

Suspensions floculées modèles : de la caractérisation à la modélisation

Jennifer Fusier

▶ **To cite this version:**

Jennifer Fusier. Suspensions floculées modèles : de la caractérisation à la modélisation. Matériaux. Université Paris-Est, 2016. Français. ⟨NNT : 2016PESC1114⟩. ⟨tel-01545550⟩

HAL Id: tel-01545550

https://pastel.hal.science/tel-01545550v1

Submitted on 22 Jun 2017

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

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



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité
Sciences des Matériaux

École Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Jennifer FUSIER

Suspensions floculées modèles : de la caractérisation à la modélisation

---

Thèse soutenue le 7 octobre 2016

Commission d'examen :

M.	Xavier Chateau	Directeur de thèse
Mme.	Emanuela Del Gado	Examinatrice
Mme.	Julie Goyon	Co-encadrante de thèse
M.	Pascal Hébraud	Rapporteur
M.	Guillaume Ovarlez	Rapporteur
M.	Frédéric Pignon	Examinateur
M.	Fabrice Toussaint	Co-encadrant de thèse

Ce n'est qu'en essayant continuellement que l'on finit par réussir.... En d'autres termes...
Plus ça rate et plus on a de chances que ça marche...

Proverbe Shadoks

Remerciements

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien et l'implication de nombreuses personnes.

Tout d'abord je voudrais remercier très sincèrement mes encadrants de thèse : Julie Goyon, Xavier Chateau et Fabrice Toussaint. Merci Xavier d'avoir accepté de travailler sur ce projet plutôt "chimique" (dans le bon sens du terme) en y mettant autant de bonne volonté (plus que moi en mécanique..)et d'humour ! Merci Julie pour toutes tes astuces expérimentales qui m'auront bien aidée et ta disponibilité toujours très agréable et réconfortante. Je vous remercie Julie et Xavier d'avoir su me motiver (cela vaut également pour la course à pied Julie !) lorsque j'en avais besoin et de m'avoir donné confiance tout au long de ces trois années de thèse. Vous m'avez laissé explorer ce sujet tout en apportant votre rigueur et expertise scientifique notamment dans ce manuscrit. Merci pour tout.
J'ai également eu la chance d'avoir un encadrant industriel ayant partagé une partie de son expertise très étendue en rhéologie. Fabrice tes conseils très avisés ont largement contribué à ce travail et permis d'investir de nouvelles pistes de réflexions. Je te remercie également pour ta bienveillance et ton suivi continu entre tes multiples projets.

Plusieurs personnes au centre de recherche de Lafarge-Holcim ont également collaboré à ce travail. Merci à David Rinaldi d'avoir apporté son expertise en polymère pour la partie adjuvantation, cela a été un plaisir de travailler avec toi. Mes remerciements vont également à Christian Blachier qui a participé à plusieurs discussions sur ce projet et Florent Dalas.

Je n'aurais pas pu faire ce travail sans l'aide précieuse de nombreuses autres personnes, particulièrement au sein de l'Ifsttar, qui m'ont toujours accueilli chaleureusement. Je remercie sincèrement Hela Bessaies-Bey pour son extrême gentillesse et son aide précieuse lors des analyses au TOC et à la DLS. Un grand merci également à Myriam Duc pour les expériences de zétamétrie avec un appareil bien capricieux et pour le partage généreux de ses connaissances sur l'hydratation des surfaces. Merci aussi à Jennifer Naël et Emmanuel Keita d'avoir pris la suite de Hela lors de mes visites à l'Ifsttar.
J'ai également pu faire des mesures de zétamètrie à l'ICMPE et comparer les techniques

grâce à l'hospitalité de Catherine Amiel, je l'en remercie.
Merci également à Stéphane Rodts d'avoir pris le temps de m'expliquer les fonctions d'autocorrélation en se mettant à mon niveau et pour ton aide appréciable lors des expériences à l'IRM.

J'adresse à présent un merci particulier à Daphné Minecci qui a travaillé avec moi lors de son stage de 2^e année sur la synthèse des billes de silice. Merci pour ta bonne humeur communicative et ta contribution.
Un merci sincère également à Oumar Thiene qui est resté six mois au laboratoire pour travailler sur la partie adjuvantation présentée dans ce manuscrit. Merci pour ton travail et ta motivation.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à l'ensemble du personnel de Képler. Ces trois années ont été particulièrement agréable et ce fut un plaisir de me lever tous les matins pour venir au laboratoire, l'ambiance chaleureuse qui y règne grâce à vous tous y est pour beaucoup.
Merci en particulier à Laurent Tocquer de m'avoir fait découvrir Dick Rivers et pour ses offres d'emplois via son réseau de Choconin (qui pour le moment n'ont rien donné mais j'y crois !), à Nathalie Cherer pour sa gentillesse et disponibilité, à Philippe Coussot pour son aide et ses recommandations cinématographiques ! Merci à Olivier Pitois pour ses conseils expérimentaux et professionnels et pour le prêt de matériel, à Florence Rouyer pour sa bonne humeur communicative, à Abdoulaye Fall pour son partage en rhéologie de la silice, à Christophe Phalipaud pour ses visites distrayantes, à Cédric Mézière et David Hautemayou pour leur aide lors des tentatives de construction de puces microfluidiques maison. Merci à François Chevoir pour son accueil bienveillant au laboratoire. Merci pour leur gentillesse et aide administrative à Carmen Sanchez, Marie-François Kaspi et plus particulièrement à Rachida Atmani pour son implication et sa réactivité lors des dernières missions et pour la soutenance. Merci à Denis Courtier-Murias, Elise Lorenceau, Pamela Faure, Anael Lemaitre, Jean-Noël Roux, Pascal Moucheront, Christophe Courier, Yacine Khidas, Jaime Gil, Eric Dias...

Enfin un grand merci à l'ensemble des doctorants et post-doctorants jeunes et moins jeunes pour les moments agréables passés ensemble au laboratoire,ou à l'extérieur. Merci aux anciennes générations pour l'accueil en début de thèse : Claire, Lucie, Thibault, Florian, Manu... Merci aux un peu moins vieux pour les franches rigolades et les gougnaffes à foison : Misselotte, Misselette, Benjamion, Blab, Ch'picard, Michel le vieux et Régis ! merci à Romain pour les démonstrations d'escalade et d'injection de bulles. Merci à François G. pour ton altruisme et ta sympathie à toute épreuve, l'attente devant la centrifugeuse passait toujours très vite grâce à toi. Merci Michmich pour toutes tes anecdotes diverses et variées plus loufoques les unes que les autres et pour notre alliance à Catane ! Merci Blandine pour ta gentillesse et ta pédagogie ; pour tes conseils coutures passés et futurs (oui je compte continuer les cours/goûter à l'oeil !) Merci aux nouvelles générations : Marie (pour les bons plans sportifs !), Xiao (grâce à toi je ne me perds plus à la piscine !), Christelle, Meng, Oumar, Aymeric, Asmaa, Gaëtan ,Thibault et Francesco (bon courage avec les billes

de silice, elles t'appartiennent désormais !) qui confortent cette atmosphère chaleureuse.

Enfin last but not least la promo 2016 ! Merci pour ces trois années et pour la solidarité dans l'adversité à Simon représentant officiel du Doubs, Rémi le pro du dual quizz et des soirées jeux ! Jules le courant d'air mais dont les visites sont toujours fortes agréables et tonitruantes !
Je remercie du fond du coeur mes co-bureaux durant ces trois années de thèse Ilhman et Yousra. Ces trois années sont passées à une vitesse folle grâce à votre présence quotidienne. Merci pour tout, pour les moments de détentes et de conseils shopping ou culinaire et pour les moments de soutien, votre bienveillance et gentillesse extrême m'ont été précieuses. Ces remerciements vont aussi à Alizée notre co-bureau adoptive qui nous a rejoint définitivement cette dernière année, merci pour ta bonne humeur qui a amené encore un peu plus de chaleur au fond du couloir !

Je souhaite remercier maintenant mes amis et plus spécialement ceux ayant fait le déplacement lors de ma soutenance pour partager ce moment : Morgane (et son don dans l'organisation de buffet !), Mat (merci de ne pas avoir fait trop de bruit avec ton sandwich), Lolo, Ingrid et l'équipe SMCD toujours au rendez-vous Mathilde, Ellina et Aymeric.

Un merci infini à Alex pour son soutien indéfectible et pour rendre la vie à ses côtés si formidable.

Enfin pour terminer je ne remercierai jamais assez mes parents pour avoir fait de moi et de mon avenir leur priorité à chaque instant, c'est principalement grâce à eux que j'en suis arrivée jusqu'ici. Merci...

