemples typiques- sont des milieux qui, comme les matériaux vitreux, voient leurs propriétés dépendre de toute leur histoire antérieure. C'est sans doute encore plus vrai dans le cas du ciment, compte tenu de l'évolution chimique du matériau.

Un des indices forts en faveur de ce couplage entre structure et histoire du coulis frais d'une part et structure et propriétés du matériau durci d'autre part vient de l'examen des courbes d'évolution des modules de conservation (G') et de perte (G''). Comme on peut le voir sur la figure 1 (Nachbaur [118]), l'évolution, dans le cas d'une pâte " pure " (ciment et eau, sans adjuvant organique ou minérale) laissée au repos, comporte deux étapes : une première, aux tous premiers instants de la vie de la pâte (quelques minutes), que l'on peut décrire comme un phénomène de coagulation conduisant à une transition liquide - solide mou, et une seconde, qui est le phénomène de prise. Chacune est associée à une augmentation rapide de la rigidité, sur quelques décades. La coagulation est un processus réversible dans la mesure où la structure coagulée peut être déstructurée par des moyens mécaniques, tandis que la prise est une évolution irréversible. La coagulation ne requiert pas la formation d'hydrates (les produits minéraux de la réaction du ciment et de l'eau), tandis que la prise est liée à la formation d'hydrates. La nature des forces impliquées fait encore l'objet de débats, mais il est vraisemblable que la coagulation résulte de l'action combinée de forces de van der Waals et de forces électrostatiques attractives d'origine ionique, tandis que la prise résulterait essentiellement de forces attractives électrostatiques [151, 126].

L'évolution du matériau ne se termine pas à la prise. Celle-ci est suivie d'une étape beaucoup plus progressive de consolidation liée à l'évolution de la réaction d'hydratation et à la densification du milieu (le volume des hydrates de silicate tricalcique, le composant majoritaire du ciment, est 2,15 fois supérieur à celui du minéral anhydre). De plus, on sait maintenant (Maggion [101] ; Plassais [127]) que l'évolution de la texture poreuse du matériau se poursuit sur des durées extrêmement longues, sans doute de plusieurs années, bien après que la réaction d'hydratation soit arrivée à son terme.

Tout indique donc que la coagulation, cette première étape de structuration faible, joue un rôle essentiel dans l'évolution ultérieure du matériau en fixant le cadre structural dans lequel se dérouleront les étapes ultérieures de rigidification forte - prise, consolidation, maturation - et de vieillissement. Tout aussi importantes seront les actions - chimiques ou hydrodynamiques - qui pourraient agir sur cette structuration initiale et/ou qui pourraient imposer leur propre structuration. L'action la plus évidente est une simple

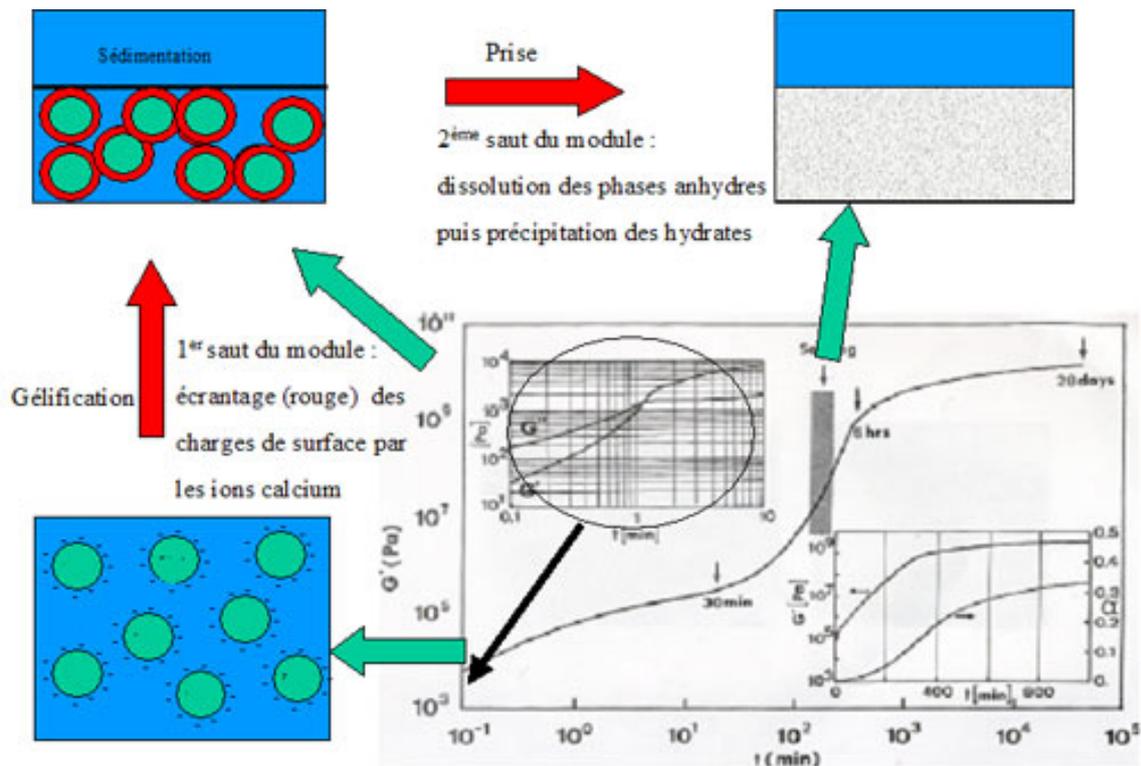


FIG. 1: Evolution temporelle des modules de gain et de perte (G' , G'') d'une pâte cimentaire [119]

déflocculation sous l'effet de l'addition d'un polymère dispersant et/ou d'un cisaillement modéré, mais on peut également penser, par exemple, à une mise en couche des grains à des gradients de vitesse élevés, qui pourrait laisser des traces dans le matériau durci.

L'objectif immédiat de notre travail est de mieux comprendre ces phénomènes de structuration au repos ou sous écoulement et, dans une perspective plus lointaine, d'établir les corrélations qui les lient au processus global de structuration du matériau. La tâche est considérable, compte tenu, d'une part, de tous les éléments de formulation et de tous les événements hydrodynamiques qui peuvent modifier l'état d'un coulis et, d'autre part, de la durée très longue sur laquelle le matériau évolue. Nous nous sommes donc centrés sur deux points, qui touchent tous deux à la structuration du coulis frais :

- Le premier est l'étude du processus de structuration et de rigidification par coagulation au repos. C'est le processus de référence qu'il s'agira de comprendre dans les pâtes pures et dans les pâtes formulées et dont il faudra, le cas échéant, établir les relations avec la prise.
- Le second est l'étude d'un phénomène de structuration dynamique, sous écoulement, typique des suspensions très concentrées et appelé "jamming" [73]. Ce phénomène se traduit lui aussi par une rigidification de la suspension, mais il se produit sous l'action d'un cisaillement violent (conditions rencontrées lors de l'opération de cimentation). Dans le cas d'une dispersion initialement flocculée, il fait suite à une étape de déstructuration (déflocculation) à cisaillement plus modéré. Il est encore mal compris et on l'associe le plus souvent à des structures particulières mal identifiées (chaînes de grains, amas ?). La rigidification peut être transitoire ou permanente, c'est-à-dire subsister après arrêt de l'écoulement.

Ce mémoire est organisé comme suit. Le début du premier chapitre présente les différents types de forces d'origine surfacique ou volumique que subit un ensemble de particules mises en suspension. La deuxième partie est consacrée aux éléments qui justifient, du moins dans un premier temps, l'utilisation de dispersions de grains de silice comme système modèle pour la compréhension des phénomènes

de structuration des coulis de ciment. Cette partie comporte une description comparative des propriétés physico-chimiques du ciment et de la silice.

Le deuxième chapitre s'intéresse aux comportements des suspensions concentrées, non floculées, mises en écoulement. Cette étude a nécessité la synthèse de matériaux modèles (silice et phases minéralogiques pures du ciment) sous forme de particules sphériques, de populations monodisperses en taille et possédant éventuellement des propriétés particulières (fluorescence). Les synthèses de ces particules sont décrites dans l'Annexe A. Le système modèle de billes de silice permet de mettre l'accent sur les paramètres critiques qui influencent les propriétés d'écoulement : taille, concentration, mais aussi état de surface.

Le chapitre débute par une brève introduction aux les interactions supplémentaires qu'il faut considérer lorsqu'une suspension est cisailée. La partie suivante traite du comportement des suspensions concentrées mises en écoulement modéré. Le phénomène de rhéofluidification est interprété à partir de mesures rhéologiques et d'observations en microscopie confocale de suspensions de billes dont nous choisissons la distribution de tailles. Ceci a nécessité la mise au point d'outils rhéologiques particuliers (Annexe B). Dans la dernière partie, nous nous intéressons au phénomène de rhéoépaississement - ou d'encombrement (" jamming ") - des suspensions concentrées sous forts gradients de cisaillement. Nous nous intéressons en particulier aux fluctuations géantes de la contrainte sous cisaillement qui peuvent, suivant la concentration en particules et le gradient de cisaillement, entraîner l'arrêt de l'écoulement. Nous mettons l'accent sur le rôle de l'état de surface et de la lubrification des contacts. Enfin, nous tentons de faire le lien, à partir de résultats expérimentaux, entre le comportement rhéologique et la structure des édifices formés sous écoulement. La corrélation entre les efforts normaux et les efforts tangentiels est un élément essentiel de cette démarche.

Le troisième et dernier chapitre est une étude rhéologique et mécanique de la coagulation et de la prise du ciment. Cette étude a nécessité la mise au point de techniques expérimentales adaptées à nos suspensions, qui sont le plus souvent non browniennes et donc susceptibles de sédimenter : outils rhéologiques dits " non conventionnels ", (Annexe B) et instruments de caractérisation mécanique par propagation d'ondes ultrasonores (Annexe C). Grâce à ces outils, nous avons pu suivre quantitativement l'évolution rhéologique et mécanique de pâtes de ciment, du gâchage à la prise.

Malgré l'importance considérable prise par les travaux de synthèse chimique et de mise au point d'appareillages dans notre travail, nous avons choisi de les présenter sous forme d'Annexes (A, B et C). Ce choix n'a d'autre but que de faciliter la lecture au lecteur désireux d'aller rapidement à l'essentiel des résultats.

Chapitre 1

Du ciment au système modèle

Ce projet de recherche vise à améliorer nos connaissances sur le phénomène de structuration des coulis cimentiers, au repos et sous écoulement, en absence et en présence de polymère afin de comprendre son effet sur la prise et donc sur les propriétés mécaniques du matériau durci. Le problème est délicat si on étudie directement le matériau de chantier. Compte tenu de la complexité morphologique et chimique des grains de ciment (cf. image MEB de la figure 1.1), il est difficile d'attribuer une modification quelconque du comportement du système à un paramètre précis. Il semble donc nécessaire d'utiliser un système modèle de notre ciment. De nombreuses études [119] ont été réalisées sur l'hydratation et la prise dans l'eau du silicate tricalcique (C_3S), constituant principal du ciment Portland. Cependant la forme et la taille des particules de C_3S restent très irrégulières (cf. image MEB de la figure 1.2). Nous avons donc opté pour un système encore plus simple : des billes de silice monodisperses en taille.

Ce chapitre a un double but : donner un inventaire des forces volumiques et surfaciques des particules mises en suspension et de montrer les analogies physico-chimiques entre le ciment et notre système modèle. Dans une première partie nous décrivons la nature des forces qui s'appliquent dans une suspension. Puis dans les deux parties suivantes nous décrivons les réactions physico-chimiques mises en jeu après le gâchage du ciment et les propriétés physico-chimiques de la silice tout en faisant le lien entre ces deux systèmes.

1.1 Généralités sur les suspensions

1.1.1 Définition

Une suspension ou dispersion est l'état d'un solide divisé, mêlé à la masse d'un liquide sans être dissous par lui. Les suspensions sont omniprésentes dans la vie courante : sang, peinture, céramique et bien sûr ciment ! Le contrôle de la structure des suspensions constitue donc un intérêt primordial pour l'industrie. La stabilité et la rhéologie sont les deux paramètres qu'il faut maîtriser dans une suspension. La stabilité dépend de la taille des particules mais aussi du contrôle des propriétés physico-chimiques de leurs surfaces.

Cette partie n'a pas la prétention de faire un catalogue exhaustif des forces

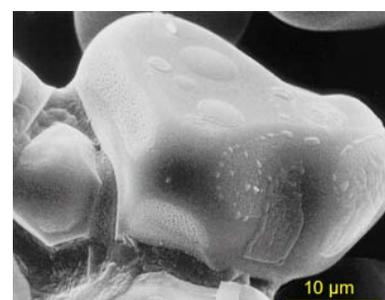


FIG. 1.1: Grain de clinker C_3S et phase interstitielle. Les taches sur la face supérieure sont constituées d'aluminates de Calcium "collés" lors de la trempe (d'après Ph. Gégout)

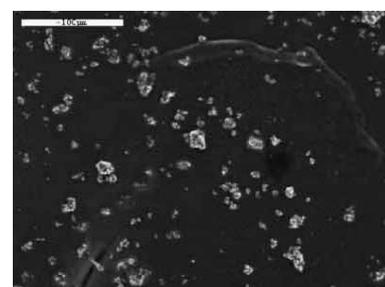


FIG. 1.2: Particules de C_3S (MEB)

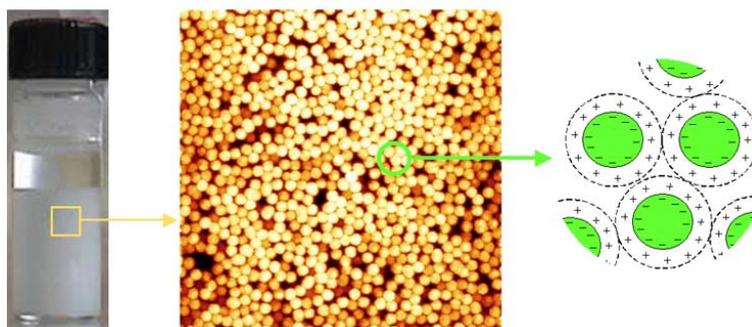


FIG. 1.3: Trois échelles caractéristiques dans une suspension.

prises en jeu dans les suspensions ¹. Nous nous contentons de mettre l'accent sur les paramètres physico-chimiques qui permettent de contrôler la stabilité de nos suspensions. La figure 1.3 représente les trois échelles pertinentes dans l'étude des suspensions :

- macroscopique, représentée par un échantillon homogène avec ou sans séparation de phase
- microscopique, où l'on remarque le côté multiphasique (particules dans le liquide)
- nanoscopique, qui est l'échelle des interactions de surface.

Suivant qu'une particule soit Brownienne ou non, elle sera soumise ou non aux forces de gravitation, à l'agitation thermique et aura un comportement spécifique sous écoulement (force hydrodynamique).

1.1.2 Forces volumiques

Les forces dynamiques que nous considérons sont des forces dont l'amplitude dépend de la taille des particules. Nous en considérons trois : Brownienne, hydrodynamique et gravitationnelle. Les suspensions peuvent se séparer en deux familles de particules suivant qu'elles sont colloïdales ou non.

Une particule est considérée comme colloïdale lorsque sa taille est telle qu'aucune séparation de phase rapide ne se produit par sédimentation ou par crémage. La taille critique d'un colloïde dépend donc des caractéristiques physiques des constituants du système (viscosité du solvant, différence de densité entre la particule et le milieu continu...). Cette taille peut se calculer simplement en comparant t_s le temps caractéristique de sédimentation sur une distance de la taille du rayon de la particule et t_d le temps pour que cette particule parcourt la même distance par agitation thermique.

$$t_s = \frac{a}{V_{stokes}}$$

$$t_d = \frac{a^2}{D}$$

¹pour cela le lecteur se ressource dans le livre d'Israelachvili [80].

où V_{Stokes} est la vitesse de sédimentation d'une particule de rayon a et D le coefficient de diffusion :

$$V_{Stokes} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g a^2}{\eta}$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

- Si $t_d \ll t_s$ l'effet de la gravité est négligeable ; la particule est colloïdale.
- Si $t_d \gg t_s$ l'effet de la gravité entraîne la sédimentation des particules.

La limite colloïdale peut donc se définir pour $t_d=t_s$, soit :

$$a = \left(\frac{3k_B T}{4\pi\Delta\rho g} \right)^{\frac{1}{4}}$$

Dans le cas d'une suspension de silice dans l'eau, la différence de densité étant $\Delta\rho = 1100\text{kg}/\text{m}^3$, nous trouvons un rayon a de $0.54\mu\text{m}$. Soit un diamètre de l'ordre du micron.

Ainsi des particules colloïdales sont maintenues en suspension par le mouvement Brownien. Cette agitation permet des collisions entre les particules qui peuvent entraîner ou pas une agrégation suivant la nature des interactions de surface. Il est toutefois possible d'éviter ou de limiter la sédimentation d'une suspension de particules non colloïdales et non floculées en ajustant leur densité avec celle du milieu dispersant ou encore en augmentant la viscosité du milieu dispersant.

Mais même lorsque la sédimentation est évitée, les particules non colloïdales peuvent migrer lorsqu'elles sont mises sous écoulement. L'écoulement d'une suspension crée des forces dites hydrodynamiques qui font l'objet de l'étude du chapitre 2.

1.1.3 Forces de surface

Nous avons vu avec un calcul simple que des particules de plus de $1\mu\text{m}$ sédimentent sous l'effet de la gravité. La taille des grains de ciment se situe plutôt dans une gamme supérieure ($\sim 10\mu\text{m}$). Les grains de ciment sédimentent donc rapidement sans autre force pour contrer l'effet de la gravité.

La sédimentation peut être évitée si les particules interagissent entre elles pour former un réseau capable de résister à son propre poids. Ces interactions interparticulaires se contrôlent avec les forces de surface. Une suspension est stable devant la gravité sous deux conditions :

- les particules doivent avoir un rayon a inférieur à un rayon critique a_c . Si $a > a_c$ la structure devient instable sous l'effet de la gravité : elle s'effondre sous son propre poids.
- leur concentration en solution doit être supérieure à une valeur critique. Il faut que leur concentration soit suffisante pour que les particules puissent former un réseau tridimensionnel rigide.

Le contrôle des forces interparticulaires permet d'obtenir des suspensions de particules dans des états dispersés, faiblement floculés ou coagulés comme nous le représentons de façon schématique sur la figure 1.4. La formation d'une structure floculée permet d'éviter la sédimentation de particules non Browniennes. Cette structure est stable si les forces cohésives entre les particules sont comparables à la force de gravité qui s'exerce sur elles.

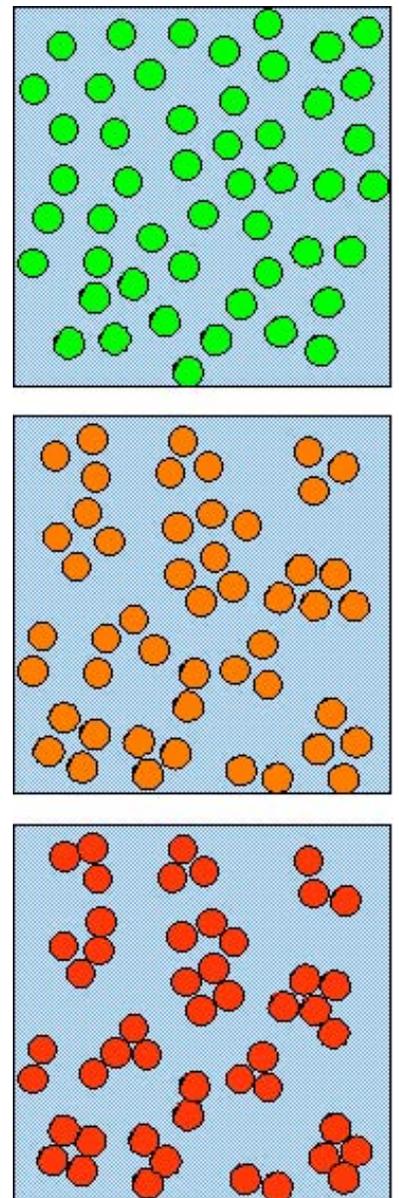


FIG. 1.4: Structure dispersée (haut), faiblement floculée (milieu) ou fortement floculée d'une dispersion de particules.

De la même manière que nous avons fait pour calculer la taille critique au-delà de laquelle une particule sédimente, nous pouvons calculer la taille maximum a_c en dessous de laquelle il est possible de maintenir en suspension des particules. La force de surface doit être supérieure à la force de gravité P qui s'exerce sur une particule :

$$F \geq P \sim \frac{4}{3}\pi a^3 \Delta\rho g$$

Ce qui donne un rayon critique a_c de :

$$a_c \sim \left(\frac{3F}{4\pi \Delta\rho g} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Dans le cas de deux sphères en interaction, nous pouvons écrire :

$$F = \frac{Aa}{12D^2}$$

où A est la constante de Hamaker des particules dans le milieu dispersant et D est la distance entre les deux surfaces des particules.

Nous obtenons donc une expression du rayon critique a_c au-delà duquel les interactions de surface sont trop faibles pour éviter la sédimentation :

$$a_c \sim \frac{1}{\sqrt{16\pi D}} \left(\frac{A}{\Delta\rho g} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec des valeurs typiques de la constante de Hamaker (10^{-20} J), une différence de densité de 1100kg/m^3 et une distance D entre les surfaces des particules de 1nm , nous trouvons une taille critique de l'ordre de $100\mu\text{m}$, soit deux ordres de grandeur supérieures à la taille critique de sédimentation.

Les forces de surface permettent donc de contrôler la stabilité d'une suspension dont la taille des particules est inférieure à $100\mu\text{m}$.

Il est important de maîtriser le profil du potentiel de surface de nos particules. Dans l'état dispersé, les particules se repoussent les unes des autres. Dans l'état faiblement floculé les particules tombent dans un minimum de potentiel secondaire, peu profond (quelques $k_B T$), pour former des agrégats isolés lorsque l'on se situe en dessous de la fraction volumique de gel ϕ^* (cf. l'étude expérimentale de cette partie) ou un réseau rigide au-delà de cette fraction volumique. Dans ce cas il existe une distance de séparation d'équilibre entre les particules floculées. Au contraire, lorsque les particules tombent dans le premier minimum de potentiel, nous avons un contact entre les particules (enfin, presque, car il existe une couche d'hydratation). Dans ce cas l'agrégation est n'est pas réversible en modifiant le profil de potentiel.

La floculation des particules permet donc d'éviter leur sédimentation mais comme nous le verrons dans le chapitre 3, elle entraîne aussi une forte modification des propriétés rhéologiques. Il est donc indispensable de contrôler les interactions de surface pour avoir les bonnes propriétés de dispersion (vis à vis de la sédimentation) et d'écoulement (d'un point de vue rhéologique).

La stabilité colloïdale est gouvernée par le potentiel total V_t qui est la somme de toutes les contributions des potentiels issus des forces de surface. Nous dénombrons six forces de surface différentes qui sont de nature répulsive ou attractive (nous ne considérons pas les forces hydrodynamiques qui seront l'objet de l'étude du chapitre 2) :

- répulsive : stérique, électrostatique, solvation
- attractive : van der Waals, déplétion, hydrophobe et électrostatique (cas des ions multivalents).

Le potentiel global s'écrit simplement comme la somme :

$$V_t = V_{str} + V_{elect} + V_{sol} + V_{vdW} + V_{dpl} + V_{hydr}$$

Les évolutions des potentiels d'interaction avec la distance à la surface d'une particule, de toutes ces forces sont représentées de manière schématique sur la figure 1.5. Les forces d'origines stérique, électrostatique ou de solvation sont de nature répulsive alors que celles de type van der Waals, de déplétion ou hydrophobe sont attractives.

Suspension simple

Forces de van der Waals

Les forces à longue distance issues des interactions de van der Waals sont toujours attractives entre des particules identiques. Le potentiel de van der Waals dépend de la distance avec une amplitude qui est fonction des propriétés diélectriques des particules en interaction et du milieu dispersant. Pour des particules sphériques ce potentiel s'exprime via l'expression de Hamaker :

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{x^2 - 4} + \frac{2}{x^2} + \ln\left(\frac{x^2 - 4}{x^2}\right) \right)$$

où $x = \frac{2a+D}{a}$

a est le rayon des particules, D la distance entre les surfaces des particules et A la constante de Hamaker. Le tableau 1.1 donne des valeurs de cette constante pour certains matériaux dans l'eau.

Lorsque les molécules sont proches les unes des autres la polarisation, responsable des forces de van der Waals est quasiment instantanée vis à vis de la fréquence de relaxation. Pour les séparations supérieures à 5 nm cette approximation n'est plus valable ce qui diminue l'attraction de van der Waals. Cette modification peut être prise en compte en utilisant une constante de Hamaker qui dépend de la distance (correction de Gregory).

Un moyen simple de s'affranchir de l'attraction de van der Waals est d'ajuster les indices optiques entre le solvant et les particules [33]. En ajustant les propriétés diélectriques du solvant et des particules, les forces attractives disparaissent. Un système modèle classique de sphères dures est réalisé avec des billes de silice recouvertes de chaînes octadecyl et dispersées dans du cyclohexane [47]. Une suspension de sphères dures n'est donc soumise qu'aux forces visqueuses, au mouvement Brownien et au volume exclu des particules. Pour se situer dans le cas de sphères dures nous devons "matcher" les indices optiques. Il est possible de rendre des suspensions de silice transparentes en modifiant le milieu de dispersion. L'indice de la silice est proche de 1.45, celui de l'eau de 1.33. La turbidité de la pâte provient de cette différence d'indice optique. Or il est possible de trouver un milieu du même indice que la silice. Deux solutions ont été retenues :

- Tetrahydro-2-furan-méthanol (THFA) d'indice optique 1,451-1,453, $T_{éb} = 178^\circ C$ (Acros)

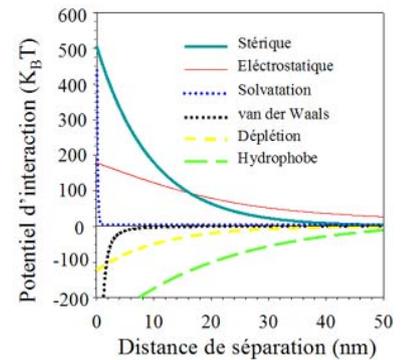


FIG. 1.5: Potentiels d'interaction de surface en fonction de la distance à la surface.

Matériau	Constante de Hamaker (10^{-20} J) dans l'eau
SiO ₂ (amorphe)	0,46
SiO ₂ (quartz)	1,02
α -Al ₂ O ₃	3,67
MgO	2,21

TAB. 1.1: Constante de Hamaker de quelques milieux (d'après [17]).

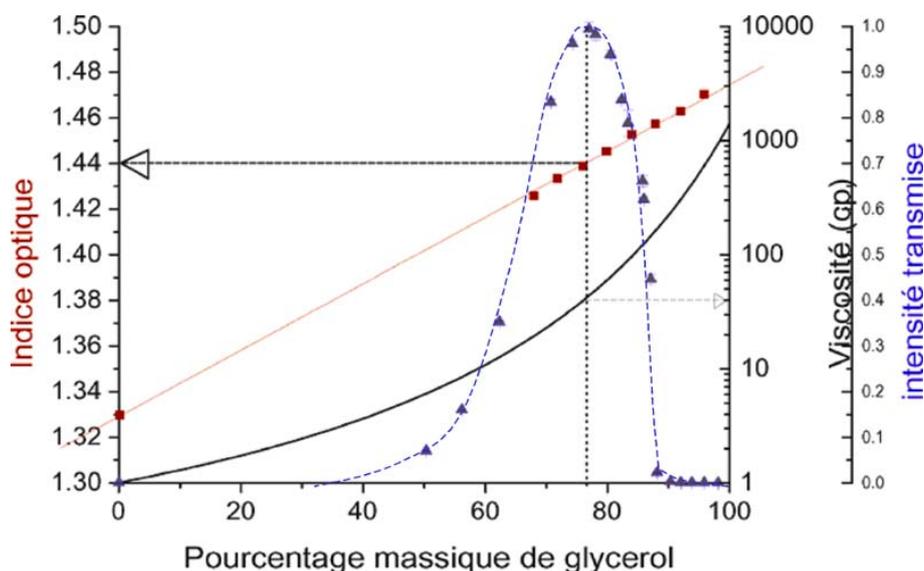


FIG. 1.6: Evolution de la viscosité et de l'indice optique du mélange eau/glycérol. La courbe en cloche (symbole Δ) représente l'évolution de l'intensité transmise au travers d'un échantillon de silice $1\mu\text{m}$ à 2% dans le mélange

– mélange eau - glycérol. Glycérol, indice optique 1,474 - 1,475, $T_b = 290^\circ\text{C}$ (Acros).

Le THFA a l'avantage d'avoir le même indice optique que la silice. Cependant les solutions préparées ne sont pas parfaitement transparentes car il est difficile de redisperser des particules de silice dans ce milieu (même aux ultrasons). Un moyen simple consiste à mélanger une solution de billes dans l'eau à une solution de THFA, puis distiller l'eau. Mais la différence de température de vaporisation entre l'eau et le THFA n'est pas suffisante pour espérer évaporer toute l'eau. Nous préférons utiliser un mélange eau / glycérol. L'indice du glycérol est légèrement supérieur (1.475) à celui de la silice (1.45). L'indice du mélange eau / glycérol est une combinaison linéaire des indices de l'eau et du glycérol, pondérée par leur fraction massique x : $n_{\text{mélange}} = x_e n_e + x_g n_g$. L'obtention d'un mélange d'indice 1.45 est possible en combinant 83% en masse de glycérol avec 17% d'eau.

La viscosité de ce mélange varie rapidement avec la concentration en eau suivant [75] :

$$\log \eta_{ml} = x(1-x)/(-0.4722 + 0.31977x) + \log \eta_w + x(\log \eta_g - \log \eta_w)$$

où η_g est la viscosité du glycérol à 20°C (1412 cP), η_w est la viscosité de l'eau à 20°C (1.01 cP), et x est la fraction massique de l'eau dans le mélange.

La figure 1.6 décrit l'évolution de la viscosité et de l'indice optique du mélange. La transmittance (mesurée en diffusion multiple de la lumière) du mélange comprenant 1% vol de billes de $1\mu\text{m}$ est également représentée sur cette figure. Toute l'intensité émise est transmise lorsqu'elle vaut 1. L'indice optique de la solution est égal à celui de la silice pour un rapport massique eau/glycérol de 23/77, ce qui correspond à un indice de 1.44. La viscosité de ce mélange vaut $4 \cdot 10^{-2} \text{Pa.s}$. Nous nous placerons dans ce solvant pour les observations en microscopie confocale.

Il est donc possible d'éliminer les interactions de van der Waals.

Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques répulsives permettent de stabiliser les suspensions de particules. Dans notre cas, les billes de silice sont chargées négativement dans la gamme de pH utilisée (pH compris entre 9 et 10). Les charges de surface entraînent des répulsions à longues portées qui stabilisent la suspension. Deux particules dont les centres sont séparés de la distance r , se repoussent l'une de l'autre avec un potentiel d'interaction $W(r)$ [80] :

$$W(r) = 2\pi\epsilon\epsilon_0a\psi_s^2\ln(1 + e^{-\kappa(r-2a)})$$

où ψ_s est le potentiel de surface des particules, $\epsilon_0 = 8.8 \cdot 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$ est la permittivité du vide, ϵ est la constante diélectrique des particules, a leur rayon. κ^{-1} est la longueur de Debye ; c' est la longueur caractéristique de la décroissance du potentiel électrostatique. Cette équation est valable pour $\kappa D \leq 2$ où D est la distance entre les deux surfaces ($D=r-2a$). Pour des particules très éloignées, où $\kappa D \geq 2$ cette équation est remplacée par :

$$\frac{W(r)}{k_B T} = \alpha \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r}$$

où

$$\alpha = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 a^2 \psi_s^2 \kappa e^{2a\kappa}}{k_B T}$$

Pour des particules chargées, la concentration totale des ions dans le solvant contrebalance la charge de surface des particules. En addition de ces contre-ions, il peut exister une concentration C_t d'électrolyte. C_t est le nombre de paires d'ions par unité de volume dans la suspension. La concentration en paires d'ions dans la solution vaut quant-à elle $C_s = \frac{C_t}{1-\phi}$ où ϕ est la fraction volumique en particules. Le carré de l'inverse de la longueur de Debye de toutes ces contributions vaut donc [133] :

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \frac{2z^2 C_t + \frac{3|\sigma|z\phi}{ae}}{1-\phi}$$

où $|\sigma|$ est la valeur absolue de la charge de surface par unité de surface de la particule, z est la valence de l'électrolyte et $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$ est la charge d'un électron.

La charge de surface entraîne une augmentation du diamètre effectif des particules. Le diamètre effectif de la particule est défini comme étant la valeur pour laquelle le potentiel d'interaction est égale à l'énergie thermique :

$$W(r = d_{eff}) \approx k_B T$$

Nous pouvons donc définir la fraction volumique effective d'une suspension de sphères chargées en fonction de la fraction volumique ϕ et des diamètres réel et effectif d_{eff} des particules :

$$\phi_{eff} = \phi \left(\frac{d_{eff}}{2a} \right)^3$$

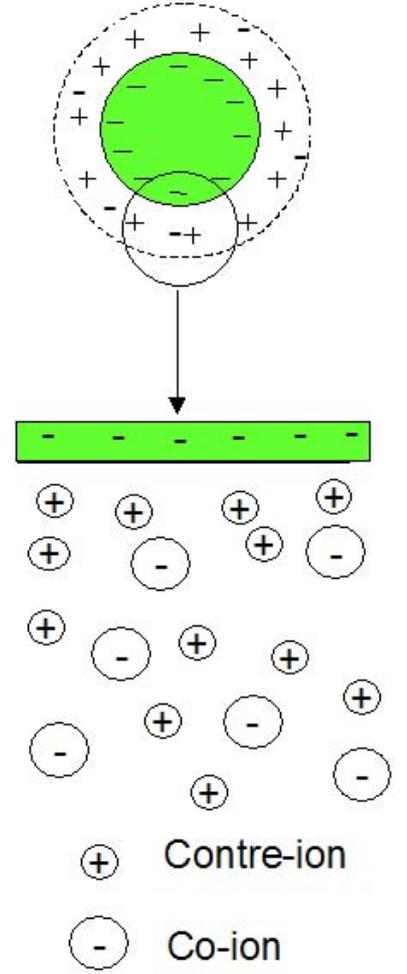


FIG. 1.7: Représentation schématique de la charge de surface d'une particule. Il y a une accumulation de contre-ions (plus concentrés proche de la surface) et de co-ions. La concentration des espèces ioniques atteignent leurs concentrations en volume au fur et à mesure que l'on s'écarte de la surface

Nous avons, dans le cas de nos suspensions de billes de silice, estimé le diamètre effectif des particules par estimation de la force ionique du milieu. Cette dernière est évaluée par mesure de la conductivité de la solution : $\kappa = \sum_i \lambda(i)C(i)$. En considérant que les ions en solution sont NH_4^+ ($73.5 \cdot 10^{-4} Sm^2/mol$) et SiO_2^- ($44.5 \cdot 10^{-4} Sm^2/mol$, en analogie avec HCO_3^-), nous estimons que la force ionique est de 0,01 mol/l.

Par la suite, toutes nos suspensions sont à cette force ionique sauf mention contraire (valeur supérieure si nous ajoutons des ions). En considérant que la longueur de Debye s'obtient comme : $\kappa^{-1} = \frac{0,33nm}{C^{0.5}}$, nous trouvons une épaisseur de couche chargée de 3nm. Par convention aucun de nos calculs de fraction volumique ne prend en compte cette couche. Le tableau 1.2 donne quelques exemples de correction de la fraction volumique pour différentes tailles de billes de silice.

taille (nm)	fraction volumique corrigée (%)
100	59,5
400	52,3
1000	50,9
2500	50,4

TAB. 1.2: Effet de la correction de la double couche électrique sur la fraction volumique effective, pour des particules de tailles croissantes. Valeur pour une fraction volumique de 50%, et une longueur de Debye de 3nm.

DLVO et raffinements

La simple combinaison des forces attractives de van der Waals et répulsives de l'électrostatique permet de comprendre la tendance à l'agrégation ou à la stabilisation d'une suspension. La théorie la plus simple a été proposée dans les années 40 par les couples Deryaguin-Landau et Verwey-Overbeck. Le potentiel complet de DLVO prend en compte une contribution répulsive, une contribution de coeur dur et une contribution attractive de van der Waals.

La nature en loi de puissance du potentiel d'attraction de van der Waals le rend toujours plus important que le potentiel de la double couche répulsive à courte distance. L'attraction à courte distance sera donc toujours attractive. La figure 1.8 représente de manière schématique les profils d'interaction qui prennent place entre deux particules soumises à la combinaison de ces forces.

Suivant la charge de surface et la concentration en électrolyte plusieurs cas se présentent (cf. figure 1.9) :

- à faible concentration ionique et forte charge de surface, la répulsion électrostatique prédomine. La barrière de potentiel à traverser W_m est bien supérieure à l'énergie issue de l'agitation thermique ($W_m \gg k_B T$). Le premier minimum d'énergie n'est pas accessible, la suspension est stable.
- Il se creuse un second minimum de potentiel en même temps que la barrière de potentiel diminue au fur et à mesure que la concentration en électrolyte augmente et/ou que la charge de surface diminue. Si la barrière de potentiel est suffisamment grande (par rapport à $k_B T$), alors les particules tomberont soit dans le second minimum de potentiel ou bien elles resteront en suspension dans la solution (on parlera de suspension cinétiquement stable).
- Si la barrière de potentiel a une amplitude de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique alors nous aurons une lente floculation des particules.
- Les particules coagulent rapidement au-delà d'une concentration en électrolyte, dite concentration critique de coagulation, où la barrière d'énergie vaut 0. La suspension est alors instable.

Bien que simpliste, cette description permet de comprendre l'effet de l'ajout de sel sur la stabilité des suspensions colloïdales. Ainsi lorsque les particules sont assez proches les unes des autres, elles tombent dans le premier minimum de potentiel infiniment profond dû aux forces de van der Waals. En réalité lorsque la séparation entre deux particules est de l'ordre du nm ou moins, il

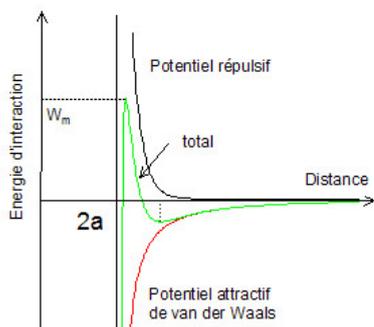


FIG. 1.8: Représentation schématique de l'évolution de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation.

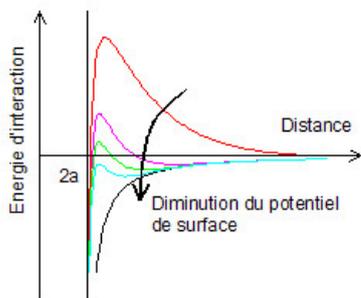


FIG. 1.9: Représentation schématique de l'effet de l'ajout de sel sur le potentiel DLVO. L'augmentation de la force ionique entraîne la déstabilisation des particules en diminuant la contribution répulsive de l'interaction.

faut prendre en compte la force stérique qui empêche le rapprochement des particules. Cette force stérique est engendrée par une couche d'ions adsorbée sur la surface et une couche d'eau. Le potentiel de solvation V_{solv} , produit par cette couche d'hydratation est sensible au type d'ion adsorbé sur la surface. Il a pour expression [80] : $v_{solv} = V_0 \exp(-\frac{D}{2\Delta_{hyd}})$, où l'épaisseur d'hydratation Δ_{hyd} est de l'ordre de 1nm et V_0 de l'ordre de 10 mJm⁻².

En terme de théorie DLVO il suffit de prendre en compte cette couche de solvation dans le potentiel de coeur dur. Ce qui entraîne aussi une limitation dans la profondeur du premier minimum de potentiel et qui peut par là expliquer le caractère réversible de la floculation.

Les forces attractives de van der Waals et les forces électrostatiques répulsives ne sont donc pas les seules forces à prendre en compte dans nos suspensions. Aux forces de solvation nous devons aussi ajouter les forces stériques (par ajout de polymère), hydrophobe, de corrélation d'ions... Ces forces sont importantes car elles permettent le contrôle de la stabilité des suspensions pour lesquelles il est difficile de jouer sur la concentration en ions : ce qui est le cas des pâtes cimentaires !

1.1.4 Adjuvants : cas des polymères

Un autre moyen de contrôler l'état de dispersion d'une suspension consiste à ajouter des forces stériques, hydrophobes, de déplétions. Ces forces peuvent être introduites en adsorbant des molécules organiques sur la surface des particules. Pour que la répulsion soit efficace, il est important de respecter certaines règles qui prennent en compte le type de molécules adsorbées ainsi que leur concentration d'utilisation.

Effet de la nature du polymère

Le choix du polymère dans une suspension concentrée tels que les coulis de ciment est difficile et constitue un métier à part entière. L'architecture du polymère dépend du cahier des charges. Il est important de contrôler :

- l'adsorption ou pas du polymère sur la surface des grains de ciment
- les parties hydrophiles et hydrophobes de la chaîne
- la densité et l'emplacement des charges (positif ou négatif voire les deux)
- la taille de la chaîne principale, des greffons
- la rigidité, comportement du polymère dans le solvant.

L'adsorption d'un polymère sur la surface des particules dépend de tous ces paramètres mais aussi de sa concentration. Les représentations schématiques de la figure 1.10 illustrent l'effet du type d'architecture du polymère sur son type d'adsorption.

Nous pouvons aussi contrôler le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface des particules en adsorbant des polymères. Ces effets sont contrôlés par l'entropie. La liaison entre une molécule d'eau et une molécule organique est souvent favorable enthalpiquement mais très défavorable entropiquement. L'énergie libre de solvation est très défavorable du fait de l'organisation des molécules d'eau en présence de molécules organiques. Les molécules d'eau autour d'un hydrocarbure orientent leurs tétraèdres pour former une cage de clathrate autour de la molécule non polaire. Bien que la formation de ces cages permette d'améliorer le nombre de liaisons hydrogènes jusqu'au nombre désiré

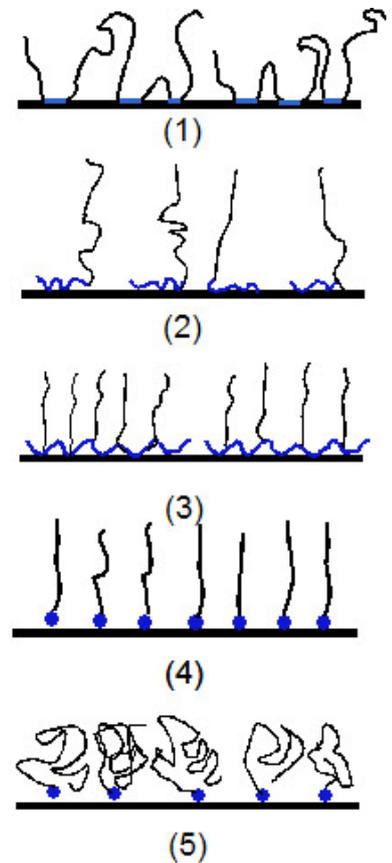


FIG. 1.10: Modes de fixation et de configuration des chaînes de polymère sur une surface solide. (1) polymère statistique qui se greffe en quelques points sur la surface, (2) polymère bloc avec une partie s'adsorbant sur la surface (ancrage) et l'autre partie bien soluble dans le solvant qui forme une brosse (boué), (3) polymère avec greffons, la chaîne principale s'adsorbe sur la surface alors que les chaînes latérales sont soluble dans le solvant, (4) greffage dense (ou chaîne rigide) avec un point d'encrage, les chaînes sont en forme de brosse, (5) greffage peu dense (ou chaîne en mauvais solvant), les chaînes sont plus espacées et leurs configurations sont de type champignon.

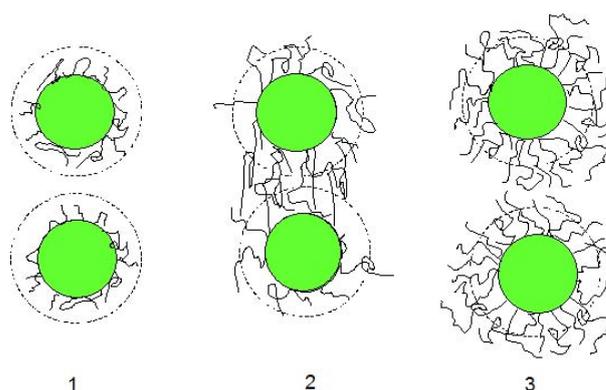


FIG. 1.11: Evolution de la couche de polymère neutre adsorbée sur la surface de particules, en fonction de la quantité de polymère ajouté. La portée électrostatique est représentée par un cercle en pointillé. (1) faible quantité de polymère adsorbé qui adopte une conformation aplatie ; la couche de polymère est inférieure à la portée électrostatique, ce qui interdit le pontage entre les deux particules. (2) Si augmentant la concentration la taille des boucles de polymères devient plus grande que l'épaisseur de la couche électrostatique, alors le pontage entre deux particules est rendu possible ce qui entraîne la floculation du système. (3) La concentration en polymères en solution est telle que l'adsorption est maximum sur les particules. Bien que la couche de polymère soit plus grande que la couche de répulsion électrostatique, le pontage et donc la floculation n'est plus possible. Les particules se repoussent par répulsion stérique.

(4) et diminue ainsi l'enthalpie du mélange, le prix entropique est énorme. Les molécules d'eau formant ces cages sont plus ordonnées que dans l'eau pure ce qui coûte cher à l'entropie de la solution ([80], p130).

Alors que les molécules hydrophobes ont une tendance à ordonner les molécules d'eau autour d'elles, les molécules hydrophiles ont un effet de désordre et sont donc entropiquement plus favorable.

Ce sont les liaisons hydrophobes qui sont responsables de la coagulation des particules de silice en présence d'une faible concentration en tensioactif (ex. du DDAB avec la silice, utilisé dans le chapitre 2). Les interactions hydrophiles permettent la dispersion des particules de silice, de ciment (quelle que soit la phase).

Effet de la concentration

Le comportement d'un polymère mis dans la suspension dépend de sa nature mais aussi de sa concentration. Les évolutions avec la concentration sont différentes suivant que le polymère s'adsorbe ou pas sur la surface des particules.

Adsorption

Considérons l'ajout d'une solution de polymère, non chargé pour simplifier, et de rayon de gyration R_g supérieur à la longueur de Debye, à une dispersion de particules stabilisées électrostatiquement (la barrière de répulsion est représentée par un cercle en pointillé sur les schémas de la figure 1.11).

Supposons de plus que le polymère s'adsorbe sur la surface de nos particules (POE sur de la silice, via les liaisons hydrogènes). Pour les faibles concentrations en polymères, les chaînes adsorbées auront une configuration de type aplatie de telle sorte que le polymère ne dépasse pas de la longueur d'écrantage de la particule (cf. schéma du haut de la figure 1.11). Dans ce cas la répulsion électrostatique continuera à imposer la stabilité au système. Si nous augmen-

tons un peu la concentration en polymères, la conformation aplatie des chaînes n'est plus possible du fait de l'augmentation du nombre de polymères adsorbés. L'épaisseur des polymères sur la surface des particules devient alors supérieure à la couche de Debye. Le pontage de deux particules par une chaîne de polymère est alors possible si les surfaces ne sont pas saturées en polymères, ce qui entraîne la floculation de la suspension (cf. schéma 2 de la figure 1.11). Dans cette gamme de concentration, le polymère aura donc un effet floculant. Si nous augmentons encore la concentration en polymères pour atteindre la saturation sur la surface des particules, de telle sorte que chaque particule est entourée d'une couche en polymères, les polymères fixés sur chaque surface se repoussent (généralement) (cf. schéma 3 de la figure 1.11). C'est uniquement dans ce cas que nous avons le phénomène de répulsion stérique.

Si le polymère utilisé est de faible masse moléculaire, nous n'avons jamais de problème de floculation par pontage (cf. figure 1.12) puisque la longueur de la couche adsorbée est toujours inférieure à la longueur d'écrantage électrostatique. Il est préférable d'utiliser ce type de polymères pour stabiliser une suspension car les particules sont répulsives à longue distance par les interactions électrostatiques et à courte distance par les effets stériques (supprimant les interactions attractives de van der Waals).

La répulsion stérique provient de la combinaison de deux phénomènes :

- effet osmotique : la surconcentration locale de polymère où les couches se recouvrent provoque un effet osmotique qui a tendance à repousser les particules,
- effet de restriction de volume : les chaînes de polymère confinées entre deux particules perdent de la liberté et donc de l'entropie ce qui est thermodynamiquement défavorable. Le système aura donc tendance à écarter les particules pour éviter cet effet.

Non adsorption : déplétion

Le phénomène de déplétion est l'agrégation de grosses particules (au sens colloïdal) dû au fait de l'ajout d'une concentration suffisante de petites particules qui ne s'adsorbent pas sur leurs surfaces (polymères ou fines particules). On peut définir une zone interdite autour des grosses particules (deux fois le diamètre des petites). Si la concentration en petites particules est suffisante le système aura tendance à diminuer l'espace interdit en rapprochant les grosses particules, formant aussi des agrégats ce qui entraîne la déstabilisation du système. Du point de vue entropique il est favorable pour les petites particules que les grosses mettent ce volume en commun. L'agrégation des grosses particules entraîne à la fois une perte d'entropie et d'enthalpie (du fait du rapprochement de leurs surfaces répulsives). Le phénomène de déplétion apparaît lorsque le gain entropique des petites particules dépasse cette perte. La figure 1.13 représente schématiquement ce phénomène dans le cas d'une suspension de billes avec un polymère non adsorbant.

1.1.5 Conclusion : cas de nos systèmes

Pour savoir bien maîtriser la stabilité puis les propriétés d'écoulement des suspensions concentrées, il est nécessaire d'avoir un contrôle sur les différentes

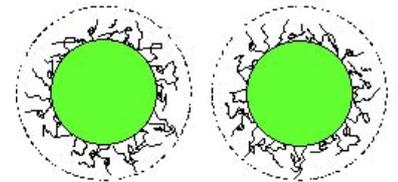


FIG. 1.12: Représentation schématique de la stabilisation de particules par l'adsorption de polymère de faible masse moléculaire. La couche de polymère adsorbée est inférieure à la longueur d'écrantage électrostatique (symbolisée par le cercle en pointillé).

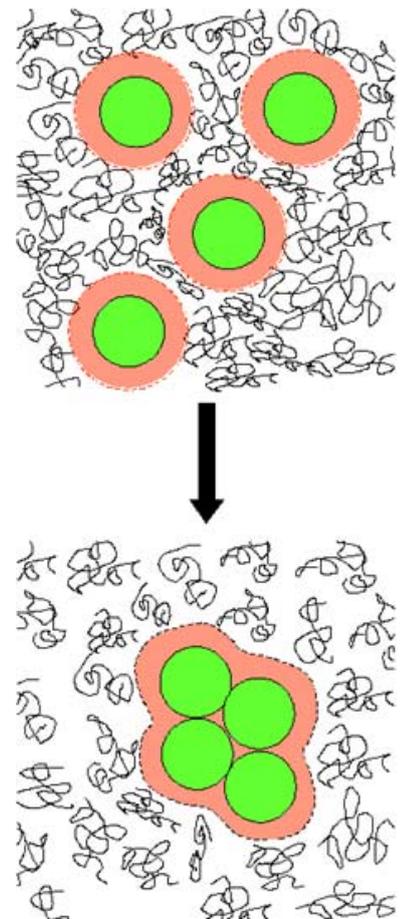


FIG. 1.13: Le polymère ne s'adsorbant pas sur la surface des particules, le volume exclu du polymère devient important. Il s'en suit l'agrégation du système pour diminuer cet espace non disponible au polymère.

interactions, qu'elles soient répulsives, attractives ou qu'elles entraînent ou pas la ségrégation des particules en suspension. Nous définissons dans la suite non seulement les propriétés physico-chimiques du ciment et de la silice qui constitue notre système modèle, mais aussi leurs points communs qui justifient l'utilisation de telles particules pour modéliser certains comportements du ciment. L'utilisation de particules monodisperses et colloïdales de silice a pour avantage de connaître non seulement la forme, la taille des particules mais aussi d'avoir un meilleur contrôle des interactions de surface. En effet il n'est pas difficile de stabiliser une suspension de billes de silice en jouant sur la force ionique (même si la silice ne suit pas la théorie de DLVO...). Nous pouvons en plus éviter une rapide sédimentation des particules (taille colloïdale), ou encore supprimer les interactions de type van der Waals en ajustant les indices optiques. Les suspensions de ciment sont plus capricieuses : la force ionique, les interactions de van der Waals et électrostatiques ne sont pas ajustables. Il est toutefois possible de contrôler leur stabilité avec l'ajout de polymères, mais il est alors plus difficile de comprendre les propriétés d'écoulement ou les liaisons entre structures et propriétés d'un système aussi complexe qu'une suspension de ciment/polymère.

1.2 Le ciment : une suspension réactive

1.2.1 Fabrication du ciment

Les ciments entrent dans la famille des liants hydrauliques. Ce sont des poudres constituées de sels minéraux anhydres instables en présence d'eau. Ils s'hydratent en présence d'eau, formant une pâte qui durcit progressivement. Les matériaux pouzzolaniques sont souvent utilisés en tant qu'additifs à ces liants mais peuvent aussi être utilisés séparément.

Le liant hydraulique le plus utilisé est le ciment Portland². La matière première est constituée de 80% de calcaire et 20% d'argile (silicoaluminates). Des correcteurs comme le minerai de fer sous forme d'oxydes Fe_2O_3 , la bauxite (Al_2O_3) ou le sable (SiO_2) sont ajoutés pour atteindre la composition souhaitée. La matière première est broyée pour obtenir le "cru" composé de CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 qui est mis à la cuisson jusqu'à fusion partielle de ce mélange vers 1450°C pour former le clinker (cf. tableau 1.3). Celui-ci est ensuite broyé avec adjonction de 3 à 5% de gypse³ et divers constituants : laitier, pouzzolanes (cf. partie 1.4), cendres volantes. Ces produits ont la propriété de fixer $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formé lors de l'hydratation du ciment, en donnant des composés hydratés stables et permettent aussi de réguler la cinétique de prise. Les cendres volantes sont récupérées dans les centrales thermiques à charbon, les laitiers (silicoaluminates de calcium) proviennent des hauts fourneaux.

La production de ciment et autres données commerciales en France et dans le monde sont données sur le site de la société française de chimie (<http://www.sfc.fr> : 8000 / Donnees / acc.htm).

²nom qui vient de l'analogie de sa composition avec celle de la pierre de Portland

³Le gypse est utilisé comme régulateur de prise, il ralentit la prise des aluminates.

1.2. LE CIMENT : UNE SUSPENSION RÉACTIVE

Constituant	Nom	Notation cimentaire	Formule brute	Composition (% massique du clinker)
Alite	silicate tricalcique	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	60-65%
Bélite	silicate dicalcique	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	10-20%
Célite	aluminate tricalcique	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	8-12%
Célite II	ferroaluminate calcique	C ₄ AF	Ca ₄ ,Al ₂ O ₁₀ ,Fe ₂	8-10%

TAB. 1.3: Constituants du clinker

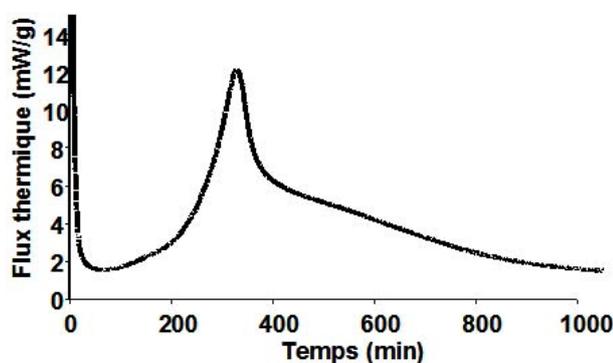


FIG. 1.14: Evolution du flux thermique d'un ciment Portland en fonction du temps (d'après A. Nonat).

1.2.2 Hydratation des ciments, formation de la microstructure

Le Châtelier prouva en 1887 que la prise du ciment implique la dissolution des phases anhydres, puis la précipitation des phases hydratées. L'évolution chimique de la prise du ciment peut se suivre par calorimétrie. La dissolution des composés anhydres se traduit par une réaction exothermique.

La figure 1.14 trace l'évolution temporelle du flux thermique d'un ciment Portland. La mise en solution du ciment est suivie immédiatement par une forte réaction exothermique qui provient d'une première dissolution d'ions jusqu'à saturation de la solution. C'est cette augmentation de concentration saline qui est à l'origine de la rapide coagulation (premier saut de module de la figure 1) des grains de ciment. Après quelques minutes la dissolution des minéraux anhydres se ralentit considérablement pendant plusieurs heures : cette étape est appelée période dormante du fait de cette faible réactivité chimique. Cette période prend fin lorsqu'il y a une réaccélération de la précipitation des hydrates (deuxième pic de flux thermique de la figure 1.14). Les réactions d'hydratation mettant en jeu le C₃S et le C₂S (cf. notation cimentaire du tableau 1.5) sont décrites par les équations :



Ca(OH)₂ : Portlandite

nCaO.SiO₂.mH₂O : "C-S-H" = colle du ciment

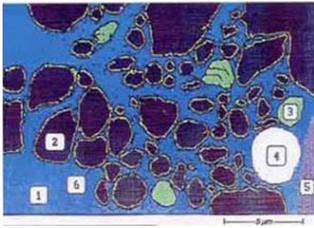


FIG. 1.15: Composition chimique d'une pâte cimentaire, une heure après le gâchage. 1 : eau, 2 : clinker, 3 : gypse, 4 : bulle d'air, 5 : grain de sable, 6 : C-S-H (Vernet [156])

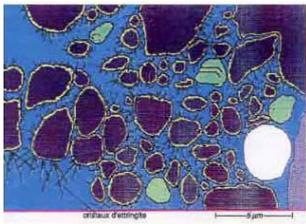


FIG. 1.16: Composition chimique d'une pâte cimentaire 2 heures après le début du gâchage (Vernet [156]).

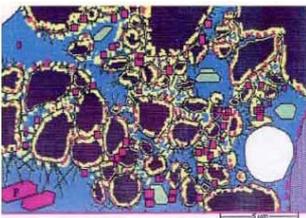


FIG. 1.17: Composition chimique d'une pâte cimentaire 5 heures après le début du gâchage. P = Portlandite (Vernet [156]).

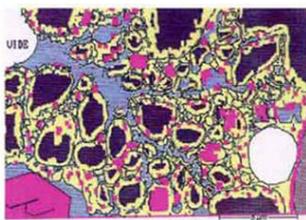


FIG. 1.18: Composition chimique d'une pâte cimentaire 9 heures après le début du gâchage (Vernet [156]).

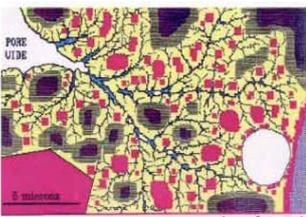


FIG. 1.19: Composition chimique d'une pâte cimentaire 28 jours après le début du gâchage (Vernet [156]).

La libération d'hydroxyde de calcium (ou portlandite) entraîne une forte augmentation du pH qui passive l'acier utilisé dans le béton armé et donc le protège de la corrosion.

Les principaux produits d'hydratation sont les C-S-H (hydrates de silicate de calcium) et l'hydroxyde de calcium cristallisés appelés portlandite. La résistance du ciment hydraté provient de la formation du "gel" de C-S-H. Les C-S-H sont des produits mal cristallisés que l'on peut caractériser par leurs rapports stoechiométriques calcium/silicium (C/S) et eau/silicium (H/S). Le rapport C/S est compris entre 0,5 et 2. Plusieurs auteurs ont proposé différents types de C-S-H. On a aussi relevé de nombreuses similitudes entre les C-S-H de faible rapport C/S et le minéral naturel de tobermorite.

L'hydratation des silicates de calcium s'accompagne d'une contraction de volume appelée contraction de Le Chatelier. Le tableau 1.4 décrit quantitativement les évolutions de volume lors d'une hydratation classique du C₃S (C/S=1,8 et H/S=4).

	C ₃ S	+	5,2H	→	C _{1,8} SH ₄	+	1,2CH
densité (g/cm ³)	3,15		1		~2		2,24
masse molaire (g/mol)	228		18		~233		74
volume molaire (cm ³)	~72,4		18		~116,4		~33
Volume pour une mole de C ₃ S (cm ³)	166				156		

TAB. 1.4: Caractéristiques physiques de la réaction d'hydratation du C₃S pour des valeurs typiques de C/S et H/S (1,8 et 4 respectivement). Contraction de 6% du volume lors de la réaction.

Une hydratation totale d'une mole de silicate tricalcique ce traduit donc par une réduction de 6% du volume. Il est important de tenir compte de cette densification dans la réalisation de pièces en béton. Parallèlement aux réactions des silicates, les aluminates C₃A et C₄AF réagissent rapidement pour former des hydrates d'aluminate de calcium. Le gypse ajouté réagit avec ces aluminates pour les envelopper d'ettringite (hydrates de sulfoaluminate de calcium). Très peu soluble en solution basique, il ralentit l'hydratation des aluminates. Lorsqu'il n'y a plus de sulfate, l'ettringite réagit avec le C₃A pour former des monosulfates. Les figures 1.15, 1.16, 1.17, 1.18, 1.19 sont issues d'une simulation de Vernet [156]. Elles décrivent schématiquement l'évolution de l'état du ciment au cours du temps.

Notation cimentaire	C	S	A	F	H	\bar{S}
formule brute	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	SO ₄

TAB. 1.5: Notation cimentaire des composés de base.

1.2.3 Structure et cohésion des C-S-H

Les phases hydratées, et notamment les C-S-H sont à l'origine de la cohésion du ciment. Les C-S-H précipitent à température ambiante sous forme de feuillets (cf. figure de microscopie électronique à transmission 1.20) dans un ensemble poreux [147]. Ils ont une faible cristallinité. La structure en feuillets

des C-S-H, qui s'apparente à celle de la tobermorite, est formée par un double plan d'octaèdres d'oxyde de calcium (CaO) sur lequel se fixent, de part et d'autre, des chaînes de tétraèdres de silice. La longueur moyenne des chaînes dépend du rapport C/S. Elle varie de 2 à 5 suivant la valeur de ce rapport.