Table des matières

Remerciements **3**

Introduction **9**

1 Les suspensions colloïdales **13**
1.1 Généralités 14
1.2 Interactions colloïdales 16
1.3 Les suspensions de silice 28
1.4 Modélisation du comportement rhéologique 31

I Matériaux et méthodes **39**

2 Systèmes étudiés : suspensions de particules de silice **41**
2.1 Choix des matériaux 43
2.2 Particules de silice 43
2.3 Techniques de caractérisation 51
2.4 Caractérisation des particules 54
2.5 Formulation des suspensions 59

3 Méthode et mesures rhéométriques **65**
3.1 Généralités 66
3.2 Rhéométrie en cellule Couette 73
3.3 Mesures expérimentales 82

II Résultats rhéométriques **89**

4 Rhéologie de suspensions floculées de silice **91**
4.1 Suspensions de silice sphérique 92
4.2 Suspensions de quartz broyé 96

5 Comportement rhéologique et modélisation **107**
5.1 Confrontation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux 108
5.2 Module élastique en fonction de la contrainte seuil 116
5.3 Effet de la taille 120

6 Impact des adjuvants **129**
6.1 Impact des superplastifiants 130
6.2 PCE utilisés 133
6.3 Adsorption 135
6.4 Evolution de la contrainte seuil et du module élastique 139
6.5 Module élastique en fonction de la contrainte seuil 147

III Partie observation expérimentale **149**

7 Observation par microscopie confocale **151**
7.1 Microscopie confocale 153
7.2 Adaptation de la formulation 155
7.3 Observation au repos 156
7.4 Microfluidique 165

Conclusion générale et perspectives **177**

A Equations de mécanique des fluides en coordonnées cylindriques(r,θ, z) **181**

B Impact du glycérol sur les suspensions de silice **183**
B.1 Interactions 183
B.2 Rhéométrie 184

C Code Matlab pour le calcul de la fonction d'autocorrélation des images de microscopie confocale **187**

D Calcul de la contrainte dans un canal de fort rapport d'aspect **189**

Introduction

Contexte de l'étude

La production de ciment ne cesse de s'accroître et les industriels cherchent à formuler des matériaux de plus en plus performants, tout en cherchant à minimiser leur coût et leur impact environnemental. Les pâtes cimentaires sont composées de particules en suspension dans de l'eau. Cela peut à première vue paraître simple mais s'ajoute à cela la grande diversité en forme, taille et nature chimique des particules, les ions en solutions, et la réactivité du système. Les propriétés des ciments découlent des multiples interactions en jeu au sein des systèmes et les produits innovants à forte valeur ajoutée doivent s'y confronter. On peut citer entre autre les bétons hautes performances avec des résistances élevées nécessitant des fractions volumiques solide de plus en plus importantes et un empilement des particules optimal [1], ou encore les bétons auto-plaçants qui doivent couler sous leur propre poids et garantir une fois en place l'homogénéité du matériau. Pour offrir des résistances mécaniques satisfaisantes la fraction en particules est un élément clé. Cependant en raison de la forte attraction entre les particules qui entraîne leur floculation, atteindre des fractions volumiques élevées s'avère très compliqué. Des superplastifiants sont donc systématiquement rajoutés afin de créer une répulsion stérique entre les particules et ainsi permettre la fabrication des formulations recherchées. Ces agents plastifiant modifient le comportement du béton à l'état frais et leur dosage doit être étudié afin de conserver une contrainte seuil minimale une fois le matériau mis en place pour éviter tout phénomène de sédimentation ou ségrégation.
Ces cahiers des charges posent quantités de défis techniques et scientifiques, notamment au moment de la mise en place des bétons à l'état frais. Une bonne ouvrabilité des pâtes cimentaires est indissociable d'une maîtrise adéquate de la rhéologie de ces pâtes.

Les propriétés rhéologiques des matériaux telles que la contrainte seuil et le module élastique par exemple sont directement reliées à sa structure. La valeur du module élastique est un indice fort du couplage entre structure et rhéologie. La figure 0.2 représente l'évolution du module élastique d'une pâte de ciment à l'état frais avec le temps de repos. La croissance du module élastique avec le temps de repos est liée à la structuration de la pâte. En effet les pâtes cimentaires sont thixotropes et voient leurs propriétés évoluer dans



(a)



(b)

Figure 0.1 – Photos d'opérations de (a) coulage et de (b) pompage lors de la mise en place de béton.

le temps et dépendre des sollicitations mécaniques auxquelles elles sont ou ont été soumises. La thixotropie des pâtes cimentaires est une caractéristique clé, en effet on cherche souvent à avoir des pâtes plutôt liquides sous cisaillement pour une bonne maniabilité et qui se structurent rapidement au repos pour une bonne stabilité.

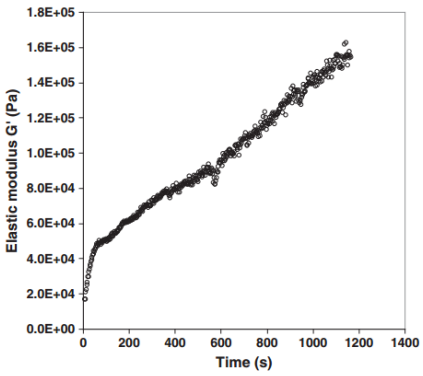


Figure 0.2 – Module élastique en fonction du temps d'une pâte de ciment à l'état frais [2].

La structuration du ciment à l'état frais peut se diviser en deux étapes [2] :

— Une structuration réversible lors des premiers instants, c'est-à-dire lors de la mise en contact de l'eau avec le ciment, que l'on appelle floculation. Cette première étape est pilotée par les interactions colloïdales entre particules lorsque les forces attractives de type van der Waals dominent les forces électrostatiques.

— La prise du ciment irréversible avec la formation d'hydrates et l'augmentation de la rigidité. Cette étape est en pratique partiellement réversible à ses débuts avec un fort cisaillement venant casser les hydrates formés entre les particules. Cependant la formation d'hydrate est bien irréversible.

Nous nous intéressons lors de cette étude à la première étape c'est-à-dire à la structuration aux temps courts d'origine colloïdale.

Objectifs

La structure du matériau est directement reliée à ses propriétés rhéologiques telles que la contrainte seuil et le module élastique du matériau par exemple. Lors des premiers instants les interactions entre les particules colloïdales contrôlent le comportement de la pâte. La théorie DLVO permet d'expliquer en partie ces interactions à partir de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives présentes au sein du matériau, mais nous verrons dans le chapitre 1 que des forces non-DLVO sont souvent présentes. Les petites particules ayant un rapport surface sur volume élevé sont les principales protagonistes soumises aux forces colloïdales et assurent la cohésion et la réponse rhéologique du système.

Les travaux présentés dans cette thèse cherchent à caractériser les phénomènes de floculation présents dans les pâtes de ciment ; avec comme question sous-jacente qu'est-ce-que la floculation et comment se manifeste-t-elle ? Est-ce que floculation signifie structure fractale sous forme de flocs interconnectés par exemple ?

La rhéologie des suspensions colloïdales est pilotée par les interactions colloïdales, il en découle une certaine structure de la pâte avec une certaine réponse rhéologique (thixotropie, contrainte seuil, module..). Ce travail a pour but de relier les différentes échelles présentes dans les suspensions colloïdales, de l'échelle des interactions au comportement macroscopique de la pâte en passant par celle de la particule.
Pour cela différentes techniques expérimentales s'offrent à nous avec notamment la rhéométrie et la microscopie confocale, le couplage de ces deux techniques constituant un atout pour comprendre les origines microstructurelles responsables du comportement des suspensions colloïdales.

Cependant afin de comprendre les phénomènes de floculation d'origine colloïdale, il est nécessaire de découpler les évènements réversibles des autres tels que la réactivité des systèmes cimentaires. Nous avons donc choisi de travailler sur un système modèle inerte, parfaitement contrôlé avec la possibilité de varier un certain nombre de propriétés (taille, intensité des interactions..).

Plan

Ce manuscrit s'organise en trois grandes parties avec une première partie introductive présentant les interactions présentes dans les suspensions, les matériaux utilisés et la méthode. La deuxième partie est consacrée aux résultats obtenus par rhéométrie avec une confrontation aux modèles existants puis la troisième partie plus courte est dédiée à l'étude des suspensions par microscopie confocale.

Le chapitre 1 définit l'état colloïdal et les différentes interactions que l'on peut retrouver dans ces systèmes et décrit les différents modèles de la littérature reliant les interactions aux

propriétés rhéologiques des suspensions. Les matériaux utilisés (particules de silice sphériques et de quartz suspendues en phase aqueuse), sont abordés dans le second chapitre avec notamment la synthèse des billes de silice et la caractérisation des particules. Le troisième chapitre présente le protocole rhéométrique mis en place afin de caractériser les différentes formulations, avec la mesure continue du module élastique et celle de la contrainte seuil pour différents temps de repos permettant ainsi de caractériser la thixotropie du système.

Dans la seconde partie consacrée aux résultats rhéométriques on retrouve dans le chapitre 4 l'influence des différents paramètres (fraction volumique, temps de repos, intensité des forces électrostatiques...) sur la contrainte seuil et le module élastique du matériau. Le chapitre 5 confronte ces résultats aux modèles existants et s'intéresse à une courbe rhéologique signature G'=f(τ_c) des suspensions ainsi qu'à l'effet de la taille des particules sur la réponse rhéologique du système. Dans le chapitre 6, l'impact de superplastifiants de type PCE sur la rhéologie des suspensions est abordé.