1.2.4 De la structure à la mécanique

Pour préparer une pâte cimentaire il suffit de mélanger dans les bonnes proportions le ciment et l'eau (gâchage). Les particules en suspension forment rapidement une pâte (transition sol/gel de la figure 1) puis s'hydratent pour devenir un matériau rigide. La croissance des hydrates permet la création d'un réseau solide poreux et résistant mécaniquement (deuxième saut du module élastique de la figure 1). Les caractéristiques physiques de la structure formée dépendent du taux d'hydratation des constituants du ciment, c'est à dire de la fraction du matériau anhydre convertie en hydrates. Ce taux dépend du rapport initial eau/ciment exprimé par le rapport massique eau/ciment (noté E/C) et du degré d'avancement de la réaction. Le taux d'hydratation, la distance initiale entre les grains, la prise, la résistance finale du matériau dépendent du rapport E/C. En théorie, l'hydratation est complète pour un rapport E/C de 0.23. En pratique le ciment ne s'hydrate totalement que pour des rapports supérieurs à 0.45. En dessous de ce rapport il reste toujours une fraction non hydratée de ciment. Ainsi il reste toujours de l'eau dans une pâte de ciment. Cette eau résiduelle est une des causes de la baisse des propriétés mécaniques du ciment (formation de pores).

Le développement du béton hautes performances (BHP) est fondé sur la réduction de la porosité et, donc, de la quantité d'eau nécessaire pour gâcher le ciment. L'ajout d'adjuvants organiques (<4% de la masse de ciment) au ciment permet de réduire la viscosité (rôle plastifiant des adjuvants). La fumée de silice permet également d'augmenter la compacité des ciments (le but étant d'avoir la distribution granululaire la plus proche de la distribution apollonienne pour que la fraction volumique solide soit maximale). Dans ces conditions le rapport E/C peut être abaissé à 0.3 tout en gardant une fluidité et une bonne durabilité⁴. La résistance à la compression passe de 25 MPa pour un béton courant à 60-150 MPa pour un béton de hautes performances.

1.3 Les suspensions de silice : un modèle expérimental

Comme nous avons pu le voir brièvement, le ciment est un mélange de plusieurs phases solides (silicate tricalcique, aluminat tricalcique, aluminoferrite tétracalcique...) qui réagissent toutes avec l'eau avec des vitesses différentes qu'il est difficile de contrôler. Les particules issues du broyage du clinker montrent une grande dispersion de tailles et de formes. Il semble donc difficile d'interpréter correctement le phénomène de coagulation du ciment même avec une phase pure. L'utilisation de particules parfaitement caractérisées, comme des billes de silice monodisperses, semble plus raisonnable pour comprendre l'évolution et l'organisation d'un tel système avec le temps. L'intérêt est de

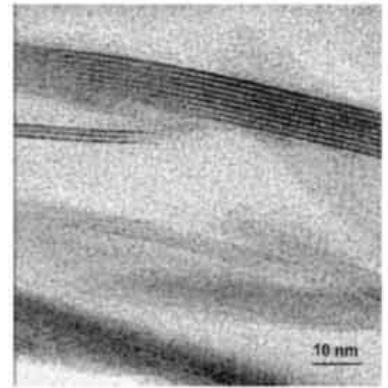


FIG. 1.20: Structure en feuillets du C-S-H observée en TEM (N. Lequeux et C. Clinard)

⁴Il est cependant regrettable d'observer que la grande mosquée de Casablanca, construite avec des BHP, est frappée de vieillissement précoce...Jeu-Pierre Turkoï Article publié le 20 Novembre 2002, Le monde

découpler les différents effets de taille, de forme, de réactivité chimique.

Dans cette partie nous allons analyser les paramètres conditionnant la stabilité physico-chimique des particules de silice en solution aqueuse, en fonction de leur taille du pH et du type de sel ajouté (monovalent ou divalent).

1.3.1 Stabilité physico-chimique

En parlant de stabilité nous considérons à la fois la stabilité chimique (dissolution de la silice) et la stabilité physique (agrégation ou floculation des particules en présence de sel et suivant le pH).

Stabilité chimique

La dissolution de la silice dépend des caractéristiques du milieu de dispersion. Celle-ci évolue avec le pH, la force ionique, l'état de surface des particules.

L'évolution de la cinétique de dissolution de la silice avec le pH est tracée sur la figure 1.21. Cette cinétique est très lente en milieu neutre et acide. Au-delà de pH 11, la silice se dissout rapidement avec une solubilité tendant vers l'infini (cf. figure 1.22).

La vitesse de dissolution dépend aussi de la concentration en ligands. Plusieurs théories basées sur l'effet de l'adsorption des cations sur la surface de silice ou encore de l'effet de la charge de surface⁵ sont utilisées pour tenter d'interpréter les résultats expérimentaux [82]. De manière générale la réaction de dissolution de la silice en milieu aqueux est associée à la production d'acide silicique (H_2SiO_4), qui est formé par une réaction d'hydrolyse sur la surface. Les alcalins et alcalino-terreux affectent les propriétés de Bronsted en influençant l'adsorption / désorption des protons de la couche intérieure. Du point de vue expérimentale la dissolution sera accélérée par l'ajout de sel monovalent alors qu'elle est ralentie avec les ions calcium [78]. Le mélange de sel monovalent et divalent entraîne une augmentation de la dissolution de la silice ($NaCl + CaCl_2$). Par contre l'ajout de sel de plus haute valence (Al^{3+}) ralentit la vitesse de dissolution (l'adsorption de l'aluminium affecte les propriétés de surface de la silice). La complexité des mécanismes de dissolution de la silice en présence de sel donne un aperçu de ceux qui prennent place dans un mélange aussi complexe qu'une pâte de ciment.

L'état de surface joue aussi un rôle dans la dissolution de la silice, la silice amorphe se dissolvant plus rapidement que le quartz. Enfin, la dissolution est d'autant plus rapide que l'aire interfaciale eau / silice est importante, donc inversement proportionnelle à la taille des particules et proportionnelle à son état de surface.

Stabilité physique

La charge de surface des colloïdes évolue généralement avec le pH. Il est impossible de mesurer directement la charge de surface des particules. Les mesures de zétamétrie permettent de déterminer le potentiel ζ d'une particule, qui

⁵Les modifications de la charge de surface de la silice sont dues à la protonation et la déprotonation des groupes fonctionnels de surface.

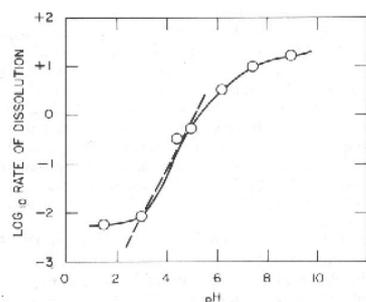


FIG. 1.21: Vitesse de dissolution de la silice en fonction du pH (d'après Iler [78])

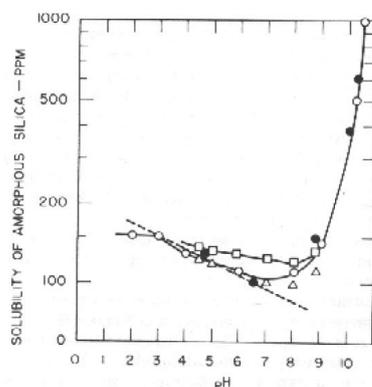


FIG. 1.22: Solubilité de la silice en fonction du pH (d'après Iler [78])

1.3. LES SUSPENSIONS DE SILICE : UN MODÈLE EXPÉRIMENTAL

est défini comme le potentiel électrostatique mesuré au niveau du plan de cisaillement de la particule⁶. Le point de charge nulle de la silice se situe à pH 2-3. En dessous de cette limite sa charge de surface est positive (SiOH_2^+ de surface). Pour des pH supérieurs à 3 la silice est chargée négativement (SiO^- de surface). La stabilité des suspensions colloïdales dépend donc du pH (cf. figure 1.23). Lorsque les particules sont chargées (positivement ou négativement), la suspension est stable.

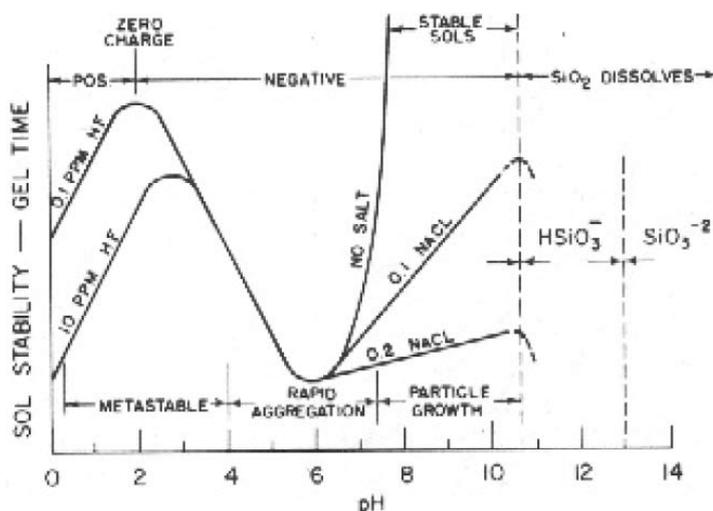


FIG. 1.23: Effet du pH dans le système eau/silice [78]

La silice coagule si la charge de surface est trop faible (pH 2-3) ou qu'elle est écrantée par la présence de sel ([78]). Les particules de silice coagulent en présence de sel monovalent [3] ou divalent (en plus faible proportion pour les divalents calcium [8, 85]). La coagulation s'observe également aux pH extrêmes (<2 ou >12), du fait de l'écrantage des charges par les ions (cf. [80]).

Au-delà d'une certaine concentration en ions (ex. de divalent Ca^{2+}), la silice coagule. Cette concentration appelée concentration critique de coagulation (c.c.c.) dépend de la taille des particules de silice [77] et du pH [171], de la concentration volumique en particules [15]. La c.c.c. traduit une rupture de la pente de la vitesse de coagulation. La figure 1.24 trace l'évolution du logarithme de vitesse de coagulation en fonction du logarithme de la concentration en électrolyte. La c.c.c. est la concentration qui délimite la frontière entre un régime de faible vitesse de coagulation et un régime où la vitesse de coagulation ne dépend plus de la concentration en électrolyte.

La coagulation nécessite l'adsorption d'un nombre critique de calcium par nm^2 de surface de silice, indépendamment de la taille des particules. Mais comme la surface augmente comme l'inverse du rayon de la particule, il en est de même pour la c.c.c. Chaque ion calcium adsorbé sur la surface libère seulement un ion hydrogène, ce qui modifie la charge de surface de la silice. Ceci entraîne

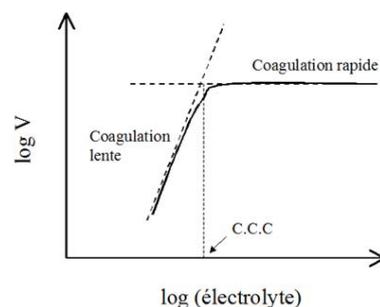


FIG. 1.24: Représentation schématisée de la variation du logarithme de la vitesse de coagulation en fonction du logarithme de la concentration en électrolyte. La concentration critique de coagulation (c.c.c.) traduit le passage de la coagulation lente à la coagulation rapide.

⁶Une particule chargée se met en mouvement sous l'action d'un champ électrostatique et entraîne avec elle les ions situés à proximité. Le plan de cisaillement est le plan à partir duquel les ions autour de la particule ont une vitesse nulle. On évalue typiquement la distance de la surface à laquelle on se situe à 10-15Å. Cela représente une distance suffisante pour subir l'influence des espèces fortement adsorbées à la surface, pouvant conduire à une inversion de signe par rapport au potentiel de surface.

la formation d'agrégats, et donc la "précipitation" voire la gélification de la suspension minérale.

La coagulation est due à l'attraction entre deux surfaces ayant une mosaïque de sites positifs et négatifs. La coagulation par les ions calcium est réversible pour des pH inférieurs à 10. Au-delà de ce pH il y a formation de silicate de calcium (cf. paragraphe 1.4). Contrairement aux ions sodium, le calcium est suffisamment gros pour empêcher le contact direct entre deux particules de silice, ce qui empêche la formation de liaisons Si-O-Si. Il est possible de re-disperser les sols en enlevant les ions calcium. En dessous de pH 6 le calcium ne se fixe plus sur la silice [78].

L'étude de la coagulation de la silice en présence de calcium peut être réalisée en augmentant progressivement le pH. L'ajout d'urée et d'uréase dans une suspension concentrée de silice à pH 4-5 contenant une concentration donnée en calcium, permet d'augmenter lentement le pH jusqu'à 9. Ce protocole permet de former une pâte homogène de silice/calcium à partir d'une dispersion fluide de silice en libérant de manière homogène du calcium [62].

Etude expérimentale

Le but de l'étude qui suit est de montrer qu'il est possible d'obtenir, avec le système silice calcium, un "gel" analogue à celui qui se forme dans les premiers instants du mélange eau/ciment, avec toutefois la possibilité de contrôler le type d'agrégation en jouant sur le pH ou la concentration en calcium. Ces deux facteurs sont difficilement contrôlables dans une pâte cimentaire : les degrés de liberté dans le ciment sont faibles. Pour cela nous comparons les hauteurs de sédimentation de nos suspensions de silice/calcium afin de connaître la taille minimum des billes de silice à utiliser afin que les "gels" formés soient considérés comme équivalents à ceux de nos ciments.

Nous avons vu que la silice coagule au-delà d'une certaine concentration en calcium et pour des pH supérieurs à 6-7. Cette partie a pour but l'étude et la construction du diagramme de phase du système coagulé silice / calcium (on se place au dessus de la c.c.c.) dans l'eau à pH 10. Ce diagramme délimite un domaine biphasique, où le volume de sédiment n'occupe pas tout le volume liquide disponible, du domaine où le "gel" occupe tout le volume.

Ce "gel" de suspension de billes de silice coagulées se forme au-delà d'une certaine fraction volumique en particules. D. Senis [137] discerne deux fractions volumiques notées ϕ^* et ϕ^{**} définies respectivement comme la fraction volumique pour laquelle les particules occupent tout le volume disponible mais avec un effondrement de la structure avec le temps, et comme la fraction volumique où le gel est stable cinétiquement.

Ces fractions volumiques dépendent de la géométrie de l'échantillon (d'autant plus grandes que le diamètre ⁷ et la hauteur ⁸ de la cellule sont grands). Ici nous nous intéressons uniquement à l'évolution des hauteurs de sédimentation avec le type de particules (diamètre, forme, densité...).

Du fait de la difficulté de disperser correctement une poudre de particules de silice dans notre gamme de tailles, nous avons choisi de diluer une suspension mère, concentrée initialement de silice bien dispersée dans l'eau. Une série de fractions volumiques avec des tailles de particules de silice allant de 400nm à

⁷Les effets de bord empêchent la sédimentation.

⁸Tassement du gel avec la gravité.

1.3. LES SUSPENSIONS DE SILICE : UN MODÈLE EXPÉRIMENTAL

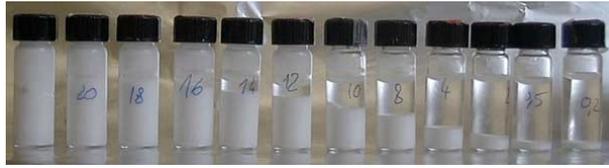


FIG. 1.25: Effet de la fraction volumique sur la hauteur de sédimentation de particules de silice (2,5 μm de diamètre) en présence de calcium (de droite à gauche 0,3, 0,75, 2,9, 5,9, 8,9, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33%), pH 10 + $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}$.



FIG. 1.26: Effet de la fraction volumique sur la hauteur de sédimentation de particules de silice (400nm de diamètre) en présence de calcium (de droite à gauche 0,3, 0,75, 2,9, 5,9, 8,9, 15, 18, 21, 24%), pH 10 + $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l}$.

2,5 μm de diamètre est obtenue par dilution d'une suspension à une fraction volumique solide de 48 %. Le volume total de tous les échantillons est de 3ml. L'ajout de 0,15ml de solution de nitrate de calcium à 2 mol/l (\gg c.c.c.) entraîne la coagulation et la sédimentation immédiate de particules. Les photographies des figures 1.25 et 1.26 montrent l'évolution du volume occupé par les particules.

Pour les particules de 400nm ϕ^* et ϕ^{**} valent respectivement 6-8% et 12-15% alors que pour les particules de 2,5 μm elles valent 18-21% et 27-30%. Cette différence s'explique en partie par une diminution de la surface spécifique des particules avec leur diamètre⁹. Ainsi plus cette surface sera faible plus la fraction volumique nécessaire à la formation d'une structure rigide occupant tout le volume sera importante.

L'utilisation d'un turbiscan [109, 110] détermine plus précisément les valeurs de ϕ^* et ϕ^{**} . Cet instrument mesure l'intensité transmise et rétro-diffusée d'une diode laser à travers un échantillon plus ou moins opaque. Il permet en outre de suivre les cinétiques de sédimentation de particules ou de séparation de phase d'une émulsion. Dans notre cas nous ne mesurons que la hauteur du sédiment à l'équilibre. La figure 1.27 représente le volume occupé par les particules juste après la mise en suspension (tout le volume) et à l'équilibre (dans le cas où l'on est en dessous de ϕ^{**}). Une hauteur relative h définie comme le rapport de la hauteur du sédiment à l'équilibre H sur la hauteur totale H_0 , est utilisée pour quantifier la sédimentation.

L'évolution de la hauteur relative $\frac{H}{H_0}$ de sédimentation en fonction de la fraction volumique pour trois types de particules est reportée sur la figure 1.28. Les résultats sont différents de ceux obtenus par observation visuelle des hauteurs de sédimentation (cf. image 1.25). Ceci provient de l'utilisation de tubes plus larges et donc d'un effet de parois moins marqué. Nous trouvons un ϕ^{**}

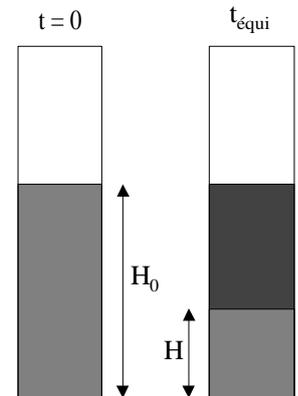


FIG. 1.27: Hauteur de la cellule occupée par les particules avant ($t = 0$) et après sédimentation (t_{equi}). De haut en bas sur le schéma de gauche : air, eau, gel.

⁹Il faut aussi prendre en compte l'écrasement du gel sous son propre poids.

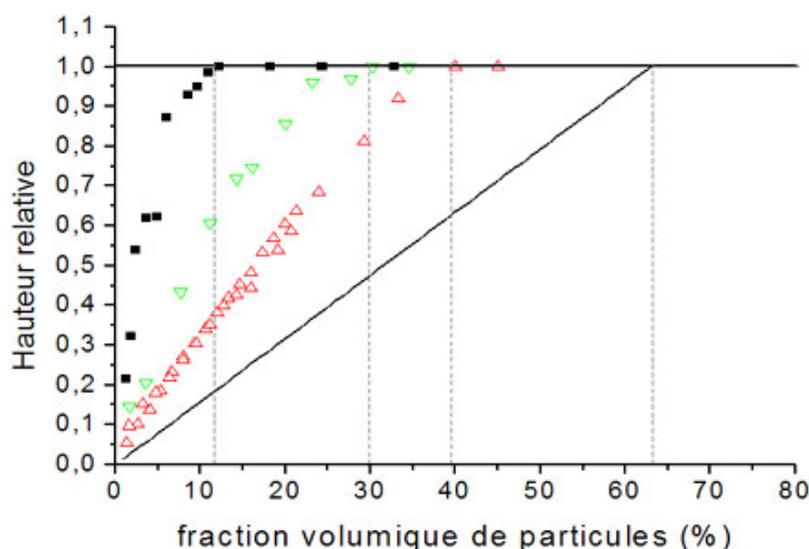


FIG. 1.28: Évolution de la hauteur de sédimentation relative pour des particules de silice de 400nm, 2.5µm et de C₃S de 1µm de taille moyenne. □ 400nm pH=10, [Ca²⁺]=0.1mol/l, △ 2,5µm, pH=10, [Ca²⁺]=0.1mol/l, ▽ C₃S de taille moyenne de 1µm, trait continu : particules monodisperses sans calcium (sédimentation).

de 12% pour les 400nm, de 40% pour les 2.5µm. Des expériences similaires ont été réalisées avec un ciment modèle de particules de C₃S ayant une taille moyenne de 1µm. Nous trouvons un ϕ^{**} de 30% pour ces particules de C₃S. Ce résultat est intéressant pour la validation de notre système modèle parce qu'il prouve que des tailles de particules de silice de 2.5µm suffisent pour modéliser notre ciment. Les fractions volumiques ϕ^* et ϕ^{**} sont comparables dans le cas des ciments et de notre système modèle.

La fraction volumique ϕ^{**} évolue inversement avec la taille des particules. L'utilisation de billes de silice d'une taille de quelques µm semble donc tout à fait correcte pour modéliser la structuration du ciment. La figure 1.29 montre l'effet du pH sur la coagulation des particules de silice de 2.5µm en présence de 0.1mol/l de calcium. En dessous de pH 6 la silice ne coagule pas en présence de calcium, la hauteur de sédimentation sans calcium est la même qu'en présence de calcium. La formation de la portlandite (particules nanométriques de Ca(OH)₂) au-delà de pH 12 augmente la hauteur de sédimentation. Le volume occupé par les billes est plus faible à bas pH. Cette constatation s'explique thermodynamiquement par la diminution de la constante de complexation et donc de l'interaction entre le calcium et la silice avec la diminution du pH (compétition entre les ions Ca²⁺ et H⁺).

Du point de vue de la dimension fractale, nous passons d'un régime où l'agrégation est de type particule-amas si la cinétique est lente à une agrégation de type "amas-amas" si la cinétique est rapide. Ce qui implique une diminution de la dimension fractale avec l'augmentation du pH [51]. Cette discussion est reprise dans le chapitre 3.

Ainsi, il est possible d'obtenir, de la même façon que dans un coulis de ciment, le premier réseau structuré observé en rhéologie avec notre système modèle de

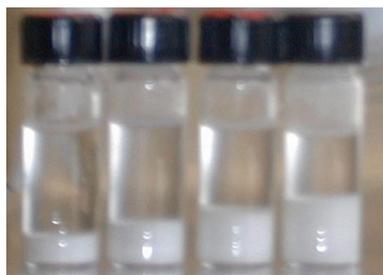


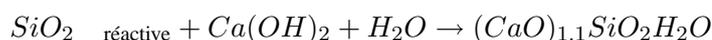
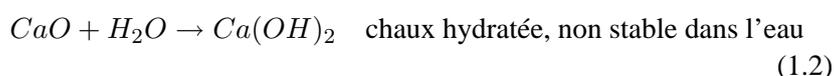
FIG. 1.29: Evolution de la hauteur de sédimentation de particules de 2,5µm sans calcium (gauche), avec 0.1mol/l de calcium (de gauche à droite) à pH 7, 10 et 12

particules de silice monodisperses. L'avantage de notre système est de pouvoir contrôler cette coagulation avec le pH et la concentration en calcium. Nous n'avons pas non plus d'évolution chimique système (pas de prise) ce qui permet des études sur des temps plus longs. Il est toutefois possible d'obtenir la prise (*i.e.* la dissolution puis réprécipitation du système silice/calcium en C-S-H) en travaillant à plus haut pH.

1.4 De la silice au ciment modèle

Lorsque l'on se situe en milieu fortement basique ($\text{pH} > 11$), la dissolution de la silice devient très importante (cf. figure 1.21). L'ajout d'un promoteur de rapprochement tel que le calcium permet la "cimentation" des particules de silice. Ce ciment était déjà connu par les Grecs et les Romains qui se servaient de la chaux vive (CaO) dans leurs constructions. Dès le 1^{er} siècle avant J.-C., ils l'additionnèrent aux pouzzolanes naturelles comme les cendres volcaniques actives, ou artificielles comme les briques pilées. Ils obtinrent ainsi un liant hydraulique, appelé ciment romain, qui est en fait intermédiaire entre une chaux et un véritable ciment. Celui-ci permet de construire de grands ouvrages hydrauliques, tel que le pont du Gard, ou maritimes tels que les ports.

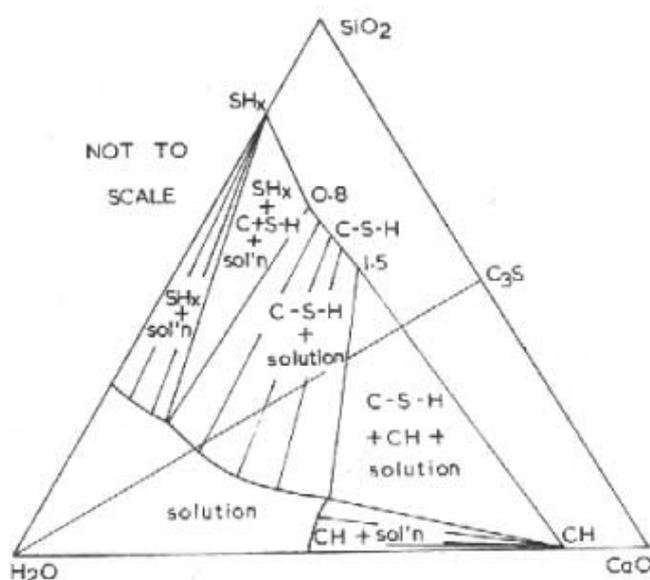
Les matériaux pouzzolaniques possèdent la faculté de se combiner avec la chaux pour donner des hydrates siliceux ayant des propriétés liantes :



La dernière réaction, dite pouzzolanique, forme des hydrosilicates de calcium C-S-H stables dans l'eau. La réactivité des particules de silice dépend de leur taille [14] et de l'état de leur surface [135]. La réactivité est d'autant plus grande que la surface de contact avec la chaux est grande (donc à structure identique une particule de silice est plus réactive en diminuant sa taille). Le diagramme de phase ternaire du mélange silice / eau / chaux (cf. figure 1.30), donne les conditions de mélange qui permettent l'obtention de la phase cimentaire C-S-H. Benezet et al [14] ont montré pour le quartz une diminution de l'avancement de la réaction pouzzolanique avec l'augmentation du diamètre des particules. Au-delà d'un diamètre de $5 \mu\text{m}$ l'avancement de la réaction pouzzolanique est très faible. La vitesse de réaction, la stoechiométrie sont dépendantes du rapport hydroxyde de calcium / silice [19]. La formation d'hydrate est d'autant plus rapide que la concentration en hydroxyde de calcium est grande et que la température est élevée.

Conclusion

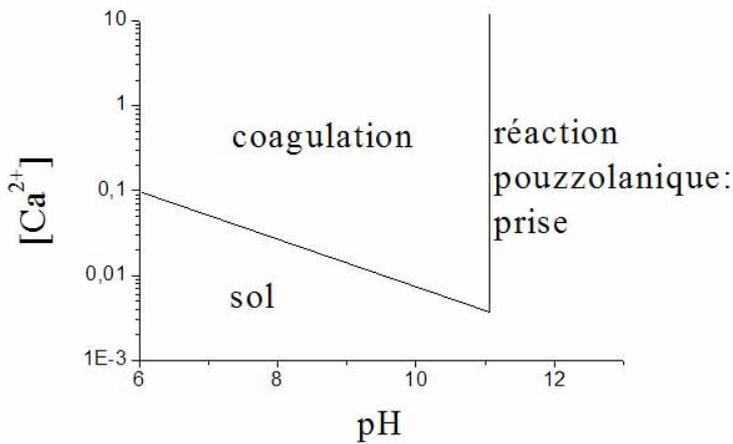
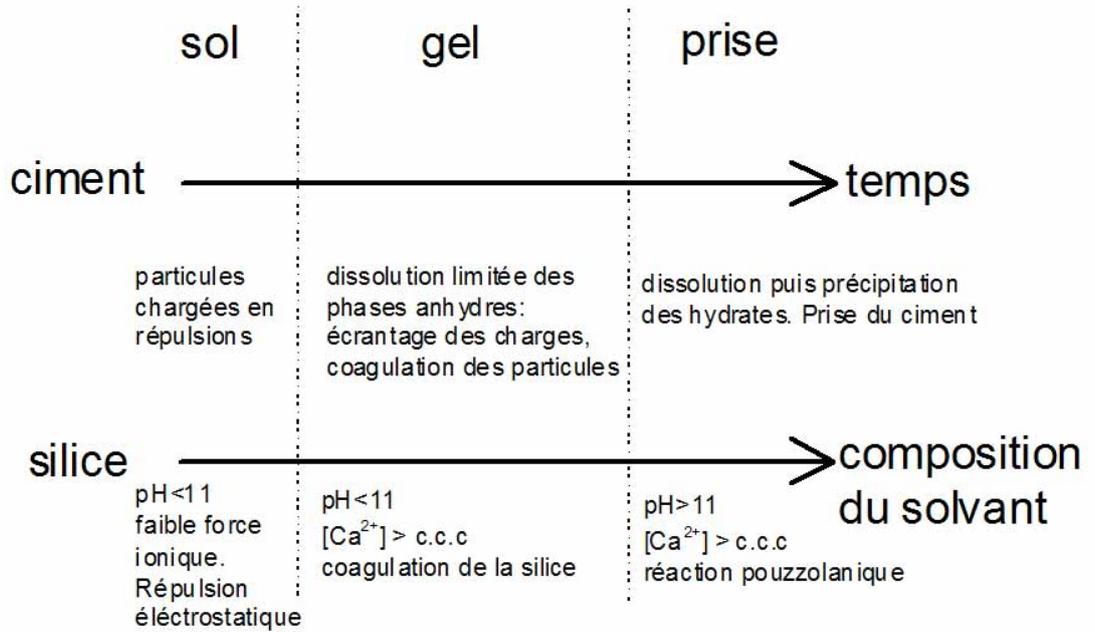
Ce chapitre résume les propriétés physico-chimiques des suspensions concentrées ainsi que celles du ciment moderne (portland) et du ciment romain (pouzzolane). Dans les deux cas il y a la formation d'un "gel" puis de la phase liante

FIG. 1.30: Système ternaire CaO-SiO₂-H₂O à température ambiante [146]

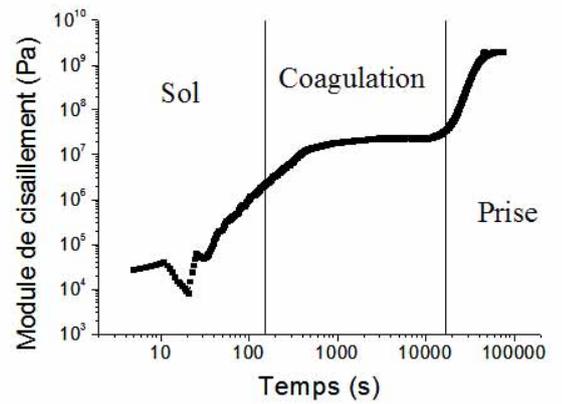
C-S-H au cours de la prise. La cinétique de prise est cependant plus rapide pour le ciment portland (quelques heures) que pour le ciment romain (quelques jours). Il est possible de remédier à ce problème de temps de prise en augmentant la température et en diminuant la taille des particules de silice. Il est de plus possible de contrôler les propriétés physico-chimiques des suspensions de silice avec le pH et la concentration en calcium.

L'analyse des hauteurs de sédimentation et de l'effet de la taille des billes de silice sur la formation d'un "gel" ont montré que l'utilisation de billes de silice de l'ordre du micron est pertinente dans le cadre de notre système modèle. L'utilisation de particules de plus grandes tailles est inutile parce que des particules de plus de 5 μm ne réagissent pas totalement qu'il s'agisse du ciment ou de la silice [14]. La construction d'un système modèle de particules de silice sphériques, monodisperses, de la taille du micron est donc viable pour l'étude et la compréhension de la structuration de pâtes cimentaires.

Du ciment à la silice



Silice



Ciment

Chapitre 2

Particules sous écoulement.

Introduction

En absence d'agent dispersant, les pâtes cimentaires sont des systèmes coagulés. Lorsqu'on les cisaille, on divise en agrégats de plus en plus fins ce gel de particules. En terme rhéologique cela se traduit par de la rhéofluidification.

La figure 2.1 représente l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement pour trois pâtes cimentaires à une fraction volumique de 45% en l'absence de superplastifiant (courbe supérieure) et à 51% en présence de polymère (deux courbes inférieures).

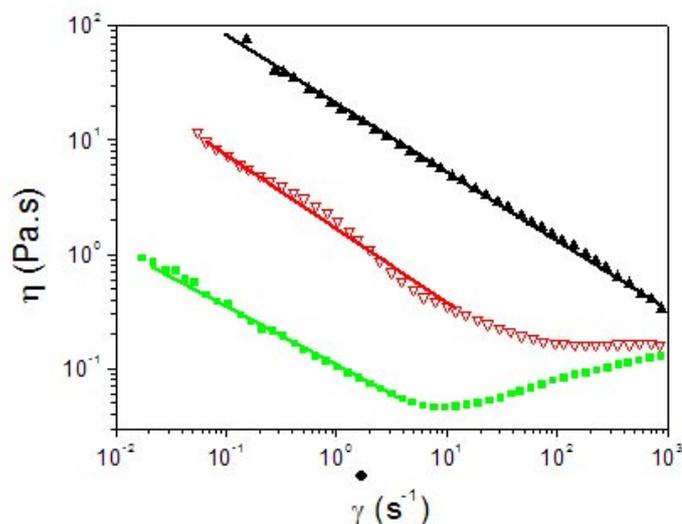


FIG. 2.1: Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour un ciment Portland préparé sans (courbe supérieure, $\phi=45\%$) ou avec une quantité croissante de superplastifiant acrylique ($\phi=51\%$ et SP/ciment = 0.2 et 0.4% w/w pour la courbe du milieu et la courbe du bas, respectivement.)

Aux faibles gradients de cisaillement la viscosité apparente décroît en fonction du taux de cisaillement suivant une loi de puissance $\eta = \dot{\gamma}^{-\alpha}$, avec $\alpha \sim 0,5$, sur plus de quatre décades en vitesse. L'addition d'un superplastifiant acrylique modifie doublement ce comportement :

- une diminution de la viscosité, qui est attribuée à l'effet défloculant de l'additif, conséquence de la diminution de la connectivité des particules dans le milieu.

- la deuxième modification, moins évidente, est une augmentation de la viscosité au-delà d'un taux critique de cisaillement. Au-delà de cette valeur, le système devient rhéoépaississant.

Le phénomène de rhéoépaississement est observé dans de nombreux systèmes comme les suspensions de silice, de ciment [45] ou encore dans les pâtes cosmétiques ou agroalimentaires (maïzena, par exemple).

Le but de ce chapitre est de comprendre la rhéologie des suspensions concentrées non floculées. Comme nous avons pu le voir au chapitre 1, les évolutions chimiques du ciment, la forme mal définie et la distribution large de ces particules, rendent difficile l'étude des propriétés d'écoulement des pâtes cimentaires. C'est pour cela que nous utilisons des particules de silice sphériques ayant une distribution de tailles étroite. L'autre intérêt de la silice est la possibilité de contrôler sa coagulation en variant la force ionique ou le pH (cf. chapitre 3).

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- dans un premier temps nous présentons les forces qui agissent dans une suspension lors de sa mise en écoulement.
- nous nous intéressons ensuite au phénomène de rhéofluidification,
- puis à l'encombrement de la suspension sous fort cisaillement.

2.1 Écoulement à faible gradient de cisaillement

Dans cette partie nous faisons l'inventaire des forces intervenant dans des suspensions de particules au repos et sous écoulement. Ceci nous permettra d'étudier les phénomènes de rhéofluidification et de rhéoépaississement.

2.1.1 Forces mises en jeu

Notre système se rapproche du système de sphères dures. Du point de vue expérimental ces systèmes sont obtenus avec des particules colloïdales dont on supprime les interactions attractives et répulsives à longue distance. Dans notre cas nous avons un système de particules monodisperses mais chargées et soumises aux interactions de van der Waals.

En absence d'écoulement

Toutes les forces de surface et de volume mises en jeu en absence d'écoulement ont été décrites dans le chapitre 1. Dans le cas que nous étudions, nous ne prendrons en compte que l'interaction répulsive prépondérante, à savoir l'électrostatique. L'utilisation de plusieurs tailles de particules allant de 100nm à 2,5 μm nous permet à la fois de comprendre la contribution de la force Brownienne dans notre système, mais aussi de valider l'utilisation de particules Browniennes comme système modèle de grains de ciment non Browniens et donc soumis à la gravité.

Sous écoulement

Une particule en mouvement dans un fluide est soumise aux forces hydrodynamiques.

Lorsqu'une particule se déplace à une vitesse V ($V = a\dot{\gamma}$ où $\dot{\gamma}$ est le taux

2.1. ÉCOULEMENT À FAIBLE GRADIENT DE CISAILLEMENT

de cisaillement) dans un fluide de viscosité η_s , elle subit une force de frottement visqueux de la part du fluide décrite par la loi de Stokes. Cette force a pour expression dans le cas d'une sphère de rayon a (et à faible nombre de Reynolds) :

$$F_s = 6\pi\eta_s aV$$

La résistance est beaucoup plus forte au voisinage d'une autre particule ou d'une paroi. Brenner donne une correction de la loi de Stokes pour une particule qui se déplace vers une surface. Une expression simplifiée de l'équation de Brenner est possible lorsque la distance D ($D=r-2a$) entre les deux surfaces des particules est faible devant le rayon des particules ($D/a \ll 1$) :

$$F_s = 6\pi\eta_s aV \frac{D}{a}$$

Des résultats expérimentaux, mesurant les forces de répulsion hydrodynamiques entre une sphère et une surface plane, montrent une bonne corrélation avec la théorie pour des distances D supérieures à 100nm. La nature du fluide et l'état de surface des particules sont des paramètres à prendre en compte lorsque la surface de séparation entre deux particules est inférieure à 100nm.

Le degré de glissement du fluide sur le solide augmente d'une part avec la rugosité de surface et d'autre part avec la viscosité du fluide interstitiel. Ainsi l'amplitude des forces hydrodynamiques diminue avec le degré de glissement [22].

La condition de glissement du fluide à la surface solide peut être prise en compte en modifiant l'expression de la force hydrodynamique : $F_s = 6\pi\eta_s aV \frac{D}{a} f^*$, où f^* est un facteur de correction qui prend en compte la longueur de glissement b du fluide sur le solide (cf. figure 2.3). L'expression de f^* est donnée mathématiquement [157] par :

$$f^* = 2 \frac{D}{6b} \left[\left(1 + \frac{D}{6b} \right) \ln \left(1 + \frac{6b}{D} \right) \right]$$

La rugosité de la surface [172, 22] ainsi que l'ajout de tensioactif (où b devient infini) ou de polymère (où b est non nul et varie avec le gradient de cisaillement [28]), auront des conséquences sur l'amplitude des forces hydrodynamiques donc sur les propriétés d'écoulement des suspensions.

2.1.2 Viscosité des suspensions

La viscosité d'une suspension est contrôlée par :

- la fraction volumique solide
- l'empilement compact maximum des particules ϕ_m qui dépend de la distribution de tailles des particules, de leur forme¹ et de leur densité.
- les interactions de surface

Nous nous intéressons ici aux deux premiers facteurs. Les interactions de surface ont un effet sur l'état de dispersion des particules. Il faut s'intéresser au comportement viscoélastique de la suspension dans le cas où nous considérons les interactions de surface des particules (cf. chapitre 3).

¹La forme des particules modifie aussi les propriétés d'écoulement. L'alignement de fibres sous écoulement, par exemple, entraîne une diminution de la viscosité sous écoulement (rhéofluidification).

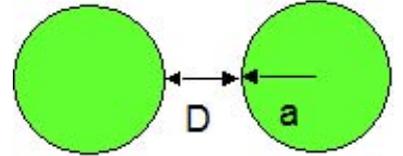


FIG. 2.2: Billes de rayon a , séparées d'une distance D .

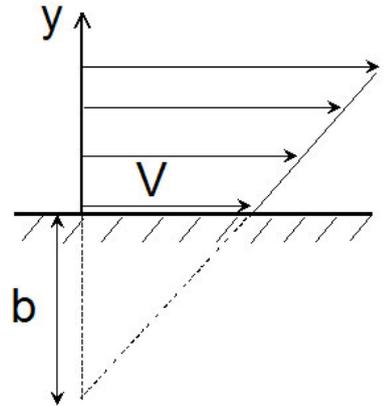


FIG. 2.3: Vue idéalisée d'un écoulement de cisaillement au voisinage d'une surface solide. En supposant que la viscosité du liquide est la même quelque soit sa distance au solide, la contrainte ainsi que le gradient de cisaillement sont constants sur l'axe y . Il y a une vitesse, dite de glissement, non nulle à la surface $V(y=0)=V$.

Evolution avec la fraction volumique solide

A faible taux de cisaillement et à faible fraction volumique, la viscosité effective η d'une suspension stabilisée obéit à la relation d'Einstein :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\phi + \mathcal{O}(\phi^2)$$

où η_s est la viscosité du solvant. Ce calcul est basé sur l'effet de la dissipation visqueuse créée par l'écoulement autour d'une sphère unique. L'expression d'Einstein n'est plus valable lorsque deux sphères sont assez proches pour que la traînée de l'une d'entre elles influence le mouvement de la sphère voisine. De telles interactions, appelées hydrodynamiques, entre deux sphères sont responsables de la relation de proportionnalité de la viscosité avec le carré de la fraction volumique ϕ^2 . Des interactions hydrodynamiques à trois corps produisent un terme en ϕ^3 et ainsi de suite. Lorsque la concentration augmente, le terme de plus haut ordre devient important du fait des interactions à plusieurs particules. Batchelor donne avec cette logique une expression de la viscosité relative η_r qui est correcte pour des fractions volumiques inférieures à 10% :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2$$

La viscosité diverge au fur et à mesure que ϕ se rapproche de la fraction volumique de l'empilement compact désordonné ϕ_m . Pour des sphères dures $\phi_m \approx 0.63$. L'expression empirique la plus utilisée pour la viscosité est celle de Krieger-Dougherty :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}$$

où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque ($[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\phi \eta_s}$). Les paramètres de cette équation, $[\eta]$ et ϕ_m ont été tabulés par Barnes [10].

Influence de la distribution de tailles

La viscosité évolue fortement avec la fraction volumique dans les suspensions concentrées. L'optimisation de la distribution de tailles d'une suspension entraîne, pour une même fraction volumique solide, une diminution de la viscosité, pouvant atteindre un facteur 50 [10].

L'évolution de la viscosité avec la distribution de tailles a été étudiée en multipliant le nombre de distributions de particules dans une suspension. Ainsi Farris [53] prédit la viscosité de suspensions multimodales à partir de celle d'une suspension monodisperse. Le principe est simple : la suspension des plus petites particules est considérée comme le milieu dispersant des plus grandes particules (cf. représentation schématique de la figure 2.5). Si la suspension n'est composée que des plus petites particules alors leur fraction volumique ϕ_p est définie comme :

$$\phi_p = \frac{V_p}{V_p + V_s}$$

où V_s est le volume du fluide de dispersion. Si maintenant nous ajoutons des grosses particules à la suspension de petites, la fraction volumique de ces particules ϕ_g est définie comme :

$$\phi_p = \frac{V_g}{V_g + V_p + V_s}$$

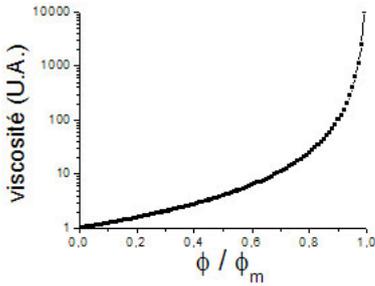


FIG. 2.4: Evolution de la viscosité de suspensions de particules en fonction de la fraction volumique solide.

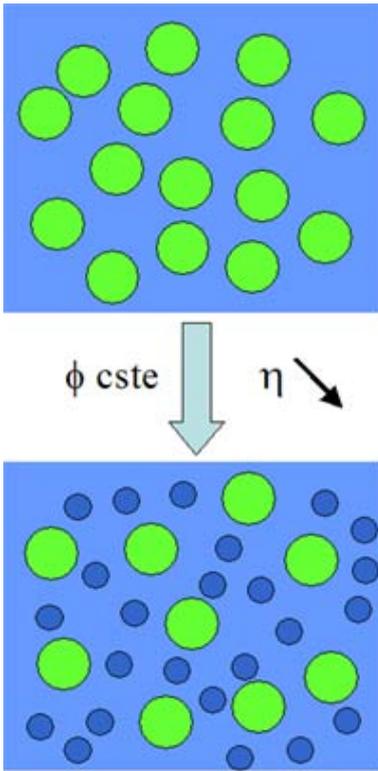


FIG. 2.5: Représentation schématique d'un système monodisperse et bidisperse. Les petites particules sont mobiles dans le fluide dispersant. Les grosses particules ne discernent pas les plus petites du milieu dispersant.

Et la fraction volumique solide ϕ totale comme :

$$\phi = \frac{V_g + V_p}{V_g + V_p + V_s}$$

La viscosité relative de la suspension bidisperse est définie par Farris [53] comme :

$$\eta_r = \frac{\eta_g}{\eta_s} = \frac{\eta_p \eta_g}{\eta_0 \eta_p} = \eta_{r.g} \eta_{r.p}$$

où $\eta_{r.g}$ et $\eta_{r.p}$ sont respectivement la viscosité relative des grosses et des petites particules. La viscosité relative des grosses particules est défini comme le rapport de la viscosité de la suspension à la viscosité de la suspension des petites particules. La viscosité de chaque taille de particules se calcule avec la relation de Krieger-Dougherty décrite plus haut. Nous pouvons tenir compte de l'effet de la taille des particules (du fait des interactions colloïdales) en modifiant la puissance des paramètres de la relation de Krieger-Dougherty. L'expression de la viscosité relative d'une suspension bidisperse permet de trouver le rapport de la fraction volumique des grosses sur les petites particules pour que la viscosité soit minimum.

La relation de Farris peut être étendue à une distribution multimodale ($\eta_r = \prod_{i=1}^n \eta_{r.i}$).

Ce type de calcul marche bien lorsque la différence de taille entre les petites et les grandes particules est importante. Dans le cas contraire il est possible d'affiner cette analyse [168].

La distribution de tailles des particules dans des suspensions industrielles telles que le ciment, est loin d'être monodisperse. Une suspension de particules polydisperses a une distribution de tailles discrète, ce qui signifie qu'elles sont toutes dans une classe de taille. La distribution de tailles se caractérise par deux rapports [138] :

- le rapport des tailles λ , défini comme le rapport des tailles entre les particules les plus grandes d'une classe, par celle des plus petites de la classe suivante,
- le rapport du mélange ξ , qui est le rapport de la fraction de deux classes de tailles.

Metzner [111] calcule les valeurs de λ et de ξ qui optimisent l'empilement des particules. Il montre que cela dépend de la fraction volumique solide et donne un rapport de taille optimale de 7 et un rapport de mélange de 64% pour des distributions bi-, tri-, tetramodale de particules. Ces valeurs dépendent de la forme et des interactions entre les particules.

L'augmentation de la fraction volumique d'empilement maximum en ayant une distribution large de particules permet non seulement d'augmenter la fluidité des suspensions, mais aussi d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau de construction. Vernet [155] décrit les performances des bétons à ultra-hautes performance dont la résistance à la compression est de 800MPa au lieu des 50MPa des bétons classiques. Ces matériaux sont obtenus en diminuant la porosité du matériau et par l'ajout de petites fibres qui améliorent les propriétés de fracture. Une distribution large de tailles de particules (5 décades) permet de diminuer fortement à la fois la porosité et la viscosité. Nous verrons dans le chapitre 3 que l'organisation des particules et le rapport entre la frac-

tion volumique (ou massique) du ciment par celle de l'eau ont aussi des effets sur la résistance du matériau.

2.1.3 Nombre de Péclet

Le nombre de Péclet Pe est le rapport entre le temps caractéristique du gradient de cisaillement ($1/\dot{\gamma}$) et le temps caractéristique du mouvement Brownien :

$$Pe = 6\pi\eta a^3 \dot{\gamma} / k_B T = a^2 \dot{\gamma} / D$$

où D est le coefficient de diffusion de la particule.

Il peut aussi s'interpréter comme le rapport de l'énergie induite par le cisaillement ($\eta\dot{\gamma}a^3$) sur l'énergie de l'activation thermique ($k_B T$). Lorsque $Pe < 1$ les relaxations Browniennes dominent, si $Pe > 1$ alors c'est le cisaillement qui domine.

2.2 Organisation sous écoulement

Pour comprendre la rhéofluidification nous pouvons utiliser deux types de régimes :

- écoulement continu, où nous imposons une contrainte ou un taux de cisaillement en observant la réponse en taux de cisaillement ou en contrainte.
- écoulement oscillatoire de faible amplitude ou aux faibles déformations, dans le domaine linéaire c'est à dire le régime où la contrainte est proportionnelle aux taux de cisaillement.

2.2.1 Observation microscopique

Il a été montré expérimentalement [87] que les variations de la viscosité relative avec le taux de cisaillement se situent sur une courbe maîtresse régie par le nombre de Péclet. Pour des fractions volumiques importantes ($>30\%$), la viscosité relative diminue avec le taux de cisaillement. Cette diminution est due à la disparition de la force Brownienne lorsque les forces hydrodynamiques dépassent les forces d'agitation thermique. La diminution de la viscosité provient de l'alignement des particules sous écoulement. La rhéofluidification est attribuée par Hoffman [73] à la formation de couches glissant les unes sur les autres. Des observations expérimentales de l'alignement des particules ont pu être réalisées par Laun [91] en suivant en diffusion des neutrons l'alignement des particules sous écoulement et, à une autre échelle, Völtz montre la corrélation entre la rhéofluidification et l'alignement d'un ensemble de particules monodisperses non colloïdales ($70\mu\text{m}$) [158].

Nous obtenons des résultats similaires en utilisant notre cellule de cisaillement placée sous un microscope confocal. Il a été possible de réaliser des films d'animation des particules sous écoulement avec notre géométrie cône/plan sous confocal (cf. annexe B et figure 2.6). Les figures 2.7 et 2.8 représentent un système de particules avant et après le cisaillement avec la représentation des centres des particules et leur transformée de Fourier. Dans le cas du système non cisailé (cf. fig. 2.7), la T.F. nous donne des anneaux qui nous montrent qu'il existe une distance caractéristique entre les billes. La distance interparticulaire déduite de la taille des anneaux est de l'ordre de grandeur de la taille des

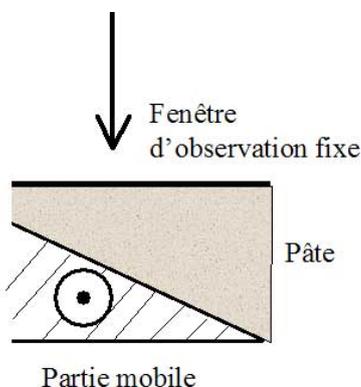


FIG. 2.6: Observation confocale en géométrie cône/plan d'une suspension concentrée. L'observation se fait dans le sens de l'écoulement

2.2. ORGANISATION SOUS ÉCOULEMENT

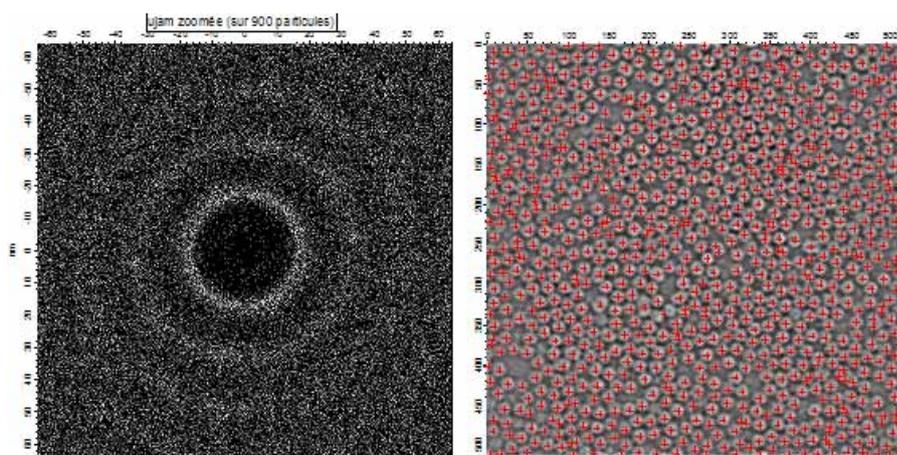


FIG. 2.7: Particules de silice monodisperses de $2\ \mu\text{m}$ avant cisaillement (droite), $40*40\ \mu\text{m}$. Transformée de Fourier de l'image de la suspension (gauche)

particules. Ceci nous montre que les particules sont en contact avec un ordre local mais sans pour autant avoir un ordre cristallin. Lorsque la suspension de billes est mise sous écoulement nous observons un arrangement de type hexagonal (cf. figure 2.8). Afin de mettre en évidence les étapes caractéristiques

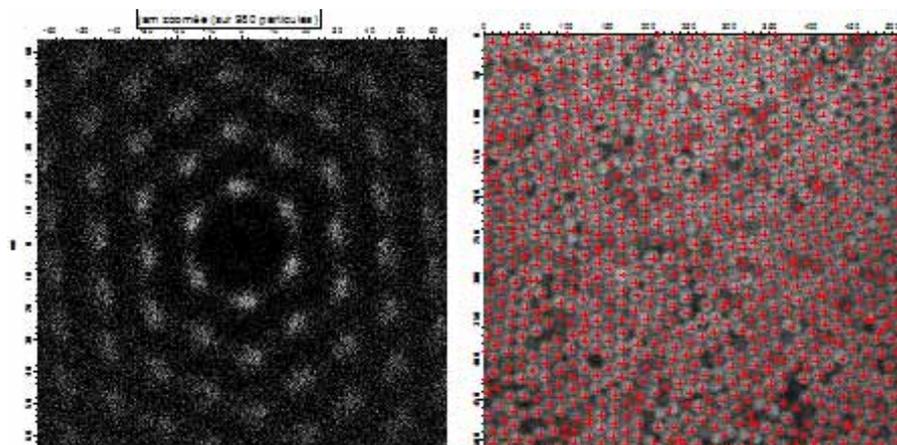


FIG. 2.8: Particules de silice monodisperses de $2\ \mu\text{m}$ après cisaillement (droite), $40*40\ \mu\text{m}$. Transformée de Fourier de l'image de la suspension (gauche)

de l'écoulement, nous avons sélectionné quelques images d'un film de particules sous écoulement. La figure 2.10 donne les clichés 1, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 et 400 (de haut en bas et de gauche à droite) d'un film de 100s réalisé avec une fréquence d'acquisition de 4 images par seconde (résolution $256*256$).

Le système étudié est constitué de particules de silice de $2\ \mu\text{m}$ à une fraction volumique de 50% dans un mélange eau/glycérol de 23/77 en masse. La transparence de ce système a permis de faire les observations à $5\ \mu\text{m}$ de la surface. La série de T.F. de la figure 2.9 est associée aux images de la figure 2.10, afin de visualiser de manière plus quantitative l'état de l'ordre du système.

Les deux premières images (lecture de gauche à droite), représentent le sys-

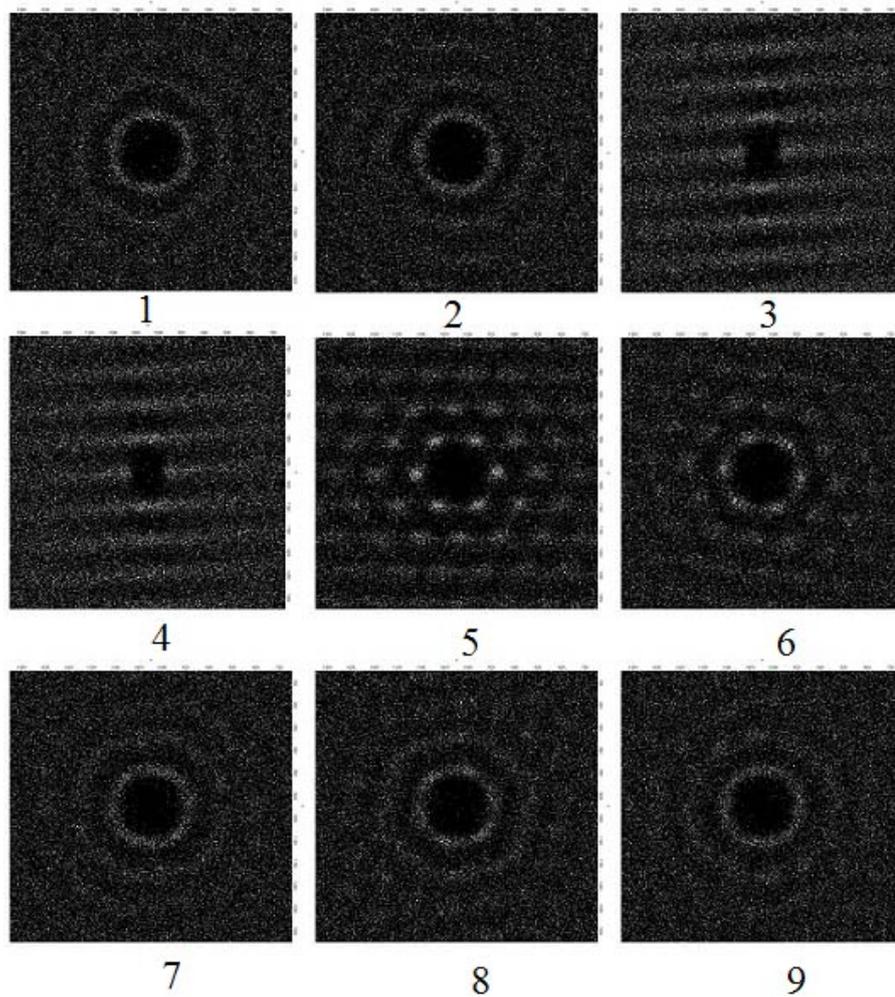


FIG. 2.9: Transformée de Fourier de la série d'images de la figure 2.10

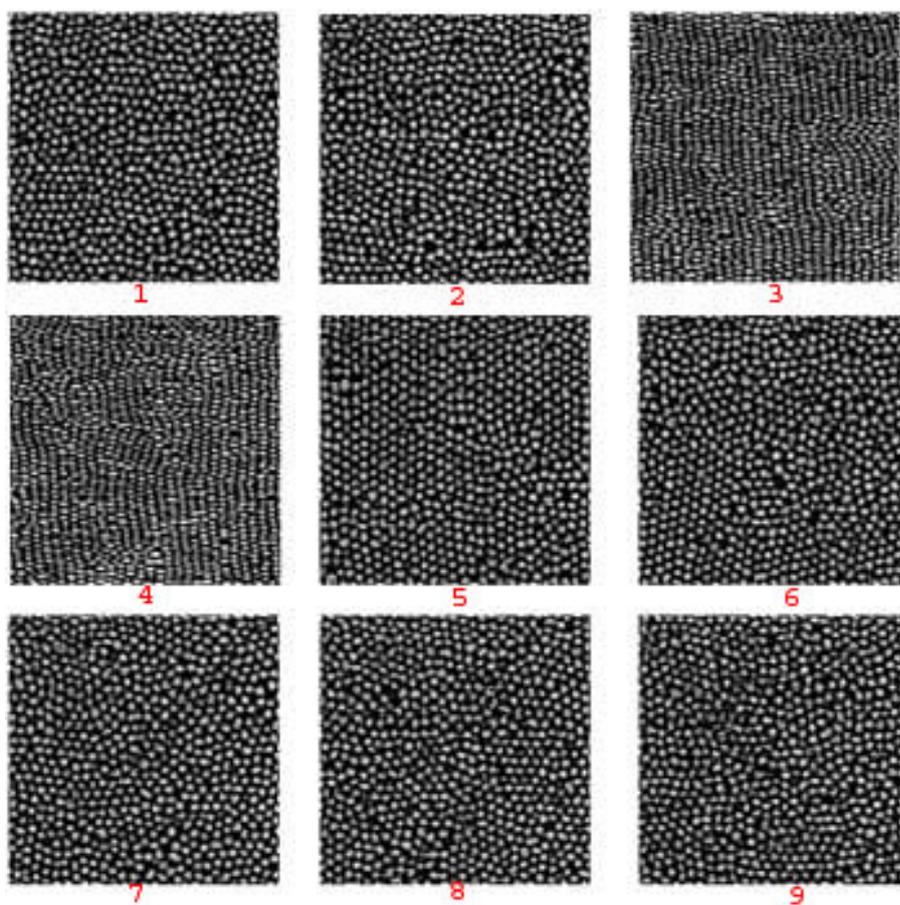


FIG. 2.10: Suspension de billes de $2\mu\text{m}$ à 50% en fraction volumique dans un système eau/glycérol (23/77), $40*40\mu\text{m}$. Images de 1 à 9 du haut à gauche jusqu'en bas à droite. Les deux premières représentent la suspension au repos alors que les images 3 et 4 représentent des particules sous cisaillement. L'image 5 est prise directement après l'arrêt du cisaillement. Les 4 derniers clichés représentent les évolutions de l'organisation des particules après le cisaillement, nous observons une perte de l'organisation créée sous cisaillement.

tème avant cisaillement. Nous ne voyons pas d'ordre particulier. Cette observation est confirmée avec la visualisation de leur T.F.. Les deux images suivantes sont prises lors de l'écoulement (2 tours/min pendant 1 min, soit un $\dot{\gamma}$ de $6s^{-1}$). Comme nous pouvons le voir en détail dans l'annexe B, nous observons une déformation apparente des billes, qui est la traduction d'un mouvement dans la direction bas/haut de l'écoulement. Nous pouvons également observer un alignement des particules dans le sens de l'écoulement. Cet alignement se traduit par des lignes de même orientation dans l'espace réciproque (cf. images 3 et 4 de la figure 2.9), ainsi que l'arrangement suivant un réseau hexagonal (gommé par les lignes d'écoulement). Le spectre de Fourier est également déformé car les particules sont rapprochées suivant la verticale (les centres sont plus proches dans ce sens). Ceci se traduit par des distances plus courtes dans le sens vertical que horizontal.

Lorsque l'écoulement s'arrête nous observons bien le réseau hexagonal, qui est représenté par sa T.F. (image du centre). Au cours du temps cet ordre se perd (faible écoulement que l'on peut voir sur la T.F. de l'image 6). Nous n'observons plus des taches de diffraction mais un anneau de diffraction (images 7, 8, 9). Ce résultat est la preuve que ce système ne s'organise pas spontanément : il n'y a pas d'ordre qui s'installe avec le temps sans écoulement extérieur. De plus cet ordre ne peut s'installer que pour des cisaillements suffisamment importants (ici l'ordre s'est perdu rapidement avec un faible cisaillement).