La dernière partie est plus visuelle avec l'observation par microscopie confocale des suspensions. Ce chapitre 7 a pour objectif de corréler les mesures réalisées en rhéométrie aux structures présentes dans les suspensions. Des observations au repos cherchent à caractériser les origines microstucturelles de la thixotropie des suspensions. Quelques expériences exploratoires de microfluidique sous microscopie confocale sont également présentées et mises en parallèle avec les expériences menées en rhéométrie.

Chapitre 1

Les suspensions colloïdales

Le comportement des colloïdes et des suspensions colloïdales plus particulièrement est régi par une combinaison de forces que nous allons décrire dans ce chapitre. Le comportement macroscopique des suspensions est piloté par ces interactions entre particules à l'échelle nanométrique. Quelques modèles présentés en fin de chapitre cherchent à relier ces interactions aux propriétés rhéologiques des suspensions.

Sommaire

1.1 Généralités 14
1.1.1 Les colloïdes 14
1.1.2 Les suspensions colloïdales 15
1.2 Interactions colloïdales 16
1.2.1 Potentiel attractif de van der Waals 17
1.2.2 Interactions électrostatiques 20
1.2.2.1 Distribution du potentiel électrostatique à proximité d'une surface chargée 20
1.2.2.2 Potentiel électrostatique entre deux surfaces chargées . 23
1.2.3 Théorie DLVO 24
1.2.4 Interactions non-DLVO 25
1.2.4.1 Forces de solvatation 25
1.2.4.2 Ion-correlation 26
1.2.4.3 Forces stériques 26
1.2.4.4 Forces de contact 27
1.3 Les suspensions de silice 28
1.4 Modélisation du comportement rhéologique 31
1.4.1 Contrainte seuil 31
1.4.2 Module élastique 35
1.4.3 Modèles fractals 36
1.4.4 Thixotropie 36

1.1 Généralités

1.1.1 Les colloïdes

Le terme de colloïde vient du grec "kolla" qui signifie colle. Il a été employé pour la première fois par Graham en 1861 pour désigner une classe de matériaux liquides qui ne diffusait pas à travers une membrane semi-perméable.
Une particule est dite colloïdale lorsque l'agitation thermique est le processus physique qui domine sa dynamique. La frontière entre taille colloïdale et non colloïdale n'est pas fixe mais se situe autour du μm. Cette transition est définie par l'équilibre entre les effets gravitationnels et l'agitation thermique. Dans le domaine colloïdal les effets gravitationnels sont négligeables alors qu'ils dominent dans le domaine non-colloïdal. Le nombre sans dimension de Peclet établit le rapport entre l'énergie thermique responsable du mouvement brownien et la variation d'énergie potentielle de pesanteur pour une particule de rayon r_p se déplaçant verticalement d'une distance égale à son rayon :

$$P_e = \frac{3k_BT}{4\pi\Delta\rho r_p^4 g} \tag{1.1}$$

où k_B est la constante de Boltzmann,$\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre la particule et le fluide en g.L^{-1} et g la constante de gravité en m.s^{-2}.

Pour une particule de silice ($\rho_{particule}$=2.10^3 g.L^{-1}) de rayon 250 nm Pe $\approx$ 25 à température ambiante. Pour un rayon de 1μm on obtient Pe $\approx$ 0.10. On passe d'un système dominé par l'agitation thermique à un système où les effets gravitationnels l'emportent sur le reste. Les suspensions que nous allons étudier sont constituées de particules dont la taille varie entre 0.5 et 2 μm. On se situe donc à la frontière entre ces deux régimes.

Mouvement brownien

Une particule colloïdale est également appelée particule brownienne. Comme son nom l'indique, en suspension dans un liquide, elle est soumise au mouvement brownien. Le mouvement brownien provient de la collision entre les molécules du liquide soumises à l'agitation thermique et la particule. Les molécules lui fournissent l'énergie E$\approx k_BT$. Sous l'effet de ces chocs la particule adopte alors un mouvement aléatoire dans les trois directions de l'espace. Ce phénomène est visible pour les particules browniennes, caractérisées comme pour les particules colloïdales, par la domination de l'énergie thermique sur les forces volumiques.
Le coefficient de diffusion de la particule, D, est donné par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_BT}{6\pi\eta_0 r_p} \tag{1.2}$$

où η_0 est la viscosité du fluide.

L'influence du mouvement brownien sur le comportement macroscopique des suspensions colloïdales est centrale. Dans un système attractif il favorise l'agglomération des colloïdes. Au contraire si le système est à dominante répulsive, le mouvement aléatoire va favoriser la dispersion des particules et lutter contre la gravité.
Le mouvement brownien est à l'origine de la thixotropie de la plupart des systèmes colloïdaux : les propriétés macroscopiques du matériau dépendent alors à la fois du cisaillement appliqué et du vieillissement.

1.1.2 Les suspensions colloïdales

Les suspensions colloïdales sont utilisées quotidiennement pour leurs propriétés dans des domaines très divers. On en trouve dans l'industrie agroalimentaire (soupe, cacao), dans le génie civil (peintures, ciments,..) ou encore dans les produits d'hygiène avec le dentifrice.
Elles sont constituées de particules colloïdales dispersées dans une phase liquide à la fraction volumique ϕ_v :

$$\phi_v = \frac{v_s}{v_s + v_\ell} \tag{1.3}$$

avec v_s le volume de la phase solide et v_ℓ le volume de la phase liquide suspendante.
La taille caractéristique des molécules du liquide est largement inférieure à celle des particules. Par la suite nous nous intéressons exclusivement à des particules suspendues dans une phase aqueuse.
La séparation de phase par sédimentation ou crémage (lorsque les particules remontent à la surface) bien que peu prononcée dans le cas colloïdal est en pratique toujours présente à plus ou moins long terme. Ce phénomène est d'autant plus lent que la viscosité de la phase liquide est élevée et que les particules sont petites. La vitesse de Stokes permet d'évaluer la vitesse de sédimentation d'une particule isolée de rayon r_p :

$$V_s = \frac{2r_p^2 g \Delta\rho}{9\eta_0} \tag{1.4}$$

Cette vitesse ne tient pas compte des interactions colloïdales qui peuvent entraîner la présence d'une contrainte seuil limitant la sédimentation des particules.
Les propriétés des suspensions dépendent principalement de la morphologie et de la taille des particules ainsi que de la valeur de la fraction volumique solide.

Suspensions diluées

A faible concentration volumique le comportement du matériau est dominé par les interactions hydrodynamiques et peut être considéré en première approximation comme un fluide newtonien avec une viscosité plus importante que celle du fluide interstitiel. La présence d'éléments solides dans le fluide induit une perturbation de l'écoulement du fluide

en son voisinage. Il y a dissipation d'énergie et donc la viscosité apparente du système est plus élevée que celle du fluide seul.
Pour des fractions volumiques solides inférieures à 5% les interactions entre éléments solides sont négligeables. La loi d'Einstein donne la viscosité de la suspension dans l'hypothèse d'inclusions rigides sphériques :

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi_v) \tag{1.5}$$

avec η_0 la viscosité du fluide interstitiel.

Dans ce cas seules les interactions hydrodynamiques et les interactions stériques liées à la non interpénétration des particules sont considérées.

Suspensions concentrées

Pour des suspensions de sphères dures plus concentrées, des expressions empiriques prédisent la divergence de la viscosité vers l'infini lorsque $\phi_v \to \phi_m$, avec ϕ_m la fraction maximale d'empilement. Le modèle de Krieger-Dougherty [3](Eq 1.6) est l'un des plus utilisés avec celui de Quemada [4] (Eq. 1.7) :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \tag{1.6}$$

avec $[\eta] = \lim_{\phi_v \to 0} \dfrac{\eta - \eta_0}{\phi_v \eta_0}$

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_m}\right)^{-2} \tag{1.7}$$

Cependant, ces expressions ne rendent pas compte des interactions colloïdales entre particules qui modifient fortement le comportement de la suspension aux fortes concentrations. En effet, lorsque la concentration augmente, la distance entre particules diminue et les interactions colloïdales qui sont en général de courte portée ne peuvent plus être négligées par comparaison aux interactions hydrodynamiques. Il peut alors se former un réseau de particules [5] dont les propriétés (rigidité, résistance,..) sont contrôlées par les forces colloïdales, ce qui confère à la suspension des propriétés rhéologiques particulières différentes de celles d'une suspension newtonienne.
Les interactions colloïdales permettant d'expliquer ces comportements macroscopiques sont décrites dans la section suivante.

1.2 Interactions colloïdales

Les suspensions concentrées de particules colloïdales dans un fluide newtonien présentent des comportements particuliers liés à leurs tailles ou plus exactement à leur rapport surface sur volume. Ces systèmes développent de grandes surfaces, de ce fait les forces de

surface régissent leur stabilité et non plus les forces de volume comme la gravité.
Ces matériaux peuvent développer, par exemple, une contrainte seuil qu'il faut dépasser pour les mettre en écoulement ou encore présenter un caractère thixotrope. Ces comportements sont liés aux interactions colloïdales présentes dans le système.
Différents types d'interactions interparticulaires de nature attractive ou répulsive contrôlent le comportement de tels systèmes. L'équilibre des interactions est à l'origine de la stabilité (état dispersé) ou de l'instabilité (état floculé) des suspensions.