2.2.2 Etude rhéologique

Dans la partie qui va suivre nous nous intéressons au comportement de rhéo-épaississement aux forts gradients de vitesse. Ce comportement se traduit par une augmentation de la viscosité ou encore par une rupture de pente de la courbe de contrainte avec le taux de cisaillement. Nous allons nous intéresser pour l'instant, uniquement à la partie qui précède cette transition. La figure 2.11 trace les évolutions du logarithme de la contrainte en fonction du logarithme du taux de cisaillement et ce pour différentes fractions volumiques d'une suspension de particules de $1\mu\text{m}$ de diamètre. Une transition entre un régime de faible viscosité et de forte viscosité est remarquable au-delà d'une certaine fraction volumique (40%). A faible taux de cisaillement, la contrainte augmente suivant une loi de puissance sur deux décades, $\sigma = \dot{\gamma}^\alpha$ avec $\alpha \leq 1$. La valeur de α augmente avec la taille des particules, allant de 0,5 pour les plus petites billes (100nm) à 1 pour les plus grosses particules (cf. figure 2.12). Ce comportement s'explique en considérant le nombre de Péclet. Plus la taille des particules est importante, plus la contribution de l'énergie de cisaillement est importante, donc Pe augmente avec le rayon des particules à un taux de cisaillement donné. Sur la gamme de gradient de cisaillement étudiée (10 à $1000s^{-1}$), nous balayons les valeurs du nombre de Péclet en augmentant la taille des particules. De nombreuses études [87, 47, 93] ont montré que la rhéofluidification d'une suspension de sphères dures provenait de l'alignement de ces dernières sous le cisaillement.

Lorsque le nombre de Péclet approche l'unité, les particules commencent à s'aligner. Ainsi la loi de puissance de la contrainte en fonction du taux de cisaillement traduit l'état plus ou moins ordonné des particules avant la transition d'encombrement. Cette analyse en loi de puissance n'est qu'un moyen pratique de caractériser l'état de l'alignement des particules. Cette loi n'est va-

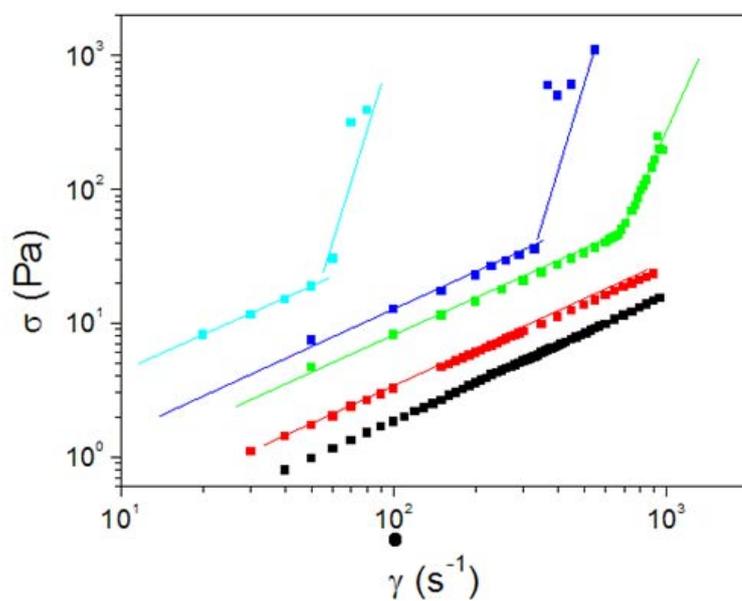


FIG. 2.11: Effet de la fraction volumique des particules de silice de $1\mu\text{m}$ de diamètre sur l'évolution de la contrainte moyenne en fonction de la vitesse de cisaillement. La fraction volumique solide est, de gauche à droite : 44, 43, 42, 40 et 38%, respectivement.

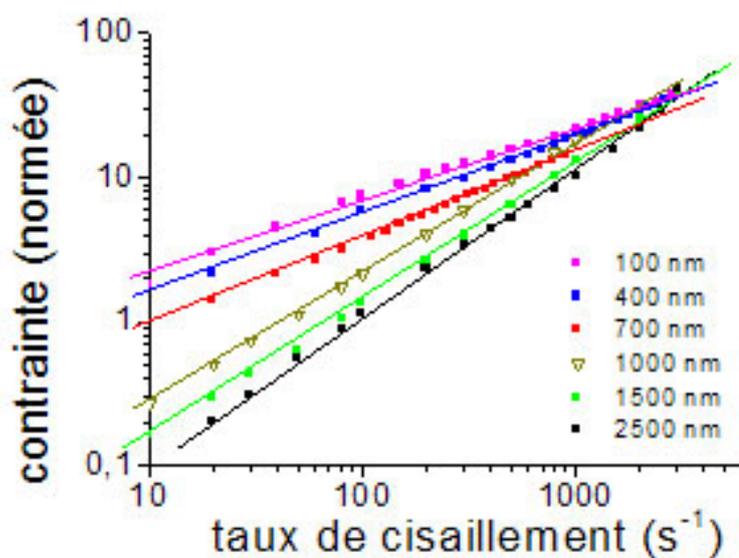


FIG. 2.12: Evolution de la contrainte normée en fonction du taux de cisaillement (échelle bi-logarithmique) pour 6 tailles de particules (100, 400, 700, 1000, 1500 et 2500 nm de diamètre).

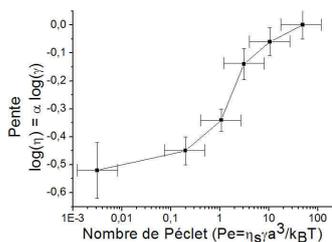


FIG. 2.13: Evolution du coefficient α de la loi de puissance reliant la viscosité au gradient de cisaillement, en fonction du nombre de Peclet et pour 5 tailles de particules (100, 400, 700, 1000, 1500 et 2500 nm de diamètre).

lable que sur une gamme restreinte de cisaillement. Elle n'est pas valable sur une gamme plus large car nous modifions le nombre de Peclet et donc l'organisation des particules. Ainsi pour les plus faibles gradients de cisaillement nous pouvons observer une diminution de la pente de la contrainte (Pe diminue). Il n'est pas possible d'atteindre de plus grands gradients de cisaillement du fait de l'apparition du rhéoépaississement.

La figure 2.13 trace l'évolution du coefficient α' reliant la viscosité η au taux de cisaillement. ($\eta = \dot{\gamma}^{\alpha'}$), $\alpha' = \alpha - 1$. Ce coefficient varie de -0,5 traduisant une rhéofluidification à faible nombre de Peclet (les particules s'alignent de plus en plus avec le gradient de cisaillement) à 0 traduisant un comportement newtonien (particules alignées sur toute la gamme de cisaillement). La transition entre le système désordonné et le système ordonné a lieu lorsque l'énergie provenant du cisaillement compense l'agitation thermique (Pe=1).

Les observations au microscope confocal confortent ces idées : au repos le système est désordonné, sous fort gradient de cisaillement (avant l'encombrement), les particules s'alignent ce qui se traduit par une viscosité qui ne dépend plus du gradient de cisaillement. Sous faible cisaillement l'énergie apportée est insuffisante pour aligner entièrement les billes (images 7, 8, 9 des figures 2.10 et 2.9).

Conclusion

La rhéofluidification observée dans une suspension concentrée est due à l'alignement des particules sous cisaillement. Celle-ci a lieu lorsque la force induite par le cisaillement (hydrodynamique) n'est plus négligeable devant le mouvement Brownien (Pe>1). Ainsi la mise en écoulement d'une suspension entraîne l'alignement des particules. Cet ordre est perdu aux faibles nombres de Peclet dans une gamme de fraction volumique où le système ne cristallise pas.

Au-delà d'une contrainte critique de cisaillement, et pour une suspension suffisamment concentrée, un tel système peut s'arrêter de s'écouler. Cette transition entre un régime fluide et bloqué est appelée transition d'encombrement (jamming). Cette transition ne prend pas toujours place après le régime de rhéofluidification. Il n'existe pas de corrélation entre la rhéofluidification et la transition d'encombrement.

2.3 Transition d'encombrement

2.3.1 État des lieux sur le rhéoépaississement

Une suspension concentrée, mise en écoulement, peut s'arrêter de s'écouler au-delà d'une contrainte critique [52]. Ce phénomène a lieu dans de nombreux systèmes, naturels, ou industriels (pré-fabrication en béton, colmatage de fractures naturelles lors d'un forage pétrolier, maïzena, sables mouvants...). Des simulations numériques [26] et des résultats expérimentaux [124] montrent que lorsque le nombre de Peclet est grand et donc que la force d'agitation thermique est négligeable vis à vis des forces de cisaillement, la fonction de distribution de paire des particules devient asymétrique ; il y a un excès de particules le long de l'axe de compression. Au-delà d'une certaine fraction volumique solide, les interactions à plusieurs corps jouent un rôle important, et

l'effondrement de la distance entre les particules entraîne la formation d'agrégats allongés le long de l'axe de compression de l'écoulement [25]. Les fluctuations de concentration impliquent une augmentation de la viscosité [72] (cf. figure 2.11) et éventuellement le blocage de la suspension [18].

Transition contrôlée par la contrainte

La transition d'encombrement dépend de la contrainte. Les calculs théoriques de Melrose et Ball [108] et les résultats expérimentaux de Maranzano et Wagner [103] et de Bender [13] montrent que le rhéoépaississement d'une suspension concentrée de particules est gouverné par la contrainte. Morenzano et Wagner dressent un bilan sur les causes physiques de la transition d'encombrement. Le rapport entre la force répulsive prépondérante, responsable de la stabilité de la suspension, et la force hydrodynamique, induite par le cisaillement, permet de définir une contrainte critique réduite d'encombrement (adimensionnelle). Lorsque ce rapport vaut 1, la force attractive contrebalance la force répulsive entraînant l'arrêt de l'écoulement. Il faut aussi considérer une viscosité globale dans le cadre d'un champ moyen : $\tau_c = \eta \dot{\gamma}_c$, où τ_c , η et $\dot{\gamma}_c$ sont respectivement la contrainte critique, la viscosité du solvant et le taux critique de cisaillement. Dans une suspension de sphères dures (i.e. où il n'y a ni van der Waals ni électrostatique), la contrainte critique réduite se définit comme le rapport de la force de lubrification hydrodynamique sur la force brownienne. La contrainte critique évolue comme l'inverse du cube du rayon des particules. Ce rapport est équivalent au nombre de Péclet. Or les expériences de Morenzano [103] montrent que ce n'est pas ce rapport qui contrôle la transition d'encombrement. En d'autres termes l'état de l'ordre des particules, argument phare de Hoffman, n'est en aucun cas responsable du rhéoépaississement. Ce résultat est en accord avec nos conclusions sur la partie précédente où nous avons montré, en faisant varier la taille des particules, que le rhéoépaississement avait lieu quelque soit l'état d'organisation des particules.

Dans le cas plus réel d'une suspension de particules chargées, la contrainte critique sans dimension est définie comme le rapport de la force hydrodynamique entre deux sphères isolées et la force électrostatique. De la même manière il faut appliquer une correction du champ moyen pour définir cette contrainte critique. Dans ce cas la contrainte critique s'écrit :

$$\tau_c^{él} = \frac{F_{hydro}}{F_{electro}} = \frac{3\pi\tau_c a^3 / 2D}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r\psi_s^2\kappa a / 2}$$

Dans ce cas la contrainte critique évolue avec l'inverse du carré du rayon des particules. Il est difficile de déterminer expérimentalement l'ordre de l'évolution de la contrainte critique avec la taille des particules... Ce calcul ne prend cependant pas en compte la non dépendance de la contrainte critique avec la fraction volumique. Dans cette expression la force hydrodynamique est définie avec une distance caractéristique D entre les surfaces des particules qui est purement géométrique et qui évolue avec la fraction volumique suivant :

$$\frac{D}{a} = 2 \left[\sqrt[3]{\frac{\phi_m}{\phi}} - 1 \right]$$

où 0,71 est la fraction volumique maximum d'une suspension monodisperse.

Il semble plus raisonnable de considérer que la distance critique entre les particules lors du jamming ne dépend pas de la fraction volumique, c'est à dire de considérer qu'il existe un D_c au dessous duquel l'encombrement a lieu (XIII international congress of rheology, Melrose et Ball). L'expression de cette distance caractéristique de séparation entre les particules est établie par l'équilibre des forces de cisaillement avec les forces électrostatiques [103]. La contrainte critique obtenue ne dépend donc plus de la fraction volumique...

Effet de la force ionique

La simple comparaison des forces hydrodynamiques et électrostatiques permet de définir une contrainte critique d'encombrement. La contrainte critique évolue avec la charge de surface des particules impliquées dans l'encombrement. Une série d'expériences, pour lesquelles la concentration en sel et le pH varient, montre l'effet de la modification de la force ionique et donc de la charge de surface sur la contrainte et la vitesse critique d'encombrement [57]. La contrainte et le taux critique de cisaillement lors de l'encombrement diminuent avec la force ionique jusqu'à ce que le système soit floculé. Nous représentons sur la figure 2.14 l'évolution de la contrainte critique d'encombrement en fonction de la concentration en sel et pour des billes de $1\mu\text{m}$. Nous voyons, en accord avec les calculs précédents, que la contrainte critique diminue avec la force ionique.

Le système flocule au-delà d'une concentration critique ($I \sim 0,7 \text{ mol/L}$). La viscosité du milieu augmente du fait de la floculation des particules : le système n'est plus dispersé. Nous pouvons encore mesurer une contrainte critique de rhéoépaississement mais la valeur est plus élevée à cause de la formation du réseau rigide. Les propriétés rhéologiques des suspensions dépendent fortement de leur état de dispersion. La viscosité d'une suspension augmente fortement avec la floculation des particules. Nous nous intéresserons à ce phénomène dans le chapitre 3. La rhéofluidification a lieu d'autant plus rapidement (c'est à dire à faible taux de cisaillement) que le système est floculé [148]. Ce phénomène n'est toutefois pas toujours observable car le gel de particules formé lors de leur floculation peut glisser sur les parois mobiles lors de l'écoulement (cf. chapitre 3).

Van Damme [152] montre que l'augmentation anormale de viscosité d'une suspension cimentaire avec la fraction volumique peut s'expliquer en considérant les forces de friction entre les particules. Ces arguments, que nous reprendrons dans la suite, sont basés sur l'apparition d'une contrainte normale au-delà d'une fraction volumique.

Du système modèle au ciment : effet de la polydispersité et de la forme

Comme nous avons pu le voir dans l'introduction de ce chapitre, la transition d'encombrement n'est pas un phénomène propre aux systèmes monodisperses. Il apparaît dans toutes les suspensions concentrées. Cependant une suspension de billes monodisperses se bloque à une fraction volumique plus faible que lorsque la distribution est polydispense. La transition d'encombrement aura lieu à une fraction volumique plus importante dans un système bidisperse car l'empilement y est plus compact [65]. A même fraction volumique, la viscosité d'un système polydispense sera plus faible que celle d'un ensemble monodis-

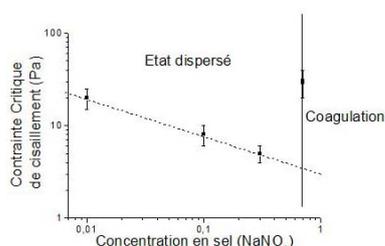


FIG. 2.14: Effet de la force ionique sur la contrainte critique d'encombrement.

perse. La transition d'encombrement sera ainsi moins brutale avec une large distribution de tailles. En outre la forme des objets a aussi des répercussions sur la fraction volumique où apparaît le rhéoépaississement. Des suspensions de particules anisotropes comme des plaquettes peuvent se bloquer à des fractions volumiques solides inférieures à 30% [18], voir même de moins de 5% pour des systèmes floculés d'agrégats anisotropes de fumée de silice [130]. Nous verrons que l'état de surface a aussi des conséquences à la fois sur la valeur de la contrainte critique mais aussi sur la fraction volumique critique.

2.3.2 Diagramme de phase dynamique

Lorsque des particules de silice sont dispersées dans l'eau, elles peuvent, à forte fraction volumique, se comporter comme un solide. La figure 2.15 illustre une évolution typique des modules élastique G' et de perte G'' en mode oscillatoire (1Hz) à contrainte imposée d'une telle suspension. A faible contrainte la suspension se comporte comme un gel avec un domaine linéaire dans lequel $G' > G''$. Au-delà d'une contrainte critique, la suspension commence à s'écouler avec $G'' > G'$. Nous utilisons le point d'intersection des courbes de G' et G'' pour définir la transition entre les régimes solides (ou gel) et fluides. Cette contrainte critique augmente exponentiellement avec la fraction volumique solide et diminue lorsque la taille des particules augmente (cf. figure 2.16, [98]). En accord avec la théorie [133], la transition entre l'état gel et l'état fluide, pour une fraction volumique ϕ donnée, a lieu à la même contrainte adimensionnelle $\frac{a^3 \sigma}{k_B T}$, où a est le rayon moyen des particules et $k_B T$ l'énergie thermique d'activation (cf. encart de la figure 2.16). Cela signifie que la frontière entre gel et liquide est gouvernée par les forces inter-particulaires. Si nous augmentons la contrainte, une forte augmentation du module de perte G'' apparaît pour une valeur critique de la contrainte (cf. figure 2.15). Cette contrainte limite traduit la transition entre l'état fluide et un état dit d'encombrement (jamming). La tendance générale de cette contrainte critique apparaît être une fonction décroissante de la fraction volumique (cf. figure 2.16). Lorsque nous nous situons à de très fortes fractions volumiques en particules (50%), la phase fluide n'est plus observée et il n'est plus possible de séparer l'état gel de l'état encombré. Il n'est pas possible de construire une courbe maîtresse pour la transition liquide/encombré avec ce type de mesure, ou tout du moins pas de la même manière que pour la première transition. Cela implique que la transition liquide/encombré ne dépend pas des fluctuations thermiques mais du volume libre disponible à la dispersion. Lorsque l'on représente les deux frontières entre état liquide et état gel d'une part et état gel/encombré d'autre part, nous obtenons le diagramme de phase dynamique de la figure 2.16.

Le diagramme de phase dynamique doit être complété par une étude en écoulement. En effet nous venons d'observer une dépendance importante de la valeur de la contrainte critique avec la fraction volumique solide entre les états liquide et encombré. Cette évolution est différente de celles observées communément [103], où la contrainte critique est indépendante de la fraction volumique. Ce comportement vient du type de test ; nous sommes en mode oscillatoire et non en mode d'écoulement. La figure 2.17 représente une série de contraintes et de taux de cisaillement critiques en fonction de la fraction volumique, mesurés à vitesse imposée en géométrie Couette pour différentes tailles de particules. Dans ce cas nous observons bien une très faible dépendance de la contrainte

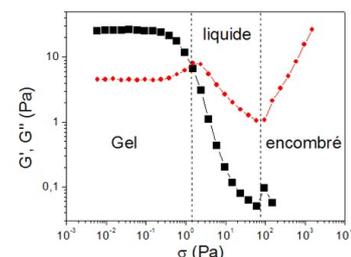


FIG. 2.15: Evolution des modules élastique (G') et de perte (G'') d'une suspension concentrée de particules de silice (400 nm ; $\phi=42\%$) mesurée en mode dynamique (1 Hz) avec un rhéomètre à contrainte imposée dans une géométrie cône/plan, en fonction de la contrainte.

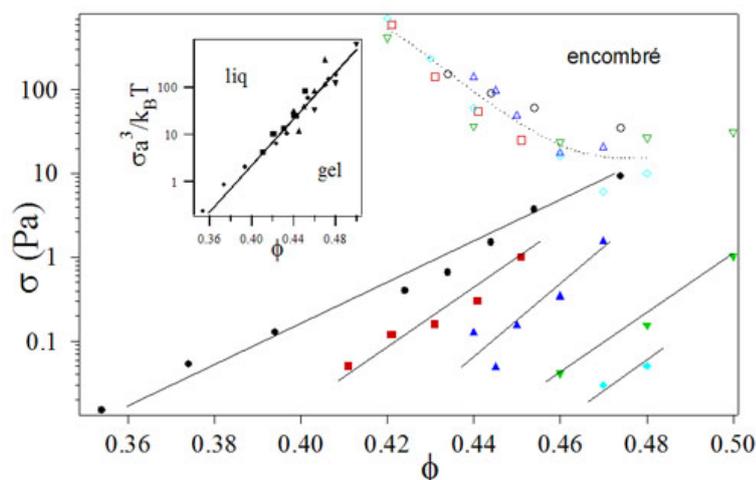


FIG. 2.16: Diagramme de phase dynamique montrant les frontières entre les états gel et liquide (symboles fermés) et entre les états liquide et encombré (symboles ouverts), pour des suspensions de particules de silice de différentes tailles : (●,○) 400 nm, (■,□) 700 nm, (▲,△) 1 μm , (▼,▽) 1.5 μm , (◆,◇) 2.5 μm . Encart : frontière entre les états liquide et gel en unité de contrainte normée.

critique d'encombrement avec la fraction volumique.

Nous remarquons aussi la dépendance de la contrainte critique avec la taille des particules.

2.3.3 Etude statistique de la transition

La transition d'encombrement se traduit par une rupture de la pente de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement. Cette transition peut être continue ou discontinue [73]. Seules les valeurs moyennes des grandeurs rhéologiques sont étudiées dans toutes les analyses qui ont été réalisées sur la transition d'encombrement. Cependant il est remarquable de voir dans la bibliographie que lorsque cette transition arrive de façon continue (c'est à dire, à des concentrations pas trop importantes), la contrainte n'est pas constante à une vitesse donnée [103, 92].

L'étude statistique de la transition entre les régimes fluide et encombré consiste à étudier les évolutions de la contrainte à une vitesse imposée [98]. Lorsque l'on impose un taux de cisaillement constant dans le régime fluide, la contrainte mesurée est constante avec une distribution gaussienne du bruit (cf. courbe du bas de la figure 2.18 et la distribution en contrainte, courbe de gauche de la figure 2.19, mesure en géométrie Couette, sur RFS2). Lorsque le taux de cisaillement critique est atteint, c'est à dire au-delà duquel il y a une transition entre l'état liquide et l'état encombré, nous observons l'apparition de fluctuations de la contrainte, qui se superposent à la distribution gaussienne (deuxième courbe de la figure 2.18 et sa distribution 2.19). De grandes fluctuations de la contrainte apparaissent lorsque l'on augmente le taux de cisaillement critique. Néanmoins, la fonction de probabilité de distribution de la contrainte montre toujours un maximum bien défini. Les fluctuations géantes atteignent, à leur maximum, un nouveau régime d'écoulement de forte viscosité. Enfin, à des taux de cisaillement important (ici 2200s^{-1}), le système reste le plus clair de son temps dans le régime de forte viscosité et la contrainte ne suit plus

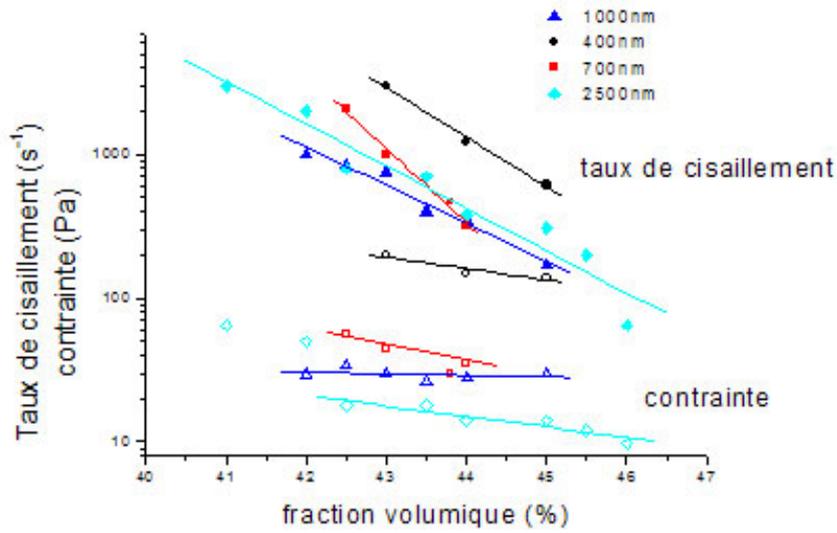


FIG. 2.17: Evolutions de la contrainte et du taux de cisaillement critique en fonction de la fraction volumique et de la taille des particules. Les symboles pleins représentent les taux de cisaillement critique, les symboles vides la contrainte critique d'encombrement (\circ 400nm, \square 700nm, \triangle 1 μ m, \diamond 2.5 μ m).

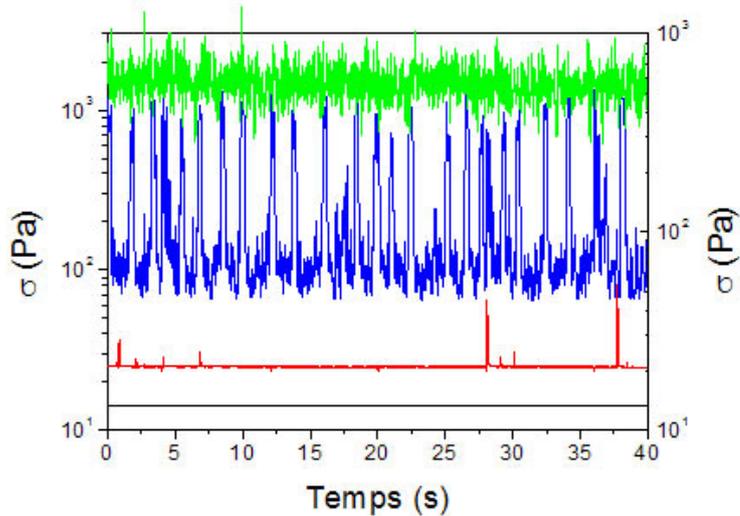


FIG. 2.18: Evolution temporelle de la contrainte de cisaillement lors de l'écoulement d'une suspension de particules de silice de diamètre de 700 nm ($\phi=43\%$) à quatre taux de cisaillement, de bas en haut : 80 s^{-1} , 190 s^{-1} , 1000 s^{-1} et 2200 s^{-1} (échelle de droite pour le dernier).

une distribution gaussienne. La contrainte la plus probable évolue de manière continue avec $\dot{\gamma}$, alors que l'amplitude des fluctuations augmente avec le taux de cisaillement (cf. figure 2.20).

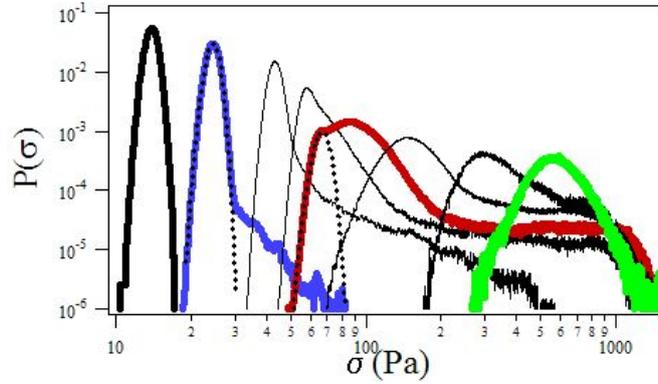


FIG. 2.19: Fonction de probabilité de distribution de la contrainte pour différents taux de cisaillement (de gauche à droite : 80 s^{-1} , 190 s^{-1} , 480 s^{-1} , 780 s^{-1} , 1000 s^{-1} , 1200 s^{-1} , 1400 s^{-1} , 2200 s^{-1}) (silice de diamètre de 700 nm ($\phi=43\%$)). La distribution gaussienne des fluctuations est indiquée sur les distributions de contrainte à 190 s^{-1} et 1000 s^{-1} .

Il existe donc une branche de faible viscosité d'écoulement alors que des fluctuations géantes se développent, ce qui donne lieu à un phénomène d'intermittence de la contrainte. L'amplitude de ces plus grandes fluctuations peut être dix fois plus grande que celle de la contrainte la plus probable. La fonction de distribution de contrainte présente une distribution large en loi de puissance pour les vitesses 180 s^{-1} et 480 s^{-1} (cf. 2.19). Aux plus grandes vitesses, les fluctuations sont coupées par une amplitude bien définie qui sépare deux types de régime d'écoulement ($\dot{\gamma}=1000 \text{ s}^{-1}$). Nous pouvons donc définir deux types de fluctuations :

- celles dont l'amplitude est suffisamment importante pour atteindre le régime de forte viscosité,
- celles menant à une distribution en loi de puissance de la fonction de distribution de la contrainte.

Maintenant que nous avons observé que la valeur la plus probable de la contrainte évolue continûment lors de la transition d'encombrement (figure 2.20), que les fluctuations peuvent être séparées du bruit gaussien, nous allons nous intéresser à l'énergie dégagée par chaque évènement. Pour cela nous définissons un pic de contrainte comme une fluctuation de contrainte dont l'amplitude est supérieure à la valeur la plus probable de la contrainte multipliée par deux (ce critère est arbitraire, mais nous avons vérifié que le résultat ne change pas en prenant une ou trois fois cette valeur). Chacun de ces pics est défini comme un évènement pendant lequel une certaine quantité d'énergie est dissipée. L'énergie libérée lors d'un pic est donnée par :

$$E = \int_{pic} (\sigma(t') - \sigma_{max}) \dot{\gamma} dt'$$

où σ_{max} est la contrainte de l'état le plus probable. Alors que l'énergie moyenne libérée, E_0 , par les pics augmente avec le taux de cisaillement (encart de la figure 2.21), la distribution d'énergie suit une loi de puissance, $P(E) \sim E^{-2}$, sur une large gamme de vitesses : $680 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 1400 \text{ s}^{-1}$. Le système a donc

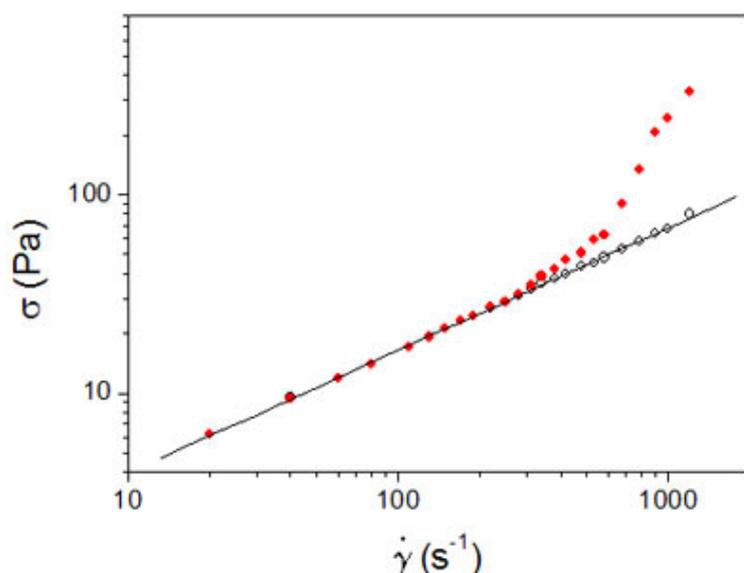


FIG. 2.20: Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de particules de silice de 700 nm ($\phi=43\%$). Les symboles fermés représentent les valeurs moyennes de la contrainte et les symboles ouverts représentent les valeurs les plus probables. Ces dernières ne sont pas différenciables des valeurs moyennes en dessous de 300 s^{-1} . La droite est une loi de puissance qui ajuste les valeurs moyennes dans le régime liquide, conduisant à $\sigma = \dot{\gamma}^{0.63}$.

un comportement critique, où les fluctuations d'énergie ont lieu à toutes les échelles. De plus ce comportement ne dépend pas de $\dot{\gamma}$ sur une large gamme de vitesses (courbes superposées en les normalisant par rapport à l'énergie moyenne libérée E_0). Le système a un comportement autocritique. Ce système est très similaire au comportement sous écoulement de suspensions granulaires où l'énergie libérée lors des avalanches a une distribution large d'amplitude en loi de puissance.

Nous avons toutefois aussi un deuxième comportement qui ne suit pas une loi de puissance. Les fluctuations géantes traduisent le passage d'un fluide à faible viscosité à une seconde branche d'écoulement où la viscosité est plus importante. Ces fluctuations se traduisent par des excès d'énergie qui sont représentés par le pic aux grandes énergies sur la figure 2.21.

Intéressons nous à la distribution de temps de vie de ces événements. La figure 2.22 représente cette distribution pour le même système que précédemment. Deux comportements se distinguent clairement : un comportement décroissant aux faibles temps qui correspond aux temps des fluctuations entre deux fluctuations géantes. Nous ne nous intéressons pas à l'allure de cette distribution. Par contre nous observons facilement un pic aux temps longs qui correspond aux fluctuations géantes. Ce temps caractéristique décroît lorsque $\dot{\gamma}$ augmente. Le temps de vie des fluctuations suit la relation $\tau = \gamma_c / \dot{\gamma}$ (cf. figure 2.23). Nous pouvons alors définir une déformation caractéristique, γ_c , qui ne dépend pas de $\dot{\gamma}$. En d'autres termes, quelle que soit la vitesse de cisaillement, la transition entre les deux branches de l'écoulement apparaît quand le système a été cisailé de γ_c .

La déformation caractéristique, définie comme une période de fluctuation vaut $\gamma_c = 2.85 \cdot 10^4 \%$ pour des particules de 700 nm et $\gamma_c = 1.32 \cdot 10^4 \%$ pour des particules de 2.5 μm . Ces déformations sont élevées, de l'ordre de

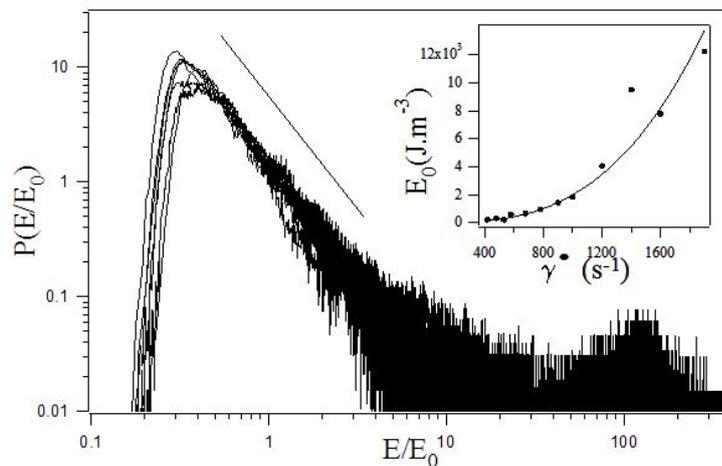


FIG. 2.21: Distribution de probabilité d'énergie des fluctuations de contrainte pour différents taux de cisaillement (80 s^{-1} , 190 s^{-1} , 480 s^{-1} , 780 s^{-1} , 1000 s^{-1} , 1200 s^{-1} , 1400 s^{-1} et 2200 s^{-1}), pour une suspension de particules de silice de 700 nm à une fraction volumique de 43% . L'énergie est renormée par l'énergie moyenne dégagée E_0 . La droite représente une pente de -2 . L'encart représente l'énergie moyenne dégagée en fonction du taux de cisaillement (la courbe est un guide pour les yeux).

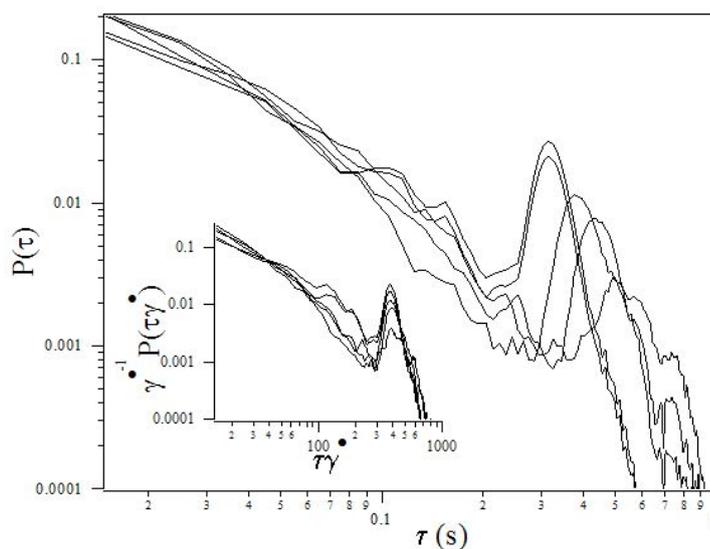


FIG. 2.22: Distribution des temps de vie des fluctuations (particules de 700 nm , fraction volumique de 43%) pour cinq taux de cisaillement (780 s^{-1} , 900 s^{-1} , 1000 s^{-1} , 1200 s^{-1} , 1400 s^{-1}). L'encart représente ces distributions renormées en fonction du taux de cisaillement.

grandeur d'une fraction de la rotation du cylindre utilisé (qui correspond à $\gamma = 4.33 \cdot 10^4 \%$). De telles fluctuations ont été observées dans des systèmes de surfactants qui rhéoépaississent [7], des phases oignons de surfactants [161]. Tous ces cas sont associés à des transitions sous écoulement. Un modèle de 'rheochaos' a été proposé pour expliquer les fluctuations de la déformation à contrainte imposée [69]. Avec comme hypothèse qu'il existe des hétérogénéités dans le matériau, et que les régions fortement cisailées ont un module plus important que celui des régions faiblement cisailées, les auteurs montrent qu'un couplage positif apparaît entre les régions faiblement cisailées et les régions fortement cisailées, ce qui entraîne des instabilités d'oscillations caractéristiques.

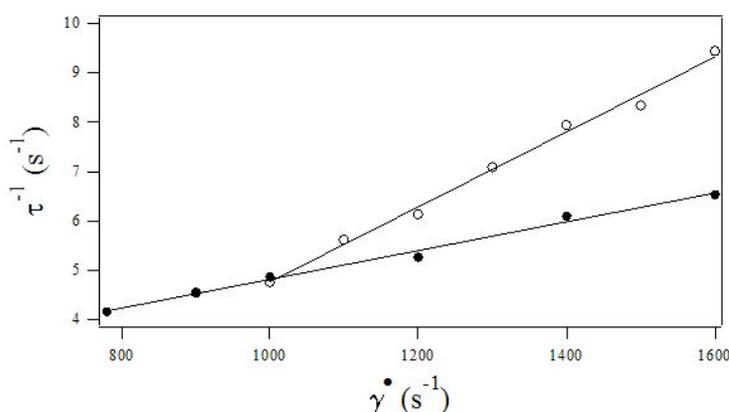


FIG. 2.23: Inverse du temps de vie des fluctuations géantes en fonction du taux de cisaillement pour des particules de 700nm (respectivement $2,5\mu m$) \bullet (resp. \circ) à une fraction volumique de 43%. Les régressions linéaires mènent à $\gamma_c = 2.85 \cdot 10^4 \%$ et $\gamma_c = 1.32 \cdot 10^4 \%$ respectivement.

Les valeurs de γ_c observées sont plus importantes que celles obtenues dans le calcul de ce modèle, qui prédit des déformations critiques des fluctuations de l'ordre de l'unité. Cela implique qu'il doit exister, dans notre système, une échelle macroscopique beaucoup plus grande que celle du diamètre des particules et de la taille de la plus grande dimension de notre système. Cette grandeur doit être reliée au chemin d'un agrégat dans la circonférence de la géométrie.

Nous pouvons faire une analogie avec les matériaux granulaires, où les agrégats forment des chaînes de forces capables de supporter la contrainte le long de la direction de compression [35]. De grandes fluctuations de la contrainte apparaissent lorsque l'on applique un taux de cisaillement constant. Ces fluctuations sont dues à une succession de constructions et de destructions d'agrégats sous écoulement. De telles fluctuations ont été observées dans les milieux granulaires [112]. Ces dernières ont une gamme d'amplitude large dont la fonction de distribution diminue exponentiellement avec leur intensité [41]. Dans des suspensions concentrées, nous pouvons nous attendre à une situation différente car lorsque nous augmentons le taux de cisaillement, la suspension évolue d'un état de faible viscosité à un état de forte viscosité [58].

Le modèle de Burridge-Knopoff de blocs glissants (cf. représentation de la figure 2.24) montre un comportement très similaire. Dans ce modèle, une chaîne de blocs qui sont attachés les uns aux autres par des ressorts et fixés à la sur-

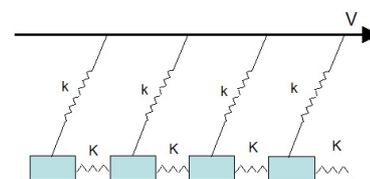


FIG. 2.24: Une série de patin de masse m frottant sur un plan horizontal est entraînée horizontalement à une vitesse constante V par des cordes reliées par des ressorts de raideur k . Les paliers sont reliés entre eux par des ressorts de raideur K [31].

face par des ressorts battants, est mise en contact avec une surface rugueuse bougeant à une vitesse constante [29].

La statistique du mouvement des blocs suit une distribution en loi de puissance. Les petits mouvements lissent les hétérogénéités des positions relatives des blocs voisins qui sont sur le point de glisser par le mouvement de la surface rugueuse. Cela entraîne un excès de mouvements délocalisés de grande amplitude provoquant le glissement de tout le système [32]. Ce comportement est très similaire à notre système lorsque l'on observe la relaxation d'énergie.

2.3.4 Effet de l'état de surface

Lorsque l'intensité des forces hydrodynamiques dépasse celle des forces de répulsions stériques, électrostatiques ou d'hydratation nous sommes en droit de nous demander s'il faut prendre en compte les contacts entre les particules, c'est à dire étudier l'effet de l'état de surface sur la transition d'encombrement et notamment de voir si la rugosité de surface ou la lubrification des contacts est le paramètre critique dans le "jamming".

Bien que mentionné dans la bibliographie [73, 90], l'effet de l'état de surface sur les propriétés rhéologiques n'est pas prouvé expérimentalement. Pour cela nous étudions trois suspensions de billes de $1,5\mu\text{m}$ ayant des états de surface différents :

- billes sans modification,
- billes attaquées chimiquement,
- billes recouvertes d'un tensioactif.

En jouant avec ces trois types de surface, nous voulons nous intéresser à la fois à l'effet de la rugosité de surface (billes avec des profils de surface différents) mais aussi à l'effet lubrifiant par l'ajout de tensioactif. En effet, l'adsorption de surfactant sur des surfaces solides est connue pour lubrifier, *i.e.* diminuer le coefficient de frottement des surfaces en contact.

Frottement solide : définition et mesure

La force de friction est différente des autres forces au sens où elle n'est pas indépendante des forces extérieures au système. C'est une force de contact qui s'oppose en réaction à une force extérieure. Les lois de la friction sont connues depuis Léonard de Vinci puis confirmées ensuite par Amontons et Coulomb. Ils montrèrent que le quotient de la force tangentielle T par la force normale N ne dépend ni de l'aire apparente entre les deux surfaces en contact ni de leur vitesse de glissement². Ils définissent un coefficient de friction (ou de frottement) statique μ_s défini comme le rapport des deux forces (cf. schéma de la figure 2.25) :

$$\mu_s = \frac{T}{N}$$

Bien qu'il soit bien établi aujourd'hui que cette loi n'est pas valable sur une gamme large de vitesse de glissement et qu'elle est complètement fautive pour des surfaces lisses au niveau atomique, cette loi est d'une grande robustesse pour de nombreuses surfaces lisses ou rugueuses, à l'échelle microscopique ou macroscopique, avec des contacts secs ou lubrifiés.

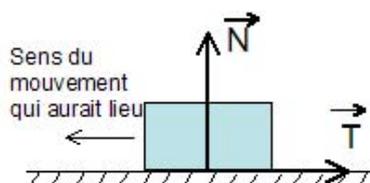


FIG. 2.25: Forces normale et tangentielle d'un mobile qui aurait tendance à se déplacer sur la gauche.

²L'aire réelle de contact croît linéairement avec la charge normale et reste indépendante de l'aire apparente (cf. modèle de Tabor et Greenwood).

Matériaux en contact	Coefficient de frottement
métaux propres dans l'air	0,8-2
polymère / polymère	0,05-1
céramique / céramique	0,5
lubrification hydrodynamique	0,001-0,005

TAB. 2.1: Valeurs du coefficient de frottement pour différents matériaux en contact (d'après [5]).

Nous distinguons deux coefficients de friction : le coefficient de friction statique μ_s défini comme le rapport de la force tangentielle sur la force normale au seuil du glissement et le coefficient de frottement dynamique μ_d qui dépend de la vitesse de glissement entre les deux surfaces en contact.

La connaissance du coefficient de friction est importante dans de nombreuses applications (freins, roulement à billes, pneus...). La valeur numérique de ce coefficient dépend des conditions des surfaces en interaction (humidité, rugosité de surface, couche de lubrification...). Le coefficient de friction μ évolue avec l'amplitude de la rugosité (μ augmente avec la rugosité) ou encore de la longueur d'onde du profil de rugosité (μ diminue avec la longueur d'onde) [88]. Il est aussi possible de diminuer le coefficient de frottement en lubrifiant les contacts. Le tableau 2.1 rassemble un ensemble de valeurs du coefficient de frottement suivant le type de contact.

La rugosité de surface ne modifie pas uniquement l'hydrodynamique du fluide l'entourant (cf. balle de golf), mais peut aussi mener à des pressions de contact local proches des aspérités, où la couche de fluide n'est pas assez épaisse pour séparer les surfaces en contact. Ce phénomène provoque la rupture du film de lubrification et conduit à un plus grand coefficient de friction.

La détermination expérimentale d'un coefficient de frottement peut se faire de manière macroscopique (cf. expérience de première S) ou de manière plus complexe au niveau microscopique. Les mesures microscopiques sont possibles à plusieurs échelles en utilisant soit un microscope à force atomique (rayon de contact de 10 à 100 nm en utilisant la pointe ou 1 à 10 μm en accrochant une bille sur la pointe de l'AFM), soit un appareil à force de surface (rayon de contact de 0,2 à 2 cm [61]). Ces engins permettent de réaliser des expériences de nano et micro-tribologie en mesurant les forces normales et latérales entre des surfaces nanométriques ou micrométriques. Bien que les contraintes et les surfaces en contact ne soient pas du même ordre de grandeur, les expérimentateurs trouvent les mêmes valeurs pour les coefficients de friction [134].

Le coefficient de friction se retrouve dans les milieux granulaires en mesurant l'angle d'avalanche (*i.e.* l'angle critique d'écoulement d'un ensemble granulaire). La surface d'un ensemble granulaire n'est pas plane, elle peut atteindre un angle critique α_c avec l'horizontale au-delà duquel les grains s'écoulent. La stabilité de la surface granulaire pour des angles α inférieurs à α_c s'explique simplement avec la mécanique du solide. Nous pouvons appliquer la loi de Coulomb à une tranche de grains : $T = \mu_s N$. La résultante des forces de réaction ($\vec{F} = \vec{T} + \vec{N}$) fait un angle $\alpha - \phi$ avec la verticale, où $\tan(\phi) = \mu_s$. La surface est au repos, le bilan des forces s'écrit en tenant compte de la force de gravité \vec{P} comme $\vec{F} = \vec{P}$, nous avons donc $\alpha = \phi$. L'avalanche a donc lieu pour un angle α_c , tel que $\tan(\alpha_c) = \mu_s$. La difficulté est d'écrire la relation

entre la contrainte tangentielle et normale dans l'ensemble granulaire. Nous verrons comment il est possible de quantifier le coefficient de frottement à partir de mesures rhéologiques.

Modification et quantification de l'état de surface.

Pour montrer l'effet de l'état de surface sur les propriétés rhéologiques des suspensions concentrées nous modifions chimiquement la rugosité de nos particules. Les billes attaquées chimiquement auront une rugosité plus importante. Une attaque de surface a tendance à creuser les défauts de surface. L'attaque peut se faire avec de la soude. L'échantillon utilisé a été attaqué de telle sorte que l'on dégrade la surface. Une suspension de particules de silice est mise en présence de soude dans un rapport massique soude/ silice de 19/100. La suspension est agitée dans la soude pendant 24 heures, puis rincée avec de l'eau millipore.

Nous utilisons la microscopie à force atomique afin de caractériser l'état de rugosité de nos particules. Cette technique est utilisée couramment pour quantifier la rugosité à l'échelle du nanomètre [22]. Nous nous sommes placés au sommet de la bille afin de mesurer la plus grande surface possible et nous permettre de caractériser de manière quantitative l'état de surface des billes (mode tapping). Elle est dans notre cas de $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

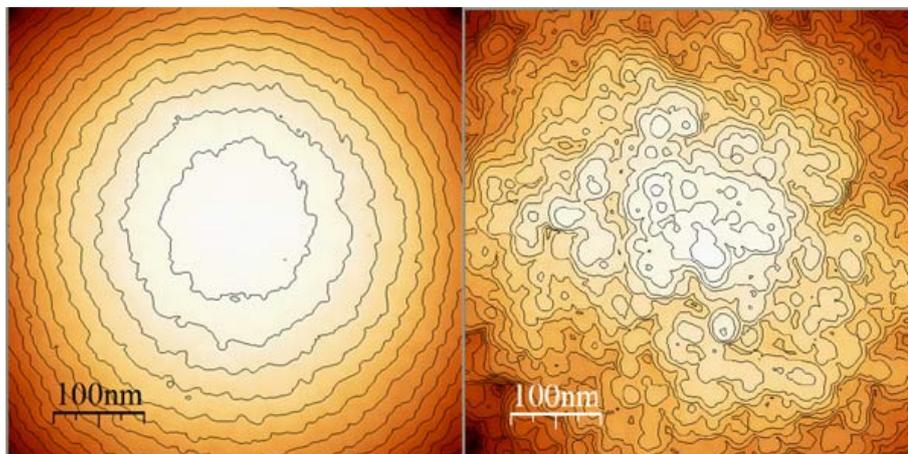


FIG. 2.26: Images AFM. Gauche : Particule de silice de $1,5 \mu\text{m}$ juste après synthèse. Les lignes de niveaux sont espacées de 5nm. Nous pouvons noter la bonne sphéricité de la bille. Droite : Particule de silice de $1,5 \mu\text{m}$ après attaque à la soude (rapport massique soude/silice de 19/100). Les lignes de niveaux sont espacées de 5nm. L'attaque basique introduit de grande hétérogénéité sur la surface.

La figure 2.26 représente deux images AFM de deux surfaces de billes de $1,5 \mu\text{m}$ attaquées chimiquement ou non. Les lignes de niveaux des surfaces des images de la figure 2.26 sont situées tous les 5nm, faisant apparaître la perte de sphéricité de la bille avec l'attaque chimique. Nous voyons également que l'état de surface est bien plus accidenté après l'attaque chimique.

Nous voulons mesurer quantitativement l'état de surface de nos billes. Il est nécessaire "d'aplatir" la surface de la bille pour mesurer un écart moyen des hauteurs. La forme de la particule étant connue, nous pouvons faire cette transformation qui est représentée pour les deux particules sur les figures 2.27.

2.3. TRANSITION D'ENCOMBREMENT

L'échelle de gauche de ces figures permet d'appréhender la hauteur des crevasses dans la surface des particules.

Les profils de l'état de surface des deux types de particules sont représentés en aplati sur la figure 2.28 et en taille réelle sur la figure 2.29.

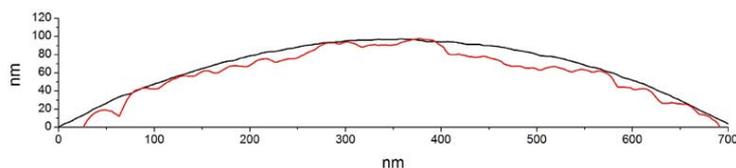


FIG. 2.29: Profil de surface d'une bille de silice de $1,5 \mu\text{m}$ avant et après attaque chimique (les axes des abscisses et ordonnées sont à la même échelle).

Les mesures de microscopie à force atomique nous permettent ainsi de quantifier l'état de rugosité de nos particules. La figure 2.30 trace les distributions des hauteurs des surfaces lisse et rugueuse (centrées sur 0).

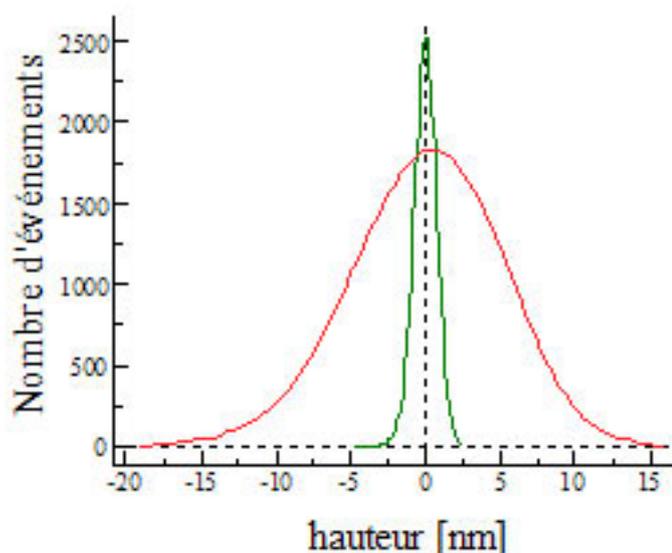


FIG. 2.30: Distribution de la hauteur des surfaces des particules avant et après attaque chimique.

Les valeurs de la rugosité quadratique moyenne pour nos deux particules sont rassemblées dans le tableau 11.

Surface	RMS (nm)	surface scannée (μm^2)
après synthèse	0,68	0,2527
attaquée chimiquement	6,2	0,2913

TAB. 2.2: Valeurs mesurées de la rugosité moyenne avant et après l'attaque chimique de billes de $1,5 \mu\text{m}$ de diamètre.

L'écart quadratique moyen du profil, noté R_q ou RMS, est la valeur quadratique

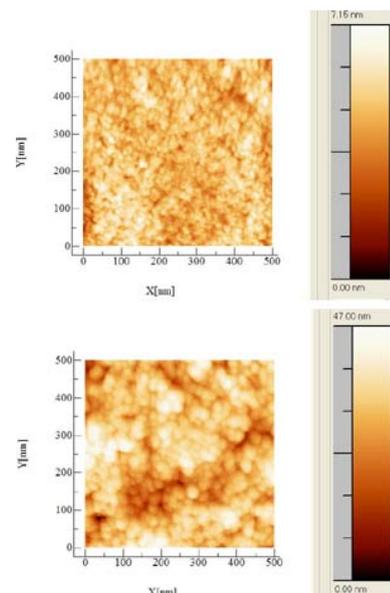


FIG. 2.27: Particule de silice de $1,5 \mu\text{m}$ juste après synthèse (haut) et après attaque à la soude (bas) vue en microscopie à force atomique. L'image est aplatie avec un filtre parabolique pour ne pas prendre en compte la courbure de la particule. Les échelles à droite des images indiquent les amplitudes des hétérogénéités.

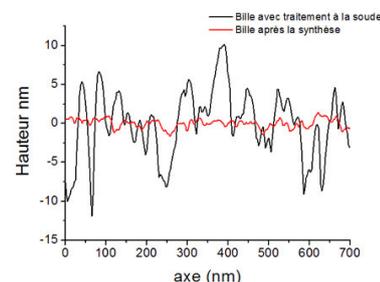


FIG. 2.28: Profil aplati de la surface d'une bille de silice avant et après l'attaque chimique.

moyenne des écarts du profil par rapport à la valeur moyenne du profil (cf. figure 2.31), il est défini comme :

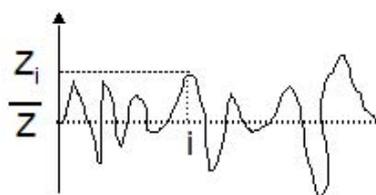


FIG. 2.31: Représentation schématique de la valeur moyenne et valeur au point i d'un profil de surface rugueuse.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}$$

où Z_i est la hauteur à la surface au point i et \bar{Z} est la hauteur moyenne.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à la longueur caractéristique de la couche électrostatique. Nous avons vu que la force ionique est de 0,01 dans le cas classique d'utilisation de notre système. Cette concentration saline correspond à une longueur de 2,8nm. Cette longueur est supérieure à la rugosité moyenne dans le cas des billes lisses ($\sim 0,7$ nm), mais devient inférieure à celle des billes rugueuses ($\sim 6,2$ nm). L'état de surface devrait donc avoir un rôle important sur la contrainte critique d'encombrement.

Revenons un instant au ciment. Dans ce cas la rugosité de surface doit être importante (encore plus avec la formation des hydrates sur la surface [63]). La force ionique est encore plus grande ($[Ca^{2+} \sim 20 \text{mmol/l}]$), entraînant la coagulation du système. Les effets de rugosité de surface ne sont donc pas à négliger !

Adsorption de surfactant.

Pour montrer l'effet d'un agent lubrifiant sur la transition d'encombrement nous avons choisi d'adsorber un tensioactif sur la surface des billes de silice. L'adsorption d'un surfactant sur une surface solide dépend de sa structure, du pH, de la force ionique, de la température. Pour notre propos, nous voulons un tensioactif qui a une haute affinité pour la silice et qui peut former une bicouche sur la surface de nos billes.

Le meilleur moyen pour former une bicouche de tensioactifs sur une paroi solide est d'utiliser un tensioactif bicaténaire. La figure 2.32 montre schématiquement une bicouche de tensioactifs bicaténaire sur une surface solide.

La surface des billes de silice étant chargée négativement, il est préférable d'utiliser un surfactant cationique pour avoir une adsorption de haute affinité. Les ammonium quaternaires ont une forte affinité pour la surface de silice [89]. Il est d'ailleurs possible de construire une paroi de silice sur des objets aussi fascinants que des icosaèdres catanioniques dont l'un des surfactants contient une tête d'ammonium quaternaire (cf. image 2.33) [99].

Le surfactant choisi est donc le bromure de didodecyldiméthylammonium (DDAB) qui s'adsorbe avec une grande affinité, en bicouche, sur une surface de silice [144].

Il est possible de déterminer la quantité de surfactants nécessaires pour former une double couche de tensioactif sur une bille de silice connaissant la surface S_p de la tête polaire du DDAB et la surface des billes de silice S_B par unité de volume. La surface par unité de volume développée par des billes de rayon a , à une fraction volumique de ϕ vaut :

$$S_B = \frac{4\pi a^2}{4/3\pi a^3} \phi = 3 \frac{\phi}{a}$$

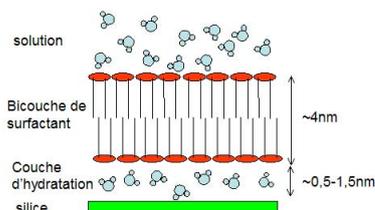


FIG. 2.32: Couches d'eau et de tensioactif adsorbées sur une surface solide.

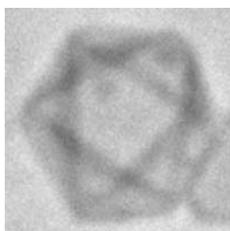


FIG. 2.33: Icosaèdre catanionique recouvert de silice (rayon de $2\mu\text{m}$). Observation en microscopie à contraste de phase [99].

La surface par unité de volume de surfactant S_T à une concentration C vaut :

$$S_T = CN_a S_p$$

La concentration de tensioactif nécessaire pour obtenir une monocouche est donnée en égalisant les deux surfaces ($S_T = S_B$) :

$$C_{monocouche} = 3 \frac{\phi}{a N_a S_p}$$

A.N. Pour $S_p=46 \text{ \AA}^2$, $a = 0,75 \mu\text{m}$ et $\phi = 4,6\%$, il faut une concentration de 1,3mM de DDAB pour former une bicouche de tensioactif sur des particules de silice de $1,5 \mu\text{m}$ à une fraction volumique de 5%.

Expérience :

Le bromure de didodecyldiméthylammonium (DDAB) provient de Fluka. De la mesure de la quantité de carbone totale dans une solution (COT, analyse par combustion, Tekmar Dohrmann Apollo 9000) nous déterminons la concentration de tensioactifs libres en solution et en déduisons la quantité adsorbée. L'isotherme d'adsorption de la figure 2.34 trace l'évolution de la quantité de carbone adsorbé sur la surface de billes de silice de $1,5 \mu\text{m}$ à une fraction volumique de 4,6%. La bicouche est obtenue pour une concentration de 0,9mM de tensioactif au lieu des 1,3mM avec le simple calcul de recouvrement. La différence peut s'expliquer si on ne forme pas une parfaite bicouche.

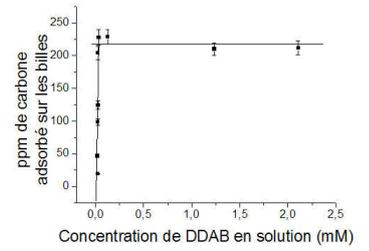


FIG. 2.34: Isotherme d'adsorption du DDAB sur des billes de silice de diamètre $1,5 \mu\text{m}$ et de fraction volumique de $\phi=4,6\%$ (barre d'erreur estimée à 5%).

Effet de l'état de surface sur la contrainte critique d'encombrement

Maintenant que nous connaissons quantitativement l'état de surface de nos particules nous effectuons des mesures rhéologiques en écoulement (géométrie Couette, gap 0,25mm, diamètre extérieur de 17,5mm, vitesse imposée RFS2). La figure 2.35 représente les contraintes et les taux de cisaillement critiques en fonction de la fraction volumique pour les trois états de surface.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.35, le taux de cisaillement critique est modifié dans le sens attendu : une augmentation de la rugosité provoque l'encombrement à de plus faibles taux de cisaillement à une même fraction volumique alors que l'ajout de tensioactif se traduit par une augmentation du taux critique. La lecture des contraintes critiques est encore plus parlante car elle ne dépend pas de la concentration (avec toutefois une déviation aux faibles et fortes fractions volumiques). L'état de surface des particules a donc des conséquences énormes sur la contrainte critique d'encombrement. Une augmentation de la rugosité de surface, qui se traduit d'un point de vue tribologique par une augmentation du coefficient de frottement, entraîne une forte diminution de la contrainte critique d'encombrement et donc favorise le blocage de la suspension. Au contraire, une lubrification des contacts avec l'adsorption d'un tensioactif sur la surface augmente fortement la contrainte critique. Il faut donc un gradient de vitesse plus important pour arrêter l'écoulement de la suspension. L'effet mesuré est donc celui attendu avec un gradient de cisaillement critique d'autant plus fort (à même fraction volumique) que le coefficient de friction est faible.

Nous pouvons donc nous intéresser de plus près à l'effet de l'état de surface

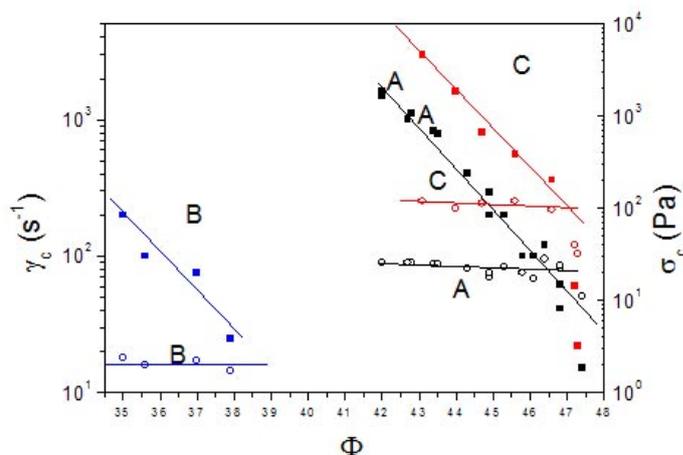


FIG. 2.35: Contrainte critique (symboles ouverts, échelle de droite) et taux de cisaillement critique (symboles fermés, échelle de gauche) de la transition d'encombrement de suspensions de particules de silice ($1\mu\text{m}$ de diamètre) ayant des états de surface différents : (A) particules obtenues après synthèse (courbe du centre), (B) après une attaque à la soude (courbe du bas), (C) après l'adsorption d'un tensioactif (courbe supérieure).

sur les propriétés d'écoulement des suspensions.

Toutes ces propriétés d'écoulement trouvent une explication avec le coefficient de friction.

Les surfactants ont la propriété de lubrifier les contacts. Bosschkova [23] montre dans sa thèse l'influence de la structure des surfactants sur le coefficient de friction. Elle contrôle le paramètre d'empilement critique (CPP) en utilisant une série de surfactants gemini (12s12 avec un espacer s variant de 3 à 12). Le coefficient de friction varie sur deux décades en modifiant le CPP. La diminution du coefficient de frottement peut s'expliquer en terme de rigidité de la couche de tensioactifs formée, lorsque le CPP est proche de 1 ($s=3$), la couche de surfactant est dense avec une forte résistance à la compression ce qui donne une faible force de friction, alors qu'une augmentation de la taille de l'espacer provoque une diminution de la rigidité des couches et donc un plus grand coefficient de friction. Un surfactant qui forme une structure avec un CPP proche de l'unité semble être idéal pour avoir un coefficient de frottement le plus faible. La rigidification de la double couche peut aussi se faire en utilisant des mélanges catanioniques (surfactants cationique et anionique). Ainsi un mélange non stœchiométrique de SOS/CTAB donne un bon effet lubrifiant [23].

L'affinité du tensioactif pour la surface est importante pour éviter que la couche de surfactants se décroche de la surface solide sous cisaillement, ce qui se traduit par une brusque augmentation du coefficient de friction [11]. Les surfaces utilisées en microélectronique doivent être planes au niveau atomique. Des coulis de silice à pH élevé sont utilisés pour polir mécaniquement (et chimiquement) de telles surfaces. La corrosion est trop forte avec les particules natives, il est nécessaire de les recouvrir de tensioactif pour réduire la corrosion et avoir des surfaces plus lisses. Une plus faible corrosion peut s'expliquer avec l'effet de la lubrification ou l'augmentation de la force répulsive induite par les agrégats de CTAB adsorbés sur la surface de billes de silice. Or les

auteurs montrent que l'énergie répulsive de la double couche électrostatique est bien inférieure à la force appliquée sur chaque particule. L'adsorption de surfactant a donc bien un effet lubrificateur. Cependant, au-delà d'une force tangentielle critique, la couche de tensioactif se décroche de la surface entraînant une brusque augmentation de la contrainte normale et donc du coefficient de frottement [67]³. Cette augmentation est d'autant plus rapide que la chaîne est courte [11] (la lubrification est plus importante avec des chaînes longues [48]) et que la force ionique est grande (donc que l'affinité du tensioactif avec la surface diminue).

Dans le cas des ciments, nous utilisons des polymères. Ces derniers ont la propriété de défloculer les gains de ciment pour diminuer la viscosité de la pâte. Mais ils peuvent aussi être utilisés comme lubrifiant sur des grains solides [164]. La suspension concentrée de ciment (par extension de mortier ou de béton) doit être pompable voir même extrudable [97], donc faiblement floculée, tout en évitant la sédimentation des grains. Il existe deux moyens pour éviter toute ségrégation : augmenter la viscosité ou gélifier le système. Nous verrons plus en détails ces deux techniques dans le chapitre 3. Dans les deux cas nous voulons éviter les pertes d'énergie lors du malaxage, ou les pertes de charge dans les tuyaux. Van Damme *et al* ont montré [152] que la viscosité d'une suspension cimentaire augmente de façon anormale au-delà d'une concentration critique, avec l'apparition d'une force normale. L'apparition d'une force normale peut s'interpréter comme une dilatance (c'est à dire la propriété des suspensions granulaires concentrées d'augmenter de volume sous cisaillement) ou l'apparition de chaînes de force. La deuxième supposition est plus crédible à la vue des concentrations auxquelles apparaissent ce phénomène (<50% pour un système polydisperse). Hélène Lombois-Burger [97] a confirmé ces résultats en corrélant l'augmentation de la force tangentielle avec la force normale. Elle obtient aussi avec une mesure rhéologique une valeur du coefficient de friction (0,6-1) proche de celle attendue lors du frottement de polymère contre polymère. Dans le cas étudié les polymères mis en solution ont un autre effet : augmenter la viscosité de la solution interstitielle pour augmenter la force hydrodynamique et donc augmenter la contrainte critique où les grains peuvent entrer en contact.

L'effet de la force ionique sur la contrainte critique d'encombrement n'est plus le même dans le cas des particules rugueuses. La figure 2.36 trace les évolutions de la contrainte critique σ_c en fonction de la concentration en sel monovalent (NaNO_3). Dans le cas où la rugosité de surface est inférieure ou du même ordre de grandeur à la longueur de Debye ($\text{RMS}=0,7$ comparé à $\kappa^{-1}=3\text{nm}$ à 0,4 pour une force ionique allant de 0,01 à 0,6) nous avons bien une décroissance σ_c avec l'augmentation de la force ionique. Au-delà de la concentration critique de coagulation ($I\sim 0,6$), la suspension flucule, σ_c augmente du fait de la formation du gel $\sigma_c = \sigma_{gel} + \sigma_{friction}$

³Mesure AFM de la force de friction d'une bicouche de phospholipide sur de la silice. L'adsorption des lipides sur la surface de silice réduit considérablement la force de friction jusqu'au moment où la contrainte normale est suffisante pour arracher la bicouche, ce qui entraîne une brusque augmentation de la contrainte tangentielle pour atteindre sa valeur lors d'un contact silice/silice. Les lipides jouent un rôle important dans la lubrification des joints.

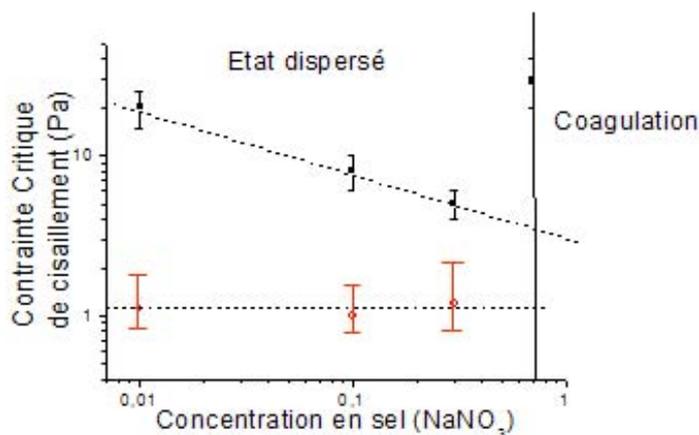


FIG. 2.36: Evolution de la concentration critique d'encombrement en fonction de la concentration en sel et pour des billes lisses ou rugueuses. Notons que l'ajout de sel n'a aucune conséquence sur la contrainte critique des particules rugueuses.

Conclusion

La rugosité de surface joue un rôle crucial dans le comportement rhéologique de suspensions concentrées, et principalement dans le rhéoépaississement.

L'augmentation de la rugosité de surface réduit les forces hydrodynamiques [22] entre deux particules, ce qui facilite le blocage d'une suspension concentrée sous cisaillement. Le principal effet de la rugosité est de créer un terme non nul dans le moment de force induit par une particule sur ses voisins. Le premier moment des forces appliquées sur une particule est donc non nul ce qui provoque l'apparition d'une contrainte normale dans la suspension [170]. Par ailleurs, le choix du polymère est primordial pour limiter la friction entre les grains. Raviv *et al* [131] montrent l'effet de la nature du polymère sur la lubrification de surface solide. Ils montrent que des polymères chargés en brosses ont un plus grand effet lubrifiant que des polymères non chargés ou linéaires.

2.3.5 Analogie avec les granulaires : force normale

Une suspension de particules ou de macromolécules mise sous écoulement présente des interactions asymétriques dues à la présence de forces non hydrodynamiques. Ces interactions asymétriques conduisent à la formation de microstructures anisotropes qui elles même impliquent des champs de contraintes non symétriques se traduisant par l'apparition d'une force normale.

La mesure de la force normale permet d'accéder indirectement à la caractérisation de la microstructure des suspensions.

Méthode

Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec le rhéomètre à vitesse imposée (RFSII). Afin de mesurer la contrainte de cisaillement, la première et la deuxième différence de contrainte normale N_1 et N_2 , nous avons utilisé deux géométries : cône-plan (25mm de diamètre, angle de 0,04rad) et un plan-plan

(25mm de diamètre, entrefer de 50 à 500 μm). L'absence de glissement à la paroi a été vérifiée en faisant varier l'entrefer de 50 à 500 μm de la géométrie plan-plan (cf. figure 2.37). L'évaporation du fluide interstitiel est évitée en recouvrant l'échantillon d'huile vaseline.

Dans le cas d'une géométrie cône-plan, la contrainte tangentielle σ , et la première différence de contrainte normale N_1 s'expriment à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, en corrigeant les effets d'inertie de la géométrie, en fonction du couple C et de la force normale F :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \frac{3C}{2\pi d^3}$$

$$N_1(\dot{\gamma}) = \frac{2F}{\pi d^2}$$

où d est le diamètre du plateau.

Pour une géométrie plan-plan de rayon r , la contrainte de cisaillement et la différence de contrainte normale N_1-N_2 ont pour expression :

$$\tau(\dot{\gamma}_r) = \frac{3C}{2\pi d^3} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{d(\ln C)}{d(\ln \dot{\gamma}_r)} \right)$$

$$N_1 - N_2(\dot{\gamma}_r) = \frac{2F}{\pi d^2} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{d(\ln F)}{d(\ln(\dot{\gamma}_r))} \right) \quad (2.1)$$

La combinaison des deux expressions permet de déterminer N_1 et N_2 .

Nous avons étudié les effets de la force normale uniquement en écoulement continu. Nous étudions les variations des contraintes tangentielles σ et normales N_1 , N_2 en fonction du gradient de cisaillement et de la fraction volumique en particules. Les échantillons sont précisailés pendant 10min à une contrainte inférieure à la contrainte critique d'encombrement. Les mesures sont réalisées à 25°C.

Signe de la force normale

Lorsque la force normale est positive, le fluide complexe cisailé tend à pousser les plateaux (plan ou conique) du rhéomètre. Dans le cas contraire, c'est à dire quand le fluide entraîne une attraction des plateaux, nous avons une force normale négative.

Un fluide Newtonien comme l'eau, l'huile ou le miel cisailé entre deux plaques présentera seulement une contrainte tangentielle, une force qui est parallèle aux plaques. Certains fluides, comme une solution de polymère, se comportent différemment sous cisaillement. Il peut apparaître une force normale positive, perpendiculaire aux plaques, en plus de la contrainte tangentielle (effet Weissenberg). Cet effet a pour conséquence de repousser les plateaux. Les granulaires présentent aussi un phénomène de dilatance sous écoulement, qui est la conséquence des frottements entre les grains, c'est ce qui rend difficile leur extrusion.

Le phénomène inverse se produit dans les polymères cristaux liquides. Sous un cisaillement, ces fluides ont tendance à attirer les plateaux. Ce phénomène se

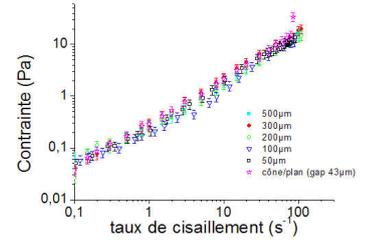


FIG. 2.37: Invariance de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement avec le type (cône/plan et plan/plan) et le gap entre le plan/plan.

retrouve dans les suspensions de nanotubes de carbone dispersés dans une solution de polymère Newtonien [96]. Les nanotubes de carbone forment des agrégats qui s'organisent en rouleaux sous cisaillement. Un comportement équivalent est observé dans des émulsions attractives [115].

Laun a mesuré la première et la deuxième différence de contrainte normale N_1 et N_2 pour des suspensions concentrées. Il trouve que N_1 est négative et N_2 positive, ce qui est l'inverse des comportements habituellement observés. Il trouve une relation en N_1 , N_2 et la contrainte tangentielle σ : $2N_2 \sim -N_1 \sim |\sigma|$.

Expériences

Les expériences suivantes décrivent les évolutions de la contrainte normale pour des suspensions concentrées de billes de silice de diamètre $1\mu\text{m}$ rugueuses (attaquées à la soude) ou non. Le comportement rhéologique de ces suspensions est le même que celui des particules non modifiées chimiquement mais la vitesse et la contrainte critique d'encombrement sont plus faibles ce qui permet de mieux étudier ces suspensions en géométrie cône/plan ou plan/plan⁴ en fonction de la fraction volumique.

La première expérience consiste à vérifier le rapport entre la première et la deuxième différences de contrainte normale en fonction de la vitesse. La figure 2.38 trace l'évolution de N_1 et N_2 et de la contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de billes de silice non rugueuses de $1\mu\text{m}$ de diamètre et à une fraction volumique de 43%. La détermination de N_2 est possible avec l'équation 2.1 et en observant que la force normale, mesurée en plan/plan évolue linéairement avec le taux de cisaillement ($\frac{d(\ln F)}{d(\ln(\dot{\gamma}_r))} = 1$).

Les gradients de cisaillement se situent avant le rhéoépaississement. Les mesures sont en accord avec celles de Laun [92], avec un N_1 négatif et un N_2 positif. Cependant notre observation est faite avant le rhéoépaississement. Dans la suite nous ne nous intéresserons plus qu'à la première contrainte normale.

Nous avons observé ce comportement pour toutes les fractions volumique supérieures à 35%. Au delà du taux critique de cisaillement les évolutions de la contrainte normale dépendent de la fraction volumique en solide. Dans la suite de notre étude nous ne considérerons plus que la première différence normale que nous appellerons, pour simplifier, contrainte normale.

La figure 2.39 trace les évolutions de la contrainte tangentielle et de la première différence de la contrainte normale au cours du temps et en fonction du taux de cisaillement pour une suspension à une fraction volumique de 41,5%. L'augmentation du taux de cisaillement se traduit par une augmentation de la contrainte tangentielle et par une diminution de la contrainte normale. En plus de cette évolution continue des contraintes normale et tangentielle nous avons une fluctuation de la contrainte tangentielle qui s'accompagne d'une fluctuation de la contrainte normale.

Si nous augmentons un peu la fraction volumique à 42,5% (cf. figure 2.40), nous pouvons observer, au delà d'un taux critique de cisaillement, des fluctuations en phase mais de signes opposés des deux contraintes. Nous pouvons aussi remarquer que la suspension a les mêmes propriétés rhéologiques si nous

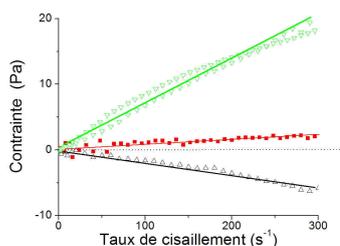


FIG. 2.38: Evolution des différences de contrainte normale N_1 et N_2 en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de billes non rugueuses de $1\mu\text{m}$ à $\phi=43\%$. ∇ contrainte tangentielle (mesurée en cône/plan $\varnothing=20\text{mm}$, $\theta=0,04\text{rad}$, et plan/plan $\varnothing=20\text{mm}$, entrefer= $200\mu\text{m}$), Δ première différence de contrainte normale N_1 (cône/plan), \blacksquare deuxième différence de contrainte normale N_2 . Le rhéoépaississement n'est pas représenté sur cette figure, il apparaît après 300s^{-1} .

⁴Nous sommes en effet limités à de faibles vitesses de cisaillement, au delà de 1000s^{-1} l'entrefer se vide !

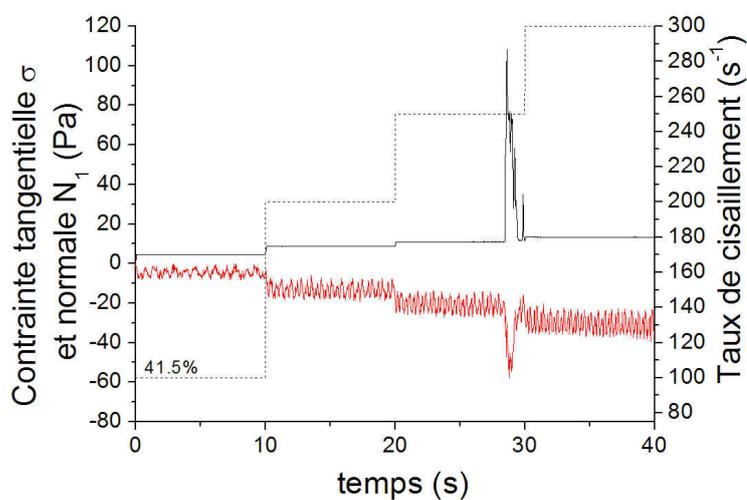


FIG. 2.39: Mesure en écoulement. Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale (courbe continue du haut et du bas respectivement, échelle de gauche) pour 4 vitesses de cisaillement (courbe en pointillé, échelle de droite). L'augmentation du gradient de cisaillement s'accompagne d'une augmentation continue de la contrainte tangentielle et d'une diminution de la contrainte normale. Nous pouvons observer une fluctuation positive de la contrainte tangentielle qui s'accompagne d'une fluctuation négative de la contrainte normale (N_1). Géométrie cône/plan, particules de $1\mu m$ rugueuses, $\phi=41,5\%$.

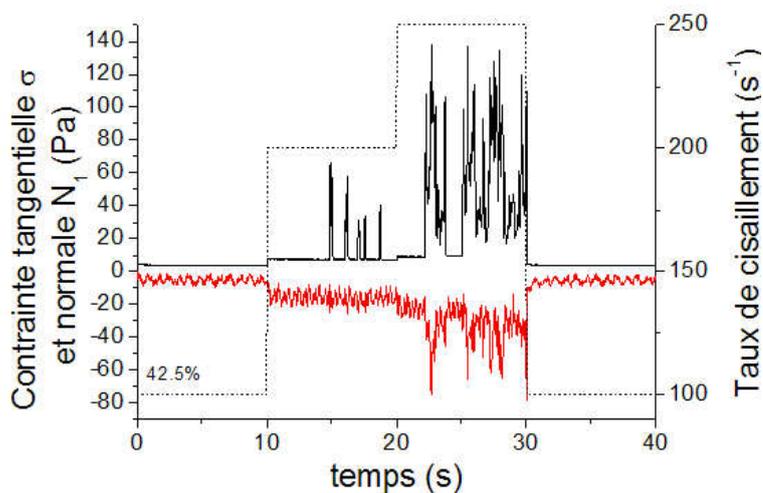


FIG. 2.40: Mesure en écoulement. Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale (courbe continue du haut et du bas respectivement, échelle de gauche) pour 4 vitesses de cisaillement (courbe en pointillé, échelle de droite). Toutes les fluctuations positives de la contrainte tangentielle sont en phase avec des fluctuations négatives de la contrainte normale (N_1). Géométrie cône/plan, particules rugueuses de $1\mu m$ de diamètre, $\phi=42,5\%$.

rediminuons le taux de cisaillement (temps entre 30 et 40 s). Cette observation montre que l'échantillon n'a pas été expulsé de la géométrie (dans le cas contraire nous avons une forte diminution de la contrainte tangentielle pour un même taux de cisaillement).

Dans ce domaine de faible fraction volumique, toute augmentation, qu'elle soit continue ou fluctuante, de la contrainte tangentielle s'accompagne d'une diminution, en phase, de la contrainte normale. Les suspensions de particules anisotropes, telles que les polymères à cristaux liquide ou encore de particules de kaolin [113] particules ont une force normale négative sous cisaillement. Ce comportement s'explique avec l'anisotropie des particules [90]. L'apparition d'une contrainte normale négative se retrouve dans de nombreuses suspensions concentrées de particules. Laun [92] observe une contrainte normale négative pour des particules colloïdales dans un fluide Newtonien à des fractions volumiques importantes (50%) et à haut taux de cisaillement, lorsque les suspensions rhéoépaississent. D'autres auteurs [4] montrent aussi une contrainte normale négative avec des particules de $12\mu\text{m}$ creuses (donc de densité proche de 1), dans un fluide non-Newtonien. La contrainte normale est négative en dessous de la contrainte critique de rhéoépaississement.

Brady et Vicic [27] montrent que la première différence de contrainte normale d'une suspension de particules de sphères dures est contrôlée, lors du cisaillement, par la compétition de la contribution des forces d'agitation thermique et hydrodynamiques. La contribution Brownienne est positive et importante à faible nombre de Péclet. La contribution des forces hydrodynamiques est négative et dominante aux grands nombres de Péclet où il y a la formation de grands agrégats anisotropes de particules.

Dans d'autres simulations numériques, les collisions anisotropes entraînent un angle moyen de collision qui fait que la contrainte normale est négative [169]. Le signe de la force normale peut être inversé suivant la concentration en particules et le coefficient de restitution [1]. La force normale est négative à faible fraction volumique et à faible coefficient de restitution alors qu'elle devient positive à forte fraction volumique et fort coefficient de friction. Le coefficient de restitution changeant l'angle moyen de collision.

La figure 2.42 trace les évolutions des contraintes pour une suspension à une fraction volumique de 43%. Nous avons toujours une diminution de la contrainte normale avec le taux de cisaillement. L'apparition des fluctuations de la contrainte tangentielle s'accompagne, cette fois-ci, de fluctuations positives de la contrainte normale (cf. figure 2.41). Nous avons ici un comportement qui se rapproche de celui observé dans les granulaires. Ce comportement est d'autant plus marqué que l'on augmente la fraction volumique en solide (cf. figure 2.43 et 2.45 pour des fractions volumiques de 43,5 et 44%). Un milieu granulaire mis sous cisaillement présente des fluctuations positives de contrainte normale [12], qui proviennent de la formation de chaînes de forces [34]. Le comportement observé dans notre système est plus complexe et doit prendre en compte la concentration en particules. Il est intéressant d'étudier l'évolution de la microstructure de nos suspensions en fonction de la vitesse. La mesure d'une force normale négative à faible gradient de cisaillement peut être due à l'alignement des particules et à la formation d'agrégats anisotropes. Seule la deuxième hypothèse permet aussi de justifier l'augmentation de la contrainte tangentielle.

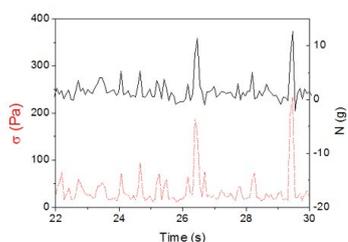


FIG. 2.41: Evolution temporelle de la contrainte de cisaillement (courbe inférieure) et de la force normale (courbe supérieure) montrant que les fluctuations sont en phase (particules de $2.5\mu\text{m}$, $\phi=44\%$, $\dot{\gamma}=50\text{s}^{-1}$)

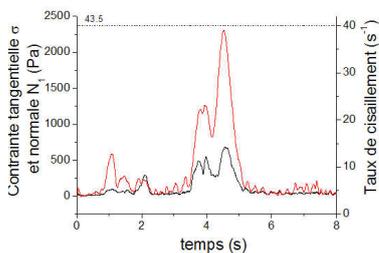


FIG. 2.43: Mesure en écoulement. Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale (courbe continue du haut et du bas respectivement, échelle de gauche) à un gradient de cisaillement constant (courbe en pointillé, échelle de droite). Les fluctuations positives de la contrainte tangentielle s'accompagnent de fluctuations positives importante et en phase de la contrainte normale (N_1). Géométrie cône/plan, particules rugueuses de $1\mu\text{m}$, $\phi=43,5\%$.

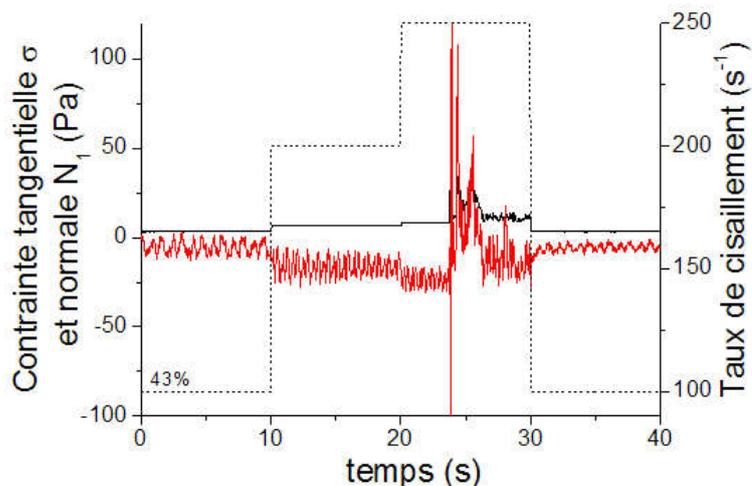


FIG. 2.42: Mesure en écoulement. Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale (courbe continue du haut et du bas respectivement, échelle de gauche) pour 4 vitesses de cisaillement (courbe en pointillé, échelle de droite). Nous avons une diminution de la contrainte tangentielle avec le gradient de cisaillement en dessous d'une contrainte critique. Au delà d'une contrainte critique nous observons des fluctuations positives de la contrainte tangentielle avec, cette fois-ci, des fluctuations positives en phase de la contrainte normale (N_1). Géométrie cône/plan, particules rugueuses de $1\mu\text{m}$, $\phi=43\%$.

Nous pouvons faire le parallèle entre notre système et ceux utilisés par Gadala-Maria (suspensions de particules non Browniennes [60, 86]) et Behringer (milieu granulaire [149]). Dans les deux cas les auteurs montrent expérimentalement un comportement transitoire de la contrainte lors du changement du sens de rotation du système. Ce comportement transitoire provient dans les deux cas d'une structuration anisotrope des particules mises sous cisaillement. Les auteurs cisailent dans un sens leurs particules, arrêtent l'écoulement puis le relancent soit dans le même sens soit dans le sens opposé. Lorsque le cisaillement est repris dans le même sens, la contrainte revient très rapidement à la valeur sous écoulement constant. Par contre lorsque le cisaillement est repris dans la direction opposée, ils observent une diminution de la contrainte qui remonte ensuite à sa valeur sous écoulement constant. Ce phénomène se comprend facilement dans les cas des granulaires où nous avons la formation de chaînes de forces qui ne résistent que dans un seul sens⁵ (cf. figure 2.44) : une perturbation dans un sens différent du sens de cisaillement appliquée pour bloquer le système conduit à une "liquéfaction" du système [35].

Le cas des suspensions est un peu plus complexe. Galada-Maria *et al* montrent que la baisse de contrainte tangentielle s'accompagne d'une diminution de la contrainte normale jusqu'à un minimum négatif avant de remonter à une valeur positive. Or nous avons pu voir, en mesurant le comportement des contraintes normales et tangentielles, que les fluctuations de la contrainte s'accompagnent de fluctuations négatives de la contrainte normale en dessous d'une certaine fraction volumique et de fluctuations positives au delà de cette fraction volumique critique. La formation d'agrégats hydrodynamiques anisotropes permet de justifier les fluctuations négatives de la force normale. Si nous augmentons

⁵Exemple de la voûte qui tient dans un sens, mais qui s'effondre lorsque l'on applique une force dans le sens opposé.

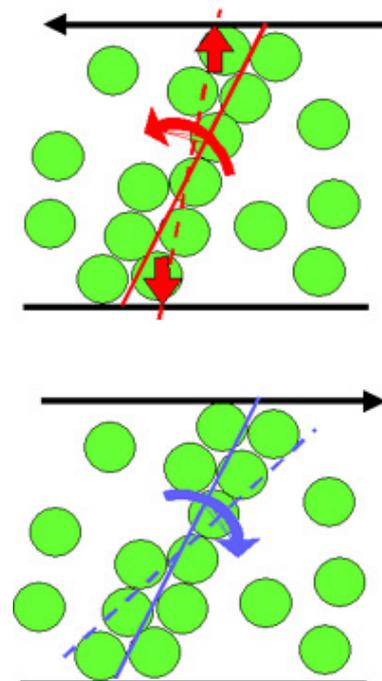


FIG. 2.44: Représentation schématique d'une chaîne de particules formée lors d'un cisaillement de droite à gauche. Représentation supérieure, le système est soumis à un cisaillement dans le même sens que précédemment : les particules tendent à pousser les plateaux pour pouvoir s'écouler. Image du bas, les particules sont cisailées dans le sens opposé : destruction de la chaîne de particules sans avoir de contrainte tangentielle.

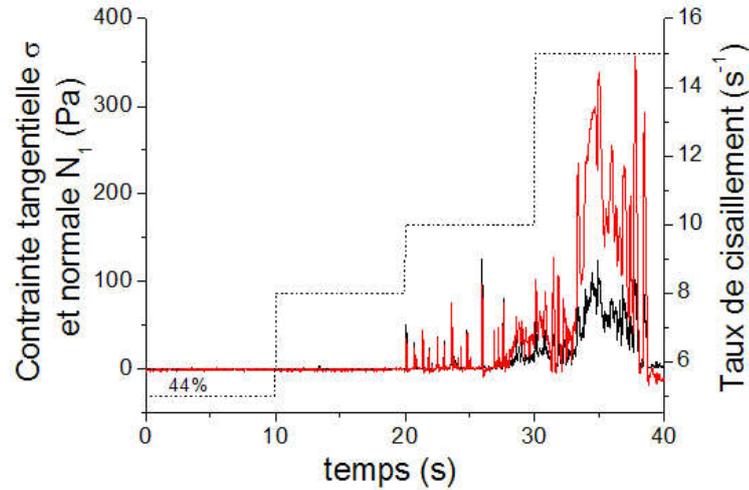


FIG. 2.45: Mesure en écoulement. Evolution de la contrainte tangentielle et de la contrainte normale (courbe continue du haut et du bas respectivement, échelle de gauche) à 4 gradients de cisaillement (courbe en pointillé, échelle de droite). Rapide apparition des fluctuations positives de la contrainte tangentielle et normale (N_1). Géométrie cône/plan, particules rugueuses de $1\mu m$, $\phi=44\%$.

la concentration de ces agrégats, soit en augmentant la vitesse, soit en augmentant la fraction volumique de particules, alors nous pouvons imaginer que l'on puisse faire percoler ces agrégats sous cisaillement. Cette percolation se traduit par l'apparition d'une contrainte normale positive. Elle sera d'autant plus marquée que la concentration en agrégats sera importante et que les contacts entre les agrégats seront rugueux.

L'ensemble des valeurs moyennes des contraintes tangentielles et normales en fonction du taux de cisaillement et de la fraction volumique solide est représenté respectivement à gauche et à droite de la figure 2.46.

En dessous d'une fraction volumique de 42,5% nous avons une contrainte normale négative pour une contrainte tangentielle positive. Au delà de cette concentration critique elle est positive.

Sur la figure 2.47 nous traçons l'évolution de la contrainte normale en fonction de la contrainte tangentielle en échelle bilogarithmique, pour 4 concentrations en particules supérieures à la concentration critique. Bien que les résultats soient assez dispersés, nous avons un comportement général : la contrainte normale σ_T évolue linéairement avec la contrainte tangentielle σ_T . Cette relation linéaire entre les deux contraintes orthogonales permet de définir un coefficient de friction $\mu = \frac{\sigma_T}{\sigma_N}$. Nous trouvons dans tous les cas une valeur proche de 0,5.

La figure 2.48 trace l'évolution de la contrainte tangentielle en fonction de la contrainte normale pour une suspension de particules à 43,5% (cas d'une fluctuation). Nous trouvons un coefficient de friction "apparent" de 0,5.

Il semble une fois de plus qu'il soit possible de faire une analogie avec les granulaires. Il y a une relation linéaire entre la contrainte normale et la contrainte tangentielle dans une suspension de particules (colloïdale ou non).

L'analogie peut être encore poussée plus loin avec les milieux granulaires. Des simulations numériques [160, 27] montrent que l'anisotropie des chocs entre les grains se traduit par l'apparition d'une force normale négative. Celle-ci

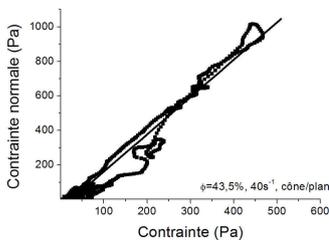


FIG. 2.48: Evolution de la contrainte normale (N_1) en fonction de la contrainte tangentielle. Cette évolution correspond aux fluctuations de la figure 2.43. Nous avons une relation linéaire entre les contraintes normale et tangentielle, qui donne lieu à un coefficient de friction $\mu \sim 0,5$.

2.3. TRANSITION D'ENCOMBREMENT

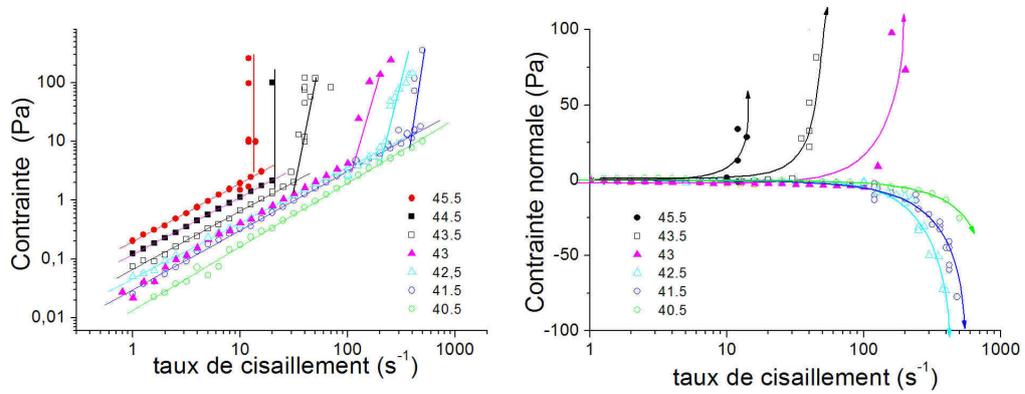


FIG. 2.46: Evolution, en fonction de la fraction volumique solide, du logarithme des contraintes tangentielle (gauche) et normale (droite) en fonction du logarithme du taux de cisaillement. Suspension de billes de silice rugueuses de 1 μ m.

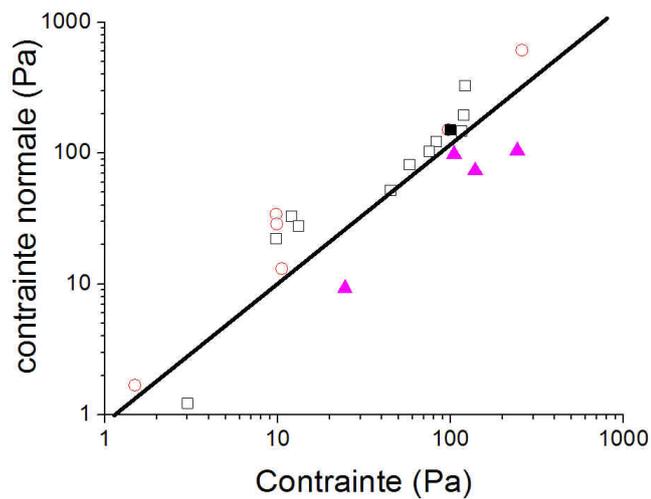


FIG. 2.47: Evolution linéaire de la contrainte normale en fonction de la contrainte tangentielle (pente de 1 en échelle bi-logarithmique) dans le régime des fluctuations positives. Suspensions de silice de 1 μ m de diamètre, rugueuses : \circ 45,5%, \blacksquare 44,5%, \blacktriangle 43%, \square 43,5%. Géométrie cône/plan.

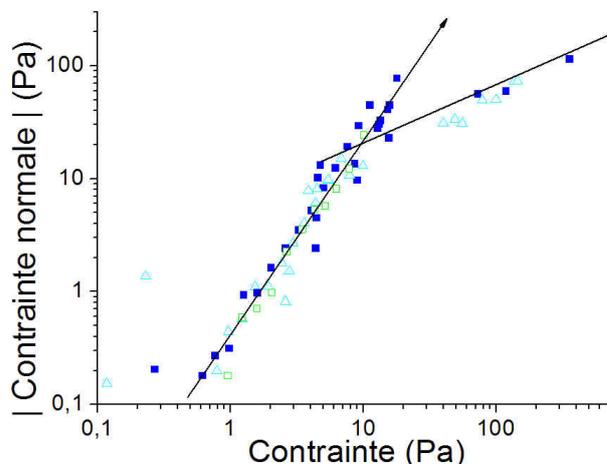


FIG. 2.49: Valeur absolue de la valeur de la contrainte normale en fonction de la contrainte tangentielle dans le régime des fluctuations négatives de la force normale. Dans le régime où nous n'avons pas de fluctuation de contrainte nous avons $\sigma_N \sim \sigma^2$, lorsque les fluctuations apparaissent nous observons une rupture de la pente avec une contrainte tangentielle qui augmente plus rapidement que la contrainte normale. Suspensions de silice de $1\mu\text{m}$ de diamètre, rugueuses : Δ 42,5%, \blacksquare , 41,5% \square 40%. Géométrie cône/plan.

n'est pas observable à forte fraction volumique car nous avons rapidement la formation de chaînes de forces qui ont tendance à pousser sur les parois des géométries et donc à causer une force normale positive. Si nous nous plaçons à des fractions volumiques plus faibles, il n'est plus possible de former de telles chaînes : l'anisotropie des chocs entre les particules est donc observable au travers de l'apparition d'une force normale négative.

Nous représentons sur la figure 2.49, l'évolution de la valeur absolue de la contrainte normale en fonction de la contrainte tangentielle dans le cas où la concentration en particules est faible. Dans ce cas nous avons deux régimes :

- avant les fluctuations, la valeur absolue de la contrainte normale évolue suivant le carré de la contrainte tangentielle. Ce régime correspond à une diminution de la contrainte normale avec l'augmentation du taux de cisaillement, alors que la contrainte tangentielle évolue suivant une loi de puissance avec le gradient de cisaillement (cf. partie 2.2.2).
- à plus grand taux de cisaillement, la contrainte normale diminue toujours mais nous avons une forte augmentation de la valeur moyenne de la contrainte tangentielle qui provient des fluctuations d'encombrement. L'opposé de la contrainte évolue linéairement avec la contrainte tangentielle.

Sur la figure 2.50 nous traçons l'évolution de la contrainte normale en fonction du taux de cisaillement pour des concentrations toujours inférieures à cette concentration critique. La valeur absolue de la contrainte tangentielle évolue comme le carré du taux de cisaillement, et ce quelque soit le type de régime : $-\sigma_N \sim \dot{\gamma}^2$.

2.3.6 Agrégats anisotropes.

Nous avons réalisé des mesures de conductivité sous cisaillement dans une géométrie Couette à vitesse imposée. Les détails de la machine utilisée sont

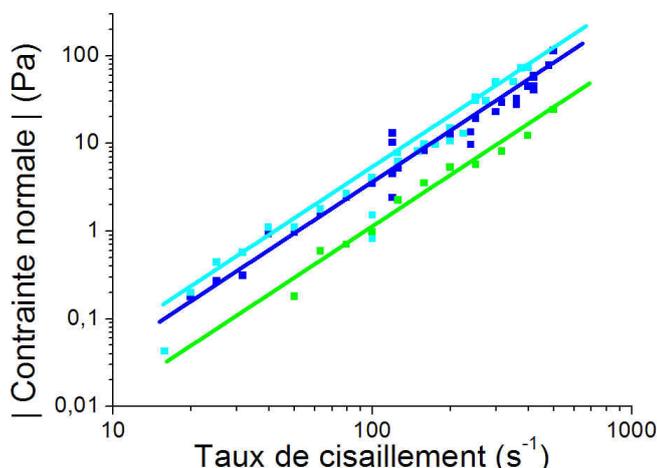


FIG. 2.50: Evolution de la valeur absolue de la contrainte normale en fonction du taux de cisaillement. La contrainte tangentielle évolue avec le carré du taux de cisaillement pour toutes les vitesses de cisaillement. Suspensions identiques à celles de la figure 2.49.

décrits dans la référence [141]. Ce montage a été utilisé par Bertrand *et al* pour mesurer les différences de conductivité sous écoulement d'une suspension de BiOCl dans les sens de la vorticité, de la vitesse et du gradient de vitesse. Ces suspensions montrent aussi une transition d'encombrement sous cisaillement. Les auteurs montrent que la suspension est isotrope au repos mais ils observent que les conductivités dans la direction de la vorticité et de la vitesse sont plus grandes que celles dans le sens du gradient.

Les mesures de conductivité permettent de suivre la connectivité de la phase aqueuse continue dans une des trois directions. Les mesures de Bertrand montrent que les structures formées lors du rhéoépaississement s'alignent dans la direction de l'écoulement. Cependant la conductivité dans le sens de la vorticité est plus importante que celle dans le sens de l'écoulement ce qui signifie que nous ne sommes pas en présence de simples plans de particules qui se formeraient dans le sens de l'écoulement.

Nous avons réalisé des mesures similaires avec une suspension de billes de silice monodisperses de $1\mu\text{m}$ de diamètre (même suspension utilisée dans le paragraphe précédent). Nous n'avons pas mesuré de différences notables de la conductivité dans le sens du gradient de cisaillement. Les mesures de conductivité ont été réalisées à 1KHz. Nous représentons l'évolution de la résistivité dans le sens de l'écoulement et de la vorticité.

La conductivité (inverse de la résistivité) est égale dans les trois directions lorsqu'il n'y pas d'écoulement. La figure 2.51 montre que dès la suspension est mise en écoulement nous avons une forte augmentation de la résistivité dans le sens de la vorticité et une très légère dans le sens de la vitesse. La résistivité atteint très rapidement un plateau aux faibles vitesses. Ce comportement doit provenir de l'alignement des particules. Cet alignement dans le sens de la vitesse provoque une anisotropie de conduction qui se traduit par une baisse de la conductivité dans le sens de la vorticité.

Lorsque l'on augmente le taux de cisaillement jusqu'à la valeur critique d'en-

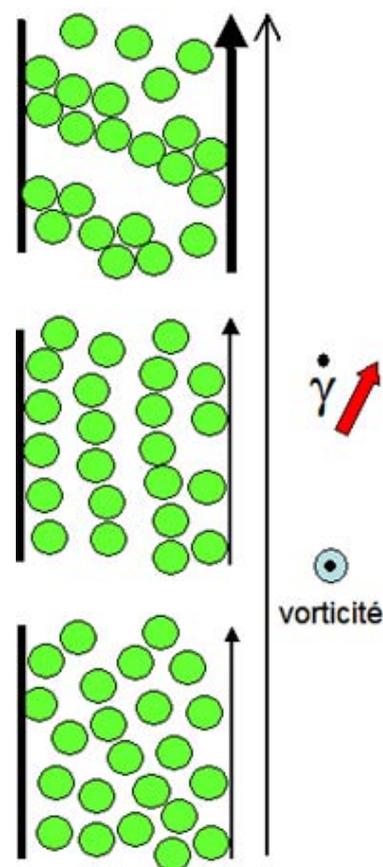


FIG. 2.51: Représentation schématique de l'évolution de l'organisation de billes monodisperses mises sous écoulement. Les  tats représentent de bas en haut une organisation désordonnée sous faible $\dot{\gamma}$, un alignement des particules à plus fort $\dot{\gamma}$ du fait de leur nature monodisperse ; au delà du taux de cisaillement critique nous avons la formation d'agrégats anisotropes qui facilite le passage du courant dans le sens perpendiculaire au cisaillement mais limite ce dernier dans le sens de l'écoulement.

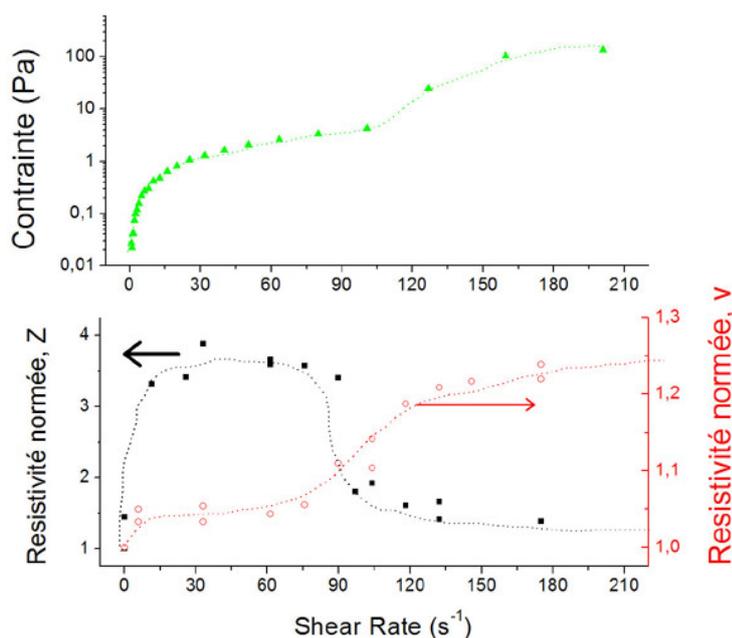


FIG. 2.52: Evolution de la contrainte tangentielle (figure du haut, échelle log-lin) et de la résistivité dans le sens de l'écoulement (V) et dans le sens orthogonal (Z) (figure du bas). Suspension de billes de silice rugueuses de $1\mu\text{m}$ de diamètre, $\phi=43\%$.

combrement ($\sim 100\text{s}^{-1}$ pour cette suspension à 43%), nous avons une forte modification des conductivités. La transition d'encombrement se traduit par une augmentation de la résistivité dans le sens de l'écoulement et une forte diminution de cette dernière dans la vorticité.

La visualisation directe d'une suspension sous écoulement lors de la transition d'encombrement n'est pas une chose simple. La taille des particules doit être suffisante ($>400\text{nm}$) pour permettre une observation sous microscope. Leur taille et leur forte concentration en solution rendent la suspension turbide, ce qui ne facilite pas leur observation en volume. Comme nous l'avons vu précédemment, l'observation des particules est possible à la fois en ajustant les indices optiques des particules fluorescentes et du solvant.

Varadan *et al* [153] observent ce genre de système (bille fluorescente de PMMA) en microscopie confocale. Les observations se font à l'arrêt et non sous écoulement du fait des longs temps d'acquisition des images. Ils observent de fortes hétérogénéités de densité des particules lorsqu'ils appliquent une contrainte de compression. Certaines régions sont denses en particules alors que d'autres en sont exemptées. Nous pouvons penser que les régions concentrées en particules sont responsables de la transition d'encombrement.

Nous avons réalisé le même type d'expérience mais avec des billes de silice fluorescentes mises sous cisaillement. Il n'a pas été possible de faire une acquisition sous cisaillement à cause du temps d'acquisition des images (4 par seconde). Nous nous sommes limités à faire une acquisition avant et après le blocage. La figure 2.53 représente une suspension de billes de silice de $1,5\mu\text{m}$ de diamètre prise juste après un faible écoulement. Nous avons une certaine

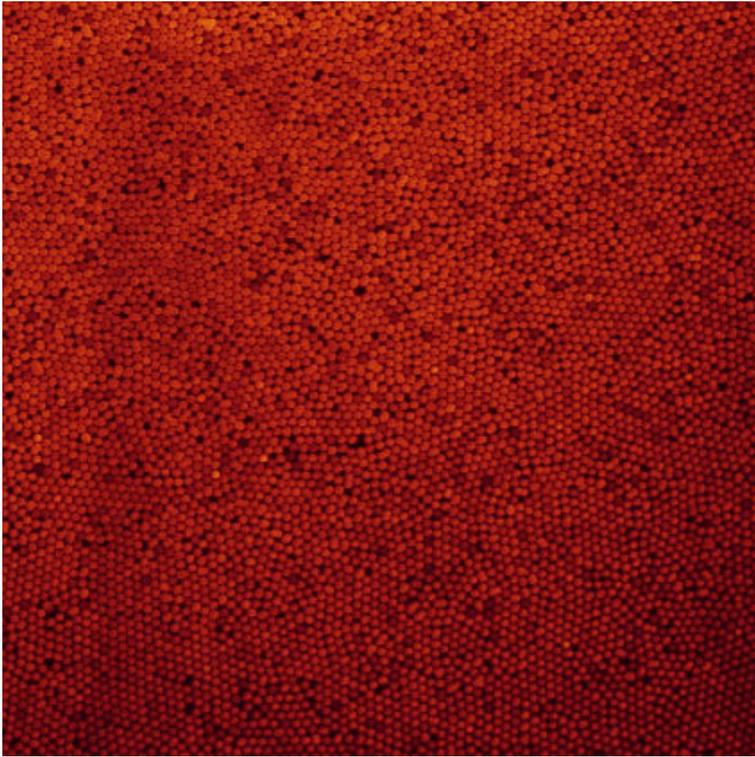


FIG. 2.53: Particules de silice monodisperses de $1,5\mu\text{m}$ de diamètre. Observation confocale après un faible cisaillement.

organisation des particules qui se perd avec le mouvement Brownien (cf. partie 2.2). Les particules sont distribuées de manière homogène dans le plan. L'image confocale de la figure 2.54 représente cette même suspension prise juste après une mise sous écoulement fort, qui a créé un encombrement. Nous voyons cette fois-ci que la distribution des particules dans le plan est beaucoup plus hétérogène.

Conclusion

L'écoulement pseudoélastique à fort gradient de vitesse, c'est à dire lorsque les forces hydrodynamiques sont supérieures aux forces répulsives entre les particules, résulte d'une compétition entre la formation et la destruction sous cisaillement d'agrégats anisotropes. Ce comportement est différent de celui à faible gradient de cisaillement où nous avons une compétition entre une défloculation induite par le cisaillement et une floculation due aux forces attractives entre les particules en suspension. La présence de fluctuations en phase de la contrainte normale et tangentielle (cf. figure 2.41), les mesures de conductimétries dans différentes directions ainsi que les observations microscopiques montrent que la transition d'encombrement, induite lors d'un cisaillement, s'accompagne de la formation d'objets anisotropes. Ces objets peuvent entraîner, suivant leur concentration, l'arrêt de l'écoulement. La modification de l'état de surface des particules montre qu'il est important de considérer, en analogie avec les granulaires, les interactions frictionnelles entre les particules. Une surface plus rugueuse diminue le gradient de vitesse critique d'encombre-

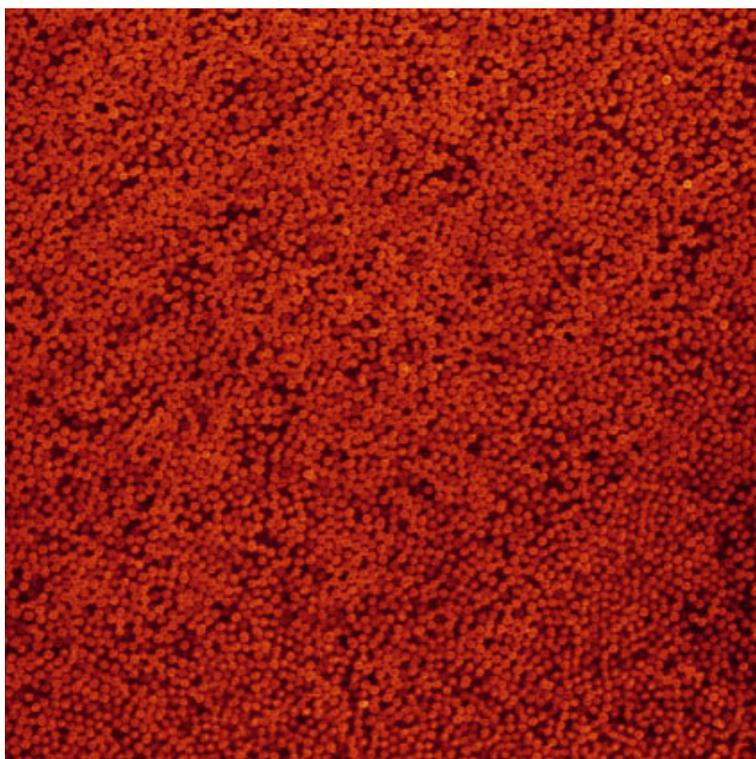


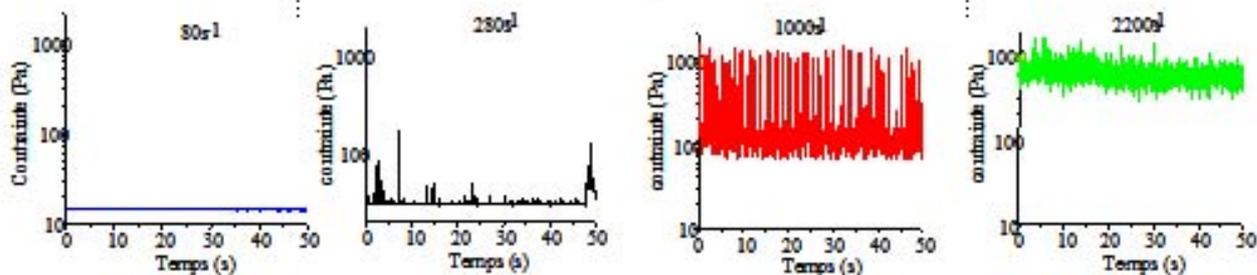
FIG. 2.54: Particules de silice monodisperses de $1,5\mu\text{m}$ de diamètre. Observation confocale après un fort cisaillement.

ment. Au contraire l'adsorption de tensioactifs sur la surface des billes de silice repousse la transition d'encombrement à des plus forts gradients de cisaillement. La principale conséquence de la rugosité est d'entraîner une asymétrie dans les interactions interparticulaires. Cette asymétrie de contact augmente le temps de vie des agrégats hydrodynamiques, ce qui facilite l'encombrement, qui peut alors prendre place à la fois à de plus faibles fractions volumiques mais aussi à de plus faibles taux de cisaillement.

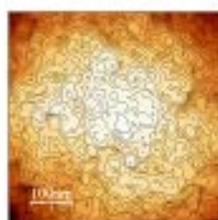
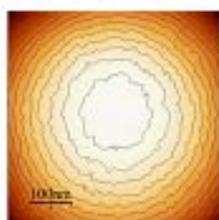
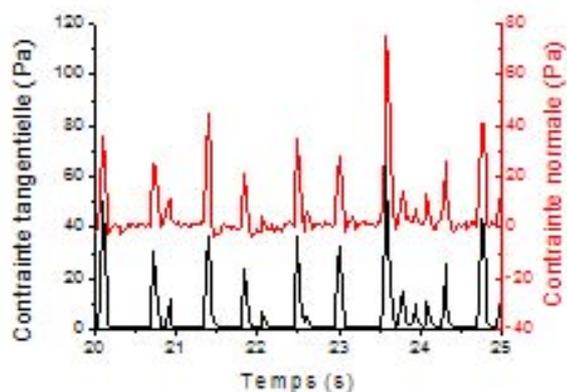
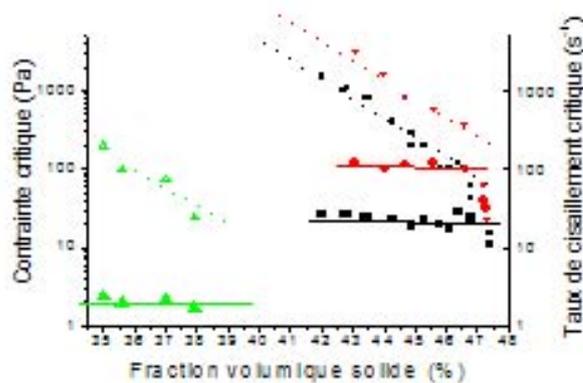
Pour comprendre les propriétés d'écoulement des suspensions concentrées, il est important de mesurer à la fois les propriétés rhéologiques mais aussi de visualiser la microstructure, soit de manière directe en utilisant la microscopie, soit indirecte en utilisant des techniques comme la mesure de la conductimétrie suivant plusieurs directions.

Blocage de suspensions concentrées

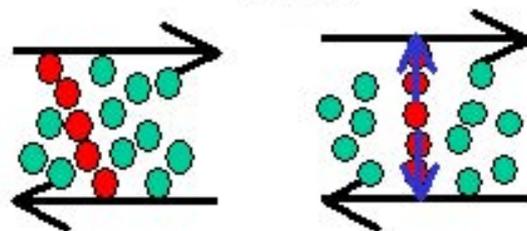
Rhéofluidification Début des fluctuations Fluctuations géantes "état bloqué" γ



Fluctuation de la contrainte



Rôle de l'état de surface



Structure Anisotrope

Chapitre 3

De la coagulation à la prise du ciment.

Introduction : structures et propriétés ?

Ce chapitre a pour but d'éclairer notre compréhension sur l'effet de l'organisation de particules concentrées coagulées - chimiquement ou physiquement - sur les propriétés mécaniques. Nous nous plaçons toujours dans le cas de suspensions concentrées coagulées. Les systèmes étudiés sont le ciment, avec ou sans adjuvant et les suspensions de silice monodisperses.

Notre but est de comprendre le lien qu'il peut exister entre la structure formée par l'arrangement en trois dimensions des particules coagulées et les propriétés mécaniques de nos systèmes. Pour mener à bien notre étude il est donc nécessaire de connaître à la fois la structure et les propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques de nos systèmes peuvent être suivies par plusieurs techniques : rhéologie, mécanique (éprouvettes de compression, flexion trois points...) ou encore atténuation acoustique. Pour comprendre les évolutions mécaniques du ciment il est nécessaire de mesurer les propriétés mécaniques du début de la coagulation jusqu'à la prise et donc de mesurer ces caractéristiques en fonction du temps, ce qui exclut les tests mécaniques classiques. Il nous a donc fallu développer les outils nécessaires à ces mesures, à savoir rhéologique et acoustique (cf. annexes B et C).

Le travail est encore plus délicat pour déterminer la structure d'une suspension concentrée. Nous pouvons geler le système, le couper en tranches pour faire des observations en microscopie électronique à balayage. Cette technique est utilisée pour observer les évolutions des différentes phases cimentaires (en MEB, électron rétrodiffusé, ou analyse X, TEM). Cependant tout comme les tests mécaniques, ces techniques puissantes ne permettent pas de suivre en temps réel les évolutions de la structure. De plus, dans tous les cas, les échantillons peuvent être perturbés car mis sous vide (déshydratation obligatoire). Une fois de plus nous devons utiliser une technique qui nous permet d'observer, *in situ*, la structure du système ainsi que ses évolutions temporelles. La microscopie confocale est la technique la plus simple qui répond au cahier des charges. Mais cette technique n'est pas sans poser quelques problèmes : le premier et sûrement le plus gênant dans notre travail était d'en avoir un à notre disposition ! Il faut aussi que les particules utilisées soit marquées de colorant fluorescent pour les observer. Ce travail n'est donc possible qu'avec des parti-

cules de silice marquées (cf. annexe A).

Les constructions des outils rhéologiques et acoustiques ont été possibles dans le laps de temps offert par cette thèse.

Le chapitre s'organise en trois parties :

- états des lieux sur les relations structures-propriétés des gels de particules.
- suivi des propriétés mécaniques de la coagulation à la prise
- introduction à la visualisation de la structure

3.1 Etat de l'art sur la coagulation

Nous pouvons faire deux rapides conclusions lorsque l'on entame sa lecture bibliographique dans le domaine de la coagulation :

- il existe une grande quantité de données expérimentale et théorique dans le cas des suspensions diluées,
- mais très peu de bibliographie dans le domaine des suspensions concentrées.

Or les coulis cimentiers sont des suspensions concentrées ! Les interprétations faites dans le cas des suspensions diluées sont utiles sans être suffisantes. Nous nous proposons, dans cette partie, de mettre l'accent sur les comportements des suspensions floculées ainsi que sur les moyens utilisés pour les caractériser.

3.1.1 Définitions

La vitesse d'agrégation est déterminée par la fréquence des collisions et la probabilité de cohésion lors de la collision. Lorsque la collision est d'origine Brownienne, l'agrégation est dite pericinétique, si elle est d'origine hydrodynamique (i.e. convection, cisaillement ou sédimentation), nous parlons d'agrégation orthocinétique. Il y a souvent une confusion entre agrégation et floculation, la définition dépendant des auteurs. Nous utiliserons préférentiellement le terme de floculation.

3.1.2 Floculation et gélification

La floculation peut être provoquée en ajoutant des électrolytes à une suspension ou en modifiant la charge de surface des particules en modifiant le pH. Nous avons vu dans le chapitre 1 que nous avons une rapide floculation de nos particules au-delà d'une concentration dite de coagulation critique (c.c.c.). Dans le cas d'une suspension stabilisée électrostatiquement, la concentration critique en sel C_{crit} varie fortement avec la charge z de l'électrolyte ($C_{crit} \sim z^{-6}$). Les ions multivalents (Ca^{2+} dans le ciment) entraînent rapidement la floculation [133].

La floculation commence par la formation de doublets puis de triplets jusqu'à ce qu'il se forme des agrégats qui contiennent de nombreuses particules. Les agrégats formés ont pu être quantifiés en terme de dimension fractale à basse fraction volumique par des mesures de diffusion du rayonnement.

Le nombre N de particules d'un agrégat de diamètre hydrodynamique R (cf. schéma de la figure 3.1) varie en loi de puissance :

$$N \sim R^{D_f}$$

où D_f est la dimension fractale.

Si les agrégats sont denses alors la dimension fractale D_f est égale à 3, la

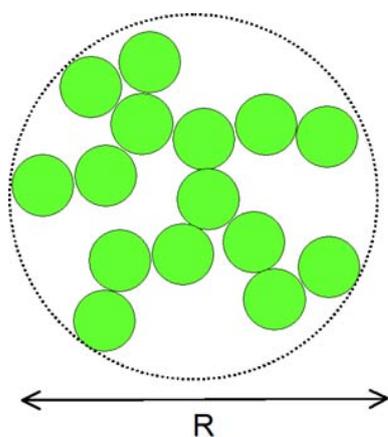


FIG. 3.1: Agrégat fractal de particules de N particules.

dimension de l'espace. Une dimension fractale inférieure à 3 implique que les agrégats sont lâches avec des structures ramifiées. Plus D_f est petit, plus les agrégats sont ouverts et poreux. Les modèles théoriques montrent qu'une dimension fractale de 1,75 correspond à une floculation rapide appelée "agrégation limitée par la diffusion" [133] : les agrégats croissent en fusionnant les uns avec les autres dès qu'ils entrent en contact. Si les agrégats peuvent s'interpénétrer après le contact, permettant la formation d'agrégats plus denses, alors la dimension fractale augmente pour atteindre des valeurs de 2 à 2,2. Ce régime correspond à une lente floculation encore appelée "réaction limitée par l'agrégation".