1.2.1 Potentiel attractif de van der Waals

Les forces attractives de van der Waals sont induites par la polarité ou la polarisabilité des atomes et molécules en présence. Ce sont des forces d'origine électromagnétique interatomique provenant de la répartition dissymétrique du nuage électronique autour des atomes ou molécules. Pour comprendre l'origine des forces d'attraction entre particules colloïdales, il faut d'abord se situer au niveau moléculaire et considérer les interactions individuelles entre molécules à une distance h. Si une molécule est polaire (comme l'eau par exemple), elle se comporte comme un dipôle grâce à sa différence d'électronégativité ; on parle alors de dipôle permanent. Certaines molécules sont apolaires mais possèdent tout de même un moment dipolaire temporaire induit par le champ électrique environnant ; on parle alors de dipôle instantané ou induit. Trois types d'énergie potentielle, notées V, dérivent des différents couples d'interactions :

➢ Interaction de Keesom : dipôle permanent / dipôle permanent

$$V_K = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{k_B T(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{1}{h^6} \tag{1.8}$$

où μ_i est le moment dipolaire de la molécule i, ε_0 la permittivité du vide et h la distance de séparation entre les deux molécules. En général dans le cas des liquides et des gaz à température ambiante, cette interaction est faible.

➢ Interaction de Debye : dipôle permanent / dipôle induit

$$V_D = -\frac{(\alpha_{e2}\mu_1^2 + \alpha_{e1}\mu_2^2)}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{1}{h^6} \tag{1.9}$$

où α_{ei} est la polarisabilité électronique de la molécule i. Cette interaction se produit entre une molécule polaire et une molécule apolaire qui est polarisée. Son nuage électronique se voit modifié sous l'effet du champ électrique généré par la molécule polaire.

➢ Interaction de London [6] : dipôle instantané / dipôle instantané

$$V_L = -\frac{3}{4}\frac{\hbar\nu\alpha_{e1}\alpha_{e2}}{(4\pi\varepsilon)^2}\frac{1}{h^6} \tag{1.10}$$

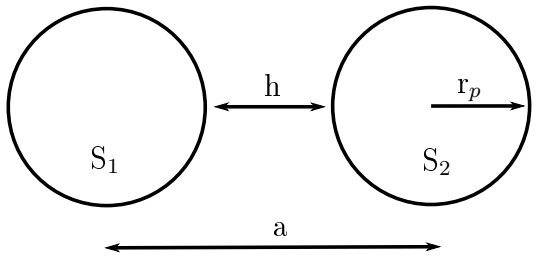


Figure 1.1 – Schéma de deux sphères de rayon r_p à une distance centre à centre égale à a.

$\hbar$ est la constante de Planck et ν la fréquence de vibration des électrons. Cette interaction se produit entre deux molécules apolaires possèdant un moment dipolaire moyen nul. Pourtant à chaque instant un moment dipolaire non nul est associé aux positions instantanées des électrons. Ce dernier type d'interaction est toujours présent et est d'autant plus important qu'il y a un grand nombre de particules dans le système.

L'ensemble de ces trois interactions composent les interactions de van der Waals. Elles sont toujours présentes, attractives entre deux corps identiques et varient en $1/h^6$. L'énergie potentielle d'interaction de van der Waals pour une paire de molécules s'écrit alors :

$$V_{vdW} = V_K + V_D + V_L = -\frac{C_{vdW}}{h^6} \tag{1.11}$$

où la constante C_{vdW} pour un système donné s'exprime en J.m^6.

Théorie de Hamaker

Afin d'obtenir une expression du potentiel attractif entre des corps macroscopiques, Hamaker [7] a utilisé le principe de superposition des interactions, bien que les potentiels soient non additifs au départ. Ce principe consiste à sommer les interactions de toutes les paires de molécules qui interagissent entre les objets 1 et 2.

$$V_{vdW} = \int_{v_1}\int_{v_2} v_{vdW} q_1 q_2 dv_1 dv_2 \tag{1.12}$$

q_1 et q_2 sont les densités en nombre d'atomes de chaque objet et v_1, v_2 leur volume. L'approche macroscopique proposée par Hamaker pour deux sphères identiques de rayon r_p séparées d'une distance centre à centre égale à a (Fig. 1.1) et baignant dans le vide conduit à l'expression :

$$V_{vdW} = -\frac{A_{ii}}{6}\left(\frac{2r_p^2}{a^2-4r_p^2} + \frac{2r_p^2}{a^2} + \ln\frac{a^2-4r_p^2}{a^2}\right) \tag{1.13}$$

A$_{ii}$ est la constante de Hamaker relative au matériau i dans le vide exprimée en joules. Lorsque la distance entre les surfaces est très faible devant le rayon des particules ($h <$

$r_p/100$), on peut simplifier l'expression du potentiel de la manière suivante :

$$V_{vdW} = -\frac{A_{ii} r_p}{12h} \tag{1.14}$$

Si les deux sphères constituées d'un matériau 1 interagissent à travers un milieu 2 la formule 1.13 est encore utilisable à condition de modifier la valeur de la constante de Hamaker. Cette dernière peut se calculer grâce à l'équation 1.15 [8].

$$A_{121} = A_{22} + A_{11} - 2A_{21} \approx \left(A_{22}^{\frac{1}{2}} - A_{11}^{\frac{1}{2}}\right)^2 \tag{1.15}$$

A_{ii} dépend des caractéristiques des atomes, de leurs polarisabilité et énergie d'ionisation ainsi que de leur concentration dans le matériau.
Le tableau 1.1 répertorie quelques valeurs de la constante de Hamaker de matériaux dans le vide.
En toute rigueur la constante de Hamaker n'est jamais, à aucune distance de séparation, complètement constante. Elle décroît progressivement au fur et à mesure que h augmente mais au dessus de 5 nm la contribution du potentiel attractif de van der Waals commence à décliner beaucoup plus rapidement à cause des effets dits de retardement. L'équation proposée par Gregory [9] (Eq. 1.16) est particulièrement utile pour calculer la constante de Hamaker dans la région transitoire entre force retardée et force non retardée.

$$A_{ret} \approx \frac{A_{non-ret}}{1 + p\ h/100nm} \tag{1.16}$$

où p=5.3 pour des interactions entre deux plans et p=11 lorsqu'il s'agit d'interactions entre deux sphères.

Théorie de Lifshitz

Pour lever les ambiguïtés liées au principe d'additivité des potentiels, Lifshitz a proposé une théorie [10] considérant les corps en interaction et le milieu environnant comme des milieux continus, caractérisés par leur constante diélectrique et leur indice de réfraction. L'expression globale du potentiel n'est pas modifiée, seule la méthode de calcul de la constante de Hamaker change. Les valeurs des constantes calculées par cette seconde méthode sont listées dans le tableau 1.1. Les différences concernant les espèces étudiées sont peu significatives.

Espèces chimiques	Hamaker x10^{-20} J	Lifshitz x10^{-20} J
eau	3.7-5.5	3.7
SiO_2	6.5	6.3
glycérol	-	6.7

TABLE 1.1 – Données des constantes de Hamaker et de Lifshitz pour quelques espèces chimiques dans le vide [8].

1.2.2 Interactions électrostatiques

1.2.2.1 Distribution du potentiel électrostatique à proximité d'une surface chargée

Le potentiel électrostatique répulsif trouve son origine dans la répartition des ions autour d'une particule colloïdale plongée dans un liquide. Les particules colloïdales sont la plupart du temps chargées et perturbent leur environnement ionique. Il s'ensuit une redistribution non uniforme des ions au voisinage de la surface de la particule chargée.

La répartition des ions au voisinage d'une surface chargée est décrite par le modèle de la double couche (Fig. 1.2) mis au point en parallèle par Gouy [11] et Chapman [12]. On considère ici une surface chargée négativement, comme nos particules de silice. La première couche, dite de Stern, est compacte et se compose de contre-ions (de charges opposées à la surface de la particule) fortement liés à la surface. Au delà de cette couche on trouve la couche diffuse, dans laquelle les ions sont soumis au mouvement brownien. Des co-ions y sont présents bien que les contre-ions soient majoritaires. Le potentiel électrostatique décroît linéairement dans la couche de Stern puis exponentiellement dans la couche diffuse jusqu'à la valeur ζ appelée potentiel zêta, à la frontière entre la double couche et le reste de la solution. La double couche est solidaire de la particule lors de ses mouvements.