Lorsque le volume des agrégats occupe toute la solution, ils se connectent pour former un réseau percolant : c'est la gélification. Lorsque le volume des agrégats remplit tout l'espace, la fraction volumique au sein d'un agrégat devient égale à la fraction volumique globale ϕ ; la taille caractéristique des agrégats R_c varie donc comme une loi de puissance de ϕ :

$$R_c \sim \phi^{\frac{1}{D_f-3}}$$

Un gel se forme pour de très faibles fractions volumiques. Cependant, le plus souvent, la densité des particules est plus important que celle du fluide interstitiel ce qui entraîne une sédimentation sous gravitation des agrégats lorsque la fraction volumique en particules est faible. Sous couvert d'une structure pas trop fragile et d'une fraction volumique suffisante nous avons la formation d'un gel qui résiste sous son propre poids (cf. expérience du chapitre 1 partie 6)¹.

3.1.3 Structures vs. propriétés

Les propriétés des gels de particules formés sont différentes suivant que nous avons un régime dilué (<10%) où les interprétations peuvent se faire en terme de dimension fractale et un régime concentré de particules où il est nécessaire de faire une analogie avec les granulaires.

Dans les deux cas nous pouvons considérer deux types d'interaction suivant que le puits d'énergie (W) dans lequel tombe les particules est proche ou non de l'énergie d'activation thermique $k_B T$. Si $W < 20k_B T$ alors nous pourrions considérer que l'agrégation est faible. Les gels peuvent être caractérisés avec un temps de relaxation τ , qui est relié à l'échelle de temps de la diffusion des particules sur des distances plus faibles que leur rayon. τ augmente lorsque la mobilité des particules diminue ; celle-ci peut être induite par la floculation ou encore simplement par l'augmentation de la viscosité. Le temps de relaxation τ peut être estimé comme :

$$\tau \approx \frac{a^2}{D_0} \exp\left(\frac{-\alpha W}{k_B T}\right)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion des particules ($=6\pi\eta_s a^3/k_B T$)

Ainsi plus le rapport $-W/k_B T$ est importante, plus le gel est floculé et plus il mettra du temps à atteindre l'équilibre thermodynamique.

¹Il y a une différence entre percolation électrique et mécanique. Nous pouvons avoir la percolation des particules sans avoir de résistance mécanique.

Faible fraction volumique

Il est possible de former une structure rigide en floculant une suspension de particules suffisamment petites. Dans ce cas la structure formée est de type fractal.

Il nous est possible de faire le lien entre la structure du réseau formé et la résistance macroscopique (cf. review dans la thèse de Wyss [162]).

Ce cas de figure n'est pas envisageable dans le cas de nos suspensions car la fraction volumique est trop importante pour pouvoir observer un système fractal. Nous sommes plus sensibles à la distribution de paire des particules, ou comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2, à la transformée de Fourier du réseau.

Forte fraction volumique : analogie avec les granulaires

Lorsque la fraction volumique en particules est plus importante nous pouvons nous attendre à ce que le gel de particules formé lors de la coagulation se comporte comme une suspension granulaire [102, 162].

La relation entre la contrainte et le déplacement dans les granulaires n'est pas linéaire comme dans un solide (loi de Hook) ou dans les suspensions faiblement concentrées. La distribution des contraintes dans les granulaires est concentrée dans un réseau de chaînes de forces. La cohésion du système est due aux contacts frictionnels entre les grains. La distribution de la contrainte est donc fortement localisée où seulement une faible fraction volumique des particules est impliquée dans la résistance de la structure. La nature inhomogène de la transmission de la contrainte provoque une très grande dépendance des propriétés mécaniques avec la microstructure du réseau de particules. Les chaînes de forces dépendent fortement de l'histoire de la construction de l'ensemble granulaire ainsi que de sa structure [34]. De manière générale la force évolue en loi de puissance de la déformation.

L'augmentation anormale de la contrainte avec la déformation s'explique avec les chaînes de forces : une augmentation de la contrainte entraîne un enrichissement des chaînes de forces impliquant un nombre croissant de particules, ce qui a pour conséquence d'augmenter la rigidité du matériau. Ce comportement a pu être observé en photoélasticimétrie [46] : l'observation sous polariseurs croisés de cylindres de verre permet de voir l'apparition de nouvelles chaînes de forces en augmentant la contrainte. Les auteurs ont pu aussi observer une fuite de la contrainte vers les parois latérales du récipient. La contrainte est redirigée perpendiculairement à la contrainte appliquée : c'est l'effet de voûte. Les simulations numériques de F. Radjai montrent ces chaînes de forces [129] (cf. figure 3.2). Elles sont d'autant plus diffuses que l'ensemble granulaire est polydisperse.

La formation transitoire des chaînes de forces dans les granulaires (cf. figure 3.3) est responsable des fluctuations de forces lors de leur mise en écoulement [12]. Il a été récemment montré expérimentalement qu'il y avait aussi la formation de ces chaînes de forces lors de la transition d'encombrement d'une suspension concentrée colloïdale de PMMA [68].

Le chapitre précédent a montré qu'il était possible de faire l'analogie entre le comportement de blocage sous cisaillement des granulaires et des suspensions colloïdales.

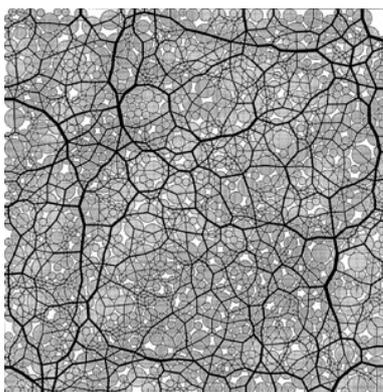


FIG. 3.2: Distribution de contrainte, calculée numériquement, dans un empilement de sphères ayant une distribution de tailles large. L'intensité de la contrainte est proportionnelle à l'épaisseur des traits (d'après Radjai [129])

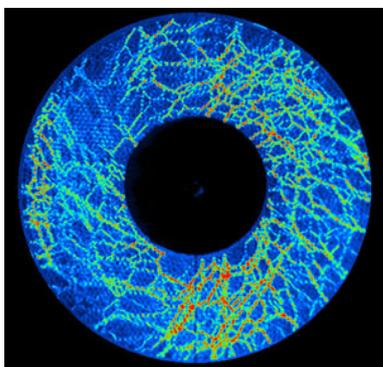


FIG. 3.3: Disques monodisperses de poly(méthylméthacrylate) mis en cisaillement dans un Couette 2D, observés entre deux polariseurs croisés. La distribution de contrainte est observable grâce à l'effet photoélastique (d'après [12]).

Wyss propose un modèle très simple [163] basé sur des résultats expérimentaux. Son système est constitué de particules monodisperses de silice recouvertes ou non d'alumine (cf. annexe A), qui sont floculées par une technique utilisée en céramique "direct coagulation casting". La floculation est induite lentement, *in situ*, par l'augmentation progressive du pH (diminution du pH pour la floculation des billes de silice) ou de la force ionique (augmentation de la force ionique pour floculer les billes de silice recouvertes d'alumine). L'auteur visualise la structure de ces échantillons floculés en cryo-MEB. Le gel formé est plus homogène dans le cas de la déstabilisation en pH (ΔpH) que par augmentation de la force ionique (ΔI). Des mesures rhéologiques montrent que le gel formé par ΔpH est moins rigide que celui formé par ΔI . Les auteurs en déduisent qu'un gel de suspension concentrée est d'autant plus résistant que sa structure est hétérogène.

Le modèle qu'il applique prend en compte deux effets contradictoires : (i) l'augmentation de la fraction volumique solide entraîne une augmentation de la rigidité du réseau formé. (ii) La contrainte n'est supportée que par les régions les plus denses (en rapport avec les chaînes de forces des granulaires). Si nous considérons que nous avons une fraction volumique ϕ de solide et une porosité large χ qui provient de l'hétérogénéité de la structure, alors la fraction volumique relative des particules utiles au réseau ϕ_2 vaut $\phi_2 = \frac{\phi}{1-\chi}$. Il fait de plus l'hypothèse, raisonnable à la vue des fractions volumiques solides, que le réseau d'amas denses est continu. Le système est donc considéré comme un milieu poreux de porosité χ (cf. schéma de la figure 3.4). Le module de ce réseau peut s'écrire en une loi de puissance, qui est une fonction non pas de la fraction volumique totale de solide mais de la fraction volumique ϕ_2 du réseau continu de particules : $E_m(\chi) = E_0(\frac{\phi}{1-\chi})^m$, E_0 étant le module élastique du réseau homogène et m un entier qui dépend du type de la structure formée. Si nous prenons en compte l'effet de la porosité sur la réduction de la résistance de la structure alors nous obtenons une expression du module du gel : $E = E_0(1 - A\chi + B\chi^2)(\frac{\phi}{1-\chi})^m$. Dans le cas où $m=5$ et $\chi=0,2$, le gel de particules a un module deux fois plus important que dans le cas où les particules seraient réparties de manière homogène.

Aussi la nature inhomogène du réseau de particules aurait tendance à augmenter, à même fraction volumique, la résistance du gel !

3.1.4 Rhéologie des gels de suspensions floculées

La rhéologie est l'étude de la réponse de déformation et de l'écoulement d'un matériau soumis à une contrainte. Alors que les solides conservent l'énergie et ont un comportement élastique, les liquides dissipent l'énergie au travers d'un écoulement visqueux. Pour de nombreux matériaux viscoélastiques, la réponse est plus complexe : les mesures rhéologiques révèlent à la fois une réponse d'un solide et d'un liquide.

La réponse dépend généralement de l'échelle de temps de la mesure. Un moyen de caractériser le comportement rhéologique d'un milieu viscoélastique est de mesurer les évolutions de son module élastique avec la fréquence. Ces mesures se réalisent en appliquant une déformation oscillatoire $\gamma(t)$ de faible amplitude γ_0 et de fréquence ω : $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$, et de mesurer la contrainte $\sigma(t)$ résultante. La déformation doit être suffisamment faible pour rester dans un régime où la réponse est linéaire (*i.e.* où la contrainte ne dépend pas de la déforma-

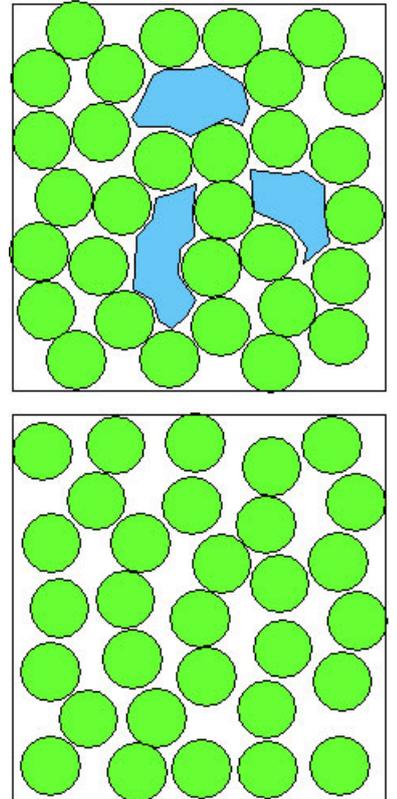


FIG. 3.4: Gel de particules homogène (bas) et inhomogène (haut). Dans le dernier cas nous pouvons considérer une porosité de grande taille.

tion).

Il existe plusieurs types de rhéomètres qui donnent des informations complémentaires en sondant des gammes de fréquences différentes (cf. figure 3.5 pour la gamme de fréquences de chaque technique) :

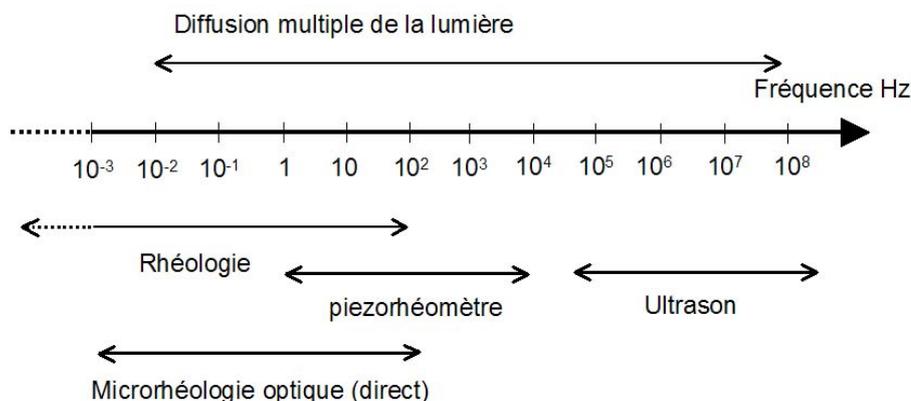


FIG. 3.5: Gamme de fréquences étudiées dans différentes techniques rhéologiques.

- les rhéomètres classiques sondent des fréquences de 10^{-3} Hz (dépend de la patience de l'expérimentateur) jusqu'à des fréquences de 100 Hz. La limite supérieure provient des effets d'inertie.
- J.P. Paliarne a construit un rhéomètre à base de piézoélectrique, capable de palier à cet inconvénient. Il peut atteindre 10^4 Hz [40],
- récemment la microrhéologie a été développée pour mesurer les évolutions des modules élastiques sur une gamme très étendue de fréquences. Cette technique peut être passive en mesurant le mouvement quadratique moyen des particules colloïdales induit par l'agitation thermique (cf. l'évolution de la position du centre d'une bille de la figure 3.6), soit directement en microscopie optique [44] (de 10^{-3} à 10^2 Hz, dépendant de la fréquence d'acquisition de la caméra), soit indirectement en diffusion multiple de la lumière (DWS) [106] (de 10^{-3} à 10^5 Hz). Dans ce cas nous sommes limités à la mesure de faibles modules élastiques car cette technique utilise le mouvement Brownien des particules : la force induite par l'activation thermique n'est pas suffisante pour déplacer une particule trop fortement floculée sur des distances supérieures à la résolution de la DWS (~ 1 nm). Pour palier à cet inconvénient on peut utiliser le mouvement d'un traceur contrôlé par des pinces optiques ou par un champ magnétique : c'est la microrhéologie active.
- la mesure du module élastique à très haute fréquence : mesure ultrasonore pour des fréquences supérieures à 10^4 Hz, ou résonateur en torsion [59].

La rhéologie des suspensions concentrées et floculées n'est pas aisée pour quatre raisons :

- Sensibilité à la préparation du gel
- Sensibilité à l'histoire rhéologique du fluide
- seuil très faible du régime linéaire
- glissement aux parois

Ces quatre difficultés expérimentales entraînent la pire de toute à savoir une faible reproductibilité des mesures. Ces difficultés proviennent du fait que le gel mesuré n'est pas dans son état d'équilibre. Les particules floculées sont

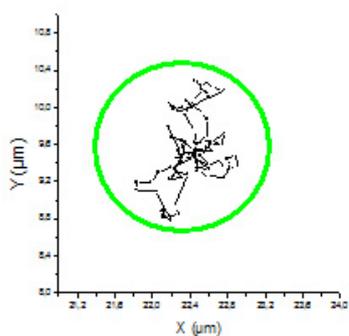


FIG. 3.6: Trajectoire du centre d'une bille de silice de $2\mu\text{m}$ dans l'eau, marquée avec des quantum dots (cf. annexe A) suivie en microscopie à fluorescence (Leica, DM IRE2). Acquisition avec une caméra numérique à 30 images par seconde.

bien souvent prisonnières dans un puits de potentiel profond qui ne leur permet pas de se réarranger dans les temps de mesure. La structure ne peut pas se retrouver dans son état d'équilibre. Les propriétés rhéologiques de ces gels dépendent donc de leur histoire.

Ces problèmes sont fortement simplifiés dans le cas où l'équilibre thermodynamique du gel est atteint plus rapidement que sur les temps expérimentaux : c'est le cas dans les gels faiblement floculés.

Seuil ou plateau de viscosité ?, effet de la fraction volumique, de la charge de surface sur la contrainte seuil.

Plus le gel est fortement floculé plus le plateau de viscosité à faible taux de cisaillement s'élargit en contrainte. Cette augmentation s'accompagne d'une plus rapide rhéofluidification. Lorsque la valeur du plateau de viscosité devient très importante, il n'est possible de l'atteindre qu'à des taux de cisaillement très bas $\dot{\gamma} > 10^{-3} s^{-1}$. Ce gradient de vitesse est à la limite de la patience de nombreux expérimentateurs. Dans ce type de gel nous observons une diminution rapide de la viscosité à une contrainte critique que l'on appelle contrainte seuil. Il est parfois difficile de faire la différence entre un plateau newtonien non mesurable et un phénomène de seuil de contrainte. Dans un but de simplification, nous considérerons qu'il existe un seuil de contrainte dans les coulis de ciment.

Modules élastique et de perte G' , G'' , évolution avec la fréquence.

Les suspensions floculées ou non ont un comportement viscoélastique, qui peut se caractériser par des mesures rhéologiques dynamiques. Lorsque nous imposons une contrainte ou une déformation oscillatoire, à des déformations suffisamment faibles pour que le fluide complexe reste en équilibre, nous avons une relation linéaire entre la contrainte σ et la déformation γ :

$$\sigma(t) = G^*(\omega t)\gamma_0 \text{ (déformation imposée)}$$

$$G^*(\omega t) = G' + iG'' = |G^*(\omega)|\cos(\delta t) + |G^*(\omega)|\sin(\delta t) \text{ (cf. annexe C).}$$

δ est le déphasage entre la déformation et la contrainte résultante. Lorsque $\delta=0$, toute l'énergie introduite dans le système est conservée : la suspension est purement élastique (solide). Si, au contraire, la déformation est déphasée de $\pi/2$ par rapport à la contrainte, alors la suspension est purement visqueuse (liquide). La suspension a un comportement viscoélastique si le déphasage est δ est compris entre 0 et 90° .

L'évolution des modules élastique G' et de perte G'' en fonction de la fréquence ω nous permet d'avoir des informations sur la structure du fluide complexe.

Un milieu viscoélastique est considéré comme un liquide visqueux si $G'' > G'$ et comme un gel si $G' > G''$. Dans le cas d'un fluide visqueux, G' et G'' varient respectivement en ω^2 et ω . Dans le cas où nous avons un gel G' et G'' évolue en ω^s où $0 < s < 1$ (cf. figure 3.7). Enfin nous avons un comportement solide lorsque $G' > G''$ et que G' ne dépend pas de la fréquence.

Un fluide complexe peut avoir ces trois types de comportement sur des gammes différentes de fréquences.

Dans un fluide G' et G'' se croisent à une fréquence $\omega = \frac{1}{\tau}$, où τ est le temps

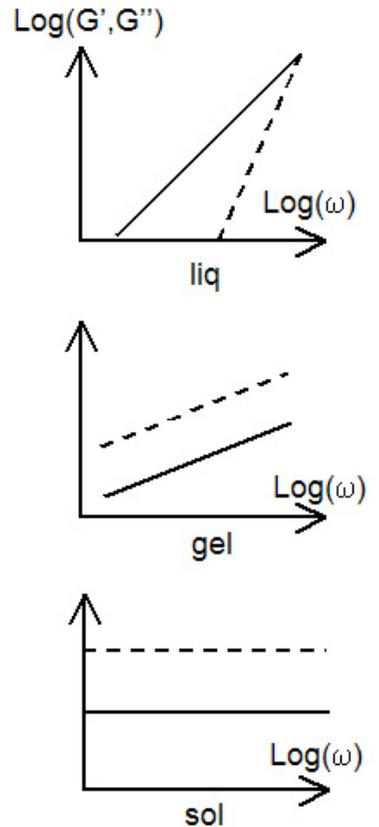


FIG. 3.7: Evolution des modules élastique et de perte avec la fréquence dans le cas d'un liquide (haut), gel (milieu) ou solide (bas)

de relaxation du fluide. Le fluide est un liquide visqueux, de viscosité η pour des fréquences telles que $\omega\tau \ll 1$ et un solide élastique pour $\omega\tau \gg 1$, avec un module de cisaillement $G_\infty = \frac{\eta_0}{\tau}$. La mesure à haute fréquence est donc intéressante pour avoir une mesure de ce module de cisaillement.

La littérature nous offre une quantité débordante d'études sur les variations des modules élastiques en fonction de la fréquence. Les études les plus anciennes sont sur les polymères. Il est possible de faire une équivalence temps-température pour avoir l'évolution des modules élastiques des polymères sur une gamme large de fréquences [10]. Différents auteurs ont aussi fait des études en fréquences sur les émulsions [104], les mousses [66], les phases onions [123] et les sphères dures [105].

Nous avons vu qu'il existe plusieurs techniques expérimentales qui permettent de suivre les évolutions du comportement viscoélastique d'un fluide complexe. Dans notre travail nous n'utiliserons que la rhéologie classique, les ultrasons et la diffusion multiple de la lumière. Bien que la microrhéologie optique soit possible avec nos systèmes modèles (en fluorescence), nous ne l'avons pas utilisée car le mouvement des particules floculées est trop faible pour être détecté facilement.

3.1.5 rhéofluidification et thixotropie. Comportement sous écoulement de gel de particules : variation de la viscosité avec le taux de cisaillement

Dans des dispersions de solide dans un liquide, comme le ciment, les interactions de surface entraînent la floculation des grains. La taille et l'architecture des agrégats formés contrôlent les propriétés macroscopiques de la suspension. Les propriétés rhéologiques des suspensions dépendent fortement du degré de floculation des particules qui le composent. La viscosité de la suspension augmente rapidement avec la floculation. Cette modification est attribuée à une immobilisation relative d'une fraction du fluide dispersant, emprisonné dans les agrégats. Lorsqu'une suspension est mise sous écoulement, le degré de floculation est modifié. Nous pouvons avoir deux types de comportement :

- La diminution de viscosité induite par l'écoulement est attribuée à une destruction progressive des structures floculées en de plus petites structures, ce qui entraîne une baisse de viscosité. Il est possible de réduire la taille des agrégats à la taille des particules primaires si l'énergie apportée par le cisaillement est suffisante.
- L'augmentation de la viscosité, le rhéoépaississement, est le phénomène inverse qui a lieu lorsque le système est concentré en particules (cf. chapitre 2).

Lorsque l'écoulement s'arrête les particules s'agrègent de nouveau. De telles suspensions sont dit thixotropes. La thixotropie est définie comme une diminution de la viscosité sous cisaillement, suivie d'une augmentation progressive lorsque l'écoulement s'arrête [9]. Philippe Coussot *et al* [43] montrent, en réalité, et avec des mesures d'écoulement que la destruction et la formation des structures peuvent être simultanées avec un rapport qui varie avec la contrainte appliquée. En dessous d'une contrainte critique de cisaillement, la formation d'agrégats est plus rapide que la destruction, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité avec le temps. Au delà de cette contrainte critique le rapport est inverse, avec une déstructuration plus rapide que la formation des

agrégats : la viscosité augmente avec le temps². Ce phénomène explique un des intérêts des toupies cimentières.

3.1.6 Les ciments : un comportement rhéologique complexe

Les ciments sont constitués de particules dont la taille est comprise entre $1\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$. Nous avons vu dans la partie 1.1.3 que les forces de surface étaient suffisantes pour permettre la gélification de ces particules. Le ciment est utilisé en suspension concentrée : il présente donc toutes les difficultés de caractérisation que nous avons vues précédemment : dépendance de l'histoire de cisaillement, glissement aux parois, thixotropie... A ces difficultés s'ajoutent celles inhérentes à la taille des particules. Les annexes B et C décrivent certains outils adaptés à la caractérisation des ciments³.

Un coulis cimentier est un fluide viscoélastique qui présente une contrainte non nulle à déformation nulle : il peut être considéré comme un fluide à seuil. Les analyses rhéologiques les plus simples pour caractériser ce phénomène utilisent le modèle de Bingham ($\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}$ où τ_0 est la contrainte seuil)⁴. La contrainte seuil vient des interactions entre les particules, elle est modifiée avec les interactions de surface. Il est cependant difficile de faire un lien direct entre interaction de surface et contrainte seuil. Cette dernière peut être mesurée avec des mesures d'écoulement en rhéologie, en extrapolant la valeur de la contrainte à vitesse nulle [102]. L'annexe B décrit quelques outils rhéologiques utiles pour la caractérisation des pâtes concentrées. Il est aussi possible d'avoir des indications avec un pénétromètre (force nécessaire pour enfoncer une aiguille dans un matériau).

Nous pouvons jouer sur les interactions de surface pour contrôler ces propriétés rhéologiques aux faibles âges. Les degrés de liberté dans le ciment ne sont pas étendus : la force ionique étant imposée par la dissolution des phases anhydres, il est difficile de contrôler les propriétés de surface. Les propriétés rhéologiques du ciment dépendent de la forme des grains qui le constituent [145], de leur taille et distribution de tailles, de leur rugosité de surface, de leur concentration, de la composition du liquide et de leurs interactions de surface. Ces deux derniers paramètres peuvent être modifiés avec l'ajout de superplastifiants (cf. review de R. Flatt [55]).

L'ajout de polymère dans une suspension de ciment (mortier ou béton) permet de modifier leurs propriétés viscoélastiques. Les polymères peuvent être utilisés (i) soit comme agent viscosifiant (pour ralentir la sédimentation des grosses particules), (ii) soit comme "superplastifiant". Un superplastifiant est aussi appelé super-fluidifiant, ou super-réducteur d'eau ou encore haut réducteur d'eau. Ces termes technico-commerciaux ont l'avantage d'être clairs sur l'utilité de l'ajout de polymère dans une suspension de ciment : augmenter la fraction volumique solide en diminuant la quantité d'eau que l'on ajoute souvent en accès pour avoir une bonne ouvrabilité de notre coulis de ciment. Du point de vue physico-chimique, les superplastifiants sont des polymères hydrosolubles

²David Platel montre, dans sa thèse, l'effet des polymères superplastifiants sur la valeur de la contrainte critique.

³Il faut utiliser d'autres outils pour les mortiers et les bétons.

⁴Nous pouvons utiliser d'autres relations empiriques pour caractériser l'évolution de la contrainte d'une pâte de ciment en fonction du taux de cisaillement comme la relation d'Herschel-Bulkley : $\tau = \tau_0 + A\dot{\gamma}^B$ et toute une panoplie de formes mathématiques dérivées !

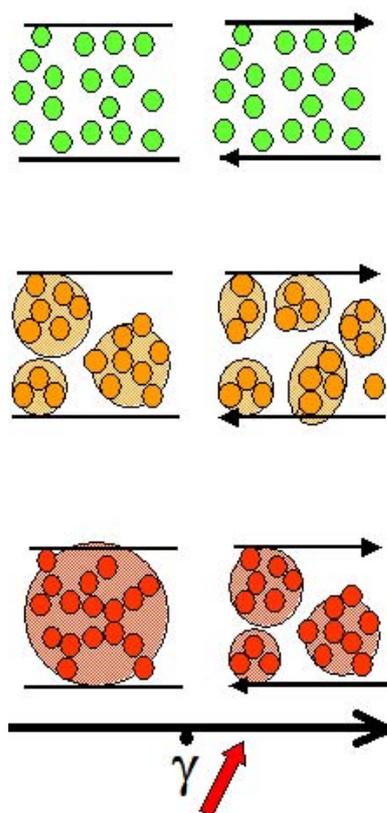


FIG. 3.8: Représentation schématique de l'effet de l'ajout de polymère superplastifiant sur l'état de dispersion d'une suspension de particules de ciment (augmentation de la concentration en superplastifiant de bas en haut). Le cisaillement a aussi un effet dispersant (représentation de droite). Les zones représentent les particules solidaires grâce aux interactions attractives de surface.

qui ont une fonction d'agent dispersant. Ils permettent de mélanger une plus grande quantité de ciment dans un même volume d'eau.

Les superplastifiants ont des effets spectaculaires sur la rhéologie des coulis de ciment. Comme nous avons pu le voir sur la première figure du chapitre 2 2.1, l'ajout d'un rapport P/C^5 de l'ordre de 1% contribue à une réduction de la viscosité de deux décades à même fraction volumique solide. La contrainte seuil du ciment est réduite à de très faibles valeurs du fait d'une meilleure dispersion des particules du ciment (cf. représentation schématique de la figure 3.8).

L'ajout de superplastifiant permet donc de contrôler les propriétés rhéologiques des ciments. Cependant leur utilisation dans des suspensions réactives comme le ciment n'est pas si simple. Tout d'abord nous pouvons avoir une sédimentation des particules bien dispersées du fait de la taille en grande partie non colloïdale des grains du ciment ! Cette sédimentation entraîne un ressuage qui peut être dramatique dans la construction. Ce problème peut être résolu soit en augmentant la viscosité du milieu dispersant (par l'ajout de polymère comme l'amidon), ou bien en gardant un gel de particules suffisamment fort pour qu'il résiste à son propre poids.

Un deuxième problème surgit avec la réaction d'hydratation du ciment qui cause une perte de fluidité ("slump loss"). R. Flatt et Y. Houst [54] proposent trois composants du comportement des superplastifiants dans les ciments.

(i) Une première partie du polymère est consommée par intercalation lors d'une coprécipitation ou micellisation avec la phase hydratée du ciment, formant une phase organo-minérale. Cela signifie qu'une partie du polymère ne sera plus utile comme superplastifiant après cette première précipitation, ce qui modifie la rhéologie. Une addition retardée du superplastifiant peut réduire cette consommation. (ii) La deuxième partie des polymères est disponible pour l'adsorption sur la surface des grains de ciments. Elle est effective dans la dispersion des agrégats. Toutefois l'analyse de la quantité adsorbée à la surface des grains n'est pas évidente car les méthodes d'analyse actuelle mesure la quantité de polymère non adsorbée et donc ne fait pas la part entre polymère adsorbé et polymère intercalé ! (iii) Enfin la dernière partie de polymère n'est pas adsorbée et reste dans la phase aqueuse. Cette fraction de polymère peut jouer un rôle dans la dispersion des grains de ciment mais aussi dans la lubrification de leurs contacts lors de leur mise en écoulement [97].

L'utilisation de polymère superplastifiant n'est donc pas aisée, il faut aussi prendre en compte leur structure [55, 114] (charge, taille, greffons : cf. Thèse de David Platel pour une étude poussée sur l'effet de ces paramètres).

Conclusion : rhéologie des suspensions concentrées

Nous avons pu voir dans le chapitre précédent que la rhéologie des suspensions non floculées n'est pas évidente ! Rhéofluidification, rhéopéaïssissement voir même encombrement sous cisaillement : ces comportements dépendent de la taille des particules, de leurs interactions de surface, de la rugosité des contacts. Nous avons pu faire de analogie avec les granulaires.

La floculation apporte d'autres complications théorique et expérimentale : leurs comportements des particules non floculées dépendent des mêmes paramètres

⁵où P est la fraction massique de polymère et C celle du ciment

que lorsque les particules sont dispersées ; mais cette fois-ci leur structure au repos c'est à dire sans cisaillement, dépend aussi du temps (thixotropie) !

La suite de ce chapitre décrit l'intérêt des outils rhéologiques, ultrasonore et confocal dans la caractérisation de coulis cimentier. Nous mettons l'accent sur l'utilisation et les précautions qu'il faut prendre avec des outils rhéologiques adaptés aux ciments et de manière générale aux suspensions concentrées.

3.2 Suivi rhéologique de la coagulation à la prise

Le ciment à l'intérêt de pouvoir former un matériau rigide à partir d'une suspension concentrées de particules, et donc d'une pâte qu'il est possible de modeler à froid, pour former le matériau désiré. D'un point de vue pratique, nous devons être capable d'utiliser un ciment, mortier ou béton dans n'importe quelle condition. Pour cela il faut parfaitement maîtriser le comportement rhéologique de la pâte à partir du moment où nous mélangeons les particules réactives de ciment à l'eau (gâchage) jusqu'au moment où le mélange devient solide (prise).

Les mesures rhéologiques des ciments ne sont pas évidentes pour les raisons que nous avons déjà énoncées dans la partie 3.1.4. A ces difficultés expérimentales s'ajoute le fait que les coulis de ciments sont des suspensions réactives : la prise du ciment n'est pas mesurable en rhéologie classique ! Nous nous proposons d'utiliser la mesure des propagations ultrasonores pour suivre à la fois la coagulation mais aussi la prise du ciment. La rhéologie classique est aussi utilisée pour comparer nos premiers résultats.

3.2.1 Mesure de propagation ultrasonore

De nombreuses thèses sur l'étude acoustique de la prise du ciment ont été réalisées [24, 121, 116], mais aucune étude approfondie sur les premiers instants de la prise du ciment n'a été faite.

La figure 3.9 superpose les paquets d'ondes de la première réflexion au cours de la prise en fonction du temps et pour un rapport E/C de 0.4.

La figure 3.10 trace l'évolution de la hauteur du pic principal en fonction du temps. Nous constatons une diminution de l'intensité du pic dans les premières minutes avant une augmentation lors de la prise. A ce jour la bibliographie n'explique pas cette évolution dans les ciments, bien que ce phénomène ait déjà été remarqué par Boumiz [24]. La bibliographie sur l'évolution des propriétés de propagation sonore dans les systèmes floculés nous permet toutefois de donner des éléments de réponses. Dukhin et Goetz décrivent dans leur livre [50], les évolutions des coefficients d'atténuations de suspensions lors de leur floculation ou coagulation. Les auteurs font une distinction entre l'agrégation, qu'ils caractérisent comme étant la formation d'amas de particules individuels, et la floculation, où toutes les particules se lient pour former un gel. Suivant le type de déstabilisation, ils observent des évolutions différentes des coefficients d'atténuations, c'est à dire de la propagation ultrasonore. Ils interprètent une coagulation comme étant la formation d'une deuxième distribution de tailles lors de l'analyse de l'évolution de l'atténuation ultrasonore avec la fréquence. Cette technique est utilisée pour déterminer la distribution de tailles de particules [50].

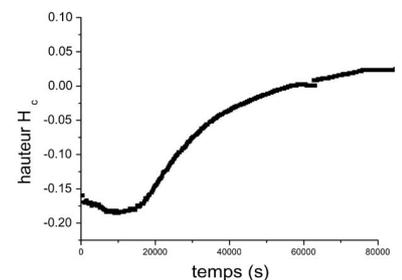


FIG. 3.10: Évolution du maximum H_c du pic de réflexion d'un ciment ($E/C=0.4$) en fonction du temps.

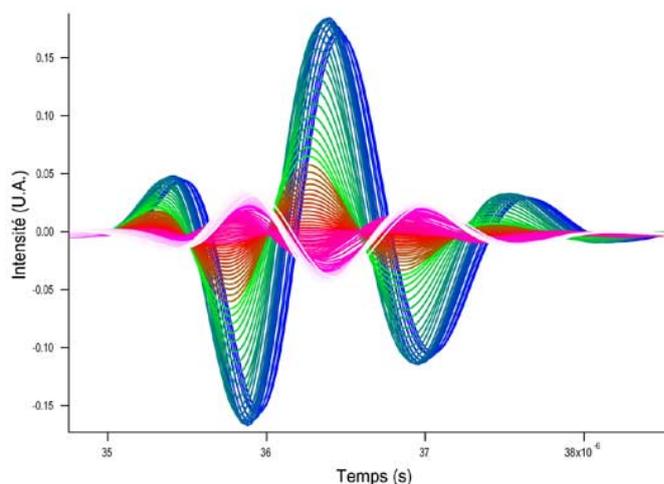


FIG. 3.9: Superposition temporelle du premier paquet d'ondes. L'intensité reçue diminue à cause du durcissement de la pâte. Evolution du bleu, vert, jaune, rouge, blanc, toutes les 25 minutes. Ciment Portland à $E/C=0.4$

Ainsi dans le cas des ciments, il n'est pas possible d'interpréter correctement les phénomènes au temps cours sans avoir recourt à un étude en fréquence. La formation d'agrégats de particules voir même d'un gel de particules entraîne une évolution fréquentielle, non monotone de l'atténuation ultrasonore. Le coefficient d'atténuation de l'onde de compression est modifié par de nombreux paramètres comme celui des pertes visqueuses, de la diffusion multiple, des pertes thermiques... Il est indispensable de mesurer les évolutions fréquentielles du coefficient d'atténuation pour pouvoir interpréter ces résultats.

Nous comparons maintenant les évolutions des vitesses de compression et de cisaillement sur les figures 3.11 pour un ciment de C_3S pur à un E/C de 0.8. Le coefficient de réflexion en cisaillement proche de -1 pour l'eau car seules les ondes de compression se propagent dans l'eau⁶. La mise en suspension des particules de ciment implique une diminution immédiate de l'intensité de l'onde de réflexion (second point à 5s). Ce phénomène provient de l'absorption d'une partie de l'énergie des ondes ultrasonores par le milieu. Une fois mises en suspension, les particules interagissent pour former un gel. Cette transition sol/gel est observable avec les mesures ultrasonores et se traduit par une augmentation du coefficient d'atténuation des ondes de cisaillement (passage de -1 à -0.8 dans les 300 premières secondes).

La vitesse des ondes de cisaillement augmente rapidement à cause de la formation de la première structure du ciment. Elle évolue très peu pendant la période dormante pour ensuite augmenter lors de la prise. L'évolution de la vitesse de compression est plus complexe dans la première phase.

A partir des équations du paragraphe C.1.3 et de l'évolution des vitesses de propagation, il est possible de tracer l'évolution temporelle des modules de compression et cisaillement de la pâte (cf. fig. 3.12).

Nous pouvons suivre la coagulation et la prise des ciments et comparer de

⁶En réalité il est possible de mesurer la viscosité de l'eau avec les ondes de cisaillement.

3.2. SUIVI RHÉOLOGIQUE DE LA COAGULATION À LA PRISE

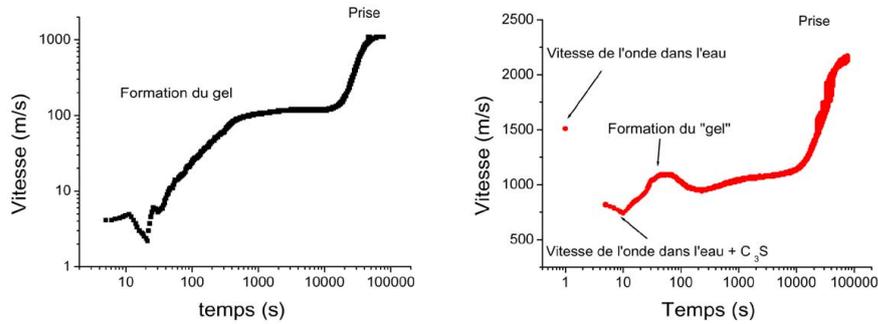


FIG. 3.11: Evolution des vitesse des compression (gauche) et de cisaillement (droite) pour du C₃S pure à E/C=0.8.

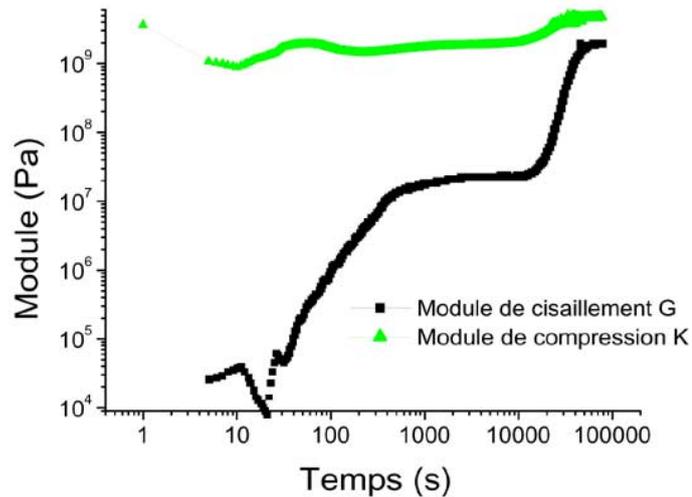


FIG. 3.12: Evolution temporelle des modules de compression et de cisaillement pour du C₃S pure à E/C=0.8, T=25°C.

manière quantitative (cf. calibration de l'annexe C). Nous montrons, sur la figure 3.13, l'effet de la fraction volumique en solide sur l'évolution du module complexe de cisaillement d'un ciment Portland. Conformément à nos attentes

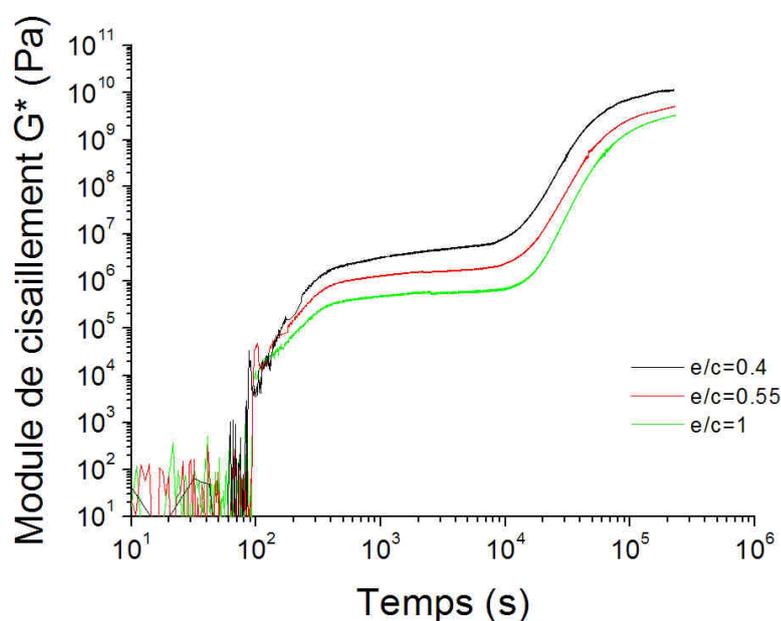


FIG. 3.13: Evolution du module de cisaillement complexe G^* pour trois rapports eau/ciment (de haut en bas $E/C=0,4, 0,55, 1$), ciment Portland.

nous avons une augmentation des modules en diminuant le rapport eau/ciment. Nous sommes capable de quantifier précisément la résistance du matériau au cours de sa vie.

Ainsi le module de cisaillement permet d'observer les deux transitions correspondant à la transition sol/gel et à la prise. La compréhension de l'évolution du module de compression est plus complexe parce qu'elle nécessite l'étude en fréquence du coefficient d'atténuation [50].

3.2.2 Comparaison rhéologie/ultrason : effet de la fréquence

Les gammes de fréquences accessibles en rhéologie classique et en propagation ultrasonore sont très différentes.

L'évolution des modules de conservation et de perte est mesurable avec la géométrie ruban. La figure 3.14 trace l'évolution de ces modules avec le temps pour une pâte de C_3S à un E/C de 0.7, en régime oscillatoire de fréquence 1Hz pour deux contraintes imposées : 1Pa et 2Pa. Dans les deux cas la déformation imposée est inférieure à 10^{-4} (limite du régime linéaire). Nous observons la transition sol/gel au croisement de G'/G'' à 100 s. Avant cette transition la pâte est considérée, à cette fréquence, comme liquide. Nous notons un écart dans la transition sol/gel avec la contrainte appliquée. Cette différence montre que nous perturbons la formation du gel pour ces contraintes. Cette perturbation ne paraît pas dramatique dans notre système puisque nous retrouvons le même module aux temps longs.

Si nous cassons le gel dans les premiers instants celui-ci se reforme pour re-

trouver les mêmes caractéristiques aux temps longs : c'est le phénomène de thixotropie. Nous observons la transition sol/gel en rhéologie parce que nous détruisons sous cisaillement la structure de grains de ciment, qui se forme très rapidement après le gâchage (cf. représentation schématique de la figure 3.8). Le réseau rigide de particules de ciment se forme du fait de l'augmentation de

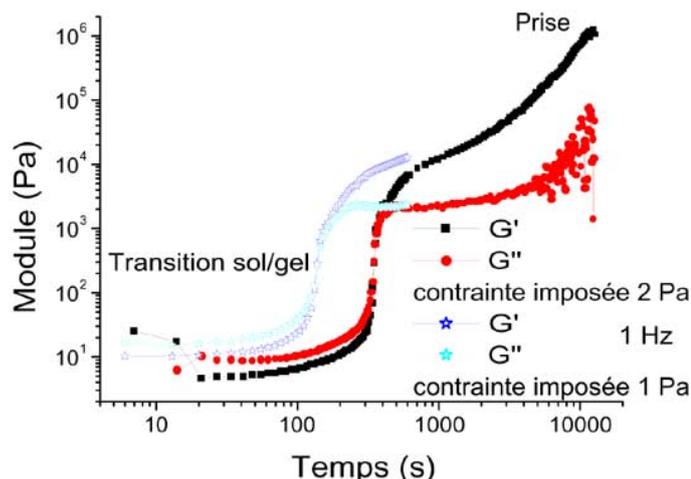


FIG. 3.14: Evolution du module de conservation et du module de perte en fonction du temps pour un E/C de 0.72

la concentration en sel. Ce réseau est perturbé avec les mesures rhéologiques. Nous observons la formation du gel à des temps plus ou moins longs suivant la contrainte imposé par le rhéomètre (cf. expérience en écoulement dans la thèse de David Platel [128]).

Sur la figure 3.15 nous comparons des mesures effectuées sur un coulis cimentier en rhéologie classique à 1Hz et en propagation ultrasonore à 1MHz. Nous pouvons faire deux rapides constatations :

- dans les deux cas de mesure nous voyons une augmentation du module élastique (complexe ou de gain), qui traduit le transition sol/gel du coulis cimentier,
- la valeur de la contrainte mesurer est plus importante dans le cas des mesures ultrasonores que dans le cas de la rhéologie classique.

La différence de valeur du module de cisaillement à 1Hz et à 1MHz s'explique avec la dépendance de la contrainte avec la fréquence. Hélène Lombois-Burger [97] mesure dans sa thèse les évolutions du module de cisaillement avec la fréquence. Elle trouve une dépendance en loi de puissance des modules élastique et de perte, conformément aux résultats de la littérature dans de nombreux autres systèmes 3.1.4. Afin de faire le lien complet entre rhéologie classique et mesures de propagation ultrasonore il serait intéressant de relier les mesures rhéologiques à basses fréquences et celles des mesures ultrasonores à hautes fréquences.

L'utilisation des expériences ultrasonores est une technique non destructive pour la caractérisation du module d'Young, du module de cisaillement et du coefficient de Poisson de pâte cimentaire. Son intérêt provient aussi de la pos-

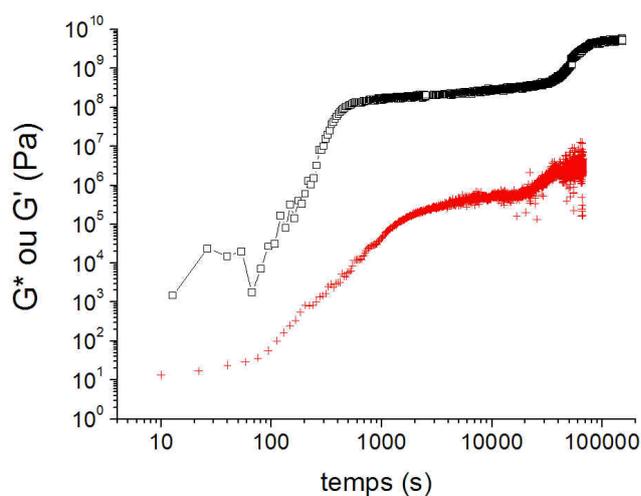


FIG. 3.15: Evolution temporelle de module complexe G^* et du module élastique G' d'un coulis de ciment préparé à un rapport eau/ciment = 0.35 w/w, mesure faite respectivement aux ultrasons (1MHz) ultrasonic et en rhéologie (courbe du haut et du bas, respectivement).

sibilité de l'utiliser pour la détermination des distributions des tailles des particules en solution. Il est possible de mesurer cette distribution à partir de l'évolution fréquentielle du coefficient d'atténuation. La théorie la plus connue pour la caractérisation des distributions de tailles à partir de l'atténuation acoustique a été développée sous le nom de ECAH [49] pour des systèmes monodisperses dilués. De multiples extensions de cette théorie ont vu le jour pour l'étude d'émulsions [6], ou de suspensions concentrées de latex, de silice ou d'alumine [76]. Il semble donc possible d'interpréter l'évolution des modules de compression et de cisaillement aux temps courts.

3.2.3 Effet des adjuvants sur la prise du ciment.

L'ajout d'agent défloculant dans une suspension de ciment provoque une forte diminution du module de cisaillement ou une diminution de la viscosité comme nous l'avons montré sur la figure 2.1. Il est alors très difficile d'utiliser la rhéologie classique pour caractériser notre système adjuvanté. En effet la limite de déformation linéaire est alors très faible ; il est difficile de mesurer, à partir de déformation macroscopique, le comportement viscoélastique de la suspension. Les mesures de propagations ultrasonores permettent de faire les mesures sans perturber le système. Nous présentons sur la figure 3.16 une série de mesures du module de cisaillement complexe réalisées sur un coulis cimentier de rapport E/C de 0,4 et pour 3 concentrations en polymère (la quatrième courbe étant celle du ciment sans adjuvant). Le comportement observé n'est pas évident. Nous n'avons pas une diminution du module au plateau, c'est à dire du module de cisaillement complexe pendant la période dormante. Le phénomène inverse se produit : lors de l'ajout de cet adjuvant le module de cisaillement complexe à 1MHz augmente avec la concentration en polymère. Nous pouvons avoir deux interprétations à ce phénomène :

- soit nous avons une sédimentation des particules, qui en se concentrant dans

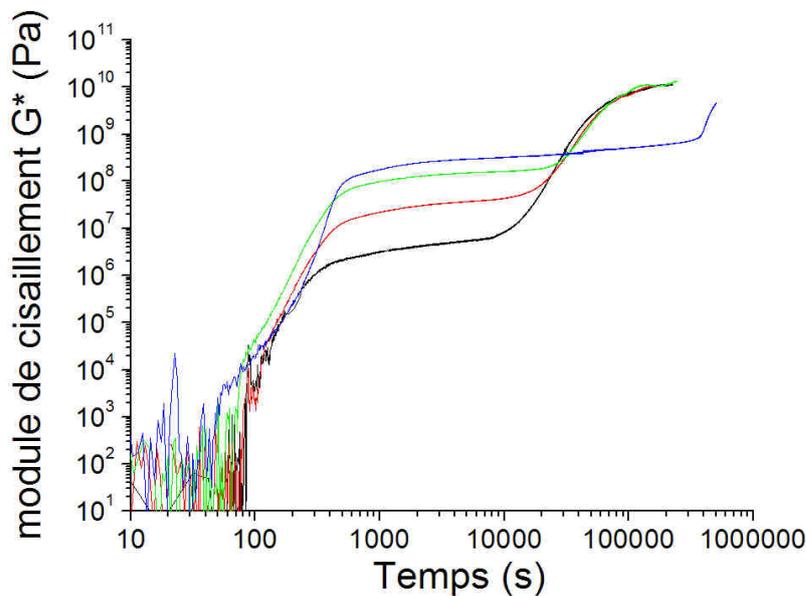


FIG. 3.16: Evolution du module de cisaillement complexe G^* pour un rapport eau/ciment de 0,4 et pour différentes concentrations en polyacrylate : de bas en haut P/C=0, 0,1%, 0,2%, 1%.

le fond de la cellule, enduirait une augmentation du module de cisaillement.
 – soit nous avons un milieu viscoélastique très fragile en terme de déformation mais dont le module est élevé (faible seuil de linéarité).

Les deux cas de figures sont possibles. Nous pouvons avoir un profil de concentration en particules non constant dans l'épaisseur de l'échantillon. Mais il est vrai que nous sommes dans le cas d'un milieu viscoélastique. Le module dépend donc fortement de la fréquence. Une mesure à 1MHz n'est pas équivalent à celle des mesures rhéologiques (1Hz). Il serait utile de faire des mesures en fréquence pour faire le lien complet entre rhéologie et mesure de propagation ultrasonore.

Les interprétations sont plus simple pour ce qui est du module au plateau. Le module élastique d'un solide comme le ciment ne dépend pas de la fréquence. Nous n'avons donc pas de soucis d'interprétation de fréquence dans ce cas. Nous voyons sur la figure 3.16 que le module au "plateau" après la prise n'est pas modifiée avec l'ajout d'un rapport de P/C de 0,1% ou 0,2%. Par contre nous avons un fort ralentissement de la prise avec un rapport polymère/ciment de 1%.

3.3 Observation microscopique : système modèle

3.3.1 Matériels et méthodes

La microscopie confocale a été réalisée avec un Leica TCS 4D (Leica Laser-technik GmbH, Heidelberg, Germany) avec des objectifs à immersion huile (*40, *63 et *100). Le confocal a été utilisé en mode fluorescence (488nm) avec un laser Ar/Kr refroidi à l'air. Au moment des mesures nous utilisons encore des particules de silice marquées entièrement à la fluorescéine (cf. partie

A.4.1) et non avec des quantum dots (cf. partie A.4.2). La résistance au photoblanchiment des colorants organiques est si faible qu'il n'est pas possible de faire une visualisation en trois dimensions sans avoir une extinction du signal ! Nous présentons ici des clichés en deux dimensions pour montrer l'intérêt de la microscopie confocale dans la visualisation de structures gélifiées de suspensions concentrées.

3.3.2 Premières observations

Les particules de silice sont dispersées dans une solution aqueuse de calcium (10^{-1} mol/l). Dans ces conditions, la silice coagule rapidement (cf. chapitre 1). Les figures 3.17 et 3.18 représentent respectivement des solutions à 5 et 30% en fraction volumique de silice dans un solvant eau/glycérol (23/77 w/w) avec et sans calcium. Les agrégats formés sont fractals pour toutes les concentrations. Une analyse en 3D est nécessaire pour déterminer de façon précise la dimension fractale des agrégats.

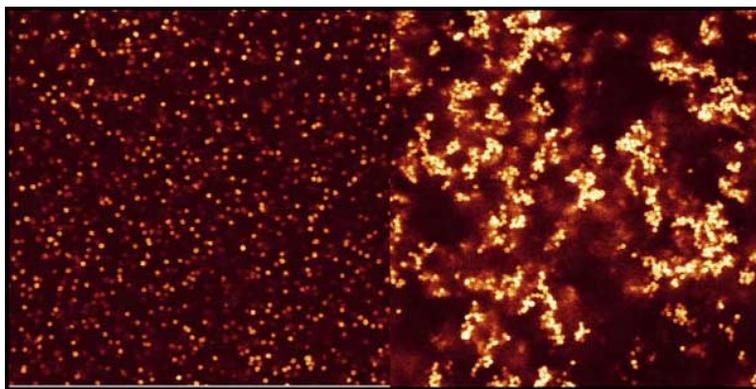


FIG. 3.17: Microscopie confocale. Particules de silice monodisperses de $2 \mu\text{m}$ à 5% dans un mélange eau/glycérol (23/77 en masse). Gauche : sans calcium. Droite : 10^{-1} mol/L de calcium, $320 \times 320 \mu\text{m}$

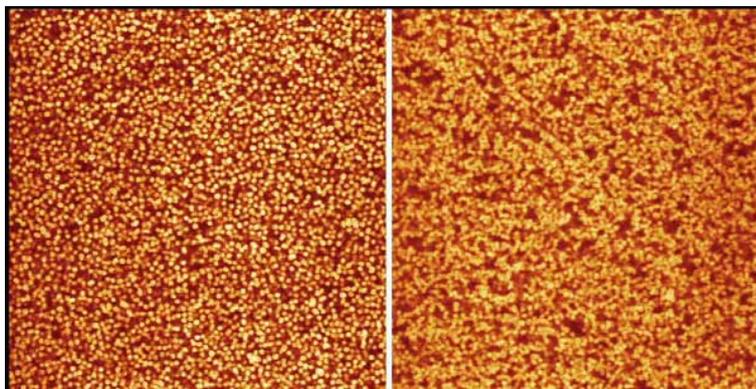


FIG. 3.18: Microscopie confocale. Particules de silice monodisperses de $2 \mu\text{m}$ à 30% dans un mélange eau/glycérol (23/77 en masse). Gauche : sans calcium. Droite : 10^{-1} mol/L de calcium, $160 \times 160 \mu\text{m}$

La figure 3.19 permet de comparer la coagulation dans l'eau (gauche) et dans le système à indice homogène (plus visqueux, image de droite). Dans le cas

de l'eau nous formons des agrégats de type "groseille" beaucoup plus denses. Cette observation est une preuve directe de l'effet du solvant sur l'agrégation.

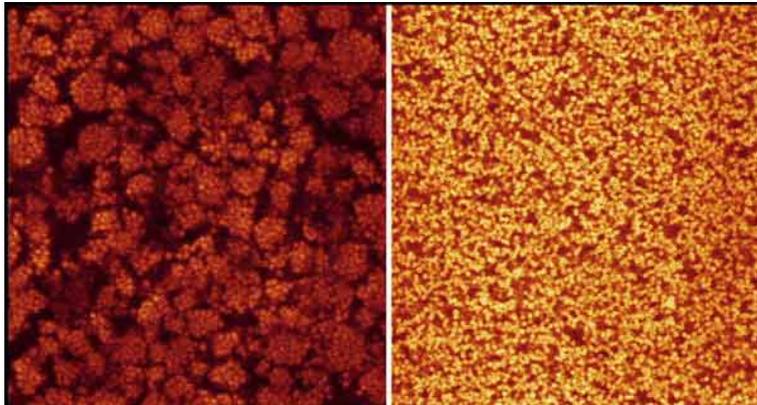


FIG. 3.19: Microscopie confocale. Particules de silice monodisperses de $2\ \mu\text{m}$, eau (gauche), eau+glycerol 23/77 w/w (droite), $160 \times 160\ \mu\text{m}$

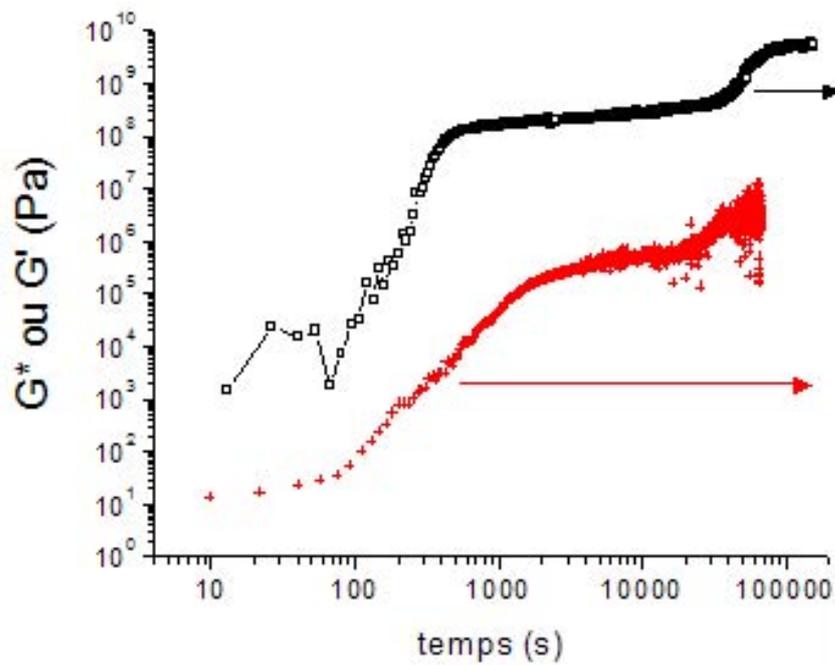
Conclusion

Ce chapitre constitue une introduction à la floculation dans les milieux dispersés concentrés. Le comportement des suspensions concentrées floculées n'est pas le même que celui des suspensions faiblement concentrées : la formation d'un réseau rigide et encombré de particules complique l'analyse théorique mais aussi l'analyse expérimentale. Glissement aux parois des outils rhéologiques lors de la mise en écoulement, vieillissement physique des gels de suspensions (voire chimique dans le cas des ciments), faible seuil de linéarité du domaine élastique... tous ces problèmes expérimentaux révèlent la grande difficulté d'utiliser des outils conventionnels pour caractériser de tel systèmes. Nous avons eu l'occasion au cours de notre travail de construire des outils adaptés aux coulis cimentiers.

En rhéologie tout d'abord, il est important d'utiliser des géométries quantitatives dites non conventionnelles pour mesurer, sans glissement les propriétés d'écoulement (cf. thèse David Platel) et dans le domaine de linéarité pour suivre les évolutions des modules élastiques et de pertes. La rhéologie classique ne permet cependant pas de mesurer les propriétés mécaniques du ciment lors la prise à moins d'utiliser des géométries jetables. Nous avons donc construit et utilisé des outils ultrasonores qui permettent de mesurer, à haute fréquence et à partir de la propagation des ondes, les propriétés rhéologiques des coulis cimentier du gâchage à la prise. L'interprétation des résultats est plus simple avec les ondes de cisaillement que celles de compression qui nécessite une étude plus poussée en fonction de la fréquence. Il est possible de suivre, de manière quantitative, à la fois la coagulation et la prise avec la propagations des ondes ultrasonores. La présence de superplastifiant modifie à la fois les propriétés d'écoulements (qui peuvent évoluer dans le temps [128]) et le temps de prise : la connaissance de ces deux paramètres est primordiale pour une bonne utilisation de coulis. Un temps de prise trop long ou trop court, à des conséquences parfois dramatique dans la cimentation de puits pétrolier.

Enfin il existe deux moyens de connaître les propriétés rhéologiques et mécaniques : faire la mesure ou la "deviner". Les dons de prédiction étant rares, il ne reste plus qu'à savoir faire le lien entre la structure que l'on pense former et les propriétés qu'elle a. Si la mesure des propriétés rhéologiques est délicate, le lien entre la structure et les propriétés rhéologiques est plus que difficile. D'un point de vue expérimental il faut à la fois connaître, c'est à dire visualiser la structure et mesurer le comportement rhéologique associé à un telle structure. Pour ce qui est de la structure nous avons choisi de la visualiser en microscopie confocale avec des billes monodisperses fluorescentes de silice. La microscopie confocale permet de visualiser la position de toutes les particules en trois dimensions. Les propriétés rhéologiques peuvent être suivies soit en rhéologie classique ou avec la propagation d'ondes ultrasonores. Ces outils conjugués semble être un bon moyen pour faire la liaison entre structure et propriétés.

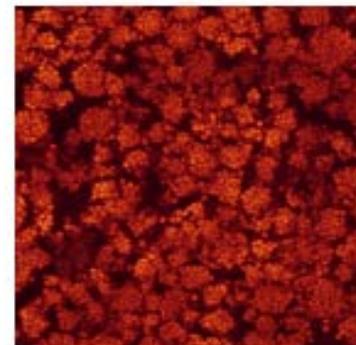
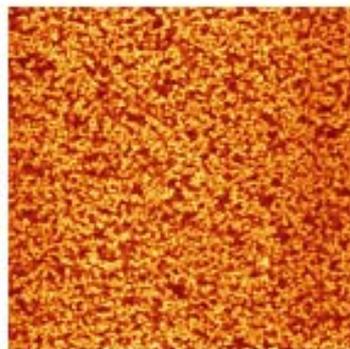
Observation de la coagulation et la prise : outils et résultats



Expérience ultrasonore:
coagulation et prise



Rhéologie non conventionnelle:
coagulation et écoulement



Observation microscopique: effet de la physicochimie sur la structure

Conclusion et perspectives

Le travail de recherche exposé dans cette thèse traite des propriétés rhéologiques et de la structuration des coulis cimentiers.

Les degrés de liberté laissés par l'utilisation de coulis de ciment comme système expérimental sont faibles : la concentration saline, le pH, la distribution de tailles, la forme des particules sont imposés dès lors qu'un type de ciment (ou même un lot de fabrication) a été choisi, ce qui rend difficile toute étude systématique de l'influence d'un paramètre.

Cette complexité physico-chimique nous a poussé à utiliser un système modèle de billes de silice sphériques et monodisperses. Le premier chapitre nous a permis de mettre en évidence les grandes similitudes entre les propriétés physico-chimiques du ciment et celles de la silice. La silice possède en outre l'avantage de permettre de maîtriser la chimie : pour des faibles pH elle ne se dissout presque pas, alors qu'aux pH fortement basiques et en présence de calcium elle forme du C-S-H qui est la " colle " du ciment. L'étude de l'effet de la taille des particules sur les propriétés rhéologiques et la sédimentation montre qu'il n'est pas indispensable - voire même qu'il est préférable - de ne pas utiliser des particules de plus de quelques μm . En outre, nous avons synthétisé (cf. Annexe A) des particules de silice fluorescentes pour nous permettre des observations en microscopie confocale.

L'objectif lointain de notre travail, affiché dans l'Introduction de ce mémoire, était la mise en évidence et la compréhension des corrélations éventuelles entre les phénomènes de structuration que présentent les coulis aux jeunes âges -au repos ou sous écoulement, avec ou sans agent de formulation - et le développement ultérieur des résistances. L'objectif plus rapproché, déjà relativement ambitieux, était la compréhension de ces phénomènes de structuration au repos ou sous écoulement et de leurs conséquences rhéologiques.

Le déroulement de l'étude a fait que, contrairement à notre attente, c'est l'étude des phénomènes de structuration au repos qui a nécessité le plus de développements méthodologiques et c'est l'étude de la structuration sous écoulement qui a, en termes de résultats, rassemblé la moisson la plus riche. C'est par elle que nous commencerons ce bilan, en nous situant par rapport aux connaissances déjà bien établies.

Considérons tout d'abord le cas d'une suspension concentrée *non floculée* mise sous un faible gradient de cisaillement. Le phénomène de rhéofluidification, c'est à dire de diminution de la viscosité sous cisaillement, provient, dans le cas de particules monodisperses, d'un alignement de particules ou, de manière plus générale, dans un système polydisperse, d'une organisation des particules sous faible gradient de cisaillement. L'alignement a lieu à des vitesses d'autant plus faibles que l'effet du mouvement brownien est faible, donc que les particules sont grandes. La réversibilité de la rhéofluidification dépendra de la taille des particules et de la présence éventuelle d'une force externe susceptible de les désorganiser.

Le mécanisme de rhéofluidification qui prend place dans un système de particules *floculées*, induite par les forces de surfaces globalement attractives, est différent. Dans ce cas, la viscosité de la suspension à taux de cisaillement nul augmente fortement à cause de l'agrégation des particules. En effet la présence d'agrégats induit une augmentation de la fraction volumique solide effective, voire la formation d'un gel et donc d'un édifice rigide. Un cisaillement externe provoque la des-

truction des agrégats et donc une diminution de la viscosité avec le gradient de cisaillement. A l'arrêt de l'écoulement les agrégats se reforment : c'est la thixotropie. En réalité il y a une compétition entre formation des agrégats par les interactions internes au système et leur destruction par le cisaillement.

Le comportement rhéologique d'une suspension concentrée sous fort gradient de cisaillement est plus complexe. Au delà d'une contrainte critique, une suspension concentrée de particules peut s'arrêter de s'écouler, ce qui a des conséquences catastrophiques dans la cimentation des puits pétroliers ou dans l'extrusion de pâtes cimentaires. Dans des conditions particulières de concentration et de cisaillement, une solution concentrée de silice se bloque dans un état instable. Cette transition dynamique, encore appelé jamming, a été étudiée en fonction de la fraction volumique et de la taille des particules. Contrairement aux phénomènes qui ont lieu à faible gradient de cisaillement, le comportement sous fort gradient de cisaillement d'un système floculé ou non n'est pas différent. Le phénomène arrive simplement à des fractions volumiques et à des gradients de cisaillement plus faibles s'il y a floculation. En effet, la transition d'encombrement provient d'une compétition entre les forces répulsives et la force hydrodynamique attractive. Une suspension de particules floculées a une force de répulsion plus faible qu'un système non floculé : l'encombrement aura donc lieu plus facilement.

D'autre part, nous avons montré qu'un enregistrement temporellement très serré de la contrainte de cisaillement permettait de mettre en évidence, sous une vitesse de déformation constante, des fluctuations géantes de cette contrainte, signatures des incursions transitoires du système dans le régime encombré. Ces fluctuations, qui ressemblent à celles observées dans les milieux granulaires, avec des lois de comportements très semblables, remettent en cause -du moins dans ce régime - la pertinence des mesures rhéométriques moyennes, telles qu'elles sont ordinairement pratiquées.

Nous avons également pu mettre en évidence l'influence sur la transition d'encombrement de l'état de surface des grains et de la lubrification des contacts. Une surface plus rugueuse est propice à une entrée précoce dans le régime encombré, alors qu'une surface lisse ou lubrifiée retardera cette entrée et/ou minimisera le phénomène. Comme dans les milieux granulaires secs, il faut considérer les contacts directs et l'état de surface des particules comme des composantes essentielles du comportement rhéologique. Il faut insister sur le fait qu'il s'agit bien de l'état de surface du coeur dur des particules et non d'une interface diffuse de type double couche électrique ou phase adsorbée autosimilaire de polymères.

Enfin, la mesure des efforts normaux associée, d'une part, aux mesures de conductimétrie dans différentes directions par rapport à l'écoulement et, d'autre part, aux observations en microscopie confocale, nous a permis de montrer que la transition d'encombrement provenait très vraisemblablement de la formation d'agrégats anisotropes. L'écoulement provoque à la fois la formation et la destruction d'agrégats " hydrodynamiques ". L'analyse des conditions d'apparition et du signe de la force normale permet de distinguer un premier régime où l'on aurait la formation d'agrégats anisotropes, avec apparition d'une force normale négative à faible fraction volumique. Au delà d'une concentration critique en solide, ces agrégats percoleraient, provoquant un encombrement sous écoulement ainsi que l'apparition d'une contrainte normale positive.

Globalement, nos résultats plaident fortement en faveur du rôle des contacts directs et d'une dissipation frictionnelle dans le comportement rhéologique des dispersions concentrées à nombre de Péclet élevé, que les particules soient colloïdales ou qu'elles soient granulaires. Dans le cas des pâtes cimentaires, ceci remet en cause la vision classique du rôle des agents dits " superplastifiants ". Classiquement considérés comme des agents dispersants, leur efficacité doit désormais être également examinée au regard de leur pouvoir lubrifiant.

Le second grand volet de notre travail a été le suivi de la structuration, du comportement rhéologique et mécanique des pâtes et coulis de ciments au repos, de la coagulation à la prise. L'élabora-

tion des outils rhéologiques adaptés était indispensable pour l'étude de pâte cimentaire. Les géométries non conventionnelles de type ruban et " vane " (scissomètre) sont des outils qui permettent de suivre quantitativement l'évolution temporelle des propriétés rhéologiques sans se soucier des problèmes de sédimentation ou de ressuage. D'autre part, le suivi des modules d'Young, de cisaillement et de compression a été possible, tout au long de l'évolution du système, des états les plus fluides et mous aux états les plus rigides, par la mesure des vitesses de propagation des ondes de compression et de cisaillement. A titre d'illustration de cette très grande versatilité, mentionnons que même la viscosité de l'eau est désormais mesurable avec notre montage acoustique. Ajoutons à cela que nous avons démontré la faisabilité de la visualisation directe des structures des particules de silice mais aussi avec des particules de silicate dicalcique, en microscopie confocale au repos et sous écoulement. L'enjeu principal de ces outils pour l'industrie du ciment concerne la compréhension des mécanismes des superplastifiants. Ils sont connus et utilisés jusqu'ici pour leur rôle fluidifiant, c'est-à-dire qu'ils diminuent la viscosité du coulis à faible taux de cisaillement. Nous avons montré dans le chapitre 3 qu'ils devaient aussi avoir un rôle de lubrifiant à un taux de cisaillement plus important afin d'éviter l'encombrement sous écoulement. Des études préliminaires nous laissent penser d'autre part que la nature de l'adsorption des polymères sur les grains de ciment modifie les propriétés du matériau final. Un bon superplastifiant doit donc répondre à trois critères : il doit à la fois *fluidifier*, *lubrifier* et *structurer* le coulis cimentier. L'ensemble des outils nécessaires pour cette étude, à la fois rhéologique, mécanique et structurale, avec une résolution largement submicronique, est désormais rassemblé.

Annexe A

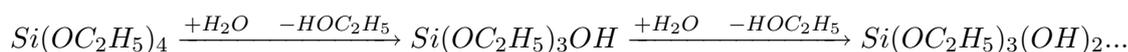
Synthèses.

Des particules de silice sphériques de la taille du micron semblent constituer un bon système modèle avec des propriétés physiques et chimiques voisines de celles du ciment (à condition de bien choisir les conditions de dispersion). Nous nous proposons d'établir dans ce chapitre une liste assez exhaustive des synthèses de billes de silice dans une gamme de tailles allant de 10nm à 100 μ m. Cette annexe se clôt par la synthèse de particules fluorescentes, nécessaires pour les mesures en microscopie confocale.

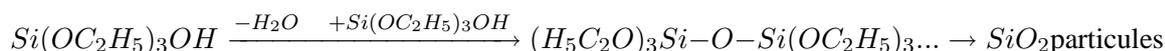
A.1 Synthèses de billes de silice

De nombreuses études relatent la synthèse de particules de silice sphériques, poreuses ou non, de toutes tailles. Toutes ces synthèses sont basées sur l'hydrolyse puis la condensation du tetraoxydethylsiloxane TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) :

Hydrolyse



Condensation



Quatre types de synthèses ont été retenus parmi tous ces protocoles :

- en milieu basique : hydrolyse et condensation du TEOS [142],
- en milieu acide : préparation en émulsion [83, 143, 81],
- en milieu basique : préparation en émulsion, [107]
- croissance contrôlée de particules en milieu basique [70].

Alors que la synthèse en milieu basique conduit à des particules sphériques submicroniques, monodisperses et denses, la synthèse en milieu acide permet de former des billes de plus grosses tailles (10 à 50 μ m), poreuses, mais polydisperses.

A.1.1 Petite étude de marché

Une étude de marché a été réalisée sur le prix de particules de silice monodisperses, sphériques, de la taille du micron. Le tableau A.1 donne les prix du marché.

Compte tenu des caractéristiques des produits commerciaux, la synthèse de

fournisseur synthèse	prix (euro/kg)	taille des billes (μm)	observations
Merck	7000	12	poreuse, monodisperse
Phaezil media	300	20-40	polydisperse
Synthèse de Stöber	40	<1	monodisperse, poreuse
Synthèse en émulsion	80	5-45	polydisperse, dense
Croissance contrôlée	40	<5	monodisperse, poreuse

TAB. A.1: Etude de marché.

billes de silice semble répondre le mieux au cahier des charges (coût, monodispersité, particules denses).

A.1.2 Synthèse en milieu basique

Stöber *et al* [142] ont montré que l'hydrolyse d'alkoxyde de silicium conduit à la précipitation de sphères monodisperses de silice. En présence d'eau et d'ammoniaque, l'hydrolyse et la condensation du TEOS mis en solution dans l'éthanol conduisent à la formation de ces billes.

Dans cette réaction nous partons d'une solution homogène du précurseur (TEOS) qui se transforme en silice (SiO_2), pour se séparer du milieu et former des germes. Cette étape de nucléation de billes est suivie par leur croissance (c'est à dire le dépôt de couches successives de silice). Le modèle de La Mer explique le principe général de la synthèse des particules homogènes en taille. Le processus de formation des particules s'explique en suivant l'évolution des concentrations en TEOS, $\text{Si}(\text{OH})_4$ et SiO_2 schématisé sur la figure A.1. La concentration de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en solution croît rapidement avec le temps jusqu'à ce qu'elle dépasse une concentration critique de solubilité (trait horizontal) dans le milieu. Les germes apparaissent au-delà de cette concentration. Une fois formés ces germes croissent alors qu'ils s'en forment en continu. La concentration de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en solution continue à augmenter mais elle finit par diminuer du fait de l'augmentation de la vitesse de condensation de la silice du fait de l'augmentation du nombre de germes (et donc de la surface de dépôt). Ainsi la concentration en $\text{Si}(\text{OH})_4$ passe par un maximum pour redescendre en dessous de la concentration critique de formation des germes, dont la formation est arrêtée. Il s'en suit une période de croissance des particules déjà formées qui sont alimentées par la formation en silice. Le système colloïdal est d'autant plus monodisperse que la zone de nucléation est courte devant celle de croissance. Le diamètre des particules de silice dépend des concentrations en $\text{TEOS}/\text{eau}/\text{NH}_3$, de la température (diminution du nombre de centres de nucléation à basse température [125]), du type de solvant utilisé et de la force ionique [21]. Une équation empirique reliant ces concentrations au diamètre d des particules formées à 25°C est donnée par [20] :

$$d = A[\text{H}_2\text{O}]^2 \exp(-B[\text{H}_2\text{O}]^{0.5})$$

$$\text{où } A = [\text{TEOS}]^{0.5} (82 - 151[\text{NH}_3] + 1200[\text{NH}_3]^2 - 366[\text{NH}_3]^3)$$

$$\text{et } B = 1.05 + 0.523[\text{NH}_3] - 0.128[\text{NH}_3]^2$$

Il apparaît que la taille maximum de particules accessibles par cette synthèse est de $2\mu\text{m}$ à -20°C [125]. La formation de particules plus grosses entraîne

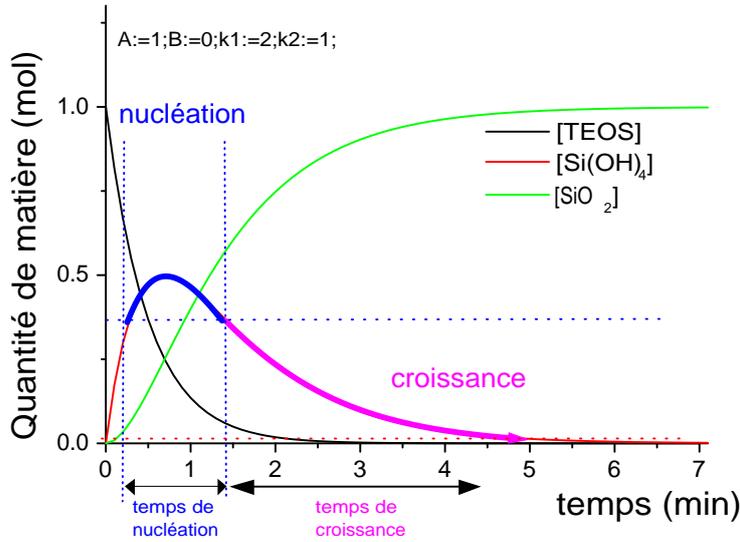


FIG. A.1: Evolution des concentrations en TEOS, Si(OH)_4 et SiO_2 en fonction du temps. Le temps de nucléation des particules correspond à un excès Si(OH)_4

une prise en masse de la solution (les forces de répulsion des charges négatives de surface n'empêchent plus l'agglomération). Les particules formées sont poreuses (densité de 1.6 à 1.9 g.cm^{-3}). Une calcination à 800°C permet d'augmenter leur densité à 2.2 g.cm^{-3} .

La cinétique de la réaction peut être interprétée de deux façons. La première distingue les réactions d'hydrolyse et de condensation (observable en conductimétrie [16]) alors que la seconde s'intéresse à la vitesse de formation des billes de silice. Cette dernière est une réaction du premier ordre par rapport à la concentration en TEOS [143] :

$$\frac{d[\text{SiO}_2]}{dt} = k_{\text{TEOS}}[\text{TEOS}] \quad (\text{A.1})$$

$$= k' e^{-\frac{E_a}{RT}} [\text{H}_2\text{O}]^\alpha [\text{NH}_3]^\beta [\text{TEOS}] \quad (\text{A.2})$$

Il est possible d'expliquer l'augmentation de la taille des particules formées avec la température, dans le cas où l'on distingue la condensation de la nucléation (cf. partie A.1.3). La figure A.2 décrit l'évolution des concentrations en hydroxyde de silicium, TEOS et silice en fonction du temps et pour 3 températures. La diminution de la température entraîne une diminution des cinétiques d'hydrolyse et de condensation. Ce ralentissement a pour conséquence d'augmenter le temps de nucléation (et donc d'augmenter la polydispersité), tout en augmentant le temps de croissance des billes. Ces deux phénomènes combinés traduisent la formation de particules plus grosses bien que moins monodisperses.

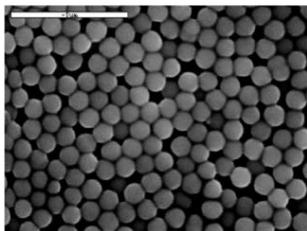


FIG. A.3: Particules de silice (700 nm) synthétisées par la réaction de Stöber. Observation au microscope électronique à balayage (échelle de 5 μm).

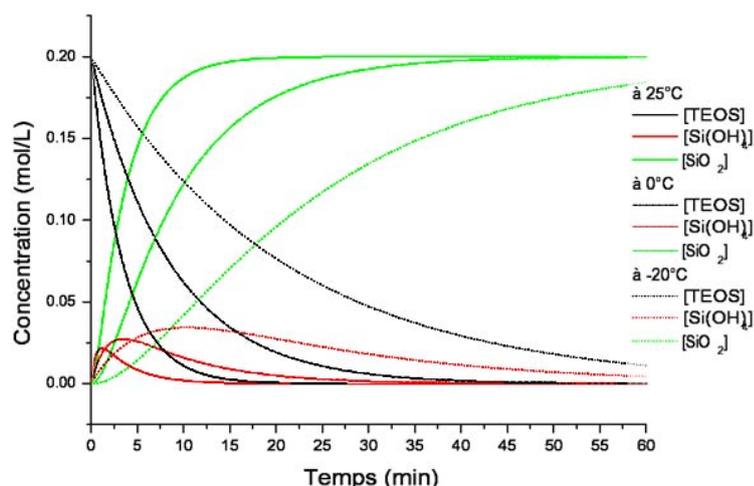


FIG. A.2: Evolution des concentrations en [TEOS], [Si(OH)₄] et [SiO₂] au cours du temps, et pour différentes températures

Produit et synthèse

L'image A.3 réalisée en microscopie électronique à balayage permet d'établir la distribution de tailles des particules (700nm). Ces billes sont réalisées par le mélange de Tetraethylorthosiloxane (TEOS) (Acros Organics, 98% en pureté, $M_w = 208.33$, $d=0.93$, lot A0159723) sous agitation à une solution d'ammoniaque (Merck 25% en masse) d'eau et d'éthanol (SDS, 99% en pureté, $d=0.79$) dans des proportions $TEOS/eau/NH_3$ 0.2/13/4.2 mol/L.

A.1.3 Croissance contrôlée

Bogush *et al* [20] ont montré qu'il était possible de faire croître des particules de silice par ajout successif de TEOS dans une solution contenant au préalable des billes de silice. La taille des particules est reliée au volume total de TEOS ajouté à la solution par l'équation simple :

$$d = d_0 \left(\frac{n}{n_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

où d est le diamètre moyen des particules, d_0 le diamètre initial des particules, n_0 la quantité de matière initiale en TEOS et n la quantité totale de TEOS ajoutée.

La figure A.4 montre que dans le cas de l'ajout continu de TEOS, la concentration en Si(OH)₄ devient rapidement constante. La production continue de Si(OH)₄ permet, dans le cas où cette concentration est inférieure à la concentration critique de nucléation, de faire croître en continu la taille des billes de silice. Cette croissance contrôlée permet d'obtenir de plus grosses particules avec une excellente monodispersité. Afin d'éviter une seconde nucléation qui entraînerait une polydispersité dans la taille des particules, Giesche décrit la préparation de particules de silice monodisperses par un procédé de croissance continu contrôlé [71] (cf. montage de la figure A.5). Des particules monodisperses sphériques jusqu'à 10 μm peuvent être préparées par ce procédé. [143]. Il existe trois moyens d'éviter une seconde nucléation :

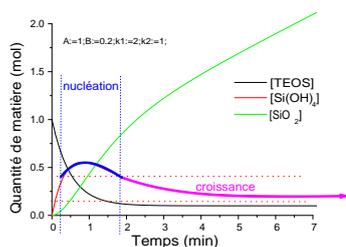


FIG. A.4: Evolution des concentrations en TEOS, Si(OH)₄ et SiO₂ en fonction du temps dans le cas où il y a un ajout continu de TEOS. Si l'état stationnaire de la concentration en Si(OH)₄ se situe entre la limite de nucléation et celle de croissance alors nous avons une croissance continue de la taille des billes de silice

- augmenter la force ionique afin de réduire le nombre de centres de nucléation [21],
- augmenter la surface des billes en solution [38],
- limiter la concentration en acide silicique [71].

L'augmentation de la force ionique a pour autre conséquence de diminuer la stabilité des billes ce qui peut induire la formation de doublets de particules. L'augmentation de la surface totale des particules est possible en augmentant la concentration en particules, avec le problème de la formation de doublets. Enfin le montage de la figure A.5 permet de limiter la concentration en hydroxyde de silicium en solution.

L'inconvénient majeur de cette synthèse est le temps de manipulation. L'ajout de TEOS doit être très lent pour éviter toute seconde nucléation ou la formation d'agrégats. Il faut donc près d'un mois de synthèse pour obtenir des billes de plus de 3 μm . A ceci s'ajoute le problème du faible rendement dans la synthèse de "grosses" particules. Cette synthèse n'est donc pas très pratique pour la production rapide de grandes quantités de billes de silice.

Produit et synthèse

Les produits utilisés dans cette synthèse sont identiques à ceux de la synthèse Stöber. Les billes de silice précédemment synthétisées (cf. figure A.3), ont été utilisées comme particules de base pour la croissance. La concentration initiale de billes est de 1,2% (w/w). A cette suspension (100ml) est ajoutée de manière discontinue une quantité de TEOS/ H_2O dans un rapport molaire de 1/2 (3ml et 0,48ml respectivement), toutes les 2H.

Au bout de 3 et 115 (!) injections nous obtenons des billes de 1 μm et 3 μm respectivement (cf. figure A.6 et A.7 respectivement). Cependant nous observons des doublets de particules pour les plus grosses billes. Le volume final est de 500ml avec 94g de silice.

A.1.4 Synthèse en émulsion à pH acide

Des particules de silice de la taille du micron peuvent être synthétisées à partir du mélange TEOS/ H_2O en milieu acide. L'agitation du mélange forme une émulsion d'eau dans le TEOS. Le TEOS qui se dissout dans les gouttes d'eau acide s'hydrolyse. Cette hydrolyse suivie d'une réaction de polycondensation du TEOS permet la formation, dans les gouttes d'eau, de particules denses de silice [84]. Le diagramme de phase ternaire du système TEOS/eau/acide éthanoïque [83], montre qu'il existe un domaine de concentration du système pour lequel nous obtenons des particules sphériques.

Bien que cette synthèse amène à des billes sphériques de l'ordre de 20 μm , la polydispersité est importante et non contrôlée. Un tamisage (+sédimentation) des particules permet d'obtenir des billes de 20 à 30 μm .

Synthèse

Afin de valider cette méthode, nous avons réalisé une synthèse de ces billes avec un mélange TEOS/eau/acide de 1/4/4. La figure A.8 montre une distribution de billes relativement large.

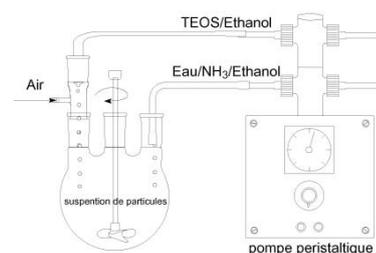


FIG. A.5: Schéma de synthèse de croissance de billes. Double injection continue de TEOS (éthanol et mélange eau/ ammoniac/ éthanol). L'air injecté évite l'hydrolyse du TEOS avant l'injection.

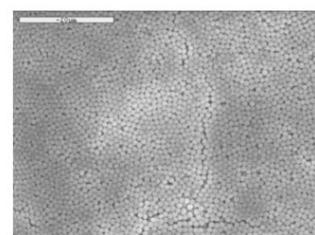


FIG. A.6: Billes de silice de 1 μm obtenues par croissance. Observation au microscope électronique à balayage (échelle de 20 μm).

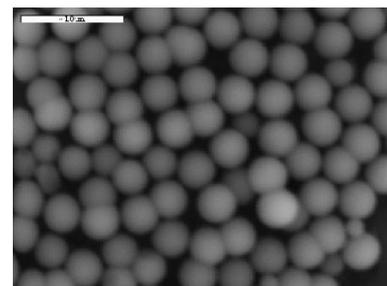


FIG. A.7: Billes de silice obtenues par croissance (3 μm)

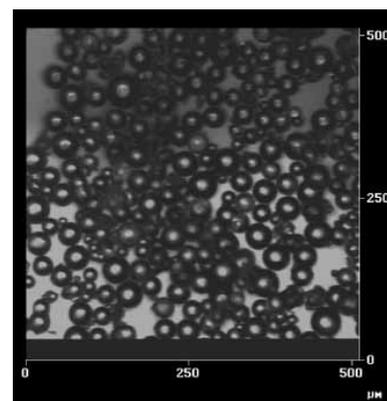


FIG. A.8: Particules de silice synthétisées en émulsion. Microscopie optique.

A.1.5 Synthèse en émulsion à pH basique

Ce type de synthèse présente plusieurs avantages sur les deux premières. Il permet tout d'abord d'obtenir rapidement une grande quantité de particules de silice. Mais il a aussi l'avantage de pouvoir produire des billes monodisperses de plus de $1\mu\text{m}$. Cette synthèse est tirée d'un brevet américain (US patent 4,983,369). Le principe de cette synthèse joue simplement sur l'insolubilité du TEOS en milieu aqueux. Si l'on injecte une quantité de TEOS dans une solution contenant un excès d'eau avec de l'ammoniac et un soupçon d'éthanol, il se forme une émulsion de TEOS sous agitation. Le TEOS en surface des gouttes s'hydrolyse peu à peu, et devient alors soluble en phase aqueuse. Une fois mis en solution, l'hydroxyde de silicium se condense pour former des particules de silice. Les concentrations en eau/ NH_3 /éthanol/TEOS varient respectivement sur une gamme de concentrations suivantes : 40/70%, 5/10%, 5/30%, 20/50% en masse totale. La taille des billes de silice varie suivant les concentrations des réactifs.

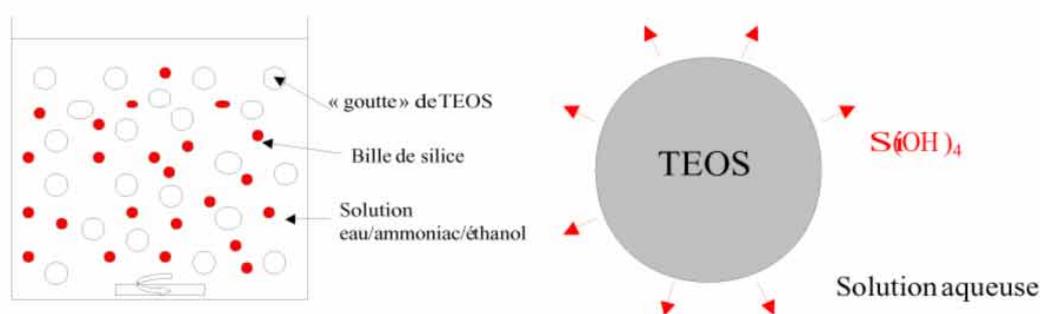


FIG. A.9: Principe de la synthèse de particules en "émulsion basique"

Cependant il reste difficile d'obtenir directement des particules de plus de $1\mu\text{m}$. Les particules les plus grosses sont obtenues par croissance discontinue (cf. A.1.3). L'avantage de cette synthèse est de pouvoir faire des injections rapides (toutes les 5min) de quantité importante de TEOS, ce qui facilite leur croissance. La synthèse peut être réalisée à des températures variant entre 10 et 50°C . La vitesse d'agitation permet la formation d'une émulsion ni trop fine (hydrolyse trop rapide), ni trop grossière (prise en masse).

La figure A.11 représente la distribution de tailles, mesurées en diffusion dynamique de la lumière (90°), d'une série de billes de silice synthétisées à 40°C (distribution de gauche) puis grossies avec le même mélange (centre puis droite).

Synthèse

Des particules de 400nm sont synthétisées avec une solution de 100ml eau/ ammoniac/ éthanol de 78/11/11% mélangée à 48ml TEOS. La figure A.10 réalisée en microscopie électronique à balayage représente des billes de $1\mu\text{m}$ de diamètre obtenues en croissance contrôlée à partir des billes de 400nm . Cette même synthèse réalisée à 40°C produit des particules de plus petite taille mais avec une distribution de tailles plus étroite (cf. figure A.12).

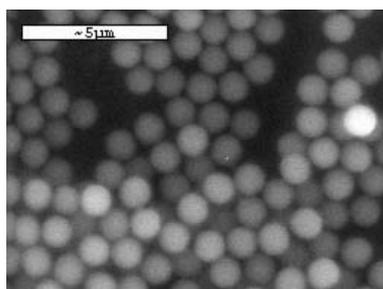


FIG. A.10: Particules de silice de $1\mu\text{m}$, obtenues à partir de billes de 400nm (15 injections de la quantité de TEOS initiale). MEB

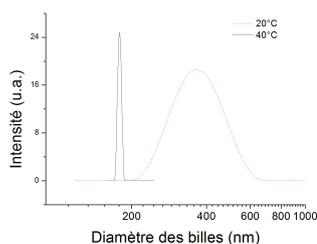


FIG. A.12: Distribution de tailles de particules de silice synthétisées avec une solution de 100ml eau/ ammoniac/ éthanol de 78/11/11% mélangée à 48ml TEOS à 40°C (gauche) et 20°C (droite). Diffusion dynamique de la lumière (90°).

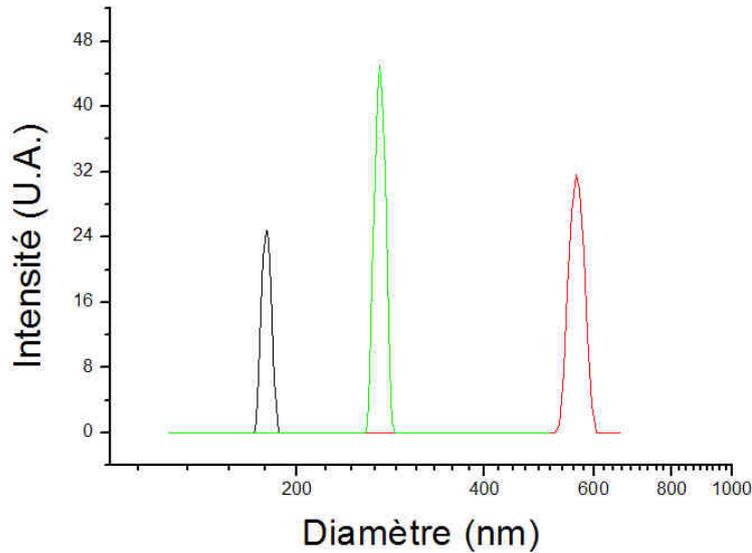


FIG. A.11: Distributions de tailles mesurées en diffusion dynamique de la lumière (90°) de billes de silice obtenues à 40°C en synthèse de type émulsion à pH basique. Les particules des deux distributions de droite ont été obtenues à partir de billes natives de la distribution de gauche.

A.2 Particules d'alumine

L'utilisation de particules d'alumine dans notre système modèle présente quelques intérêts. Le point de charge nulle est plus élevé pour l'alumine que pour la silice. La surface est positive pour des pH inférieurs à 9 et négative au-delà, alors que la charge de surface de la silice est négative pour des pH supérieur à 3. Une synthèse sur les propriétés physiques des alumines a été publiée par Sigmund *et al* [140].

La synthèse des particules d'alumine est toutefois plus délicate que celle de la silice. Les alkoxydes d'aluminium réagissent plus rapidement que le TEOS. Qu'il s'agisse du $\text{Al}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$ (dit alkoxyde rapide) ou du $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)$ (dit alkoxyde lent), l'hydrolyse est instantanée dans l'eau. Il est cependant possible de produire des particules d'alumine monodisperses dans des situations particulières [122, 36] et délicates. Bien qu'il ait été possible de reproduire cette synthèse, le rendement en particules est très faible avec moins de 0.1 mol d'alumine par litre.

Un autre type de synthèse basé sur le dépôt d'une couche d'alumine sur de la silice est possible. Il s'agit d'une hétérocoagulation de petites particules d'alumine sur des billes de silice [95, 100, 165, 166]. La synthèse est très simple : à partir d'une solution aqueuse de particules de silice mise à 90°C , nous ajoutons une quantité d'alkoxyde "lent" qui va s'hydrolyser pour former de petites particules d'alumine. Une fois ces particules formées il suffit d'abaisser le pH en dessous de 9 pour fixer de l'alumine.

Quelques précautions sur cette synthèse sont à prendre. Le pH de la solution doit être compris entre 3 et 8 afin d'éviter toute précipitation de l'alumine. Une seule couche d'alumine ne suffit pas pour avoir un potentiel de surface identique à celui de l'alumine pure. Trois ou quatre ajouts d'alkoxyde "lent" sont

nécessaires.

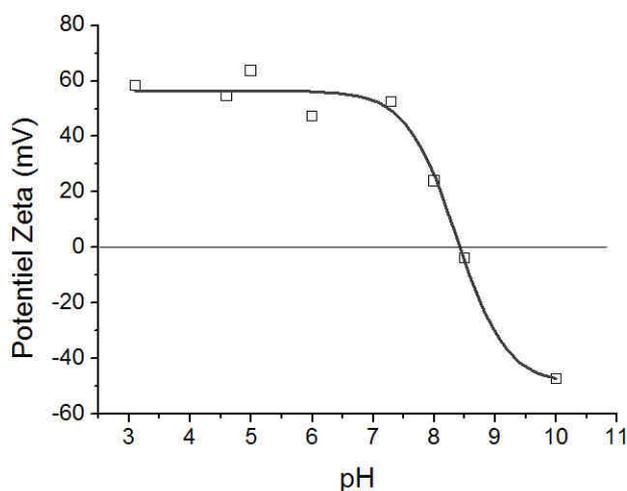


FIG. A.13: Potentiel zeta de particules de silice de 400nm après 4 couches d'alumine

Synthèse

Le potentiel zeta de particules de silice recouvertes par 4 couches d'alumine (solution de 50ml, 15g de silice mis à pH 3 + 1.5*4 ml d'alumine à 90°C puis remis à pH 3 avec une succession de 5 lavages + centrifugation) est représenté sur la figure A.13. Le point isoélectrique est très proche de celui de l'alumine.

A.3 Particules de silicate dicalcique (C₂S)

Ce bref paragraphe porte sur la synthèse de la phase C₂S du ciment. Le silicate dicalcique (Ca₂SiO₄ ou C₂S) est un des composants majeurs du ciment Portland. Du fait de sa cinétique d'hydratation plus lente que celle du silicate tricalcium, il est utilisé sous une forme très réactive (forte surface spécifique). Une vision des différentes synthèses de la phase pure du C₂S est apportée en bibliographie [74, 94].

La méthode de Pechini (U.S. patent 3.330.697 juillet 1967), permet d'obtenir différentes phases de la belite ($\alpha/\beta/\gamma$ C₂S suivant la température de calcination) de très grandes surfaces spécifiques [74]. La synthèse est basée sur une dispersion de particules nanométriques de silice (ludox) et d'une source de calcium (nitrate de calcium) emprisonnées dans une résine (acide citrique, éthylène glycol) qui est formée après évaporation de l'eau. Selon la température de calcination on obtient une des trois phases de la belite et une surface spécifique qui diminue avec la température [120]. La concentration en résine détermine la distribution de tailles des particules formées [120].

Au regard de ces synthèses il est probable de penser qu'il est possible de former des particules monodisperses de belite. La taille des particules formées avec la méthode de Pechini est inférieure ou égale au micron, alors que la taille des particules de ludox utilisée est plutôt de quelques nanomètres. L'observation des clichés de microscopie électronique à balayage de Hong [74] montre que les particules formées sont des agglomérats des petites particules de silice.

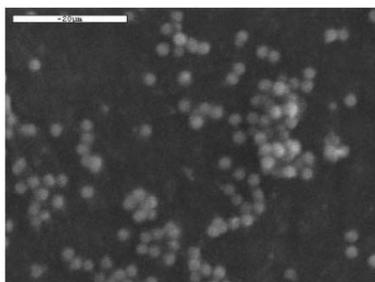


FIG. A.14: Particules de C₂S

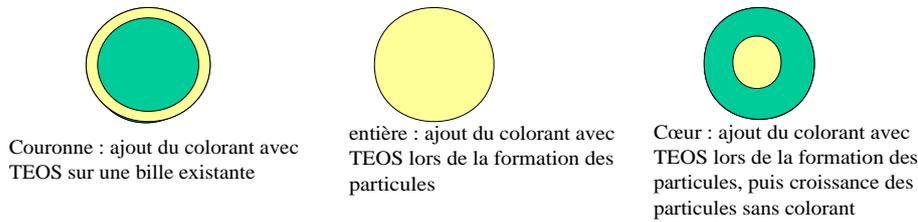


FIG. A.16: Types de marquage des particules de silice.

Or la répartition initiale des particules de silice est très homogène (gel transparent). Cette agrégation provient soit de la calcination, soit de l'agrégation des billes l'état de poudre. Il est en réalité impossible de redisperser une poudre de ludox non traitée en surface (même avec une sonde à ultrasons).

Synthèse

La synthèse est réalisée avec des particules de silice (suffisamment grosses pour pouvoir être redispersées) synthétisées par la méthode de Stöber, afin d'obtenir des particules de C_2S monodisperses (avant calcination). Un mélange stoechiométrique de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ et de particules de silice de $1.5 \mu m$ est réalisé dans une résine composée de 60% en masse d'acide citrique et 40% d'éthylène glycol. La fraction massique en résine est de 85%. Le mélange est ensuite porté à $150^\circ C$ pendant 3 heures afin d'éliminer toute trace d'eau et de former la résine (cf. schéma de principe A.15). La mousse formée est ensuite broyée et calcinée à $750^\circ C$ pendant un jour pour produire une poudre blanche (le reste du carbone est transformé en CO_2). Quelques agrégats sont observés en microscopie électronique (cf. figure A.14).

A.4 Particules fluorescentes

A.4.1 Colorant organique

Dans notre étude nous avons été amenés à étudier la dynamique des suspensions par microscopie confocale. Pour que des particules soient visibles en imagerie confocale il est indispensable de les rendre fluorescentes. Un protocole expérimental du greffage de fluorescéine sur les particules de silice est donné dans la littérature [154, 150].

La figure A.16 décrit les trois types de marquages fluorescents qu'il est possible de réaliser avec cette synthèse, à savoir (de gauche à droite) mettre du colorant sur la couche externe des billes, ou dans tout le volume, ou bien dans le coeur. La difficulté du traitement d'images utilisé pour trouver le centre des particules dépend du type de marquage. Il sera plus facile de discerner les billes marquées par leur centre (représentation de droite des schéma de la figure A.16). Cependant le faible rendement quantique des colorants ne permet pas une bonne visualisation de ce type de particules.

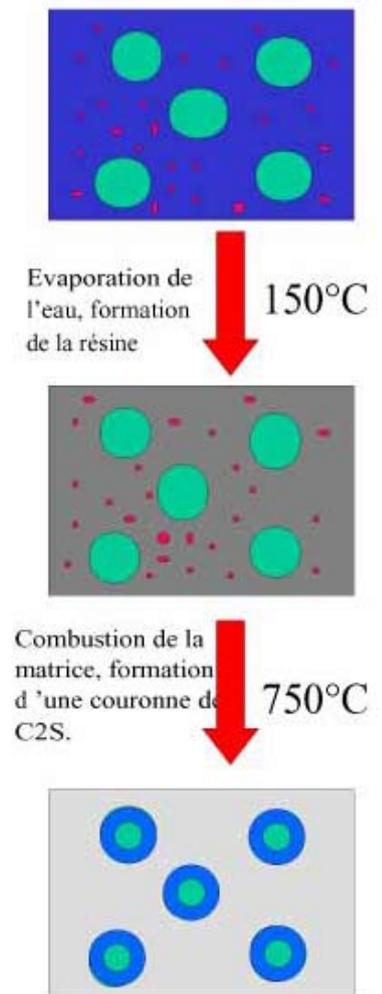


FIG. A.15: Principe de synthèse de particules de C_2S

Produit et synthèse

Le solvant est un mélange eau/éthanol (absolu 99%)/ammoniac (25% en masse). L'agent de greffage est le (3-amino-propyl)triéthoxysilane (APS). Le colorant fluorescent est la fluoresceine isothiocyanate (FITC, isomer I, Sigma). Le colorant FITC (cf. formule développée A.17) est lié par liaison covalente à l'agent couplant APS par une réaction d'addition entre la fonction amine et la fonction thiocyanate (cf. schéma A.20). La réaction a lieu dans une solution d'éthanol anhydre contenant le colorant et un excès d'APS pendant 12h sous faible agitation (5ml d'éthanol, 1mmol d'APS, 5 μ mol de FITC). Ce mélange est ensuite ajouté, sous agitation, à une solution de billes de silice avec un excès de TEOS par rapport à l'APS (10 fois plus). Les particules greffées sont ensuite centrifugées puis redispersées dans l'eau. Leur couleur est jaune/orange avec une fluorescence dans les verts.

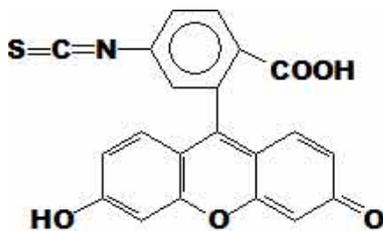


FIG. A.17: Formule développée du FITC

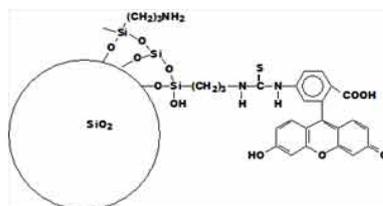


FIG. A.18: Greffage de marqueur fluorescent sur une particule de silice (échelle non respectée)

Nous verrons dans le chapitre 2 des images réalisées en microscopie confocale des billes greffées. La figure A.19 représente 3 échantillons de particules de tailles allant de 1 μ m à 2 μ m. 100 vues sous microscope confocal utilisé en mode fluorescence (488nm) avec un laser Ar/Kr refroidi à l'air.

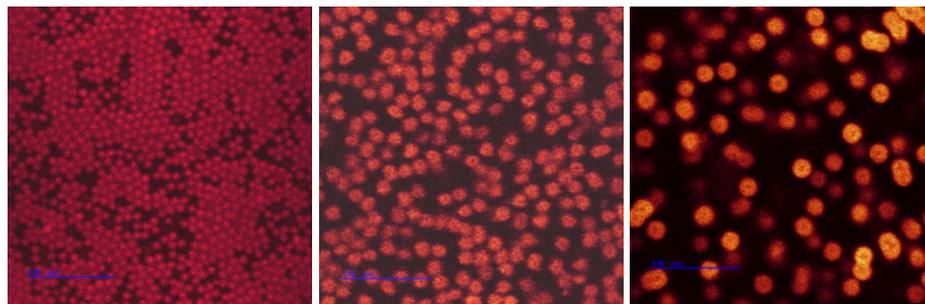


FIG. A.19: Particules monodisperses de silice de 1 μ m, 1,5 μ m, 2 μ m en microscopie confocale, échelle de 10 μ m

A.4.2 Quantum dots

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Nicolas Lequeux et Benoît Dubertret. Dans cette partie nous nous intéressons à la fixation de quantum dots sur la surface des billes de silice. L'ajout de colorant organique dans la matrice de silice a été décrit dans le chapitre précédent. Il est aussi possible d'incorporer ce type de colorant dans des latex[30]. Le principal inconvénient de ces particules provient de la décroissance rapide de la fluorescence sous excitation : c'est le phénomène de photoblanchiment [79]. De nombreuses améliorations ont été apportées pour augmenter la photostabilité des particules marquées en optimisant la concentration en colorant [79], en utilisant des fluorochromes plus stables [150, 136] ou encore en modifiant chimiquement le fluorochrome [167]. La plupart de ces synthèses sont complexes et ne donnent pas des améliorations de la photostabilité suffisantes.

Les nanocristaux semi-conducteurs, ou quantum dots (QD) sont des particules sphériques dont le diamètre varie entre 2 à 10 nm. Ils contiennent entre 500 et 1000 atomes (typiquement cadmium et sélénium). Depuis leur découverte [117] et du fait de leur grande résistance au photoblanchiment ils ont suscité

un grand intérêt en tant que marqueur fluorescent en biologie. Les quantum dots émettent un spectre étroit (de l'ordre de 30nm), ce qui permet une bonne résolution. En outre, pour des raisons de confinement quantique la longueur d'onde d'émission dépend de la taille du dot. Dans le cas des dots utilisés (formés de CdSe/ZnS) des particules de 2nm de diamètre émettent dans le bleu (520nm) alors que des particules de 6nm émettront dans le rouge (620 nm). Ces propriétés permettent d'exciter différents QD (5 couleurs) avec la même source d'excitation (400 nm). Nous nous proposons d'utiliser des quantum dots comme source de fluorescence. L'idée est d'incorporer ces nanoparticules dans la matrice de silice afin de pouvoir observer sous confocal les billes de silice.

Plusieurs synthèses d'incorporation de quantum dots sont envisageables :

- incorporation dans les particules de silice,
- adsorption sur la surface,
- billes de latex truffées de quantum dots avec un nappage de silice.

La première méthode a déjà été utilisée en faisant une synthèse en émulsion où les dots sont emprisonnés dans la silice [37], (silice@dots en argent [159]) ou bien encore en emprisonnant quelques quantum dots dans des agrégats de silice formés par du silicate de sodium [132].

Cette technique a deux inconvénients majeurs : la taille de billes formées est trop petite pour nos applications (inférieur à 400nm), et le rendement des synthèses est très faible.

Une autre synthèse consiste à déposer les quantum dots sur la surface des particules de silice. Pour cela on utilise un agent couplant de type silane que nous déposons sur la surface du QD afin de rendre cette surface réactive à la silice. Ce procédé est utilisé pour tous types de nanoparticules. Pour les particules métalliques nous utilisons du 3-aminopropyltriméthoxysilane (APS) comme agent couplant du fait la grande constante de complexation du groupe amine au métal. Dans le cas des semi-conducteurs, nous utilisons un groupe mercapto pour encroûter des QD uniques [42, 64]. La stabilité des QD dans leur solvant organique de synthèse est assurée par l'adsorption d'un tensioactif sur leurs surfaces : le TOPO (trioctylphosphine oxide). Celui-ci peut être remplacé par un groupe mercapto pour que les QD puissent être dispersés dans un milieu aqueux. Il est possible alors de faire réagir les QD sur la surface des particules de silice.

La dernière méthode est intéressante mais ne sera pas discutée dans ce rapport. La synthèse décrite dans la suite se limite à greffer des QD sur la surface de silice. Nous nous proposons de synthétiser des particules monodisperses, fluorescentes de silice en greffant de QD sur la surface de nos particules. Cette synthèse a été utilisée précédemment [56] pour recouvrir des particules de silice avec des nanoparticules d'or. Dans cette synthèse les auteurs recouvrent la silice de MPTS (cf. synthèse), puis incorporent les nanoparticules. Nous avons fait l'inverse... D'autres techniques d'enrobage de QD dans des latex ou de la silice font l'objet de recherches de Nicolas Lequeux et Benoît Dubertret avec qui nous avons collaboré pour cette première synthèse.

Produit et synthèse

Les particules de silice utilisées dans cette synthèse ont été décrites plus haut. Nous avons utilisé des particules de silice de plusieurs tailles. Bien qu'il n'y

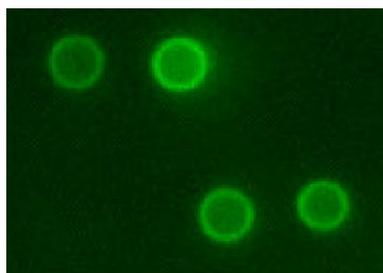


FIG. A.20: Billes de silice de $1,5\mu\text{m}$ recouvertes de quantum dots.

ait pas de restriction de taille, il est plus commode d'utiliser des particules suffisamment grosses pour pouvoir les observer correctement en microscopie à fluorescence. Les particules utilisées dans ce protocole ont une taille moyenne de $1,5\mu\text{m}$.

Les particules de silice sont préalablement passées de l'eau à l'éthanol absolu. Pour des particules de plus de 400nm , il est possible de les sécher à 200°C pendant deux heures pour supprimer le maximum d'eau adsorbée sur leur surface, puis de les redisperser dans de l'éthanol absolu par ultrasonification. Les plus petites billes de silice sont mises dans l'éthanol absolu en évaporant l'azéotrope eau/éthanol (5/95%). La quantité d'eau résiduelle a été mesurée par la technique de Karl Fisher (coulomètre 684 KF, Metrohm), elle ne dépasse jamais $0,1\%$ du volume total.

Pour pouvoir utiliser les QD il est nécessaire de les rendre solubles dans l'eau. La méthode classique est de recouvrir les particules de CdSe/ZnS de silice (ou fonction siloxane). Dans cette synthèse, le tensioactif qui se situe sur la surface des QD et qui permet la solubilisation des particules dans le milieu de synthèse est remplacé par un autre tensioactif qui permet la solubilisation du QD dans l'eau. Nous utilisons du 3-mercaptopropyltriméthylsiloxane (MPTS) qui est adsorbé sur la surface des QD à la place de l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO). Le MPTS est utilisé pour sa fonction mercapto qui lui permet la liaison avec le semi-conducteur. La solubilisation dans l'eau est assurée par le groupe methoxysilane (Si-OCH_3) du surfactant, qui s'hydrolyse en groupe silanol, formant aussi la première couche de silice sur le QD. En absence d'eau les groupes methoxysilanes ne s'hydrolysent pas, ce qui permet de mettre les dots dans l'éthanol sans les agréger.

Du point de vue expérimental, une solution de synthèse de $100\mu\text{l}$ de la solution de synthèse des QD est déstabilisée en ajoutant 1ml de méthanol anhydre, puis centrifugée à $4000\text{t}/\text{min}$ pour retirer le solvant. Les particules sont ensuite séchées à froid et redispersées dans $10\mu\text{l}$ d'un mélange de MPTS mis en milieu basique avec de l'hydroxyde de tetraméthylammonium (dans un rapport 1/10 base/MPTS). Cette solution est ensuite agitée puis mise dans $0,5\text{ml}$ d'éthanol. Aucune perte de fluorescence n'est détectée dans cette solution. Enfin nous ajoutons 1ml d'une suspension à 10% de silice dans l'éthanol anhydre. Le mélange est agité pendant 24H puis centrifugé et rincé trois fois dans l'éthanol absolu pour laver les particules de silice. Les particules de silice recouvertes de quantum dots sont ensuite redispersées dans l'eau sans perte de fluorescence.

Caractérisation

La microscopie électronique à transmission est un moyen simple de visualiser les quantum dots greffés sur la surface de silice. La masse moléculaire des semi-conducteurs étant plus importante que celle de la silice, le contraste est suffisant pour voir des points lumineux sur la surface de silice. Malheureusement la résolution du TEM disponible ne nous a pas permis de les visualiser. Pour voir si la distribution des QD est homogène sur la surface des particules, nous avons mesuré l'état de surface d'une bille en microscopie à force atomique. Les images de la figure A.21 représentent la surface (avec des lignes de niveaux tous les 5nm), d'une particule de silice de $1,5\mu\text{m}$ avant et après le greffage de QD.

Nous observons une bonne répartition des quantum dots sur la surface de la

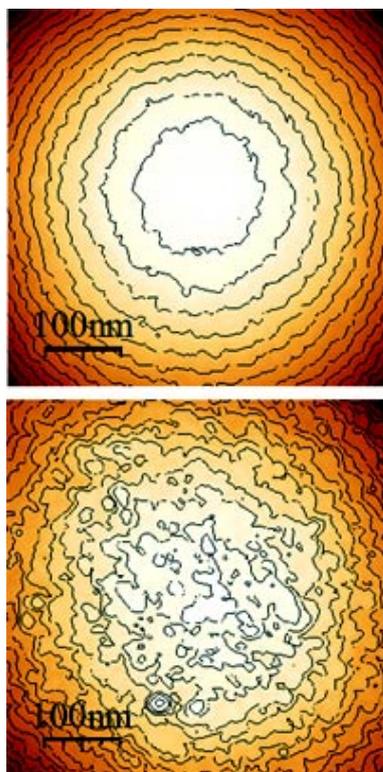


FIG. A.21: Bille de $1,5\mu\text{m}$ vue en microscopie à force atomique sans (haut) et avec (bas) des quantum dots. Les lignes de niveaux sont de 5nm .

silice avec une modification de la rugosité (RMS). Celle-ci passe de 0,7nm à 2,2 nm.

Après avoir greffé des nanoparticules fluorescentes sur des particules de silice, nous avons voulu comparer leurs propriétés avec celles des billes marquées avec le colorant organique. Pour cela nous mesurons l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction du temps.

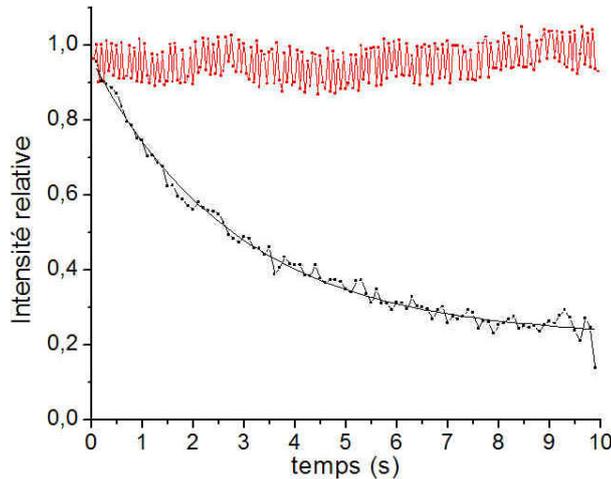


FIG. A.24: Intensité relative émise par des particules monodisperses de silice de 1.5 μm recouvertes de dots (courbe supérieure) ou marquées de fluorescéine (courbe inférieure). La décroissance de l'intensité émise par les billes marquées en colorant organique décroît exponentiellement avec le temps (courbe de régression).

Cette dernière peut être mesurée directement avec un microscope à fluorescence équipé d'une caméra numérique. Le microscope utilisé est un Leica DM IRE2 équipé d'une caméra Photometrics (Coolsnap). Une analyse d'images permet de suivre les évolutions de l'intensité de chaque particule. Il suffit alors de tracer l'évolution de l'intensité image par image. La série de figures A.24, A.23, A.25 et A.26 trace l'évolution au cours du temps de l'intensité relative (l'intensité relative mesurée à l'instant $t=0$ est égale à 1) de particules de silice de 1,5 μm recouvertes de QD et marquées à la fluorescéine. Les mesures ont été réalisées à la même longueur d'onde d'excitation (480nm). La décroissance de l'intensité est exponentielle (courbe continue) dans le cas des particules marquées à la fluorescéine. Elle est quasi nulle avec celles recouvertes aux QD. Toutefois nous avons pu observer une perte de fluorescence des dots après 5 min d'éclairement sous une lampe UV 100mW. Cette décroissance est probablement due au mauvais comportement des QD face à l'ammoniaque résiduel provenant de la synthèse des billes de silice. Une autre synthèse mise au point par Nicolas Lequeux permet d'améliorer cette performance. La résistance au photoblanchiment est dans tous les cas bien supérieure à celle du colorant organique, qui n'est que de quelques secondes dans le cas des billes de silice.

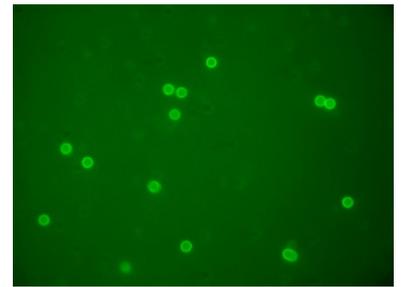


FIG. A.22: Billes de 1,5 μm marquées avec des dots sous éclairage UV (340-380nm). Microscopie à fluorescence, fenêtre de 62*47 μm .

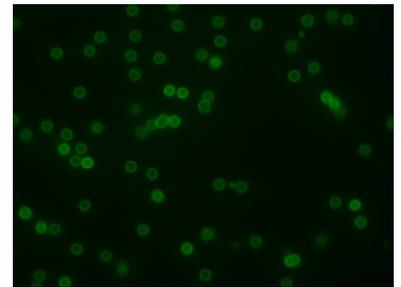


FIG. A.23: Billes de 1,5 μm marquées avec des dots et avec la fluorescéine, excitation à 488 nm, $t=0$. Microscopie à fluorescence, fenêtre de 62*47 μm .

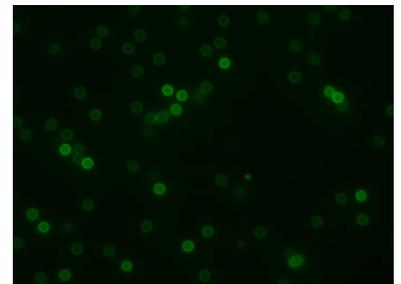


FIG. A.25: Billes de 1,5 μm marquées avec des dots et avec la fluorescéine, excitation à 488 nm, $t=2\text{s}$. Microscopie à fluorescence, fenêtre de 62*47 μm .

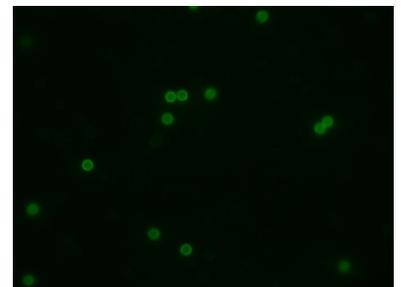


FIG. A.26: Billes de 1,5 μm marquées avec des dots et avec la fluorescéine, excitation à 488 nm, $t=10\text{s}$. Microscopie à fluorescence, fenêtre de 62*47 μm . Perte totale de la fluorescence des billes marquées au colorant organique.

Annexe B

Techniques rhéométriques et rhéophysiques pour suspensions concentrées

De nombreux systèmes industriels se présentent sous forme de suspensions très concentrées : bitume, béton, peinture... Pour des fractions volumiques élevées (>40%) ces matériaux ont un comportement pâteux : du point de vue rhéologique, sous faible sollicitation mécanique, ils apparaissent comme solides mais deviennent liquides sous forte contrainte. Les phénomènes de coagulation initiaux dans les ciments, responsables de l'état pâteux, semblent jouer un rôle déterminant dans l'évolution ultérieure de la structuration du matériau en cours de prise et de durcissement. Le suivi des évolutions rhéologiques des pâtes cimentaires est un moyen simple et précis pour en caractériser les propriétés physiques. L'analyse quantitative de la viscosité, des modules de gain G' et de perte G'' d'une pâte cimentaire n'est pas possible directement avec les géométries dites conventionnelles, telles que les géométries Couette, cône/plan ou plan/plan. La géométrie Couette nécessite un faible entrefer qui ne permet pas de mesurer statistiquement la rhéologie de gros grains ¹. Les géométries plan/plan et cône/plan ne sont pas utilisables pour des pâtes présentant du ressuage car on ne mesure plus que la viscosité de l'eau. Des géométries striées sont utilisées pour remédier à ce problème de glissement. Mais leur plus grand défaut dans notre étude réside dans le temps perdu par l'expérimentateur pour mettre en place l'échantillon dans l'appareil. Il n'est pas possible d'effectuer le mélange poudre (ou pâte concentrée) /eau dans ces géométries. Les précieuses secondes perdues lors de ce mélange sont critiques pour l'observation de la transition sol/gel du ciment.

Cette annexe décrit les outils rhéologiques qui ont été utilisés dans la caractérisation de nos milieux pâteux :

- ruban et ailette,
- cône/plan tronqué.

Nachbaur [119] a montré qu'il était possible de suivre avec une géométrie ruban (cf. figure B.1), à la fois l'évolution de la transition sol/gel et la prise du ciment (cf. figure 1). Cette géométrie, non conventionnelle, apporte l'intérêt de

¹Il est habituel de considérer que l'entrefer doit être au moins 20 fois plus grand que la plus grosse particule.



FIG. B.1: Géométrie ruban 1

pouvoir mélanger le ciment et l'eau directement dans le rhéomètre. Contrairement aux géométries conventionnelles, ces géométries n'ont pas de relation théorique reliant le couple et la vitesse mesurés, aux grandeurs rhéologiques. Toutefois les courbes rhéologiques d'une suspension, en géométrie conventionnelle et non conventionnelle sont homothétiques [39]. Il est donc possible de trouver la géométrie Couette équivalente à la géométrie non conventionnelle, et par là d'en déduire, à partir de mesures en géométrie ruban, les propriétés rhéologiques quantitatives de nos systèmes.

La géométrie cône/plan tronquée est utile pour mesurer finement la rhéologie des suspensions concentrées sans avoir le problème du blocage des particules au niveau de la pointe de l'entrefer.

B.1 Géométrie non conventionnelle : analogie Couette

Nous démontrons dans ce paragraphe l'analogie entre géométrie Couette et géométrie non conventionnelle.