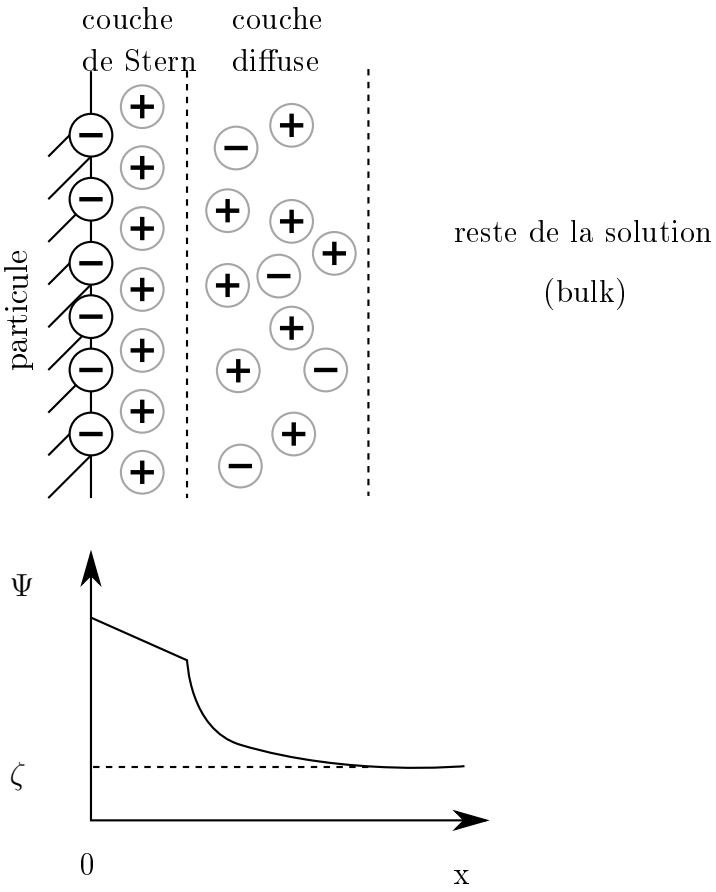


Figure 1.2 – Modèle de la double couche au voisinage d'une surface chargée négativement.

Equation de Poisson-Boltzmann

L'expression du potentiel électrostatique à proximité d'une surface chargée s'obtient en combinant plusieurs relations fondamentales.
D'après les relations d'équilibre thermodynamique, il y a égalité des potentiels chimiques d'une espèce ionique donnée dans toute la solution. Considérons un point x quelconque et x_0 un point de la solution loin de la surface chargée (donc non influencé par la présence d'une particule chargée), on a l'égalité suivante :

$$\mu = \mu_0 \tag{1.17}$$

$$z_e\Psi + k_BT\ln\rho = ze\Psi_0 + k_BT\ln\rho_0 \tag{1.18}$$

où Ψ et ρ sont respectivement le potentiel électrostatique et la densité ionique en un point quelconque de la solution. Ψ_0, le potentiel électrostatique au coeur de la solution est nul, et ρ_0 est la densité ionique de la solution.
On en déduit l'expression de la distribution ionique de Boltzmann valable en tout point x de la solution :

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{ze\Psi}{k_BT}} \tag{1.19}$$

La distribution du potentiel électrostatique est solution de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{ze\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \tag{1.20}$$

En injectant l'équation 1.19 dans 1.20 on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{ze\rho_0}{\varepsilon_0\varepsilon} e^{-\frac{ze\Psi}{k_BT}} \tag{1.21}$$

Toutes ces expressions sont écrites pour une espèce ionique i mais sont généralisables à des solutions contenant plusieurs espèces ioniques de concentration et de valence z_i multiples sous la forme :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\sum_i z_i e\rho_{i0}}{\varepsilon_0\varepsilon} e^{-\frac{\sum_i z_i e\Psi}{k_BT}} \tag{1.22}$$

L'expression du potentiel électrostatique est obtenue par résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann. Cela n'est en revanche possible que dans le cas d'électrolytes symétriques.

Approximation de Debye-Huckel

Cependant quand l'énergie thermique est grande devant l'énergie électrostatique, le calcul se simplifie en considérant l'approximation de Debye-Huckel qui conduit à linéariser la partie exponentielle de l'équation de Poisson-Boltzmann. Cette condition est valide lorsque $\Psi_s < 25$ mV, avec Ψ_s le potentiel de surface de la particule. Dans cette situation l'équation 1.22 devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{\sum_i z_i e \rho_{i0}}{\varepsilon\varepsilon_0}\left(1 - \frac{\sum_i z_i e \Psi}{k_B T}\right) \tag{1.23}$$

L'électroneutralité de la solution engendre l'élimination du premier terme de la parenthèse :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \left(\frac{\sum_i z_i^2 e^2 \rho_{i0}}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}\right)\Psi = \kappa^2\Psi \tag{1.24}$$

où κ^{-1} est la longueur de Debye. Cette longueur caractéristique de la contribution électrostatique représente l'épaisseur de la double couche ionique autour de la particule. On peut l'écrire en fonction de la force ionique I, dont on rappelle l'expression :

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \tag{1.25}$$

où c_i est la concentration ionique en mol.L^{-1} de l'ion numéro i.
L'expression de la longueur de Debye est donnée par l'équation 1.26.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2e^2 N_A I}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.26}$$

avec N_A le nombre d'Avogadro.
L'équation 1.24 peut être résolue analytiquement. On obtient :

$$\Psi = \Psi_s e^{-\kappa x} \tag{1.27}$$

Cas d'une sphère chargée

Dans le cas d'une sphère chargée de rayon r_p, ce qui est proche de la plupart des situations rencontrées en pratique, la distribution du potentiel électrostatique est solution de l'équation 1.28.

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Psi}{dr}\right) = \kappa^2\Psi \tag{1.28}$$

En prenant les mêmes conditions aux limites qu'en coordonnées cartésiennes ($\Psi=\Psi_s$ en $r=r_p$ et 0 en l'infini), on obtient l'expression du potentiel électrostatique en r :

$$\Psi = \Psi_s \frac{r_p}{r} e^{-\kappa(r-r_p)} \tag{1.29}$$

Résolution pour un électrolyte symétrique

Dans la plupart des cas l'approximation de Debye-Huckel n'est pas applicable ; on doit alors résoudre l'équation 1.22 dans sa version non simplifiée. Le traitement symétrique des électrolytes donne lieu à l'expression suivante du potentiel électrostatique à proximité d'un plan chargé :

$$\Psi = \frac{4k_BT}{ze} \tanh\left(\frac{ze\Psi_S}{4k_BT}\right) e^{-\kappa x} \tag{1.30}$$

Pour les grandes valeurs de Ψ_s la solution se simplifie en :

$$\Psi = \frac{4k_BT}{ze} e^{-\kappa x} \tag{1.31}$$

1.2.2.2 Potentiel électrostatique entre deux surfaces chargées

Lorsque deux surfaces chargées sont approchées l'une de l'autre une pression d'origine osmotique s'oppose au recouvrement de leur double-couche. Par un bilan des forces détaillé par Israelachvili [8] sur un volume élémentaire de solution on a accès à la variation de pression ressentie en un point quelconque x lorsque les surfaces chargées sont rapprochées d'une distance infinie à une distance finie a.

Cas d'électrolytes symétriques

La pression résultante pour un électrolyte symétrique z :z est :

$$P = 64k_BT\rho_0\gamma^2 e^{-\kappa a} \tag{1.32}$$

Le potentiel d'interaction électrostatique entre deux plans chargés est finalement obtenu en intégrant la pression par rapport à la distance h.

$$V_{el\ sym}(\text{plan}) = \left(\frac{64k_BT\rho_0\gamma^2}{\kappa}\right) \tag{1.33}$$

Cas de deux sphères chargées dans un électrolyte symétrique

Dans le cas de deux sphères de rayon r_p interagissant à travers un électrolyte symétrique de valence z on utilise l'approximation de Derjaguin ($F=\pi r_p V$). L'expression du potentiel d'interaction devient :

$$V_{el\ sym}(\text{sphères}) = \left(\frac{64k_BTr_p\rho_0\gamma^2}{\kappa^2}\right) e^{-\kappa h} \tag{1.34}$$

où h est la distance entre les deux surfaces.

Cas d'électrolytes non symétriques

Les expressions précédentes ne s'appliquent pas dans le cas d'électrolytes asymétriques. Or ces derniers se retrouvent dans un grand nombre de situation, notamment dans la suite de ce manuscrit où un sel divalent est utilisé dans la formulation des suspensions.
A faible potentiel de surface il est tout de même possible de simplifier les expressions précédentes afin d'obtenir une expression du potentiel électrostatique d'interaction entre deux surfaces chargées pour des électrolytes asymétriques. Compte-tenu du fort pouvoir ionisant des contre-ions divalents (ou plus) cette hypothèse est la plupart du temps valide en présence d'électrolytes asymétriques.
Dans le cas de deux plans chargés on a :

$$V_{el\ assym}(\text{plan}) = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\Psi_s^2 e^{-\kappa a} \tag{1.35}$$

Cas de deux sphères chargées dans un électrolyte asymétrique

Comme précédemment, pour le cas sphérique on applique l'approximation de Derjaguin :

$$V_{el\ assym}(\text{sphères}) = 2\pi r_p\varepsilon\varepsilon_0\Psi_s^2 e^{-\kappa h} \tag{1.36}$$

Le potentiel à la surface est assimilé au potentiel zêta. Ce dernier est mesurable en conditions diluées par electrophorèse. Le principe de cette technique est expliqué en détail dans le chapitre 2.

1.2.3 Théorie DLVO

La théorie DLVO tire son nom de ses auteurs, Derjaguin, Landau [13] et Verwey, Overbreek [14], qui l'ont développée en parallèle dans les années 1940. Cette théorie permet d'expliquer et prédire la plupart des comportements observés dans les suspensions colloïdales. Le potentiel d'interaction total entre deux particules identiques est considéré comme la somme d'une contribution attractive, le potentiel de van der Waals et d'une contribution répulsive, le potentiel électrostatique. La théorie DLVO suppose l'additivité des potentiels d'interaction de van der Waals et électrostatique.

$$V_{DLVO} = V_{vdW} + V_{el} \tag{1.37}$$

Nous considérons dans la suite du manuscrit l'énergie d'interaction entre deux sphères de rayon r_p plongées dans un électrolyte asymétrique divalent à une distance centre-centre a et surface-surface $h{=}a-2r_p$. Dans cette configuration l'expression de l'énergie potentielle d'interaction totale prédite par la théorie DLVO s'écrit :

$$V_{DLVO} = -\frac{-A_H}{6}\left(\frac{2r_p^2}{a^2-4r_p^2}+\frac{2r_p^2}{a^2}+\ln\frac{a^2-4r_p^2}{a^2}\right)+2\pi r_p\varepsilon\varepsilon_0\Psi_s^2 e^{-\kappa(a-2r_p)} \tag{1.38}$$

Le potentiel de surface Ψ_s est supposé égal au potentiel zêta ζ.
Les interactions de van der Waals l'emportent toujours sur les interactions électrostatiques aux faibles distances de séparation étant donné leur dépendance en $1/h$.
Les forces de van der Waals sont relativement insensibles à la variation de la force ionique ou du pH dans le milieu. Au contraire l'amplitude des forces électrostatiques peut être modifiée en variant ces paramètres. En augmentant la force ionique du milieu (augmentation de la concentration en sel), le potentiel de surface est abaissé en écrantant la répulsion provenant de la double-couche autour des particules. La barrière répulsive diminue, les particules coagulent ou floculent, le système est alors considéré instable. Au contraire si la barrière répulsive est élevée les particules peuvent soit se situer dans le minimum d'énergie secondaire, soit être dispersées dans la solution. Dans ce dernier cas le système est considéré comme stable. Si les particules sont dans le minimum d'énergie secondaire alors on peut toujours parler de floculation mais les particules sont moins fortement liées et le processus est réversible.

1.2.4 Interactions non-DLVO

Bien que la théorie DLVO permette d'expliquer un grand nombre de phénomènes colloïdaux, lorsque deux particules s'approchent à des distances très faibles, les interactions de van der Waals et de la double couche ne suffisent pas à expliquer certains phénomènes. D'autres natures de force sont alors nécessaires pour décrire les phénomènes observés. Nous donnons ici quelques exemples de ces forces.

1.2.4.1 Forces de solvatation

L'existence de forces non-DLVO appelées forces de solvatation, d'hydratation ou encore de structuration est aujourd'hui reconnue, bien qu'elles soient moins bien comprises et qu'il n'existe pas de consensus sur leurs expressions. Leur origine se trouve dans l'existence d'une fine couche de solvant fortement liée à la surface des particules empêchant leur contact. Ces forces décroissent exponentiellement avec la distance à la surface. Leur amplitude ne dépend pas seulement des propriétés du solvant mais également de son affinité avec la surface des particules et donc des propriétés physico-chimiques de celles-ci. Ces interactions s'avèrent également fortement dépendantes de l'enthalpie d'hydratation des ions en solution. Pour plus de détails sur l'effet des ions, on peut se référer aux travaux de Trompette et al. [15] ou Franks et al. [16].
Pashley et Israelachvili [17] mettent en évidence sur la figure 1.3 que les interactions entre deux surfaces de mica suivent la théorie DLVO pour des électrolytes dilués mais qu'à des concentrations en sels élevées (supérieures ou égales à 10^{-3}M), spécifique à chaque type d'électrolyte, une force répulsive apparaît aux faibles distances de séparation. Son

origine provient du nombre croissant de cations hydratés qui s'adsorbent à la surface et emmènent avec eux leurs molécules d'eau. Cette force d'hydratation est caractérisée par des oscillations de période ≈ 2.5 angströms correspondant à la taille d'une molécule d'eau.

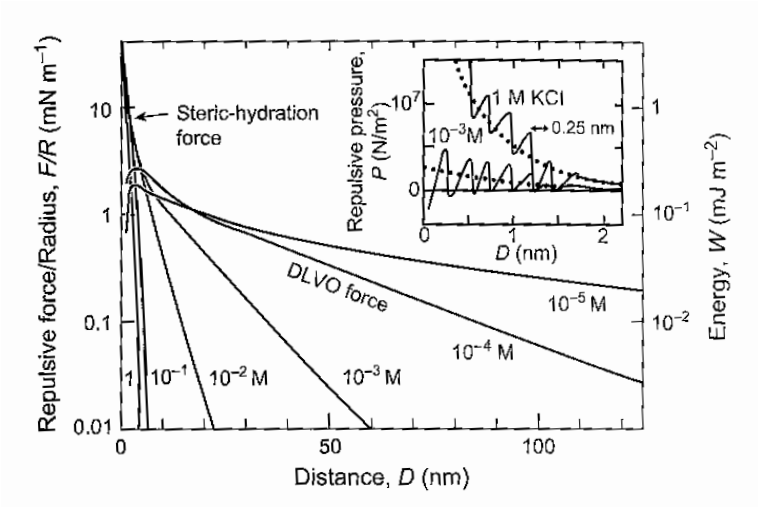


Figure 1.3 – Forces mesurées entre deux surfaces de mica dans des solutions de KNO_3 ou KCl. Aux concentrations 10^{-5} et $10{-}4$ mol/L les forces suivent les prédictions de la théorie DLVO. Aux concentrations supérieures, il apparaît une force de répulsion non DLVO de courte portée aux distances de séparation inférieures à 3-4 nm. Figure tirée de Israelachvili [8].

Lorsqu'elles existent les forces de solvatation empêchent deux particules de se rapprocher suffisamment pour pouvoir se trouver dans une position d'équilibre correspondant au minimum primaire de la théorie DLVO.

1.2.4.2 Ion-correlation

L'existence d'une force attractive additionnelle a été proposée pour la première fois par Oosawa [18]. Les contre ions présents dans la double couche constituent un nuage fortement polarisable à proximité de la surface des particules. Leur présence crée une force attractive de type van der Waals lorsque la distance entre les surfaces est faible. Cette force est appelé force de corrélation ionique ou force de fluctuation de charge [19, 20].
Cette attraction devient significative pour des distances inférieures à 4 nm [8] et son amplitude augmente avec la densité surfacique de charge et la valence des contre-ions.

1.2.4.3 Forces stériques

Des forces stériques interviennent également dans le système lorsque des polymères viennent s'adsorber à la surface des particules. Dans les ciments on parle d'adjuvantation ; le rôle de ces molécules est principalement d'empêcher le floculation des particules par répulsion stérique afin d'augmenter la fluidité des suspensions et donc leur ouvrabilité. Les

polymères adsorbés à la surface des particules forment une couche protectrice limitant le rapprochement des particules. Une distance de séparation suffisamment élevée limite l'effet de la contribution attractive issue des forces de van der Waals.
Le polymère doit avoir une bonne affinité avec le solvant, on parle alors de bon solvant, pour que les interactions polymère-solvant soient favorisées au dépend des interactions polymère-polymère et garantir une répulsion stérique efficace.

1.2.4.4 Forces de contact

Pantina et Furst [21] ont mis en évidence que les forces mesurées entre deux billes de PMMA à l'aide de pinces optiques suspendues dans différents électrolytes étaient supérieures d'au moins un ordre de grandeur aux forces prédites par la théorie DLVO. De plus en appliquant une force de flexion au milieu d'une chaîne de particules fixée à ses deux extrémités, ils mettent en évidence la présence d'un moment et donc d'une force tangentielle [22]. Si les seules forces présentes étaient les forces DLVO, lors de la flexion de la chaîne de particule une forme de triangle devrait apparaître car ce sont des forces centrales. Ces expériences démontrent que d'autres forces assurent, au moins partiellement, la cohésion du système. Les auteurs supposent la présence d'une force de contact empêchant le roulement des particules lors de la flexion. La rigidité des liaisons est reliée à l'énergie d'adhésion W_{SL} par la théorie d'adhésion JKR [23] du nom des auteurs Johnson, Kendall et Roberts.