B.1.1 Détermination du rayon interne équivalent

Soit une géométrie Couette de rayon interne R_{int} et de rayon externe R_{ext} . Le cylindre interne tourne à la vitesse angulaire $\Omega = 2\pi N$ (cf. figure B.2). En négligeant les effets de bords et en coordonnées cylindriques nous pouvons considérer que la vitesse du fluide cisailé n'a qu'une composante suivant θ . Le couple global sur un volume limité par deux cylindres concentriques de hauteur unité et de rayon r et $r+dr$ est nul, soit : $2\pi(r+dr)^2\tau_{\theta r} - 2\pi r^2\tau_{\theta r} = 0$. La contrainte $\tau_{\theta r}$ est la seule composante non nulle du tenseur de contrainte vue la symétrie du champs de vitesse $v(0, v_\theta, 0)$. Ce couple est nul puisque l'élément de volume se déplace à une vitesse angulaire constante. En faisant tendre dr vers 0 nous obtenons : $\frac{\partial(r^2\tau_{\theta r})}{\partial r} = 0$, soit $r^2\tau_{\theta r} = c_1$. La constante c_1 est calculée à partir de l'écriture du couple Γ qui agit sur la surface latérale du cylindre de rayon R et de longueur L (condition limite) :

$$\Gamma = 2\pi LR^2\tau_{\theta r} \quad (B.1)$$

$$\text{soit } \tau_{\theta r} = -\frac{\Gamma}{2\pi Lr^2} \quad (B.2)$$

Dans le cas Newtonien la contrainte de cisaillement est égale au produit de la viscosité η par la vitesse de cisaillement : $\tau_{\theta r} = \eta\dot{\gamma}$. Dans ce cas l'équation B.2 s'écrit :

$$\frac{\partial V_\theta}{\partial r} = -\frac{\Gamma}{2\pi\eta_0 Lr^3} \quad (B.3)$$

$$\text{d'où } \frac{V_\theta}{r} = \frac{\Gamma}{4\pi\eta_0 Lr^2} + cste' \quad (B.4)$$

Les conditions aux limites permettent de déterminer l'expression de la viscosité :

$$r = R_{ext} \quad V_\theta = 0 \quad (B.5)$$

$$r = R_{int} \quad V_\theta = \Omega R_{int} \quad (B.6)$$

$$\eta = \frac{\Gamma}{4\pi\Omega L} \frac{1}{R_{int}^2} - \frac{1}{R_{ext}^2} \quad (B.7)$$

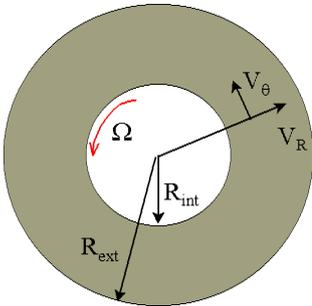


FIG. B.2: Ecoulement Couette entre deux cylindres concentriques, vu dans la direction de l'axe du cylindre

Il est possible de mesurer la viscosité du fluide Newtonien en connaissant la valeur du couple, la vitesse de rotation et les caractéristiques géométriques de la géométrie Couette.

Si nous utilisons maintenant une géométrie non conventionnelle, nous pouvons, à partir d'un fluide Newtonien connu, déterminer un rayon interne équivalent à une géométrie Couette :

$$R_{int} = \frac{R_{ext}}{\sqrt{1 + \frac{4\pi\eta\Omega LR_{ext}^2}{\Gamma}}} \quad (B.8)$$

Le rayon équivalent n'est pas valable pour un fluide non Newtonien. Si l'on considère pour un fluide non Newtonien un modèle de loi de puissance, nous pouvons relier la contrainte de cisaillement τ à la vitesse de cisaillement via la relation B.9 où M est l'indice de consistance du fluide (Pa.sⁿ) et n l'indice d'écoulement.

$$\tau = \eta\dot{\gamma} = M|\dot{\gamma}|^n = \frac{c_1}{r^2} \quad (B.9)$$

$$\text{où } \dot{\gamma} = -r \frac{\partial V_{\theta}}{\partial r} \quad (B.10)$$

Afin de pouvoir généraliser ce calcul à tout type de milieu nous devons effectuer nos calculs dans un domaine où la vitesse de cisaillement dépend faiblement des caractéristiques rhéologiques du fluide, *i.e.* de l'indice d'écoulement n. Pour cela nous définissons $K(n, r)$ comme le rapport de la vitesse de cisaillement sur la vitesse de rotation :

$$K(n, r) = \frac{|\dot{\gamma}(r)|}{N} \quad (B.11)$$

$$(B.12)$$

Ce qui donne pour un fluide non Newtonien en loi de puissance :

$$K(n, r) = \frac{4\pi}{n} \frac{\left(\frac{R_{int}}{r}\right)^{\frac{2}{n}}}{1 - \left(\frac{R_{int}}{R_{ext}}\right)^{\frac{2}{n}}} \quad (B.13)$$

La valeur r^* pour laquelle les variations de n impliquent les plus faibles variations de K(n,r) avec n est trouvée en résolvant l'équation :

$$\frac{\partial K(n, r)}{\partial n} \Big|_{r^*} = 0 \quad (B.14)$$

$$\text{soit } r^*(n) = R_{ext} \frac{\frac{1}{2} \frac{n \left(\left(\frac{R_{int}}{R_{ext}} \right)^{\frac{2}{n}} - 1 \right) - 2ln \left(\frac{R_{int}}{R_{ext}} \right) \left(\frac{R_{int}}{R_{ext}} \right)^{\frac{2}{n}}}{\left(\frac{R_{int}}{R_{ext}} \right)^{\frac{2}{n}} - 1}} \quad (B.15)$$

La plupart des fluides ont un coefficient n compris entre 0.1 et 1. L'incertitude sur la valeur de r^* peut se calculer avec $\frac{|r^*(1) - r^*(0.1)|}{r^*(1)}$. Cette incertitude dépend de l'écart entre R_{int} et R_{ext} . La figure B.3 trace l'évolution de cette incertitude en fixant le rayon extérieur à 15 mm et en faisant varier le rayon intérieur. L'incertitude sur la valeur de r^* est négligeable devant celle du rhéomètre (5%) pour des valeurs de R_{int} supérieures à 12mm.

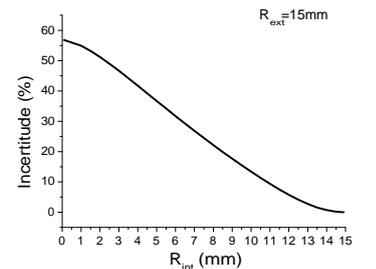


FIG. B.3: Incertitude sur la détermination de r^* en fonction du rayon interne équivalent (entre n=0.1 et n=1)

B.1.2 Régime oscillatoire

Le régime oscillatoire est utilisé pour deux types de tests :

- balayage en déformation, à fréquence imposée (détermination du domaine de viscoélasticité linéaire du matériau, évolution dans le temps pour suivre les modules élastique et de perte...).
- balayage en fréquence à déformation imposée (ou vitesse).

Dans tous ces tests, le rhéomètre donne accès à l'angle de déformation maximal θ , à la pulsation ω , au couple Γ et au déphasage δ . Lorsque la réponse du système est linéaire, la contrainte est elle aussi sinusoïdale et de la même pulsation. On peut alors écrire : $\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} = G^* \gamma_0 e^{i\omega t}$ où G^* est le module complexe. Ces données de base permettent le calcul des modules de gain G' et de perte G'' , avec $G^* = G' + iG''$. Nous obtenons donc l'expression de G' et de G'' :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta)$$

Les valeurs des amplitudes de τ_0 et γ_0 s'obtiennent par les relations :

$$\tau_0 = \frac{\Gamma}{2\pi r^{*2} L}$$

$$\gamma_0 = \frac{2\theta}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^2} \left(\frac{R_i}{r^*}\right)^2$$

B.1.3 Calibration des géométries

Les étalonnages des géométries non conventionnelles sont réalisés avec une solution de PDMS calibrée (viscosité de 1 Pa.s) et une huile commerciale de viscosité inférieure (cf. courbes d'étalonnage de la géométrie ruban 1 de la figure B.4). La solution de PDMS est un fluide Newtonien ($n=1$, $M=\eta$). Le tableau B.1.3 représente les dimensions des systèmes cuve-géométrie utilisés. Il n'est pas possible de mesurer de faibles viscosités avec ces géométries à cause de la faible surface de contact entre le fluide et la géométrie. La calibration consiste uniquement à renormaliser les courbes obtenues avec la géométrie non conventionnelle sur les valeurs du Couette. Il s'agit donc de trouver le rayon r^* pour que la contrainte (ou la viscosité) mesurée avec notre ruban se superpose avec celle mesurée en Couette.

Les résultats obtenus pour les deux géométries ruban sont corrects en valeur d'incertitude sur la détermination de r^* (l'écart entre le rayon interne et externe n'est pas trop important). Pour ce qui est de la géométrie ailette il semblerait plus raisonnable d'utiliser un autre traitement numérique pour obtenir des résultats quantitatifs. Nous utiliserons plutôt les calculs de Sherwood [2, 139].

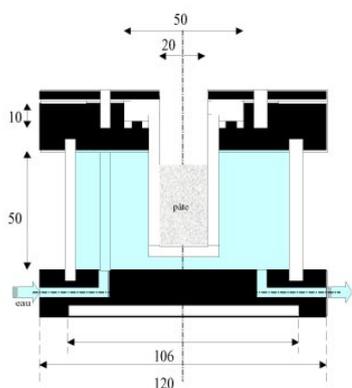


FIG. B.5: Dessin technique d'une cellule transparente pour rhéomètre AR1000.

B.1.4 Géométrie cône/plan "annulaire"

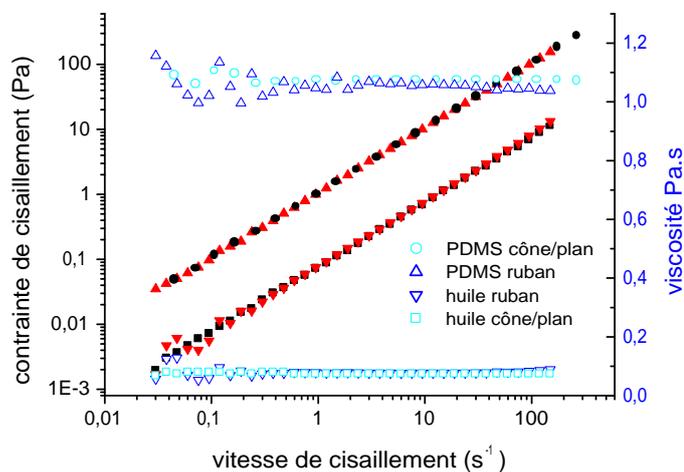


FIG. B.4: Courbes d'étalonnage de la géométrie ruban 1.

Géométrie	ruban 1	ruban 2	ailette	Couette
Pas (tour de l'hélice)(mm)	30	20	x	x
ou nombre de pale	x	x	4	x
Épaisseur du ruban (ailette) (mm)	1	1	1	x
Rayon interne équivalent R_{int} (mm)	12.8	6.8		14.5
Rayon équivalent r^* (mm)	13.8	8		
Hauteur (mm)	30	20	10	30
Viscosité minimum mesurable (Pa.s)	10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-3}
Diamètre intérieur de la cuve (mm)	15	10	10	15

TAB. B.1: Propriétés géométriques des géométries utilisées.

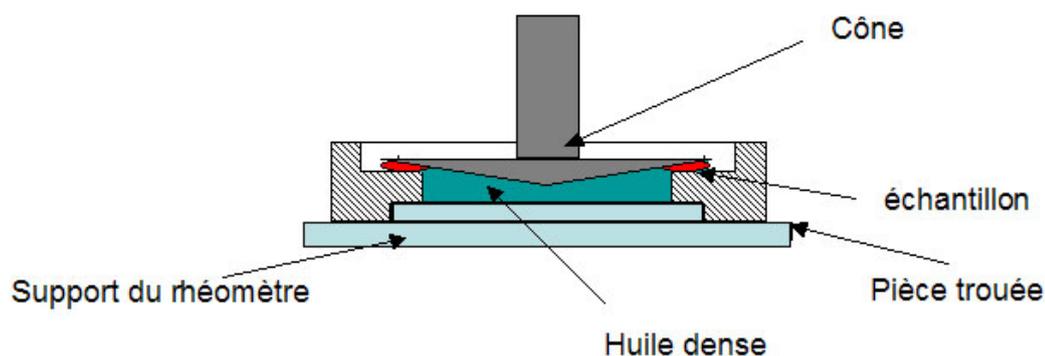


FIG. B.6: Géométrie cône/plan troué.

B.2 Cellules de cisaillement sous microscope.

B.2.1 Cellule de cisaillement

L'observation des particules mises en écoulement a nécessité la construction de plusieurs cellules de cisaillement. Un plan simplifié de la cellule cône/plan tronqué inversé est présenté sur la figure B.7 (partie mobile en noir). L'angle du cône est de 2° , diamètre extérieur de 100 mm, diamètre intérieur de 80 mm. Cette cellule a été conçue pour un microscope droit. Elle est adaptable avec une cellule Couette (gap 0.5mm, diamètre extérieur de 95mm) et bicisaillement (mêmes dimensions). Un autre modèle, conçu pour un microscope inversé a été également réalisé.

Une carte de contrôle (maxon motor control 4-Q-DC) permet d'imposer soit la vitesse de rotation (intensité aux bornes du moteur), soit le couple (tension aux bornes du moteur). La vitesse de rotation minimale de la cellule avec ce moteur est de 2t/min, la vitesse maximale de 100t/min.

Toute la cellule est réalisée en inox pour éviter la corrosion. Elle a été conçue pour être entièrement adaptable pour les manipulations ultrasonores (cf. [98]).

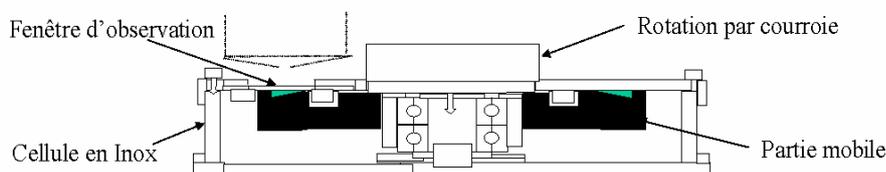


FIG. B.7: Coupe de la cellule de cisaillement en mode cône/plan tronqué.

La photo B.8 montre le montage expérimental. La cellule de cisaillement est placée sous l'objectif. Une lamelle de verre ou de plastique circulaire est placée dans un orifice de la cellule pour permettre l'observation de l'échantillon. Elle est placée afin de ne pas perturber l'écoulement. L'entraînement de la cellule est réalisé par un moteur continu via une courroie. Nous verrons dans les perspectives que ce montage peut être facilement amélioré.



FIG. B.8: Cellule de cisaillement sous un microscope confocal.

B.2.2 Microscope confocal et vitesse d'acquisition

Un microscope confocal fonctionne avec un balayage de ligne. La figure B.9 décrit le mode d'acquisition en ligne (1 à 6) d'un confocal pour une particule statique. Si le mouvement de la particule est lent par rapport à celui du balayage alors la particule ne sera pas déformée (son mouvement est lent par rapport au temps de son acquisition). Par contre si nous considérons que la particule a un mouvement de translation rapide (ici vers le haut), devant le temps de balayage du faisceau laser (cf. graphique de droite de la figure B.9), alors au cours d'un balayage de la première ligne la particule aura bougé vers le haut d'une certaine distance : nous passons de la bille noire pour le premier balayage à la bille rouge pour la deuxième ligne et ainsi de suite (bleu, vert, jaune, gris..). A la fin de l'acquisition nous obtiendrons une image déformée de la particule en mouvement (image en bas à droite).

Comme nous pouvons le voir sur la deuxième image de la figure B.9, cette déformation est observable dans le cas des billes sous cisaillement. Le mouvement global des particules est du haut vers le bas de l'image et le balayage se fait de gauche à droite et de haut en bas. Les particules sont donc écrasées dans le sens horizontal (elles seraient dilatées si le mouvement était inversé). Nous observons donc plus de particules qu'il y en a réellement.

B.2.3 Traitement du signal

Afin de pouvoir traiter les données de microscopie nous avons été amené à utiliser ou à réaliser une série de programmes de traitement d'images pour :

- suivre du mouvement Brownien des particules,
- trouver les centres des particules pour quantifier leur organisation, la variation de l'intensité lumineuse,

Il est indispensable de traiter les images afin de tirer des informations quantitatives. Pour cela nous avons utilisé les logiciels Igor et ImageJ. Les macros réalisées sous Igor permettent d'individualiser les particules ainsi que de faire

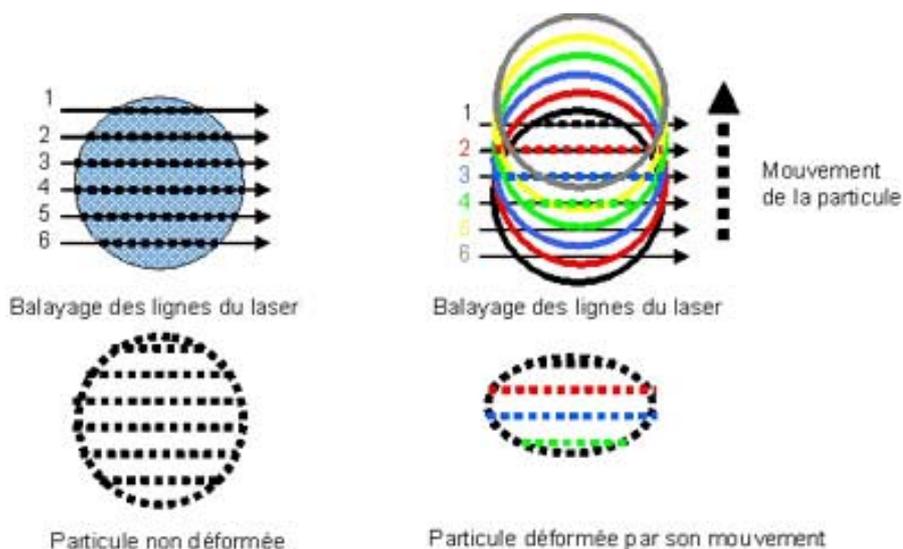


FIG. B.9: Effet du mouvement d'une particule sur la forme de l'image prise par microscopie confocale. Image de gauche : sans mouvement, particule "digitalisée" non déformée (bas). Image de droite : particule en mouvement du bas vers le haut, particule déformée lors de la "digitalisation" (bas).

les transformées de Fourier des images. ImageJ de NIH est utilisé pour les expériences de microrhéologie.

La résolution optique d'un confocal est supérieure à 200nm, il est donc possible d'effectuer des mesures sur des particules de cette taille. Cependant nous nous limitons à l'étude de grosses particules (du point de vue colloïdal). Il n'est pas facile de mesurer directement la fraction volumique des particules à partir des photos car la mesure confocale ne se fait pas sur un plan d'épaisseur nulle mais sur une tranche plus ou moins épaisse suivant l'axe perpendiculaire (z). C'est pour cette raison que les billes apparaissent toutes de la même taille, alors qu'une coupe infiniment fine devait donner des cercles de différents diamètres. La fraction volumique apparente est donc beaucoup plus importante que la réelle. Une reconstruction 3D du réseau rend possible cette analyse.

Il est habituel dans les milieux cristallins d'étudier la répartition des motifs d'un réseau dans l'espace réciproque. Cet espace correspond à la transformée de Fourier (T.F.) de l'espace réel. Les techniques les plus adaptées pour avoir un accès à ce réseau réciproque, sont les techniques de diffusion de rayonnement (X, neutron, lumière). Malheureusement les longueurs d'onde des sources ne permettent pas d'analyser l'organisation de particules micrométriques.

C'est pourquoi, nous avons mené dans cette étude des observations dans l'espace réel. Afin de comparer nos mesures avec des travaux analogues sur des particules colloïdales, nous avons effectué les transformées de Fourier des images obtenues en microscopie. Ces T.F. correspondent aux spectres de diffusion obtenus pour des échantillons alignés.

Le traitement d'images effectué comporte 6 étapes principales :

- lissage gaussien de l'image brute dans le but d'éliminer les hétérogénéités de petites tailles
- égalisation de l'intensité de toutes les billes pour pouvoir binariser de façon correcte

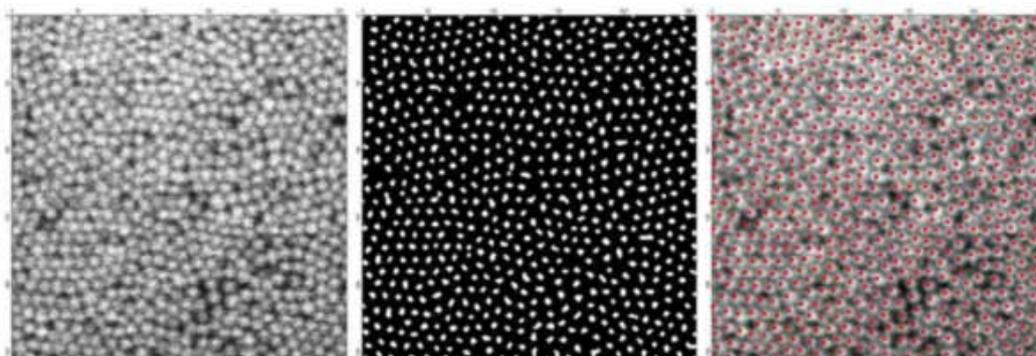


FIG. B.10: Étapes du traitement d'images (de gauche à droite) : image brute (faible qualité car acquisition rapide en 256×256 points), billes séparées (programme de reconnaissance de forme réalisé sur Igor), images des billes avec leurs centres (points rouges), images de $40 \times 40 \mu\text{m}$.

- filtre d'érosion permettant de séparer les billes les unes des autres
- binarisation (nécessaire à tout traitement mathématique)
- détermination des centres des zones individuelles (centres des particules)
- transformée de Fourier des centres qui aboutit au facteur de structure du système (il est toujours possible d'ajouter le facteur de forme des particules sphériques et monodisperses, mais cela n'apporte rien à notre étude)

Les images de la figure B.10 résument les principales étapes du traitement d'images utilisé pour trouver le centre des particules. L'image traitée est celle d'une suspension à 50 % de billes de silice de $2 \mu\text{m}$ dans un système "matché" eau/glycérol. Sa résolution est de 256×256 . Nous pouvons remarquer que bien qu'il soit possible de reconnaître la forme des particules, l'intensité lumineuse n'est pas uniforme et les particules sont un peu floues. Toutes ces imperfections compliquent extrêmement la recherche des centres des particules. La deuxième image de la figure B.10 montre les billes après le filtre d'érosion. Les particules ont alors toutes la même intensité et elles sont toutes séparées. Il est ensuite possible de trouver les centres des particules (représentés par des points rouges sur la troisième image).

Annexe C

Montage ultrasonore

Cette annexe a pour but de décrire la réalisation et l'utilisation de la technique ultrasonore pour la mesure des caractéristiques rhéologiques des pâtes. Les ondes ultrasonores se propagent à des fréquences supérieures au seuil d'audition humaine (20kHz), entre 100kHz et 50MHz. La mesure ultrasonore est une technique non destructive qui permet de suivre l'état structural d'un matériau au cours du temps. Les longueurs d'ondes émises étant grandes devant la taille des hétérogénéités¹, les pâtes de ciment où les particules de silice en cours de durcissement peuvent être considérées comme des matériaux homogènes et isotropes. Une onde sonore peut se propager longitudinalement (les vibrations des particules matérielles sont parallèles à la direction de propagation de l'onde acoustique) ou transversalement. Nous pouvons calculer, grâce aux mesures des vitesses des ondes longitudinales et transversales, les modules de compression K et de cisaillement G . Le coefficient de Poisson ν et le module d'Young E se déduisent par les relations de Lamé.

Cette annexe s'organise en 4 parties qui complètent les résultats expérimentaux du chapitre 3 sur les premiers instants de la prise :

- notions théoriques sur la propagation des ondes sonores dans les fluides,
- présentation des montages expérimentaux réalisés,
- modes de mesures,
- principe d'analyse des résultats.

C.1 Un peu de théorie

C.1.1 Propagation des ondes sonores dans les fluides

Dans un fluide au repos, la masse volumique ρ_0 et la pression p_0 sont uniformes et le champ de vitesse est nul. L'onde sonore est décrite comme une perturbation de cet état de repos avec des champs de vitesse, de pression et de masse volumique de la forme : $v(M, t) = v_1(M, t)$, $p(M, t) = p_0 + p_1(M, t)$, $\rho(M, t) = \rho_0 + \rho_1(M, t)$ où les champs portant l'indice 1 ont en tout point M du fluide une valeur temporelle moyenne nulle et sont supposés petits du même ordre, ainsi que leurs dérivées spatiales et temporelles. La surpression p_1 est aussi appelée pression acoustique.

¹La longueur d'onde λ est inversement proportionnelle à la fréquence f : $\lambda = \frac{c}{f}$, où c est la vitesse du son en m/s. Pour une fréquence de vibration de 1 MHz la longueur d'onde dans l'eau est $\lambda \sim 1,4$ mm. Cette distance est très supérieure à la taille des billes de silice

Les équations linéarisées décrivant la propagation des ondes ultrasonores sont :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} \right) = - \overrightarrow{\text{grad}} p_1 \text{ (équation du mouvement)}$$

$$\rho \text{div}(\vec{v}_1) + \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = 0 \text{ (conservation de la masse)}$$

$$\chi_s = \left. \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right|_T \text{ (coefficient de compressibilité isentropique)}$$

Un système d'équations couplées liant la vitesse et la surpression dans le fluide est obtenu en éliminant le champ de masse volumique dans les équations précédentes :

$$\text{div} \vec{v}_1 = -\chi_s \frac{\partial p_1}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0} \overrightarrow{\text{grad}} p_1$$

La propagation des ondes sonores est donc décrite par l'équation de d'Alembert, pour les champs de vitesse et de surpression :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \text{div} \vec{v}_1 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{v}_1}{\partial t^2} = \vec{0}$$

$$\Delta p_1 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = 0$$

Matériau	Z en kg/(m ² s)
eau	1,4.10 ⁶
béton	8.10 ⁶
verre	13.10 ⁶
acier	39.10 ⁶

où $c = \sqrt{\frac{1}{\rho_0 \chi_s}}$ est la célérité des ondes sonores.

En coordonnées cartésiennes, les équations de propagation de p_1 et \vec{v}_1 se découpent en quatre équations indépendantes pour les quatre champs scalaires $p_1, v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}$ qui présentent toutes la même forme. Dans le cas d'une onde plane progressive (OPP) se déplaçant suivant l'axe positif x le système est décrit par :

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} = 0$$

La solution générale de cette équation pour une onde plane progressive monochromatique (OPPM) est de la forme $a(x, t) = a_0 \cos(\omega t - kx - \Phi)$ en notation réelle ou $a(x, t) = a_0 e^{j(\omega t - kx)}$ en notation complexe. Cette solution est caractérisée par sa pulsation ω et son vecteur d'onde \vec{k} . Elle possède deux périodes :

- temporelle $T = \frac{2\pi}{\omega}$
- spatiale $\lambda = \frac{2\pi}{k}$

Sa vitesse de propagation est égale à la vitesse de propagation de sa phase :

$$V_\Phi = \frac{\omega}{k}$$

. Dans le cas des mesures ultrasonores nous pouvons considérer que l'onde est de type OPPM. Si on écrit l'équation du mouvement en complexe nous obtenons : $\rho_0 \vec{v}_1 j \omega = p_1 j \vec{k}$ d'où $p_1 = \rho c v_1$.

TAB. C.1: Impédance acoustique de compression de quelques milieux dans les CNTP.

C.1.2 Propagation des ondes de compression et de cisaillement

Les méthodes classiques d'exploration ultrasonore utilisent soit les ondes longitudinales soit les ondes de cisaillement.

- l'onde longitudinale, caractérisée par sa vitesse de propagation longitudinale v_l , est une onde de compression pour laquelle le mouvement des atomes est dans la même direction que la propagation de l'onde.
- l'onde de cisaillement, caractérisée par sa vitesse de propagation transversale v_t , est une onde pour laquelle le mouvement des atomes est perpendiculaire à la propagation de l'onde.

Nous reportons ci-dessous les relations de Lamé qui permettent de relier les vitesses de propagation transversale v_t et longitudinale v_l aux caractéristiques du matériau : le module d'Young E , le module de cisaillement G , le module de compression K et le coefficient de Poisson ν .

$$\begin{aligned} v_l &= \sqrt{\frac{(2\mu + \lambda)}{\rho}} \\ v_t &= \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \\ E &= \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \\ G &= \mu \\ K &= \frac{3\lambda + 2\mu}{3} \\ \nu &= \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \end{aligned}$$

Il est alors possible d'éliminer les coefficients de Lamé λ et μ de ces relations et d'exprimer les différents modules en fonction des vitesses de compression et de cisaillement dans le milieu :

$$\begin{aligned} E &= 2\rho v_t^2 \frac{2v_l^2 - 3v_t^2}{v_l^2 - v_t^2} \\ G &= \rho v_t^2 \\ K &= \rho \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{3} \\ \nu &= \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{v_l^2 - v_t^2} \end{aligned}$$

Réciproquement, Les vitesses de propagation peuvent aussi s'écrire en fonction du module d'Young, du module de cisaillement et du coefficient de Poisson $v_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$, $v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$.

C.1.3 Réflexion, transmission des ondes à une interface

Du point de vue expérimental, nous venons de voir que la mesure simultanée des vitesses de compression et de cisaillement permet la détermination des caractéristiques physiques du ciment. Cependant, il est plus aisé de raisonner en

terme d'impédance acoustique Z , définie comme le rapport p_1/v_1 . Elle s'exprime en Rayleigh ($Ray = kg.m^{-2}s^{-1}$). L'impédance acoustique d'un milieu est d'autant plus grande que le milieu est moins compressible et plus dense : l'impédance d'un solide est donc supérieure à celle d'un liquide qui est supérieure à celle d'un gaz.

$$Z = \frac{p_1}{v_1} = \rho_0 c$$

Autrement dit, à même impédance acoustique, la célérité c des ondes sonores est d'autant plus grande que le fluide est moins compressible et plus dense. Ainsi la propagation des ondes sonores est plus rapide dans les solides que dans les liquides et dans les liquides que dans les gaz : $c_{air} = 340ms^{-1}$, $c_{eau} = 1400ms^{-1}$, $c_{acier} = 4000ms^{-1}$.

En milieu infini lorsqu'une onde d'amplitude A_i normale à la direction de propagation rencontre une interface séparant deux milieux 1 et 2 d'impédance Z_1 et Z_2 , il se forme une onde réfléchie d'amplitude A_r et transmise d'amplitude A_t (cf. figure C.1).

Les coefficients de réflexion r et de transmission t des amplitudes se trouvent à partir de l'écriture de la conservation des contraintes et des déplacements à l'interface et des impédances acoustiques Z_i des milieux.

$$Z = \rho c$$

$$r = \frac{A_r}{A_i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}$$

$$t = \frac{A_t}{A_i} = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2}$$

Du point de vue énergétique, on définit les coefficients de réflexion et de transmission des puissances sonores :

$$R = \left(\frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \right)^2$$

$$T = \frac{4Z_2Z_1}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

Le coefficient de réflexion R sera utile dans la mesure des modules.

C.2 Montages expérimentaux

Deux expériences ultrasonores ont été montées au cours de cette thèse. Le deuxième montage, financé par l'IFP, est le plus abouti, c'est pour cela que nous ne décrivons que brièvement la première construction.

Les expériences consistent à observer des impulsions ultrasonores afin de calculer les vitesses de propagation des ultrasons dans différents milieux. Le matériel utilisé dans les deux montages est le suivant : un oscilloscope, un générateur d'impulsion, un récepteur émetteur d'ultrasons², un transducteur piézo-électrique ainsi qu'une cellule de mesure. Le tableau suivant décrit le matériel utilisé dans nos deux montages (cf. tableau C.2) :

²Un générateur ultrasonore permet de générer des impulsions courtes, de grande amplitude et d'énergie contrôlée qui sont converties en impulsions ultrasonores au travers d'un transducteur ultrasonique.

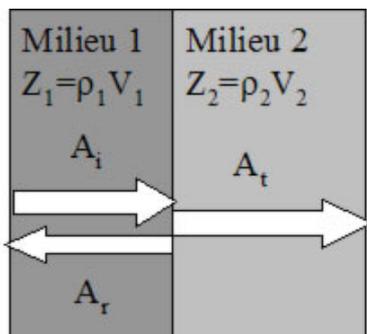


FIG. C.1: Transmission et réflexion d'une onde plane incidente à une interface

C.2. MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

	Montage 1	Montage 2	amélioration
émetteur-récepteur	Boxer (Conception de F. Cohen Tendonoudji)	TB1000 Matec de 50kHz à 20MHz	Balayage en fréquence
transducteur piézo-électrique	Compression et cisaillement 1MHz	de 0.1 à 10 MHz	
ordinateur	PC 800MHZ	PC 2GHz	Rapidité des traitements
Acquisition et traitements	Igor et Hpvee	Matlab et Labview	impossible sous Igor
bain thermostaté	Thermo Haake \pm 0.1°C	Thermo Haake \pm 0.1°C	
oscilloscope	Agilent 54622A	Carte oscillo NI5112	Rapidité d'acquisition
carte d'acquisition	Carte HP	Carte NI5112	Une carte en moins
cellule thermostatée	cf. figure C.5	cf. figure C.5	Meilleur contact du piézo

TAB. C.2: Caractéristiques des montages acoustiques.

Le montage expérimental décrit à la figure C.2 a été réalisé pour suivre l'évolution temporelle de la propagation des ondes acoustiques. Le deuxième montage est similaire mis à part que l'oscilloscope est remplacé par une carte interne de National Instrument. Le transducteur est alimenté par un émetteur-récepteur programmable dont nous pouvons faire varier le gain, la fréquence (deuxième montage), la fréquence de répétition (100Hz à 5KHz) des impulsions et la largeur de l'impulsion. Le signal reçu est ensuite moyenné par l'oscilloscope. La moyenne du signal est transférée à l'ordinateur³ via un câble IEEE et d'une carte d'acquisition HP ou directement via un bus interne (carte NI). L'ensemble des signaux est traité par des "macros" réalisées sur Igor ou Matlab.

C.2.1 Transducteur piézoélectrique

Principe, gamme d'utilisation

Les ondes ultrasonores de volume sont engendrées par des transducteurs piézoélectriques qui transforment une excitation électrique en onde acoustique sur une gamme large de fréquences (20kHz à 100MHz). Sous l'effet du champ électrique, le transducteur est le siège de champ de déformation et de contrainte induites. Inversement, la structure piézoélectrique produit un champ électrique induit (effet capteur) sous des champs de déformation et de contrainte extérieurs⁴. Un transducteur piézoélectrique peut être utilisé comme un émetteur/récepteur d'ondes ultrasonores de compression (transducteurs longitudinaux) ou de cisaillement (transversaux).

³La limite d'échantillonnage est de 5s pour la première construction et n'a pas de limite dans la deuxième

⁴Le principe de fonctionnement des piézoélectriques est décrit en détail sur le site www.ndt-ed.org/EducationResources/educationresource.htm.

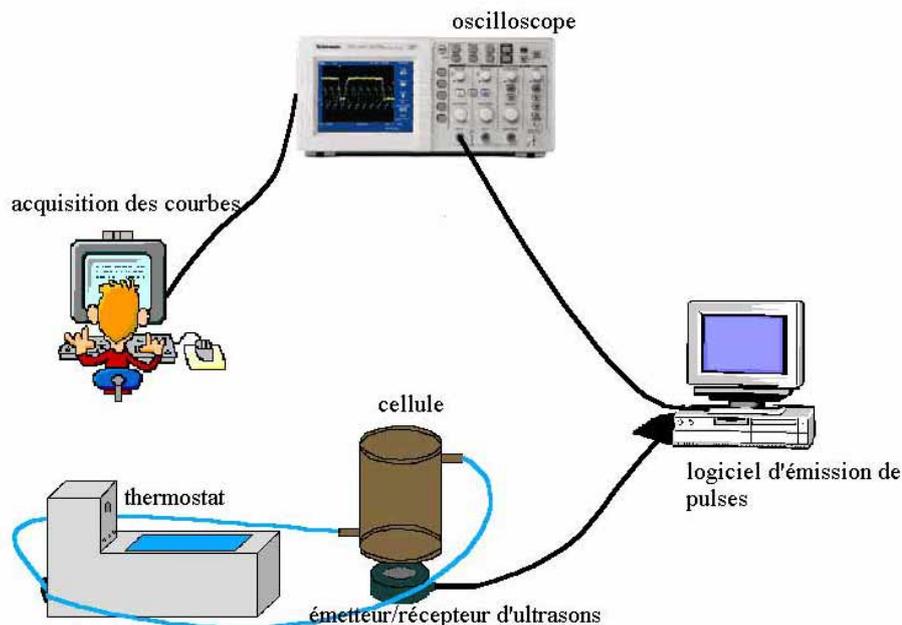


FIG. C.2: Représentation schématique du montage ultrasonore réalisé. Un émetteur ultrasonore (boxer) envoie une pulsation à un piézoélectrique qui émet à son tour une onde de compression ou de cisaillement dans le matériau. L'intensité reçue par le piézoélectrique est enregistrée sur un oscilloscope qui est lui-même relié à un ordinateur qui enregistre les informations

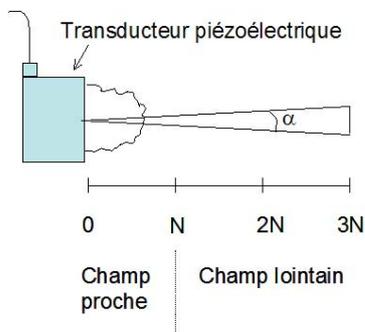


FIG. C.3: Représentation schématique de la séparation entre champ proche et champ lointain d'un transducteur piézoélectrique. L'onde ultrasonore diverge avec un angle α .

Limite/avantage

Les transducteurs piézoélectriques sont limités en fréquence (chaque piézo est centré sur une fréquence) mais aussi en distance d'utilisation. Le champ sonore d'un transducteur piézoélectrique est divisé en deux zones dont la frontière se situe sur le point focal du piézoélectrique. Au-delà de ce point le champ de pression diminue continûment jusqu'à 0. En deçà, cette amplitude passe par des maxima et minima qui rendent impossible la détermination des grandeurs physiques qui motivent cette annexe (cf. schéma de la figure C.3). Cette distance N caractéristique est fonction de la fréquence du transducteur f , de son diamètre D , de la vitesse du son c dans le matériau selon : $N = \frac{D^2 f}{4c}$. Dans notre cas cette distance est de l'ordre du centimètre. C'est ce phénomène qui motive la longueur du guide d'onde de nos cellules de mesures.

L'avantage des mesures ultrasonores est la faible déformation mécanique qui permet de mesurer à la fois l'évolution dans le domaine linéaire des modules de compression et de cisaillement de nos matériaux, dans le temps, avec une fréquence d'échantillonnage de l'ordre du kHz.

Les piézoélectriques utilisés émettent des ondes divergentes (cf. schéma de la figure C.3). Dans la zone du champ lointain le "faisceau" ultrasonore diverge suivant un angle α dont l'expression est donnée par : $\sin(\alpha/2) = 0,514 \frac{c}{fD}$. Cet angle sera donc d'autant plus faible que la fréquence de l'onde est grande et/ou que le piézoélectrique est large. La connaissance de cet angle est importante pour choisir les dimensions de la cellule de mesure (largeur de la cellule de mesure). Ainsi si l'angle de divergence est trop important et si nous considérons dans une première approximation que l'onde ultrasonore a une réflexion

de type Fresnel sur la surface de l'échantillon (cf. schéma b de la figure C.4) alors nous perdons une partie de notre signal réfléchi sur notre échantillon : la mesure du module de cisaillement ou de compression n'est plus quantitative. Par contre si l'angle de diffraction est suffisamment faible pour que tout le signal réfléchi soit sur la surface du piézoélectrique, alors nous pouvons considérer que la mesure est quantitative (cf. schéma a de la figure C.4). Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé un transducteur à 1MHz avec un diamètre de 2,5mm. La limite du champ court se situe à 2,5cm de la surface du piézoélectrique et l'angle de divergence dans le plexiglas (guide d'onde) est de l'ordre de 6° . Ces valeurs sont compatibles avec les cellules utilisées (guide d'onde de 2,5cm d'épaisseur avec un échantillon de 2 cm de diamètre).

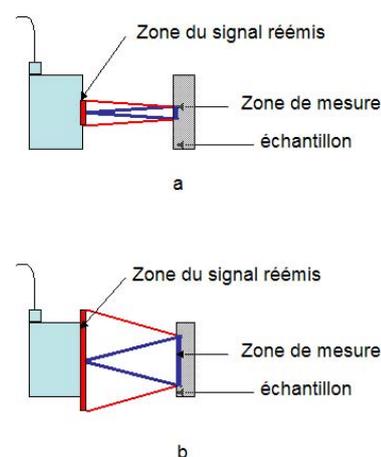


FIG. C.4: Représentation schématique de la zone où l'onde est envoyée et réémise sur le piézoélectrique dans le cas où la zone est incluse dans le plan du transducteur (a), et dans le cas où le signal réémis ne l'est pas (b).

Choix

Les mesures sont réalisées avec des transducteurs piézoélectriques de contact (panametrics V153, V155, V109, V111) dont les fréquences centrales sont respectivement de 1MHz, 5 MHz pour le cisaillement et de 5,10 MHz pour la compression.

C.2.2 Construction des cellules

Le matériau dont nous voulons mesurer les caractéristiques physiques est posé sur un support de plexiglas d'une épaisseur de 2.4 cm dans une enceinte close pour éviter toute évaporation. Le support de plexiglas est lui même mis en contact avec les transducteurs grâce à un agent couplant⁵. Trois cellules ont été réalisées pour résoudre une série de problèmes :

- cellule 1 : en plexiglas, non thermostatée (cf. figure C.6),
- cellule 2 : en inox, thermostatée (cf. figure C.5),
- cellule 3 : en laiton, thermostatée, à volume constant, piézoélectrique en compression sur la cellule (cf. figure C.7)

La première cause des fluctuations des vitesses des ondes est la température, ce qui nécessite de thermostatier les échantillons. Il n'est donc pas possible d'utiliser des cellules non thermostatées pour mesurer correctement des signaux ultrasonores. La dernière cellule (cf. dessin technique simplifié de la figure C.7) a été créée pour palier à la fois aux problèmes de connexion du piézoélectrique⁶ avec le plexiglas mais aussi pour avoir une cellule de volume constant⁷.

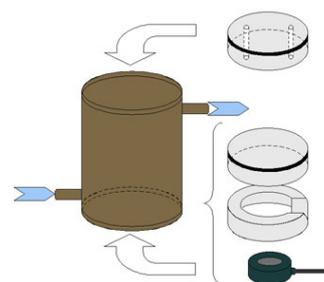


FIG. C.5: Cellule thermostatée de mesure acoustique.

⁵Un agent couplant est un matériau qui facilite la transmission de l'énergie acoustique du transducteur à l'échantillon (ou le guide d'onde). Il est nécessaire car la différence d'impédances acoustiques entre l'air et le solide est trop importante, par conséquent, presque toute l'énergie est réfléchiée et une très faible quantité est transmise dans le matériau testé. L'eau (ou glycérol) peut être utilisée comme agent couplant pour les ondes de compression. Un milieu fortement visqueux est utilisé pour permettre la transmission des ondes de cisaillement.

⁶Il existe un problème de connexion entre les piézoélectriques et le plexiglas. La connexion entre ces deux surfaces est assurée par un fluide très visqueux qui permet le passage des ondes de cisaillement. Pour que la connexion soit bien établie il est préférable de mettre le piézoélectrique en compression sur la surface.

⁷pour les mesures de temps de vol en compression il est utile de garder la même épaisseur d'échantillon.

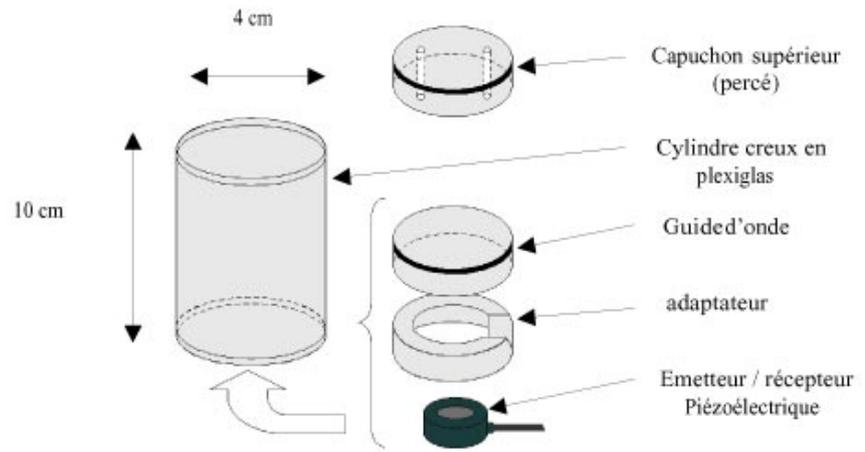


FIG. C.6: Cellule de mesure acoustique non thermostatée.

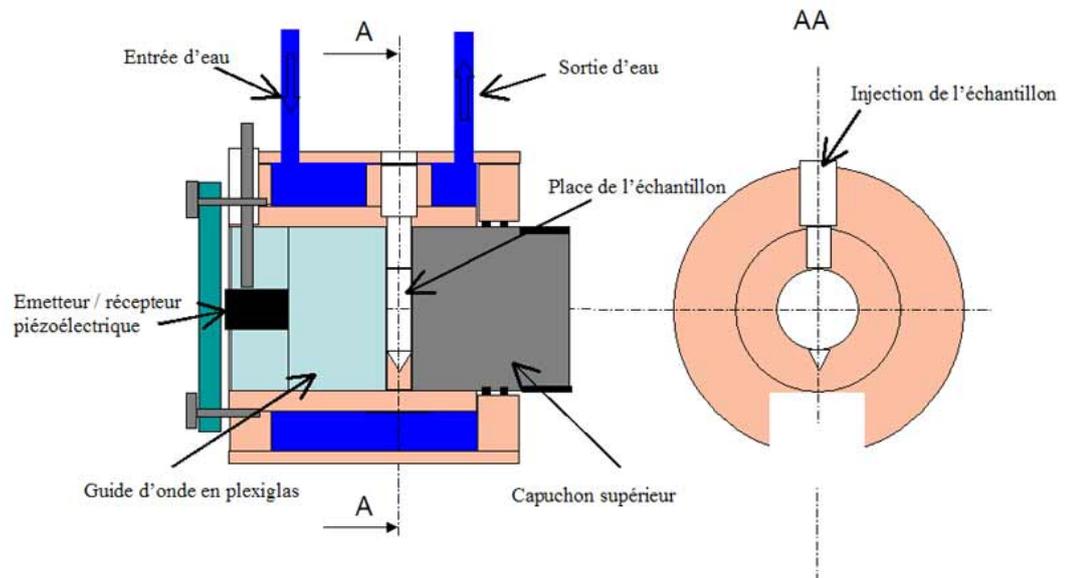


FIG. C.7: Cellule de mesure acoustique thermostatée, volume constant.

C.3 Modes de mesure

- Deux modes de mesure sont envisageables avec ce type de montage :
- le mode échographie (en réflexion) où un piézoélectrique est utilisé,
 - le mode en transmission qui nécessite deux piézoélectriques.

En mode échographie, le transducteur a un rôle d'émetteur et de récepteur d'ondes. L'impulsion émise est longue et bruitée. Il est donc nécessaire d'accroître artificiellement le chemin parcouru par l'onde afin de séparer temporellement le signal émis et le signal reçu. Il est préférable de ne pas déposer l'échantillon directement sur le piézoélectrique (on peut aussi prendre en compte la distance focale du transducteur, cf. partie C.2.1). Lors de la phase de solidification de la structure il se produit un retrait (qu'il s'agisse de la prise du ciment ou de la formation d'un gel de silice ou d'alumine), qui entraîne une perte d'adhérence (et donc de signal) entre le récepteur ultrasonore (via le guide d'onde) et la pâte. Ce problème ne se pose pas en réflexion mais il est critique en transmission (cf. C.8). Le fait de travailler à un volume constant en transmission alors que le volume de la pâte diminue entraîne une perte d'adhérence et donc de signal. En mode échographie, l'onde sera beaucoup plus amortie parce qu'elle doit parcourir deux fois plus de trajet qu'en mode de transmission. Il est donc impossible d'observer la deuxième réflexion (vide ou huile/pâte) (cf. mode échographie de la figure C.9), au début de la prise car la pâte absorbe tout le signal. Ce problème est majeur dans notre étude parce qu'il nous empêche de suivre les premiers instants de la prise. C'est pour cela que nous nous intéresserons principalement à la première réflexion. Nous détaillons dans la partie suivante l'étude de cette réflexion (au temps t_1 de la figure C.9). La détection en réflexion est la plus adéquate pour la prise du ciment.

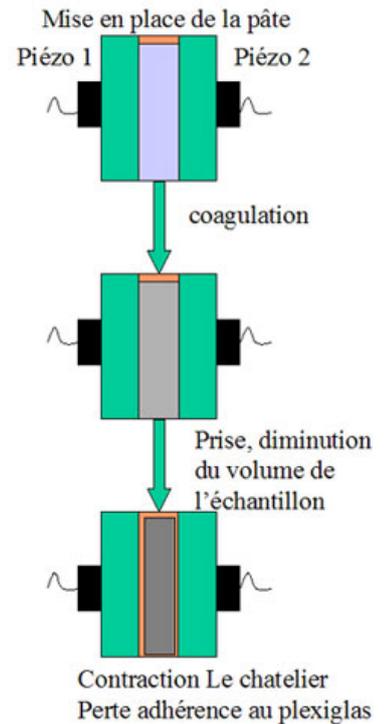


FIG. C.8: Lors de la prise du ciment, la pâte se contracte ce qui entraîne une perte d'adhérence avec les guides d'ondes.

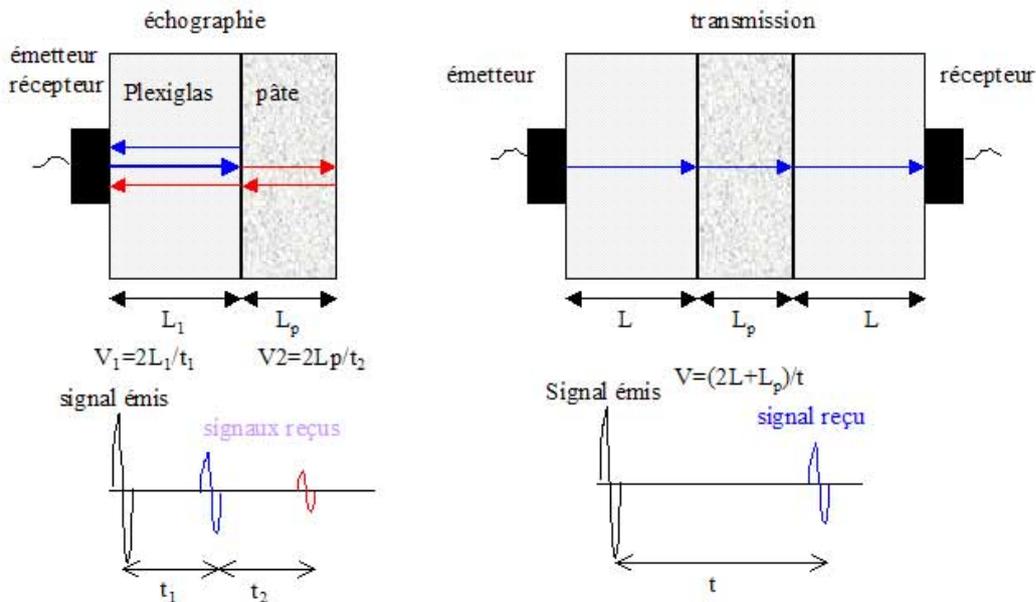


FIG. C.9: Mesure en transmission et en échographie de la vitesse du son C . Le temps t correspond au temps s'écoulant entre l'émission du signal acoustique et sa détection.

C.4 Traitement des données

C.4.1 Deux techniques

Nous nous intéressons plus dans cette partie aux outils développés pour l'analyse et le traitement des données, qu'aux résultats expérimentaux. Les exemples donnés correspondent à la mesure de la prise d'un ciment classique à un E/C de 0.4

Il existe deux moyens simples⁸ pour mesurer les propriétés d'un matériau dans un test ultrasonore :

1. la mesure du temps de vol, ou le temps que met l'onde pour traverser l'échantillon,
2. le calcul des impédances acoustiques via la mesure des coefficients de réflexion (amplitude ou énergie).

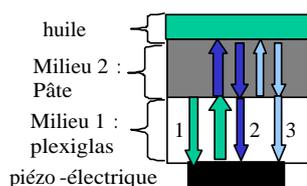


FIG. C.10: Réflexion des ondes ultrasonores en présence de ciment. La première réflexion provient de l'interface plexiglas/ciment alors que les deux suivantes proviennent de l'interface ciment/huile (réflexions 1 et 2)

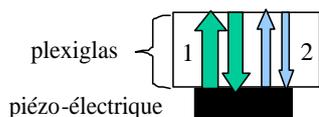


FIG. C.11: Réflexion des ondes ultrasonores dans la cellule à vide.

Temps de vol

Dans le cas d'une mesure en mode échographie, la vitesse V de l'onde peut être calculée en connaissant l'épaisseur e de l'échantillon et en mesurant son temps de vol t en mode écho :

$$V = \frac{2e}{t}$$

Le schéma de la figure C.10 décrit les différentes réflexions mesurées par le piézoélectrique obtenues lors du suivi de la prise d'une pâte. La figure C.12 représente les deux derniers paquets d'ondes qui proviennent de la première et de la deuxième réflexions (flèches 2 et 3 du schéma C.10) sur l'interface pâte/huile⁹. Le temps de vol dans le matériau correspond au temps t_2 de la figure C.9. Il faut donc mesurer le temps entre la première impulsion réfléchie à l'interface plexiglas/matériau et matériau/air ou encore de l'impulsion de la première réflexion pâte/huile de la figure C.12. Cette mesure nécessite de connaître l'épaisseur e de l'échantillon qui varie lors de la prise !

Dans la suite, les réflexions d'ordre supérieur à 1 ne seront pas utilisées.

Mesure des coefficients de réflexion

La relation entre les impédances acoustiques et le coefficient de réflexion d'une part $Z_2 = Z_1 \frac{1+r}{1-r}$ et le rapport entre la vitesse de l'onde et l'impédance acoustique d'autre part $Z = \rho V$, permettent d'avoir accès aux propriétés physiques des matériaux mesurés. Il est possible de calculer le coefficient de réflexion r à partir du rapport entre la hauteur du pic de référence H_0 mesuré lorsque la cellule est vide et la hauteur de ce même pic en présence de la pâte (cf. figure C.14), $r = -\frac{H}{H_0}$. La détermination de la valeur absolue du coefficient de réflexion se base sur l'hypothèse que l'impédance acoustique de l'air est nulle (donc $r = -1$ dans une cellule à vide). Connaissant le Z_1 du plexiglas (cf. tableau C.3), nous déterminons la valeur du module d'Young et de cisaillement du ciment :

⁸Il est aussi possible de mesurer avec précision les vitesses de propagation avec une technique de résonance acoustique. Cette technique est cependant plus délicate à mettre en oeuvre.

⁹L'huile déposée sur la pâte évite, sans perturber la mesure, l'évaporation de l'eau lors de la prise

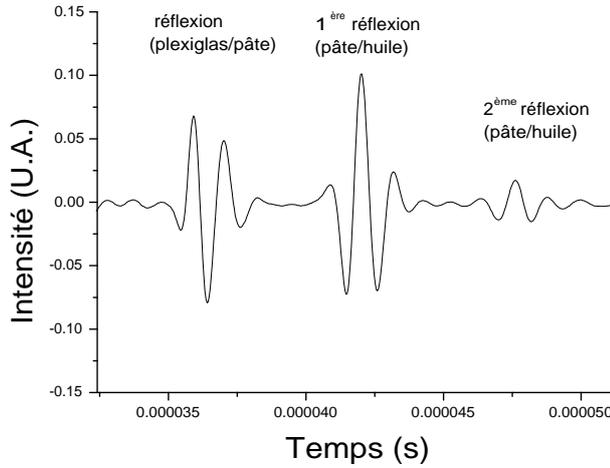


FIG. C.12: Signal enregistré lors de la prise. La première réflexion provient de l'interface plexiglas/ciment alors que les deux suivantes proviennent de l'interface ciment/huile (1^{ère} et 2^{ème} réflexion).

$E = Z_1^2 \left(\frac{1+r}{1-r} \right)^2 \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{\rho(1-\nu)}$ où ν est le coefficient de Poisson et $G = \rho V_t^2$. Le coefficient de Poisson varie au cours de la prise du ciment. Il est donc nécessaire de connaître à la fois la vitesse de cisaillement et la vitesse de compression des ondes dans la pâte (cf. partie C.1.2).

La figure C.13 représente le signal reçu dans une cellule vide. Le premier paquet d'ondes correspond à celui envoyé par le piézoélectrique, les deux suivants sont dus à la première et la deuxième réflexions à l'interface plexiglas-air (cf. figure C.11). Au cours de la prise l'impédance du ciment va progressivement augmenter, diminuant le coefficient de réflexion d'amplitude r ou de puissance R (cf. partie C.1.3) de l'impulsion ultrasonore réfléchi à l'interface plexiglas/matériau. Le premier coefficient se mesure directement avec la hauteur du pic de réflexion. Le deuxième se calcule avec le carré de l'aire de l'impulsion de l'interface plexiglas/matériau. Dans les deux cas il faut normer leur valeur à 1. Il est donc indispensable de mesurer la hauteur (ou le carré de l'aire de l'impulsion) lorsque la cellule est vide ¹⁰.

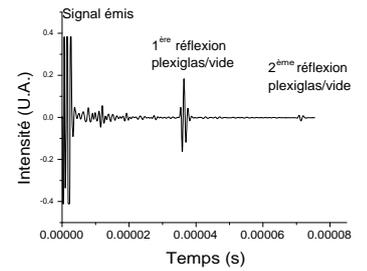


FIG. C.13: Signal enregistré dans la cellule à vide.

Lorsque le système est introduit dans la cellule, il modifie le milieu 2 (cf. C.1). Comparé à l'air (cf. tableau C.3 pour les valeurs de Z du plexiglas), son impédance acoustique Z_2 est plus proche de celle de plexiglas (Z_1). Les réflexions sur l'interface milieu 1 / milieu 2 sont moins importantes que dans le cas de la cellule vide, ce qui entraîne une diminution de la hauteur du premier pic. Les évolutions des impulsions de la première réflexion pour différents systèmes sont tracées sur la figure C.14.

¹⁰ L'impédance acoustique de l'air est très inférieure à celle du plexiglas. L'amplitude A_r du signal réfléchi sert de référence pour calculer le coefficient de réflexion $r = A_r/A_i$ lorsqu'on introduit la pâte dans la cellule.

Matériau	Masse volumique ρ (kg/m^3)	Vitesse de compression V_l (m/s)	Vitesse de cisaillement V_t (m/s)	Impédance de l'onde de compression Z_l ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$)	Impédance de l'onde de cisaillement Z_t ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$)
plexiglas	1180	2787	1390	$3290\cdot 10^3$	$1640\cdot 10^3$

TAB. C.3: Caractéristiques acoustiques du plexiglas

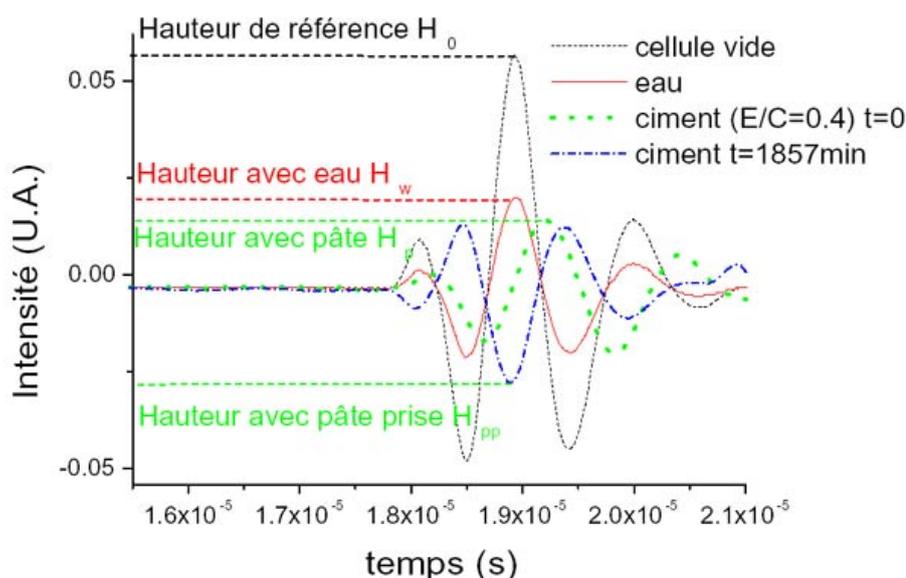


FIG. C.14: Evolution de la hauteur de l'onde de la première réflexion selon le milieu mis en contact avec le plexiglas. Mesure en onde de compression. La hauteur de référence se mesure avec le vide. L'eau, le ciment diminuent cette hauteur. Le ciment pris a une impédance (un module de compression) plus grande que celle du plexiglas, d'où l'inversion du pic (r devient négatif).

N.B. Les modifications relatives¹¹ de l'amplitude du signal se mesurent en décibel¹².

C.4.2 Contrainte du système

Nous avons reporté l'évolution temporelle des deux premières réflexions sur le graphique de la figure C.15 pour un ciment C₃A de E/C=0.4. Les évolutions temporelles des vitesses des ondes ultrasonores de compression sont représentées sur la figure C.16. La première impulsion est celle qui est réfléchiée à l'interface plexiglas/ciment, le deuxième a traversé deux fois l'échantillon. Il est possible d'observer uniquement la transition inhérente à la prise du ciment. En effet la deuxième impulsion n'est visible qu'à partir de 250min (4ème courbe en partant du bas).

L'onde ultrasonore se propage très lentement dans le milieu constitué par la pâte fraîche. Elle est vite absorbée dans ce milieu. C'est la raison pour laquelle la réflexion du signal ultrasonore sur la seconde interface ciment / huile n'est

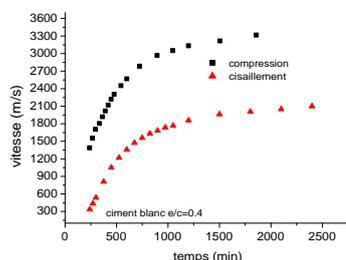


FIG. C.16: Vitesses mesurées en ondes de compression et de cisaillement pour un ciment C₃A de E/C=0.4.