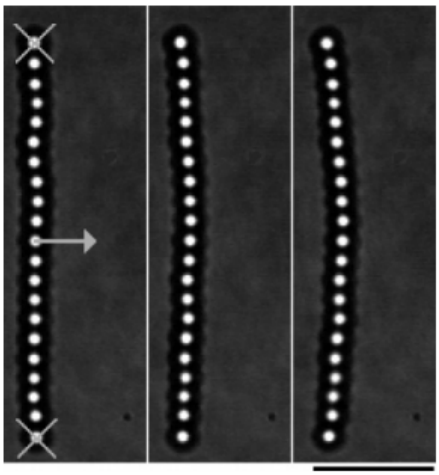
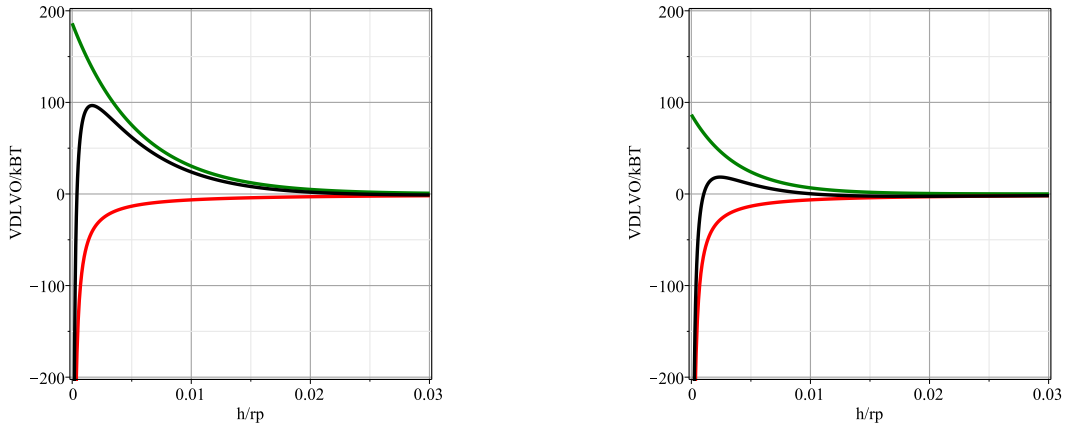


Figure 1.4 – Flexion d'une chaîne de 21 particules de PMMA de 1.47 μm dans 100 mM de $CaCl_2$. Les deux extrémités sont fixées à des pinces optiques et une troisième pince placée au centre de la chaîne est translatée perpendiculairement à une vitesse de 20 nm/s. Figure tirée de Pantina et Furst [24].

Pour conclure cette section, il existe des interactions très connues pour lesquelles des expressions existent. En fonction des systèmes étudiés d'autres forces dont les expressions sont moins unanimes peuvent intervenir.

1.3 Les suspensions de silice

Les suspensions étudiées dans ce manuscrit sont constituées de particules de silice suspendues dans une solution aqueuse avec une force ionique contrôlée par l'ajout du sel divalent $CaCl_2$. Dans ces conditions et selon la théorie DLVO les allures des courbes de potentiel d'interaction entre deux sphères sont tracées sur les figures 1.5 et 1.6 pour deux valeurs différentes des rayons des sphères et deux valeurs de la force ionique. Nous avons choisi d'étudier un cas simple ne prenant pas en considération les forces d'hydratation étant donné qu'il n'y a pas d'accord clairement établi, à notre connaissance, sur leur expression.

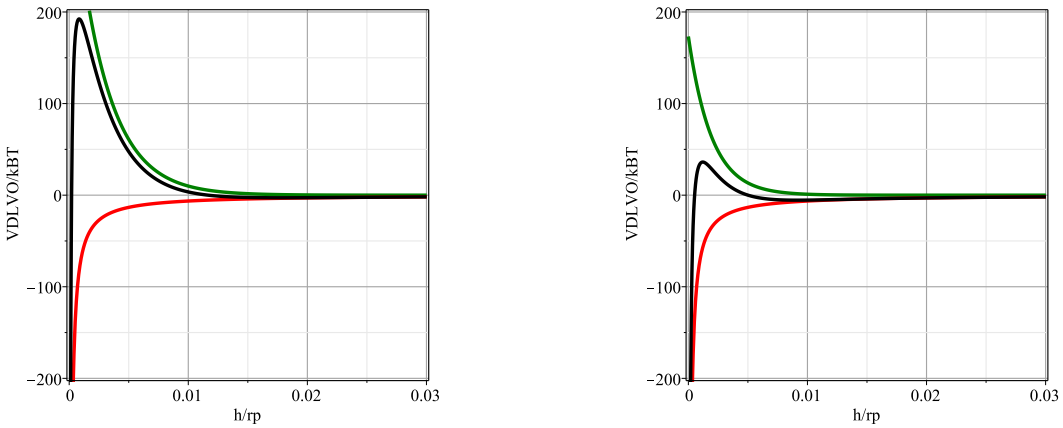


(a) I=0.025, ζ=-22 mV (b) I=0.05, ζ=-15 mV

Figure 1.5 – Potentiels d'interaction entre deux billes de silice pour deux forces ioniques : r_p=350 nm, A_H=3.4x10^{-21} J. Le potentiel attractif de van der Waals est tracé en rouge, le potentiel électrostatique répulsif en vert et en noir la somme des deux potentiels.

L'augmentation de la force ionique écrante la répulsion électrostatique et la barrière répulsive diminue. En conséquence le minimum secondaire se décale également vers des distances de séparation plus faibles. La barrière répulsive est de l'ordre de 20 fois l'énergie thermique pour les particules de 350 nm de diamètre à I=0.05 (Tab. 1.2). L'agitation thermique des particules ne permet probablement pas de la franchir. Dans leur état floculé les particules se situent sans doute au niveau du minimum secondaire. Ce minimum secondaire, selon la théorie DLVO, se situe à environ 16 nm pour I=0.025 et 9 nm pour I=0.05. Lorsque la taille des particules augmente de 350 à 700 nm de rayon la barrière répulsive voit son amplitude doubler d'environ $20k_BT$ à $40k_BT$ pour I=0.05 et son minimum secondaire se creuser.

Les résultats décrits par les figures 1.5 et 1.6 doivent être considérés avec précaution. En effet les potentiels sont très sensibles aux conditions imposées et un léger changement peut modifier les interactions de manière non négligable. Les particules de silice sont recouvertes de groupements silanol (Si-OH) proéminant ("short silica hairs") à quelques angströms de



(a) I=0.025, ζ=-22 mV (b) I=0.05, ζ=-15 mV

Figure 1.6 – Potentiels d'interaction entre deux billes de silice : r_p=700 nm, A_H=3.4x10^{-21} JV. Le potentiel attractif de van der Waals est tracé en rouge, le potentiel électrostatique répulsif en vert et en noir la somme des deux potentiels.

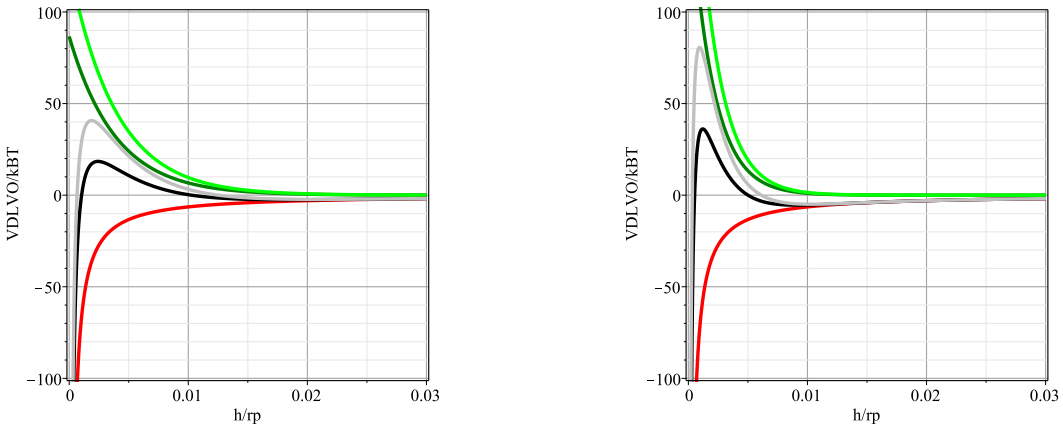
r_p(nm)	I	offset(nm)	V_{DLVO}/k_BT	Position minimum secondaire (nm)
350	0.025	-	100	16
350	0.05	-	20	9.0
350	0.05	0.5	40	8.0
700	0.025	-	200	16
700	0.05	-	35	8.9.0
700	0.05	0.5	80	7.9

TABLE 1.2 – Caractéristiques des interactions DLVO entre deux particules pour différentes conditions expérimentales.

la surface [25]. Si le plan de charge est plus avancé que l'interface physique solide-liquide les interactions DLVO deviennent significativement plus répulsives que lorsque les deux plans sont confondus. Quelques angströms de différence suffisent à affecter considérablement les interactions entre particules.

Pour illustrer ce propos les potentiels d'interactions sont tracés sur la figure 1.7 en prenant un offset (décalage du plan électrostatique) de 5$\mathring{A}$ pour le potentiel électrostatique. Les amplitudes des barrières répulsives, à même rayon et même force ionique, sont environ deux fois supérieures à celles obtenues pour les potentiels électrostatiques tracés sans offset (Fig. 1.5b et Fig. 1.6b). De plus la position du minimum secondaire se rapproche de la surface des particules avec l'offset (Tab. 1.2).