¹¹La mesure absolue de l'atténuation est difficile parce que l'amplitude dépend d'une multitude de facteurs.

¹²Le decibel est le logarithme du rapport de deux amplitudes : $dB = 20\log(\frac{A_1}{A_2})$, où A₁ et A₂ sont les amplitudes du signal 1 et 2

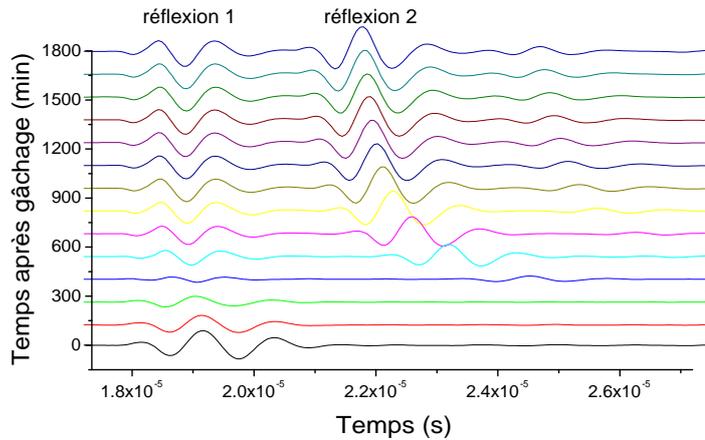


FIG. C.15: Evolution temporelle du signal reçu en ondes de compression. Le premier pic correspond à la réflexion à l'interface plexiglas / ciment alors que le deuxième correspond à l'interface ciment/huile. Ciment C₃A avec E/C=0.4

pas visible dans les premiers instants. Il est donc impossible de déterminer, avec la deuxième impulsion, la vitesse des ondes dans les premières instants dans la pâte.

La méthode du temps de vol n'est donc pas adéquate pour l'étude de la structuration des pâtes aux jeunes âges. Pour étudier la cinétique de coagulation nous avons cherché à obtenir l'évolution de l'amplitude et de l'énergie de la première réflexion pour obtenir la variation de l'impédance acoustique au cours du temps grâce aux coefficients de réflexion r et R . Cette étude est présentée dans le chapitre 3.

C.4.3 Construction n°1

Le premier montage acoustique construit est décrit sur la figure C.2. Nous ne décrivons pas en détail la construction de cette expérience. Le matériel utilisé est décrit dans le tableau C.2. Ce montage permet de suivre la prise et la coagulation de ciment. Cependant il est limité en résolutions. Le module de cisaillement est obtenu à partir de la mesure du coefficient d'atténuation r . La détermination de la valeur relative de r ($r=-1$ pour la cellule à vide) est précise à 1% (cf. figure C.17). Il n'est donc pas possible de mesurer des modules de cisaillement inférieurs à 10^4 Pa. Le temps nécessaire entre deux acquisitions est limité par le câble RFS32. Le temps d'acquisition est de l'ordre de 5 secondes.

Malgré ces limitations, ce montage est pratique pour suivre les évolutions physiques d'un ciment pas trop défloculé (i.e. dont le module au plateau de gel est au dessus de la résolution). Le deuxième montage a été réalisé pour remédier à ces lacunes.

C.4.4 Construction n°2

Nous avons pu voir le type d'analyse que nous réalisons avec le premier montage construit. Il nous est possible de suivre la coagulation et la prise du ciment

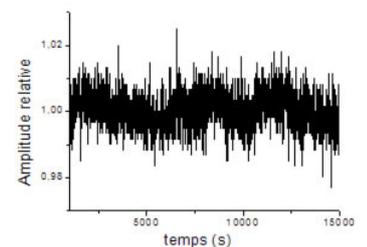


FIG. C.17: Evolution de l'amplitude relative (moyennée à 1) de l'impulsion de l'interface plexiglas/vide.

en compression et en cisaillement. Cependant nous pouvons apporter quelques améliorations à ce montage :

- balayage en fréquence,
- résolution temporelle plus importante,
- meilleure résolution en module.

Le temps de prise visualisé ne dépendant pas de la fréquence, le suivi de la prise en fréquence n'est pas indispensable pour caractériser la prise du ciment. Cependant le module du gel formé dépend de la fréquence. Un balayage en fréquence peut donc apporter des informations supplémentaires sur le type de structure formée lors de la coagulation. L'étude en fréquence permet de surcroît de mesurer la taille des particules en suspension [49].

La résolution temporelle provient uniquement de la capacité à enregistrer des informations rapidement. Le premier montage permet de faire l'acquisition d'un spectre toutes les 5s. Le deuxième montage permet de prendre un spectre à une fréquence de 1MHz (1000 spectres par seconde). Cet exploit est possible en utilisant une carte oscilloscope qui est directement reliée au bus interne de l'ordinateur.

Une meilleure résolution du module de cisaillement permet de caractériser des gels plus fragiles. Le montage précédent ne permet pas de mesurer des gels de modules inférieurs à 10^4 Pascal. Cette partie montre comment il est possible d'améliorer tous ces paramètres.

Résolution temporelle

Afin d'augmenter le nombre d'acquisitions par unité de temps nous utilisons une carte NI 5112 qui a la particularité d'avoir une mémoire interne de 32Mo. Cette mémoire est utilisée pour stocker une série de fenêtres. Il est possible de transférer ces données à la mémoire morte de l'ordinateur en passant par un bus interne (100Mb/s). L'utilisation de cette mémoire tampon ainsi que la connexion rapide entre la carte oscillo et le disque dur nous permet d'enregistrer rapidement les impulsions ultrasonores. Il nous est possible de transférer 1000 séries d'impulsions en une seconde. Chaque série d'impulsions est enregistrée dans un fichier binaire¹³.

La contrepartie de rapidité est la lourdeur des fichiers accumulés. Il n'est plus possible de réaliser des traitements de données avec Igor. Une série de programmes de traitement a été réalisée sur Matlab qui supporte mieux les gros fichiers (quelques Go !).

Une première observation que nous pouvons faire sur une série d'impulsions est la grande fluctuation de l'amplitude émise par la carte d'émission ultrasonore. La figure C.18 représente l'évolution de l'énergie renormée de 100 impulsions. A la vue de ces fluctuations (issues de l'émetteur-récepteur), il semble inutile de vouloir augmenter la résolution temporelle de notre montage ultrasonore !

En effet, ces variations sont critiques pour la détermination précise des évolutions de modules. Nous avons sur des temps courts des fluctuations de l'ordre de 20% de l'énergie, ce qui est bien supérieur aux évolutions de modules qui ont lieu lors de la coagulation d'une suspension concentrée (<10%). Pour pallier à cet inconvénient majeur il est commode de moyenner ce signal sur un

¹³Il y a donc jusqu'à 1000 écrans d'oscilloscope dans un fichier binaire. Chaque fichier correspond à 1s de l'expérience.

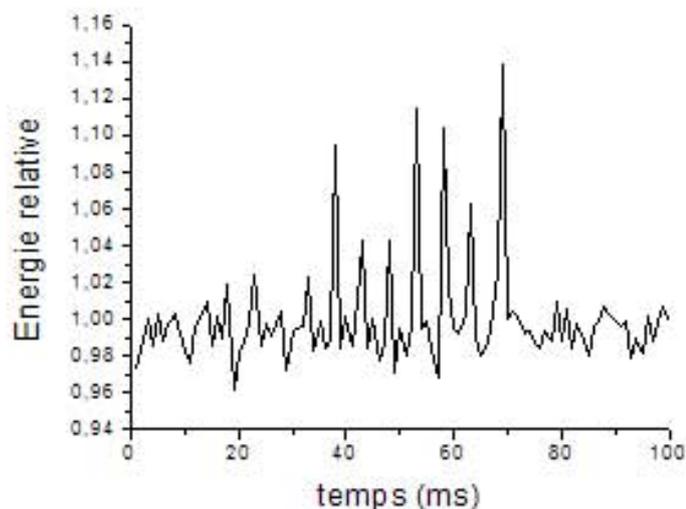


FIG. C.18: Variation temporelle de l'énergie normée d'une impulsion réfléchie à l'interface plexiglas/vidé.

temps long (l'ordre de la seconde). C'est la technique que nous avons utilisée dans notre premier montage. Cependant une moyenne temporelle ne suffit pas pour obtenir un bruit inférieur à 1%. C'est pour cela que nous sommes limités en résolution dans les bas modules. Il est cependant possible de palier en partie ce problème en corrigeant en temps réel ces fluctuations.

Résolution de l'amplitude

Dans le premier montage nous mesurons les évolutions de l'amplitude de l'impulsion réfléchie à l'interface plexiglas/ciment. Il est possible d'améliorer la résolution en mesurant non plus les variations d'amplitude mais les variations du carré de l'aire des impulsions (cf. figure C.19)¹⁴. La mesure des modules est plus précise pour deux raisons : (i) théorique, car R est relié au carré des impédances acoustiques, (ii) pratique, car l'incertitude de la mesure de l'aire est plus faible que celle du maximum d'une impulsion.

La figure C.20 représente les fluctuations de la mesure de r et de $\sqrt{R} = r$, calculées par la méthode de l'amplitude et de l'aire au carré, dans le cas d'une cellule à vidé. Nous constatons que le bruit de mesure est réduit dans le cas de la mesure de R . Cependant nous rencontrons 3 types de fluctuations :

- des fluctuations rapides qui proviennent des fluctuations de la tension émise par l'émetteur/récepteur. Ces fluctuations peuvent être corrigées en moyennant le signal (et donc en perdant en résolution temporelle),
- des fluctuations sur les temps longs qui proviennent de la nature de la connexion entre le piézoélectrique et le plexiglas. Le passage des ondes de cisaillement se fait grâce à un agent couplant (cf. partie C.2.2), qui est soluble dans l'eau et qui peut donc avec l'humidité de l'air modifier la qualité du contact du piézoélectrique avec le plexiglas,
- une modification importante des coefficients aux premiers instants qui pro-

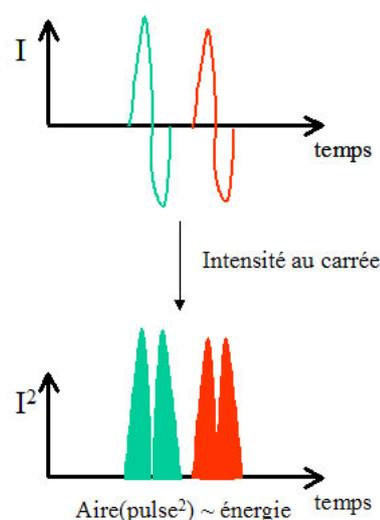


FIG. C.19: Passage de l'intensité à l'énergie des impulsions ultrasonores.

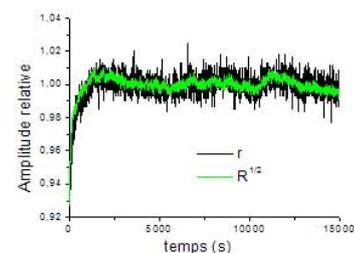


FIG. C.20: Evolution de la valeur absolue des coefficients de réflexion r et \sqrt{R} à l'interface plexiglas/vidé. Les coefficients sont moyennés à 1 sur le temps de mesure, ce qui explique que r peut être supérieur à 1. Les fluctuations rapides proviennent du manque de stabilité de la carte ultrasonore alors que les variations lentes sont dues à la nature de la connexion entre le piézoélectrique et le guide d'onde.

¹⁴Le carré de l'aire de l'impulsion est proportionnel à l'énergie réfléchie à l'interface.

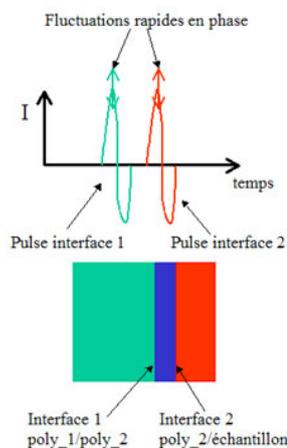


FIG. C.21: Système double couche. La fluctuation des deux pulses est en phase.

vient de la modification rapide de cette connexion après application : l'étalement de l'agent couplant améliore le contact ce qui entraîne une augmentation des coefficients. C'est pour cela qu'il n'est pas conseillé de commencer l'expérience avant 30 minutes si le transducteur n'est pas mis en compression sur le plexiglas (cellule 3).

Toutes ces fluctuations d'amplitude (ou d'énergie), peuvent être interprétées comme une fluctuation temporelle du gain. Tout se passe comme si l'énergie envoyée dans le guide d'onde (plexiglas) fluctue au cours du temps. Pour remédier à ce problème il faut donc connaître en temps réel l'amplitude du signal émis. Il serait alors possible de corriger toutes les fluctuations. Un moyen simple de faire cette correction est d'utiliser un système multi-couches décrit sur la figure C.21. Tout se passe comme si l'impulsion initiale provenait de l'interface 1. Nous pouvons donc la mesurer (contrairement à l'impulsion initial qui n'est pas propre) et donc connaître toutes les variations.

La représentation de l'énergie moyenne mesurée à partir du carré de l'intégrale des impulsions réfléchies aux deux interfaces (cf. figure C.22) permet de comprendre la correction faite lorsque l'on fait le rapport des deux énergies. Ces droites ont été réalisées en calculant l'énergie des impulsions en faisant

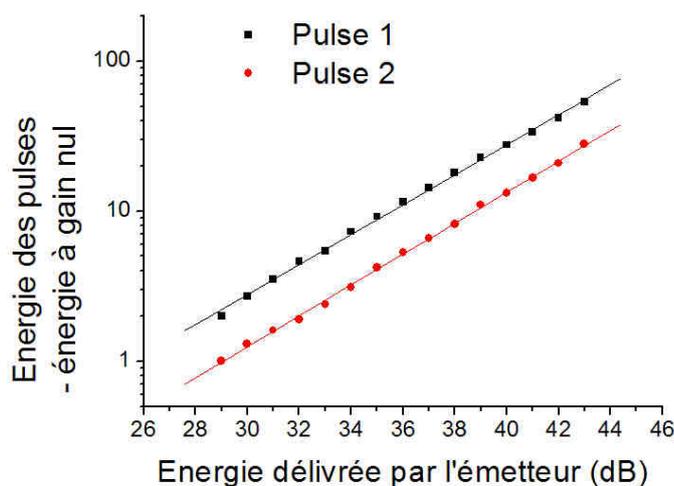


FIG. C.22: Evolution des énergies mesurées avec l'intégrale du carré des impulsions aux deux interfaces en fonction du gain de la carte émettrice d'onde ultrasonore.

varier le gain de la carte. Si l'on fait le rapport des deux énergies nous avons un rapport qui reste constant quelque soit la valeur du gain en entrée. Notons que le rapport entre l'énergie et le logarithme du gain est bien linéaire. Les fluctuations de l'énergie à l'entrée du guide d'onde (que cela vienne de la carte ou de la connexion avec le piézoélectrique), sont équivalentes aux fluctuations du gain de la carte.

La figure C.23 représente les évolutions des énergies normées des impulsions réfléchies 1 et 2 aux interfaces polymère₁/polymère₂ et polymère₂/air respectivement. Ces courbes sont en phase de telle sorte que lorsque l'on fait leur rapport nous avons un bruit plus faible sur la mesure de l'énergie à l'interface polymère₂/ciment (ou tout autre système). Nous sommes donc capables de corriger les fluctuations rapides du gain avec cette méthode. Les courbes

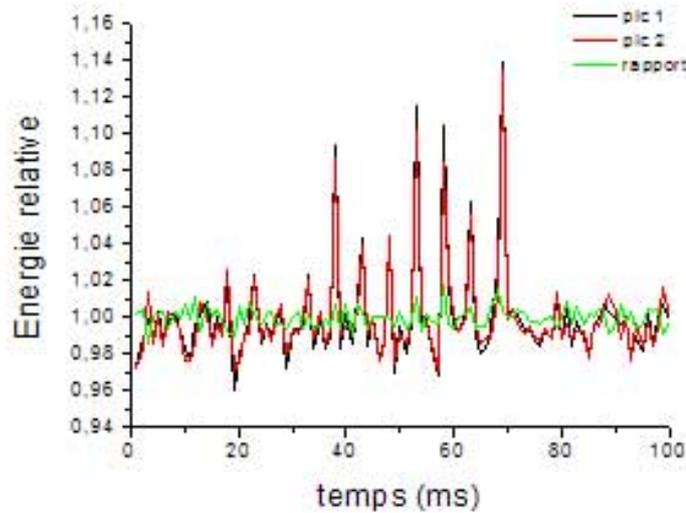


FIG. C.23: Variation temporelle de l'énergie normée des impulsions réfléchies 1 et 2 à l'interface polymère₁/polymère₂ et polymère₂/air respectivement. La courbe ayant les plus faibles variations d'amplitude est le rapport des deux autres courbes.

de la figure C.24 montrent la réduction de bruit par cette technique du rapport des deux pics. Nous n'avons plus de fluctuations sur les temps longs et une fluctuation de moins de 0.2% sur 0.1s (au lieu de 1% pour 5s de mesure avec le montage 1).

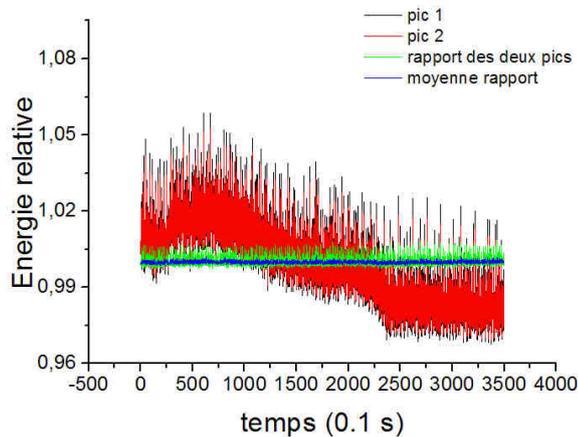


FIG. C.24: Evolution temporelle des énergies, renormées à 1, mesurées aux deux interfaces (guide d'onde multi-couches). Le rapport des deux courbes donne un signal faiblement bruité. Celui-ci peut être moyenné pour augmenter, au détriment de la résolution temporelle, la résolution.

Pour en terminer avec notre description des corrections apportées au signal ultrasonore observons les courbes de la figure C.25. L'expérience réalisée consiste à mettre de l'eau en contact avec le guide d'onde (ou plutôt les guides d'ondes avec le système multi-couches) dans le cas d'une mesure en cisaillement. Au cours du temps nous mettons de l'eau puis la retirons (et ceci 3 fois). La succes-

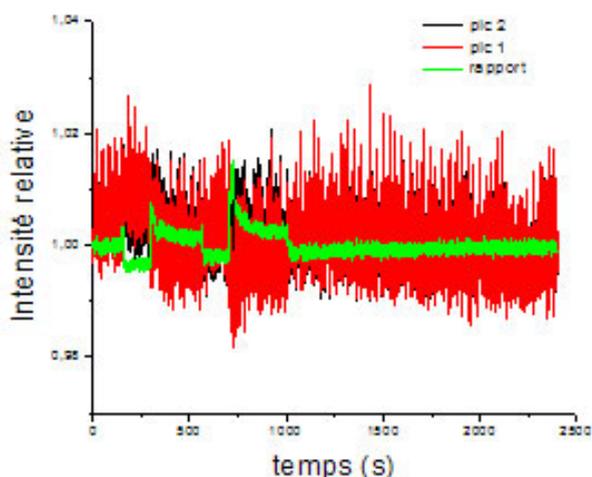


FIG. C.25: Evolution des coefficients d'énergie renormés des impulsions 1, 2 et du rapport des deux (faiblement bruité) dans le cas de la mise en contact d'eau sur le guide d'onde avec un piézoélectrique de cisaillement. Notons qu'une partie de l'énergie est transmise dans le fluide.

sion de ces opérations permet de voir une bonne reproductibilité de la valeur absolue mesurée lorsque la cellule est vide ou pleine d'eau. La thermalisation de l'eau est effective au bout de 100 secondes (variation du coefficient lors de la mise en place de l'eau dans la cellule thermostatée). Enfin nous pouvons faire deux autres observations : (i) cette variation n'était pas visible sans notre système multi-couches, (ii) une partie de l'énergie passe dans l'eau, ce qui signifie que l'on est capable de mesurer la viscosité de l'eau !

Mesure en fréquence

La mesure en fréquence permet de connaître la nature viscoélastique du fluide mesuré. La gamme de fréquences accessible avec notre construction ultrasonore va de $5 \cdot 10^4$ à $2 \cdot 10^7$ Hz, soit presque 3 décades. Il n'est pas possible de balayer trois décades avec le même transducteur. Il est construit pour être utilisé sur une gamme restreinte de fréquences. D'un point de vue pratique nous pouvons utiliser un piézoélectrique sur une décade.

Le chapitre 3 montre l'intérêt de l'étude en fréquence pour la caractérisation de nos systèmes.

C.4.5 Mesure des modules de gain et de perte (G' , G'')

Dans toutes nos analyses nous nous sommes intéressés aux calculs des modules complexes. Lors de la mise en place d'un échantillon, nous pouvons observer un déphasage des impulsions ultrasonores par rapport à l'état de référence à vide (cf. figure C.14). Ce déphasage donne accès aux parties réelles et imaginaires des modules d'Young et de cisaillement. Nous pouvons faire l'analogie avec les relations utilisées en rhéologie classique :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{Z^{*2}}{\rho} = \frac{Z_1^{*2}}{\rho} \left(\frac{1 - r^*}{1 + r^*} \right)^2$$

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

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

$$r^* = r e^{i\theta}$$

Les équations reliant les modules de gain et de perte aux coefficient de réflexion r , à la phase du signal θ à l'impédance acoustique du guide d'onde (Z_1) et à la masse volumique de l'échantillon sont :

$$Z_2^* = Z_{r2} + iZ_{i2} = Z_1^* \frac{1 - r^2 + 2ir \sin(\theta)}{1 + r^2 + 2r \cos(\theta)}$$

$$G' = \frac{Z_r^2 - Z_i^2}{\rho} = \frac{Z_1^{*2} (1 - r^2)^2 - (2r \sin(\theta))^2}{\rho (1 + r^2 + 2r \cos(\theta))^2}$$

$$G'' = \frac{2Z_r Z_i}{\rho} = \frac{2Z_1^{*2} (1 - r^2) 2r \sin(\theta)}{\rho (1 + r^2 + 2r \cos(\theta))^2}$$

Les mesures simultanées du déphasage et de l'amplitude du signal ultrasonore réfléchi permet donc de mesurer, à haute fréquence, le caractère viscoélastique de nos systèmes.

C.4.6 Calibration

Nous avons mesuré la viscosité à 1MHz d'une série de suspensions visqueuses afin de vérifier quantitativement les mesures ultrasonores en cisaillement (un peu différent en mode de compression...). Le test est le même que celui employé pour calibrer des rhéomètres : nous utilisons des fluides Newtonien de viscosité connue pour la calibration de notre machine ultrasonore. La viscosité des fluides Newtonien varie avec la fréquence : $\eta(\omega) \sim \omega$. Nous avons utilisé des solutions de mélange eau/glycérol. La figure 1.6 du chapitre 1 montre qu'il est possible avec ce mélange de balayer 3 décades de viscosité (cf. figure 1.6). Nous nous limitons ici à cette gamme de viscosité.

La figure C.26 représente la mesure ultrasonore de la viscosité de plusieurs mélanges eau/glycérol en fonction de la mesure rhéologique. Le trait en pointillé représente la relation linéaire. Le trait continu est une régression linéaire des viscosités obtenue avec les mesures ultrasonores à 1MHz. La pente de cette droite vaut 0,873. Cela signifie que nous avons un excès de dissipation visqueuse lors de notre mesure : les faibles viscosités sont sur-évaluées. Il est donc nécessaire d'introduire une constante de cellule. D'un point de vue pratique cela consiste à diviser les viscosités mesurées en ultrason par 0,873. Les triangles pleins de la figure C.26 représentent les mesures des viscosités "ultrasonores" corrigées en fonction des viscosités mesurées en rhéologie conventionnelle. Nous avons une bonne corrélation entre les mesures rhéologiques classique et les mesures ultrasonores.

Les mesures ultrasonores sont donc quantitatives avec une erreur de mesure de 15% sur la viscosité la plus faible mesurée (l'eau). Cette erreur diminue pour les viscosité plus importante.

Nous représentons sur la figure C.27, les deux courbes de calibration ultrasonore, pour un rapport massique eau/glycérol de 21/79. Ces deux courbes représente l'évolution temporelle de la phase et de l'amplitude. La cellule de mesure thermostatée est vide du temps 0 à 300s, la phase et l'amplitude sont

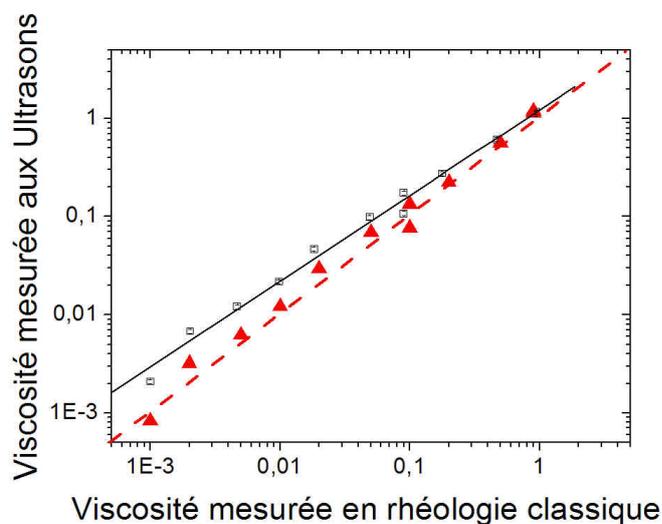


FIG. C.26: Viscosité mesurée aux ultrasons en fonction de la viscosité mesurée en rhéologie pour différentes solutions eau/glycérol. □ données brutes, ▲ : après correction de la constante de cellule ultrasonore.

constantes. Au temps 300s, nous introduisons le liquide : du fait de la différence de température entre notre liquide et la cellule nous avons un comportement transitoire de la mesure. Il faut attendre que le fluide soit à la même température que la cellule pour que la mesure soit correcte¹⁵. Dans le cas de notre cellule il faut attendre 5 min pour atteindre l'équilibre thermique.

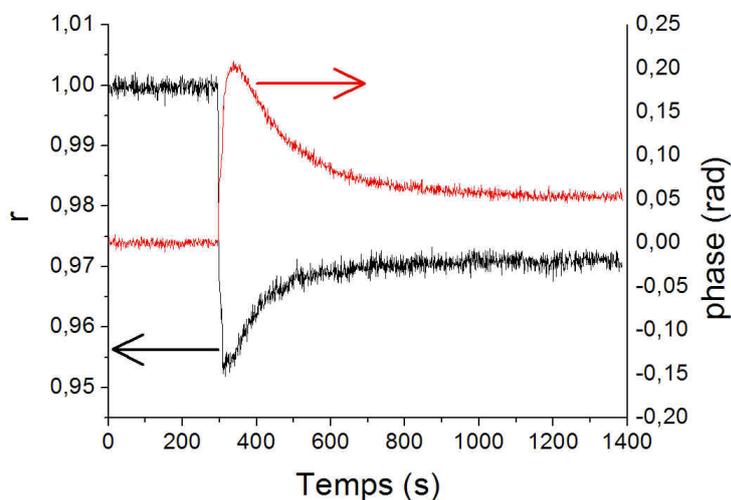


FIG. C.27: Evolution temporelle de la phase et de l'amplitude ultrasonore d'un mélange eau/glycérol de 21/79. Mesure à 1MHz.

Il est aussi possible de mesurer les évolutions du module élastique complexe en fonction de la fréquence. Pour un fluide Newtonien nous avons uniquement une contribution visqueuse du module complexe de cisaillement : $G^* = G''$ et $G'' = \eta\omega$ (le module élastique est négligeable). La figure C.28 représente l'évo-

¹⁵La vitesse de propagation sonore évolue fortement avec la température.

lution du module de perte d'une solution eau/glycérol de rapport 98,2/1,2 en masse, en fonction de la fréquence. Les mesures à basses fréquences (de 10^{-1} à 10^2 s^{-1}) ont été réalisées en rhéologie avec une géométrie cône/plan (60 mm de diamètre, angle de 0,04 rad, AR1000). Les mesures à hautes fréquences ont été réalisées avec le deuxième montage acoustique. Nous représentons 4 fréquences (il est possible d'avoir 50, 100, 250, 500 kHz, 1 MHz et 2,25 MHz) avec un seul piézoélectrique. La rhéologie classique permet donc de mesu-

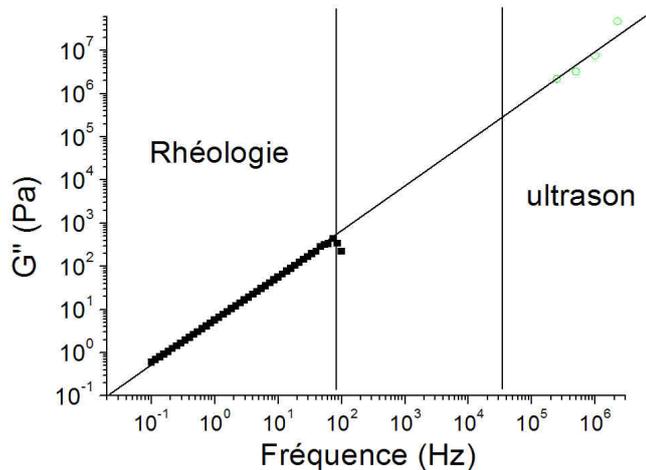


FIG. C.28: Module de perte G'' en fonction de la fréquence d'une solution à 98,2% en masse de glycérol. Mesure rhéologique et acoustique. Viscosité en Pa.s

rer les propriétés rhéologiques de milieux viscoélastiques pour des fréquences allant de la patience de l'expérimentateur ($\sim 10^{-3}$) à la limite de l'inertie de l'appareil ($\sim 10^2$), alors que les mesures ultrasonores permettent de réaliser des mesures de 10^4 Hz à 10^8 Hz.

Nous voyons que les outils ultrasonores nous permettent de mesurer les modules élastiques et la viscosité de fluide. Une simple calibration permet de réaliser des mesures quantitatives. Il est possible de réaliser ces mêmes calibrations pour les mesures en compression.

La rhéologie ultrasonore permet donc de suivre quantitativement les évolutions temporelles et fréquentielles des modules de cisaillement et de compression des coulis cimentier.

Bibliographie

- [1] ALAM, M., AND LUDING, S. First normal stress difference and crystallization in a dense sheared granular fluid. *Physics of Fluids* 15, 8 (2003), 2298–2312.
- [2] ALDERMAN, N., MEETEN, G., AND SHERWOOD, J. Vane rheometry of bentonite gels. *Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics* 39 (1991), 291–310.
- [3] ALEXEEV, V. L., ILEKTI, P., PERSELLO, J., LAMBARD, J., GULIK, T., AND CABANE, B. Dispersions of silica particles in surfactant phases. *Langmuir* 12, 10 (1996), 2392–2401.
- [4] ARAL, B., AND KALYON, D. Viscoelastic material function of noncolloidal suspensions with spherical particles. *Journal of Rheology* 41, 3 (1997), 599–620.
- [5] ASHBY, M., AND JONES, D. *Matériaux. Propriétés et applications*. Dunod, 1998.
- [6] BABICK, F., HINZE, F., AND RIPPERGER, S. Dependence of ultrasonic attenuation on the material properties. *Colloids and Surfaces A* 172 (2000), 33–46.
- [7] BANDYOPADHYAY, R., AND SOOD, A. Chaotic dynamics in shear-thickening surfactant solutions. *Europhysics Letters* 56, 3 (2001), 447–453.
- [8] BARANY, S., STUART, M. C., AND FLEER, G. Coagulation of silica dispersions investigated by single-particle optical sizing. *Colloid and Surface A* 106 (1996), 213–221.
- [9] BARNES, H. Thixotropy - a review. *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics* 70 (1997), 1–33.
- [10] BARNES, H., HUTTON, J., AND WALTERS, K. *An introduction to rheology*. Elsevier, 1989.
- [11] BASIM, G. B., VAKARELSKI, I., AND MONDGIL, B. Role of intercation forces in controlling the stability and polishing performance of cmp slurries. *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003), 506–515.
- [12] BEHRINGER, R., HOWELL, D., KONDIC, L., TENNAKON, S., AND VEJE, C. Predictability and granular materials. *Physica D* 133 (1999), 1–17.
- [13] BENDER, J., AND WAGNER, N. Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions. *Journal of Rheology* 40, 5 (1996), 899–916.
- [14] BENEZET, J., AND BENHASSAINE, A. Influence de la taille des particules sur la réactivité pouzzolanique de poudre de quartz. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 219 (1999), 17–28.
- [15] BENSLEY, C., AND HUNTER, R. The effect of particule volume fraction on the critical coagulation concentration. *Journal of Colloid and Interface Science* 88, 2 (1982), 546–561.
- [16] BERGNA, H. E. *The Colloid Chemistry of silica*. The American Chemical Society, 1994.
- [17] BERGSTRÖM, L. Hamaker constants of inorganics materials. *Advances in Colloid and Interface Science* 70 (1997), 125–169.
- [18] BERTRAND, E., BIBETTE, J., AND SCHMITT., V. From shear thickening to shear-induced jamming. *Physical Review E* 66 (2002), 060401.

- [19] BIERNACKI, J., WILLIAMS, P., AND STUTZMAN, P. Kinetics of reaction of calcium hydroxyde and fly ash. *ACI Materials Journal* 98, 4 (2001), 340–349.
- [20] BOGUSH, G., TRACY, M., AND ZUKOSKI, C. Preparation of monodisperse silica particles : control of size and masse fraction. *Journal of Non-Crytalline Solids*, 104 (1988), 95–106.
- [21] BOGUSH, G., AND ZUKOSKI, C. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles trough the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 142, 1 (1991), 1–18.
- [22] BONACCURSO, E., BUTT, H., AND CRAIG, S. Surface roughness and hydrodynamics boundary slpi of a newtonian fluid ina completely wetting system. *Pysical Review Letters* 90, 14 (2003), 144501.
- [23] BOSCHKOVA, K. *Adsorption and frictonal properties of surfactant assemblies at solid surfaces*. PhD thesis, KTM, Stockholm, 2002.
- [24] BOUMIZ, A. *Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge*. PhD thesis, Université Paris VII, 1995.
- [25] BRADY, J., AND BOSSIS, G. The rheology of concentrated suspensions in simple shear by numerical simulations. *Journal of Fluid Mechanics* 155 (1985), 105.
- [26] BRADY, J., AND MORRIS, J. Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion. *Journal of Fluid Mechanics* 348 (1997), 103–139.
- [27] BRADY, J., AND VICIC, M. Normal stress in colloidal dispersion. *Journal of Rheology* 39 (1995), 545–566.
- [28] BROCHARD, F., AND DE GENNES, P. Shear slippage at a polymer/solid interface. *Langmuir* 8 (1992), 3033–3037.
- [29] BURRIDGE, R., AND KNOPOFF, L. Model and theoretical seismicity. *Bulletin of the Seismologic Society of America* 57, 3 (1967), 341.
- [30] CAMPBELL, A., AND BARTLETT, P. Fluorescent hard-sphere polymer colloids for confocal microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 256, 2 (2002), 325–330.
- [31] CARLSON, J., AND LANGER, J. Mechanical model of an earthquake fault. *Physical Review A* 40, 11 (1989), 6470–6484.
- [32] CARLSON, J., LANGER, J., SHAW, B., AND TANG, C. Intrinsic properties of a burridge-knopoff model of an earthquake fault. *Physical Review A* 44, 2 (1991), 884–897.
- [33] CATES, M., AND EVANS, M. *Soft and Fragile Matter, Nonequilibrium Dynamics Metastability and Flow*. Institute of Physics, 2001.
- [34] CATES, M., WITTMER, J., BOUCHAUD, J., AND CLAUDIN, P. Jamming and static stress transmission in granular materials. *Chaos* 9, 3 (1999), 511–521.
- [35] CATES, M., WITTMER, J., BOUCHAUD, J.-P., AND CLAUDIN, P. Jamming, force chains and fragile matter. *Physical Review Letters* 81, 9 (1998), 1841–1844.
- [36] CATONE, D., AND MATIJEVI, E. Preparation of uniform spherical particles by hydrolysis of al sec-butoxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 48, 2 (1974), 291–301.
- [37] CHANG, S., LIU, L., AND ASHER, S. Preparation and properties of tailored morphology, monodisperse colloidal silica-cadmium sulfide nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society*. 116 (1994), 6739–6744.
- [38] CHEN, S., DONG, P., YANG, G., AND YANG, J. Characteristic aspects of the formation of new particles during the growth of monodisperse silica seeds. *Journal of Colloid and Interface Science* 180, 1 (1996), 237–241.

- [39] CHRISSEMANT, A. 'Rhéométrie de procédé : Analogie Couette'. Rapport de D.E.A., ENSIC, 1997.
- [40] CONSTANTIN, D., PALIERNE, J., FREYSSINGEAS, E., AND OSWALD, P. High frequency rheological behaviour of a multiconnected lyotropic phase. *Europhysique Letter* 58, 2 (2002), 236–242.
- [41] COPPERSMITH, S., LIU, C.-H., MAJUMDAR, S., NARAYAN, O., AND WITTEN, T. Model for force fluctuations in bead packs. *Physical Review E* 53, 5 (1996), 4673–4685.
- [42] CORREA-DUARTE, M., GIERSIG, M., AND LIZ-MARZAN, L. Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure. *Chemical Physics Letters* 286, 5-6 (1998), 497–501.
- [43] COUSSOT, P., NGUYEN, Q., HUYNH, H., AND BONN, D. Avancée behavior in yield stress fluids. *Physical Review Letters* 88, 17 (2002), Art. No. 175501.
- [44] CROCKER, J., VALENTINE, M., WEEKS, E., GISLER, T., KAPLAN, P., YODH, A., AND WEITZ, D. Two-point microrheology of inhomogeneous materials. *Physical Review Letters* 85, 4 (2000), 888–891.
- [45] CYR, M., LEGRAND, C., AND MOURET, M. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. *Cement and Concrete Research* 30 (2000), 1477–1483.
- [46] DANTU, P. *Annals des Ponts et Chaussées* 4 (1967), 144.
- [47] DE KRUIF, C., VAN IERSEL, E., VRIJ, A., AND RUSSEL, W. Hard sphere colloidal dispersion : viscosity as function of shear rate and volume fraction. *Journal of Chemical Physics* 83 (1986), 4717–4725.
- [48] DEPALMA, V., AND TILLMAN, N. Friction of self assembled trichlorosilane monolayer films on silicon. *Langmuir* 5 (1989), 868–872.
- [49] DUCKHIN, A., AND GOETZ, P. Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 92 (2001), 73–132.
- [50] DUKHINA, A., AND GOETZ, P. *Ultrasound for Characterizing Colloids. Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology*. Elsevier, 2002.
- [51] ESPINAT, D. *Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*. Technip, 1990.
- [52] FALL, R., MELROSE, J., AND BALL, R. Kinetic theory of jamming in hard-sphere startup flows. *Physical Review E* 55, 6 (1997), 7203–7211.
- [53] FARRIS, R. Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. *Transactions of the Society of Rheology* 12, 2 (1968), 281–301.
- [54] FLATT, R., AND HOUST, Y. A simple view on chemical effects perturbing the action of superplasticizer. *Cement and Concrete Research* 31 (2001), 1169–1176.
- [55] FLATT, R. J. *Polymers in particulate systems*. Marcel Dekker, 2002, ch. Polymeric Dispersants in Concrete, pp. 247–293.
- [56] FLEMING, M., AND WALT, D. Stability and exchange studies of alkanethiol monolayers on gold-nanoparticle-coated silica microspheres. *Langmuir* 17, 16 (2001), 4836–4843.
- [57] FRANKS, G., ZHOU, Z., DUIN, N., AND BOGER, D. Effect of interparticle forces on shear thickening of oxide suspensions. *Journal of Rheology* 44, 4 (2000), 759–779.
- [58] FRITH, W., D'HAENE, P., BUSCALL, R., AND MEWIS, J. Shear thickening in model suspensions of sterically stabilized particles. *Journal of Rheology* 40, 4 (1996), 531–548.

- [59] FRITZ, G., PECHHOLD, W., WILLENBACHER, N., AND WAGNER, N. Characterizing complex fluids with high frequency rheology using torsional resonators at multiple frequencies. *Journal of Rheology* 47, 2 (2003), 303–319.
- [60] GADALA-MARIA, F., AND ACRIVOS, A. Shear-induced structure in a concentrated suspension of solid spheres. *Journal of Rheology* 24, 6 (1980), 799–814.
- [61] GAO, J., LUEDTKE, W., GOURDON, D., ISRAELACHVILI, J., AND LANDMAN, U. Frictional forces and amontón's law : from the molecular to the macroscopic scale. *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), 3410–3425.
- [62] GAUCKLER, L., TH. GRAULE, AND BAADER, F. Ceramic forming using enzyme catalysed reactions. *Materials Chemistry and Physics* 61 (1999), 78–102.
- [63] GAUFFINET, S., FINOT, E., LESNIEWSKA, E., AND NONAT, A. Direct observation of the growth of calcium silicate hydrate on alite and silica surfaces by atomic force microscopy. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 327, 4 (1998), 231–236.
- [64] GERION, D., PINAUD, F., AND WILLIAMS, S. Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots . *Journal of Physical Chemistry B* 105, 37 (2001), 8861–8871.
- [65] GOODWIN, J., AND MERCER-CHALMERS, J. *Flow induced aggregation of colloidal dispersion*. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [66] GOPAL, A., AND DURIAN, D. Relaxing in foam. *Physical Review Letters* 91, 18 (2003), Art. No. 188303.
- [67] GRANT, L., AND TIBERG, F. Normal and lateral forces between lipid covered solids in solution : correlation with layer packing and structure. *Biophysical Journal* 82 (2002), 1373–1385.
- [68] HAW, M. Jamming, two fluid behaviour, and "self-filtration" in concentrated particulate suspensions. *Physical Review Letters* 92, 18 (2004), 185506.
- [69] HEAD, D., AJDARI, A., AND CATES, M. Rheological instability in a simple shear thickening model. *Europhysics Letters preprint* (2001).
- [70] HERBERT, G. Synthesis of monodispersed Silica Powders I. Particle Properties and Reaction Kinetics. *Journal of the European Ceramics Society* 14 (1994), 189–204.
- [71] HERBERT, G. Synthesis of monodispersed Silica Powders II. Controlled Growth Reaction and Continuous Production Process. *Journal of the European Ceramics Society* 14 (1994), 205–214.
- [72] HOFFMAN, R. Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions.i. observation of a flow instability. *Transactions of the Society of Rheology* 16, 1 (1972), 155–173.
- [73] HOFFMAN, R. Explanations for the cause of shear thickening in concentrated suspensions. *Journal of Rheology* 42, 1 (1998), 111–123.
- [74] HONG, S., AND YOUNG, J. Hydration kinetics and phase stability of dicalcium silicate synthesis by the pechini process. *Journal of the American Ceramic Society* 82, 7 (1999), 1681–1686.
- [75] HUIBERS, P. D. T. *Surfactant Self-Assembly, Kinetics and Thermodynamics of Micellar and Microemulsion Systems*. PhD thesis, University of Florida, 1996.
- [76] ICHI TAKEDA, S., AND GOETZ, P. J. Dispersed/flocculated size characterization of alumina particles in highly concentrated slurries by ultrasonic attenuation spectroscopy. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 143, 3 (1998), 35–39.

- [77] ILER, R. Coagulation of colloidal silica by calcium ions, mechanism, and effect of particle size. *Journal of Colloid and Interface Science* 53 (1975), 476–488.
- [78] ILER, R. *The chemistry of silica*. Wiley-Interscience, 1979.
- [79] IMHOF, A., AND MEGENS, M. Spectroscopy of fluorescein dye colloidal silica spheres. *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), 1408–1415.
- [80] ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- [81] IZUTSU, H., MIZUKAMI, F., NAIR, P., KIYOZUMI, Y., AND MAEDA, K. Preparation and characterisation of porous silica spheres by the sol-gel method in the presence of tartaric acid. *Journal of Material Chemistry* 7, 5 (1997), 767–771.
- [82] KARLSSON, M., CRAVEN, C., DOVE, P., AND CASEY, W. Surface charge concentrations on silica in different 1.0M metal-chloride background electrolytes and implications for dissolution rates. *Aquatic Geochemistry* 7 (2001), 13–32.
- [83] KARMAKAR, B., DE, G., AND GANGULI, D. Dense microspheres from organic in inorganic acid hydrolysis of TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272 (2000), 119–126.
- [84] KAWAGUCHI, T., AND ONO, K. Spherical silica gels precipitated from catalysed TEOS solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 121 (1990), 383–388.
- [85] KETELSON, H., PELTON, R., AND BROOK, M. Colloidal stability of stöber silica in acetone. *Langmuir* 12 (1996), 1134–1140.
- [86] KOLLI, V. G., POLLAUFG, E., AND GADALA-MARIA, F. Transient normal stress response in a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Rheology* 46, 1 (2002), 321–334.
- [87] KRIEGER, I. Rheology of monodisperse latices. *Advance in Colloid Interface Science* 3 (1972), 111–136.
- [88] KUMAR, P., JAIN, S., AND RAY, S. Study of surface roughness effects in elasto-hydrodynamic lubrication of rolling line contacts using deterministic model. *Tribology International* 713–722 (2001), 2001.
- [89] LAJTAR, L., NARKIEWICZ-MICHALEK, AND RUDZINSKI, W. A new theoretical approach to adsorption of ionic surfactants at water/oxide interfaces : studies of the mechanism of cationic surfactant adsorption. *Langmuir* 10 (1994), 3754–3764.
- [90] LARSON, R. *The Structure and Rheology of Complex fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [91] LAUN, H. Rheological and small-angle neutron scattering investigation of the shear-induced particle structures in concentrated polymer dispersions submitted to plane Poiseuille and Couette-flow. *Journal of Rheology* 36 (1992), 743.
- [92] LAUN, H. Normal stresses in extremely shear thickening polymer dispersions. *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics* 54 (1994), 87–108.
- [93] LAUN, H., BUNG, R., AND SCHMIDT, F. Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions (passively viscosity switching fluids). *Journal of Rheology* 35, 6 (1991), 999–1034.
- [94] LEE, S., BENSON, E., AND KRIVEN, W. Preparation of portland cement components by poly(vinyl alcohol) solution polymerization. *Journal of the American Ceramic Society* 82, 8 (1999), 2049–2055.
- [95] LIDEN, E., PERSSON, M., CARLSTROM, E., AND CARLSSON, R. Electrostatic adsorption of a colloidal sintering agent on silicon nitride particles. *Journal of the American Ceramic Society* 74, 6 (1991), 1335–1339.
- [96] LIN-GIBSON, S., GRULKE, E., WANG, H., AND HOBBIIE, E. Elastic flow instability in nanotube suspensions. *Physical Review Letters* 92, 4 (2004), 048302.

- [97] LOMBOIS-BURGER, H. *Malaxage et comportement rhéologique des pâtes granulaires en présence de polymère : application à l'extrusion de formulations cimentaires*. PhD thesis, Université Paris VI, 2003.
- [98] LOOTENS, D., VAN DAMME, H., AND HÉBRAUD, P. Giant stress fluctuation at the jamming transition. *Physical Review Letters* 90 (2003), art. no. 178301.
- [99] LOOTENS, D., VAUTRIN, C., VAN DAMME, H., AND ZEMB, T. Faceted hollow silica vesicles made by templating cationic surfactant vesicles. *Journal of Material Chemistry* 13, 9 (2003), 2072–2074.
- [100] LUTHER, E., LANGE, F., AND PERSON, D. "alumina" surface modification of silicon nitride for colloidal processing. *Journal of the American Ceramic Society* 78, 8 (1995), 2009–2014.
- [101] MAGGION, R. *Etude de l'Evolution Microtexturale de Pâte de Silicate Tricalcique hydratée*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2003.
- [102] MANSOUTRE, S., COLOMBET, P., AND VAN DAMME, H. Water retention and granular behavior of fresh c_3s paste as function of concentration. *Cement and Concrete Research* 29 (1999), 1441–1453.
- [103] MARANZANO, B., AND WAGNER, N. The effect of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions. *Journal of Chemical Physics* 114, 23 (2001), 10514–10527.
- [104] MASON, T., BIBETTE, J., AND WEITZ, D. Elasticity of compressed emulsions. *Physical Review Letters* 75, 10 (1995), 2051–2054.
- [105] MASON, T., AND WEITZ, D. Linear viscoelasticity of colloidal hard-sphere suspensions near the glass-transition. *Physical Review Letters* 75, 14 (1995), 2770–2773.
- [106] MASON, T., AND WEITZ, D. Optical measurements of frequency-dependant linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Physical Review letters* 74, 7 (1995), 1250–1253.
- [107] MASUDA, R. Particle size distribution of spherical silica gel produced by sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline solids* 121 (1990), 289–293.
- [108] MELROSE, J., AND BALL, R. The pathological behaviour of sheared hard spheres with hydrodynamic interactions. *Europhysics Letters* 32, 6 (1995), 535–540.
- [109] MENGUAL, O., MEUNIER, G., CAYRÉAN, I., PUECH, K., AND SNABRE, P. Turbiscan ma 2000 : multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta* 50, 2 (1999), 445–456.
- [110] MENGUAL, O., MEUNIER, G., CAYRE, I., PUECH, K., AND SNABRE, P. Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser : the turbiscan ma 1000. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 152 (1999), 111–123.
- [111] METZNER, A. Rheology of suspension in polymeric liquids. *Journal of Rheology* 29, 6 (1985), 739–775.
- [112] MILLER, B., O'HERN, C., AND BEHRINGER, R. Stress fluctuations for continuously sheared granular materials. *Physical Review Letters* 77, 15 (1996), 3110–3113.
- [113] MOAN, M., AUBRY, T., AND BOSSARD, F. Nonlinear behavior of very concentrated suspensions of plate-like kaolin particles in shear flow. *Journal of Rheology* 47, 6 (2003), 1493–1504.
- [114] MOLLAH, M., ADAMS, W., SCHENNACH, R., AND COCKE, D. A review of cement - superplasticizer interactions and their models. *Advances in Cement Research* 12, 4 (2000), 153–161.
- [115] MONTESI, A., PEÑA, A., AND PASQUALI, M. Vorticity alignment and negative normal stresses in shear attractive emulsion. *Physical Review Letters* 92, 5 (2004), 058303.

- [116] MORIN, V. *Etude de la transition de solidification de matériaux par méthode ultrasonores*. PhD thesis, Université Paris VII, 1999.
- [117] MURRAY, C., NORRIS, D., AND BAWENDI, M. Synthesis and characterization of nearly monodisperse Cde (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J of the American Chemical Society* 115 (1993), 8706–8715.
- [118] NACHBAUR, L. *Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 1997.
- [119] NACHBAUR, L., MUTIN, J., NONAT, A., AND CHOPLIN, L. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001), 183–192.
- [120] NETTLESHIP, I., SHULL, J., AND KRIVEN, W. Chemical preparation and phase stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 powders. *Journal of the European Ceramique Society* 11 (1993), 291–298.
- [121] NONNET, E. *Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques*. PhD thesis, Université Paris VI, 1999.
- [122] OGIHARA, T., YANAGAWA, T., OGATA, N., YOSHIDA, K., AND MATSUSHITA, N. Preparation of monodisperse, spherical alumina powders from alkoxydes. *Journal of the American Ceramique Society* 74, 9 (1991), 2263–2269.
- [123] PANIZZA, P., ROUX, D., VUILLAUME, V., LU, C., AND CATES, D. Viscoelasticity of the onion phase. *Langmuir* 2, 2 (1996), 248–252.
- [124] PARSİ, F., AND GADALA-MARIA, F. Fore-and-aft asymmetry in a concentrated suspension of solid spheres. *Journal of Rheology* 31 (1987), 725.
- [125] PELIZZETTI, E. *Fine Particles and Technology*, vol. 12 of 3. Klunwer Academic Publishers, 1996.
- [126] PELLENQ, R., CAILLOL, J., AND DELVILLE, A. Electrostatic attraction between two charged surfaces : a(n,v,t) monte carlo simulation. *Journal of Physical Chemistry* 101 (1997), 8584–8594.
- [127] PLASSAIS, A. *Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments*. PhD thesis, Université Paris VI, 2003.
- [128] PLATEL, D. PhD thesis, Université Paris VI, 2004.
- [129] RADJAI, F., JEAN, M., MOREAU, J., AND ROUX, S. Force distributions in dense two-dimensional granular systems. *Physical Review Letters* 77, 2 (1996), 274–277.
- [130] RAGHAVAN, S., AND KHAN, S. Shear thickening response of fumed silica suspensions under steady and osillatory shear. *Journal of Colloid and Interface Science* 185 (1997), 57–67.
- [131] RAVIV, U., GLASSON, S., KAMPF, N., GOHY, J., JÉRÔME, R., AND KLEIN, J. Lubrification by charge polymers. *Nature* 425 (2003), 163–165.
- [132] ROGACH, A., NAGESHA, D., AND OSTRANDER., J. "Raisin bun"-type composite spheres of silica and semiconductor nanocrystals. *Chemical Material* 12, 9 (2000), 2676–2685.
- [133] RUSSEL, W., SAVILLE, D., AND SCHOWALTER., W. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 1989.
- [134] RUTHS, M. Boundary friction of aromatic self-assembled monolayers : comparison of systems with one or both sliding surfaces covered with a thiol monolayer. *Langmuir* 19 (2003), 6788–6795.

- [135] SANCHEZ DE ROJAS, M., RIVERA, J., AND FRIAS, M. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research* 29 (1999), 945–949.
- [136] SANTRA, S., ZHANG, P., AND WANG, K. Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers. *Analytical Chemistry* 73, 20 (2001), 4988–4993.
- [137] SENIS, D. *Agrégation, gélification et sédimentation dans les suspensions colloïdales et les fluides complexes*. PhD thesis, Université Paris VI, 1998.
- [138] SERVAIS, C., JONES, R., AND ROBERTS, I. The influence of particle size distribution on the processing of food. *Journal of Food Engineering* 51, 201–208 (2002).
- [139] SHERWOOD, J., AND MEETEN, G. The use of the vane to measure the shear modulus of linear elastic solids. *Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics* 41 (1991), 101–118.
- [140] SIGMUND, W. Novel powder-processing for advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 83, 7 (2000), 1557–1574.
- [141] SOUBIRAN, L., COULON, C., SIERRO, P., AND ROUX, D. Conductivity and dielectric measurement of a lyotropic phase under shear flow. *Europhysics Letters* 31, 4 (1995), 243–248.
- [142] STOBER, W., AND FINK, A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968), 62–69.
- [143] SUGIMOTO, T. *Fine particles. Synthesis, characterisation, and Mechanisms of growth*, vol. 92 of *Surfactant science series*. Marcel Dekker, 2000.
- [144] SUMI, K., MATOBA, M., AND YAMANAKA, Y. Characterization of adsorption of quaternary ammonium cationic surfactants and their adsolubilization behaviors on silica. *Langmuir* 12 (1996), 2130–2135.
- [145] TANAKA, I., SUZUKI, N., ONO, Y., AND KOISHI, M. Fluidity of spherical and mechanism for creating high fluidity. *Cement and Concrete Research* 28, 1 (1997), 63–74.
- [146] TAYLOR, H. *Cement chemistry*, vol. 2. Thomas Telford, 1997.
- [147] TERRISSE-VIALIS, H. *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2000.
- [148] UMEYA, K., AND KANNO, T. Effect of flocculation on the dilatant flow for aqueous suspensions of titanium dioxides. *Journal of Rheology* 23, 2 (1979), 123–140.
- [149] UTTER, B., AND BERHINGER, R. Transients in shear granular matter. *To be published* (2004).
- [150] VAN BLAADEREN, A., AND VRIJ, A. Synthesis and characterisation of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres. *Langmuir* 8 (1992), 2921–2931.
- [151] VAN DAMME, H. Colloidal chemo-mechanics of cement hydrates and smectite clays : cohesion vs. swelling. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (2002), 1087–1103.
- [152] VAN DAMME, H., MANSOUTRE, S., COLOMBET, P., LESAFFRE, C., AND PICARD, D. Pates : lubricated and cohesive granular media. *C.R. Physique* 3 (2002), 229–238.
- [153] VARADAN, P., AND SOLOMON, M. Direct visualization of flow-induced microstructure in dense colloidal gels by confocal laser scanning microscopy. *Journal of Rheology* 47, 4 (2003), 943–968.
- [154] VERHAEGH, N., AND BLAADEREN, A. V. Dispersions of rhodamine-labeled silica spheres : Synthesis, characterisation, and fluorescence confocal scanning laser microscopy. *Langmuir* 10 (1994), 1427–1438.
- [155] VERNET, C. Ultra-durable concret : Structure at the micro- and nanoscale. *MRS Bulletin* 29, 5 (2004), 324–327.

- [156] VERNET, C., AND CADORET. *Suivie en continu de l'évolution chimique et mécanique des BHP pendant les premiers jours*. Presses de l'ENPC, 1992.
- [157] VINOGRADOVA, O. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. *Langmuir* 11 (1995), 2213–2220.
- [158] VÖLTZ, C., NITSCHKE, M., HEYMANN, L., AND REHBERG, I. Thixotropy in macroscopic suspension of spheres. *Physical Review E* 65 (2002), 051402.
- [159] WANG, W., AND ASHER, S. Photochemical incorporation of silver quantum dots in monodisperse silica colloids for photonic crystal applications. *Journal of American Chemical Society* 123, 50 (2001), 12528–12535.
- [160] WILSON, H., AND DAVIS, R. Shear stress of a monolayer of rough spheres. *Journal of Fluids Mechanics* 452 (2002), 425–441.
- [161] WUNENBERGER, A., COLI, A., LENG, J., ARNÉODO, A., AND ROUX, D. Oscillating viscosity in a lyotropic lamellar phase under shear flow. *Physical Review Letters* 86, 7 (2001), 1374–1377.
- [162] WYSS, H. *Microstructure and Mechanical Behavior of concentrated Particle Gels*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of technology Zürich, 2003.
- [163] WYSS, H., TERVOORT, E., MEIER, L., MÜLLER, M., AND GAUCKLER, L. Relation between microstructure and mechanical behavior of concentrated silica gels. *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (2004), 455–462.
- [164] YAN, X., PERRY, S., AND S. PASCHE, N. S., DE PAUL, S., TEXTOR, M., AND LIM, M. Reduction of friction at oxide interfaces upon polymer adsorption from aqueous solutions. *Langmuir* 20 (2004), 423–428.
- [165] YANG, C., AND SHIH, W. Effect of acid on the coating of boehmite onto silicon carbide particles in aqueous solution. *Journal of the American Ceramic Society* 82, 2 (1999), 436–440.
- [166] YANG, C., AND SHIH, W. Effect of Boehmite-Coating thickness on the consolidation and rheological properties of boehmite-Coated SiC Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* 84, 12 (2001), 2834–2840.
- [167] YANG, H., QU, H., AND LIN, P. Nanometer fluorescent hybrid silica particle as ultrasensitive and photostable biological labels. *Analyst* 128, 5 (2003), 462–466.
- [168] ZAMAN, A., AND MOUDGIL, B. Rheology of bidisperse aqueous silica suspensions : A new scaling method for the bidisperse viscosity. *Journal of Rheology* 42, 1 (1998), 21–39.
- [169] ZARRAGA, I., HILL, D., AND LEIGHTON, D. The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in newtonian fluids. *Journal of Rheology* 44, 2 (2000), 185–220.
- [170] ZARRAGA, I., AND LEIGHTON, D. Normal stress and diffusion in a dilute suspension of hard spheres undergoing simple shear. *Physics of Fluids* 13, 3 (2001), 565–577.
- [171] ZERROUCK, R., FOISSY, A., MERCIER, R., CHEVALLIER, Y., AND MORAWSKI, J. Study of Ca^{2+} induced silica coagulation by small angle scattering. *Journal of Colloid and Interface Science* 139, 1 (1989), 20–29.
- [172] ZHU, Y., AND GRANICK, S. Limits of the hydrodynamic no-slip boundary condition. *Physical Review Letters* 88, 10 (2002), 106102.

Résumé

Nous reportons ici le comportement rhéologique de suspensions concentrées - ou pâte - de particules granulaires ou colloïdales de ciment ou de silice sphérique et monodisperse. Le système modèle de particules de silice est utilisé pour pouvoir contrôler les propriétés physicochimiques de la suspension. Notre projet de recherche se centre sur deux points qui s'intéressent aux propriétés du coulis frais : (i) le premier est l'étude du processus de structuration par coagulation au repos et sa relation avec la prise. Nous avons utilisé des outils (ultrason, confocal) adaptés pour suivre et interpréter la coagulation et la prise du ciment. (ii). Le second est l'étude d'un phénomène de structuration dynamique, sous écoulement, typique des suspensions très concentrées et appelé "jamming". Nous montrons que l'apparition de ce régime d'encombrement va de pair avec des fluctuations géantes de contraintes, avec une statistique caractéristique des événements critiques auto-organisés. L'état de surface des grains et du frottement intergranulaire est un paramètre important dans le blocage sous cisaillement. La simultanéité des fluctuations des efforts normaux et des efforts tangentiels aussi que des visualisations microscopiques suggère fortement que la formation de chaînes de contacts frottants est à l'origine du phénomène.

Mots Clés : ciment, coagulation, contrainte normale, encombrement, état de surface, fluctuation, friction, microscopie confocale, polymère, propagation ultrasonore, rhéoépaississement, rhéofluidification, rhéologie, suspension concentrée, système modèle.

Abstract

Here we report about the rheological behavior of very concentrated dispersions -or pastes- of granular or colloidal particles of cement or of monodisperse spherical silica particles. The model system of silica particles is used in order to control the physical chemistry properties of the suspension. Our research project is centered on two points which are focusing on the slurries properties : (i) the first one is the study of the structuring process by the coagulation at rest and its relation with setting. We use special tools (ultrasonic, confocal) to follow and understand the evolution from coagulation to the setting of cement (ii) the second is the study of the dynamic structuring phenomena, under shear, typical of the concentrated suspensions and named jamming. The flow can enter into a shear-thickening and, possibly jamming regime. The onset of this regime is shown to involve giant fluctuations of stress, assigned to the formation and breakup of direct frictional contact chains. The surface state of the particles is a determining factor in this transition. The studies of the normal stress and microscopic observation give good reasons to believe that solid friction is involved in the jamming transition.

Keywords : Cement, coagulation, concentrated suspension, confocal microscopy, fluctuation, friction, jamming, model system, normal stress, rheology, shear thickening, shear thinning, surface state, ultrasound propagation, polymer.