Il est compliqué de déterminer expérimentalement, même avec des mesures de force atomique, le décalage des deux plans car les épaisseurs mises en jeu sont très faibles. La



(a) r_p=350 nm (b) r_p=700 nm

Figure 1.7 – Potentiels d'interaction entre deux billes de silice avec un décalage du plan électrostatique, offset= 5 $\mathring{A}$, I=0.05, A_H=3.4x10^{-21} J, ζ=-15 mV. Le potentiel attractif de van der Waals est tracé en rouge, le potentiel électrostatique répulsif en vert sans offset et en vert clair avec offset et le potentiel DLVO total en noir sans offset et en gris avec offset.

valeur de l'offset est choisie en prenant en considération l'ordre de grandeur de la taille de groupements atomiques de silanol présents à la surface des particules.
Les mesures expérimentales de forces réalisées par Vigil et al. [26] confirme qu'un offset de 0.5 nm permet d'obtenir un accord satisfaisant entre théorie DLVO et expériences (Fig. 1.8) du moins pour les distances supérieures à quelques nanomètres. Ces observations montrent à quel point des effets de surface de seulement quelques angstroms peuvent perturber les forces aux grandes distances de séparation.

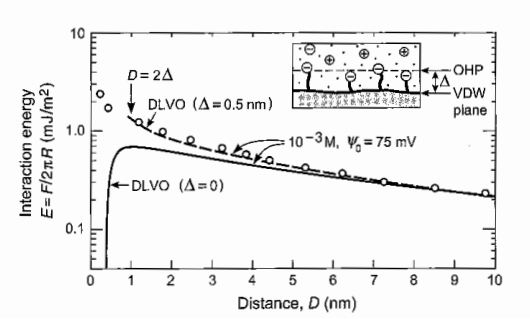


Figure 1.8 – Forces mesurées et interactions correspondantes entre deux surfaces de silice dans 1 mM de NaCl. Les lignes représentent les forces DLVO calculées avec un offset de 0.5 nm du plan de charge en trait pointillé et sans offset en trait plein. Figure tirée de [8].

Les forces de répulsion aux faibles distances observées entre deux surfaces de silice ne présentent pas d'oscillations comme dans le cas du mica illustré par la figure 1.3. Plusieurs

auteurs [26, 27] s'accordent à dire que ces forces de répulsion ne sont donc pas liées à des forces de solvatation mais à une force stérique de répulsion provenant des groupements silanol présents. La présence de ces groupements à la surface aurait donc un double effet avec un déplacement du plan de charge par rapport au plan des forces attractives de van der Waals et l'apparition d'une force stérique de répulsion aux courtes distances.
De plus Vigil et al. [26] ont mis en évidence que la force d'adhésion entre deux surfaces de silice augmentait avec le temps de séjour dans l'eau : des réactions chimiques entre groupements proéminants de surface opposées sont suspectées d'être à l'origine de ce phénomène.

1.4 Modélisation du comportement rhéologique

Les interactions colloïdales décrites ci-dessus confèrent, à fortes concentrations en particules, des propriétés rhéologiques particulières au matériau. La plupart des suspensions colloïdales, lorsqu'elles percolent, présentent une contrainte seuil notée τ_c. Il faut appliquer une contraire suffisamment élevée pour mettre le matériau en écoulement. En dessous de cette valeur la suspension se comporte comme un solide élastique ou viscoélastique avec un module élastique noté G'. Lorsqu'une contrainte supérieure à la contrainte seuil est appliquée au matériau, celui-ci rentre dans son régime fluide. Ces propriétés macroscopiques évoluent avec le temps de repos et dépendent de l'intensité et de la durée du cisaillement appliqué si le matériau est thixotrope.
Une des problématiques importantes de ces dernières décennies dans le domaine des suspensions colloïdales est d'établir le lien entre interactions microscopiques et comportement macroscopique.

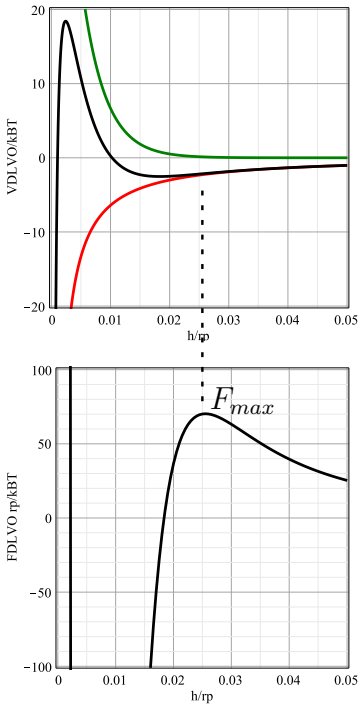


Figure 1.9 – Force maximale dérivant des interactions DLVO entre deux particules de 700 nm de diamètre dans un milieu de force ionique I=0.05.

1.4.1 Contrainte seuil

En étudiant le cas simplifié de deux sphères isolées, on considère que la contrainte seuil est proportionnelle à la force maximale à appliquer pour éloigner les particules l'une de l'autre. On fait donc l'hypothèse ici qu'il n'y a pas de forces tangentielles spécifiques. On suppose que les particules, dans leur état floculé, se situent au niveau du minimum secondaire. La force à appliquer est égale au maximum de la dérivée du potentiel DLVO autour de cette position (Fig 1.9).

$$F_{max} = \left(\frac{\partial V_{DLVO}}{\partial h} \right)_{max} \tag{1.39}$$

Par analyse dimensionnelle on obtient :

$$\tau_c \propto \frac{F_{max}}{r_p^2} \tag{1.40}$$

Donc finalement :

$$\tau_c \propto \frac{1}{r_p^2}\left(\frac{\partial V_{DLVO}}{\partial h}\right)_{max} \tag{1.41}$$

Ce schéma simpliste ne prend pas en compte la fraction volumique et les interactions multiples entre particules voisines.
Des modèles plus évolués ont été développés ces dernières décennies pour améliorer cette approche simplifiée.

Russel [28] propose une expression de la contrainte seuil (Eq. 1.42) dans le cas faiblement floculé, lorsque -($V_{(int)_{min}}/k_B$T) $\leq$20, $V_{(int)_{min}}$ correspond à l'amplitude de l'énergie potentielle du minimum secondaire dans lequel se trouve les particules floculées. Au regard des courbes de potentiel des suspensions de silice étudiées (Fig. 1.5b), nous nous trouvons dans cette configuration.

$$\tau_c \approx \frac{\phi_v^2}{4r_p^2}\left(\frac{\partial V_{int}}{\partial h}\right)_{max} \tag{1.42}$$

Le facteur devant la dérivée du potentiel désigne le nombre de liaisons par unité d'aire.
Cette expression dépend exclusivement de l'expression des potentiels interagissant dans le système. Cependant comme nous l'avons vu précédemment, la détermination des potentiels et de leur expression n'est pas toujours simple et univoque.

L'approche de Rumpf [29] et Molerus [30] considère un plan traversant une collection de particules monodisperses de diamètre d_p disposées aléatoirement à différentes altitudes z (Fig. 1.10). Kapur et al. [31] a proposé un modèle en s'inspirant de ces travaux pour la

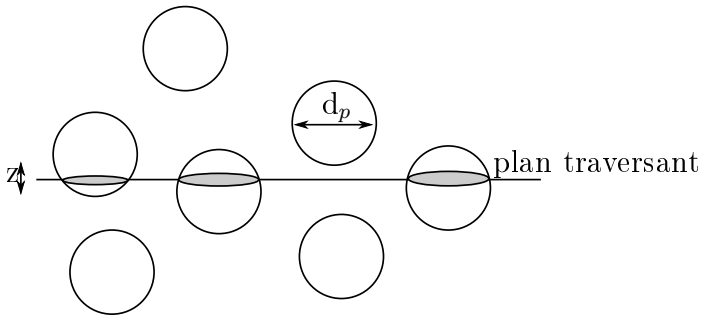


Figure 1.10 – Plan traversant un empilement de particules sphériques monodisperses.

force de traction d'une suspension de particules monodisperses.
L'aire moyenne du disque généré, avec $d_p/2$ la probabilité que le centre d'une sphère arbitraire se trouve à une distance $0 \leq z \leq a/2$, est :

$$D = \int_0^{r_p} \pi \left(r_p^2 - z^2\right) \frac{1}{r_p} dz \tag{1.43}$$

$$D = \frac{\pi}{6} d_p^2 \tag{1.44}$$

Le nombre de particules n par unité d'aire traversée par le plan est :

$$n = \frac{\phi_v}{D} \tag{1.45}$$

Donc

$$n = \frac{6}{\pi} \frac{\phi_v}{d_p^2} \tag{1.46}$$

Si H est la force de liaison entre deux particules voisines, la force moyenne F_m exercée sur une particule par tous les voisins dans la direction normale au plan est :

$$F_m = \frac{HK(\phi_v)}{2} \int_0^{\frac{d_p}{2}} \frac{d_p^2 - 4z^2}{d_p^3} dz = \frac{HK(\phi_v)}{6} \tag{1.47}$$

avec $K(\phi_v)$ le nombre de coordination dépendant de l'agencement des particules. La relation de Gotoh 1.48 donnée par Suzuki et al. [32] est une approximation satisfaisante du nombre de coordination pour ϕ_v<0.47.

$$K(\phi_v) = \frac{36}{\pi} \phi_v \tag{1.48}$$

Finalement la contrainte s'obtient en multipliant cette force par n :

$$\tau_c = nF_m = \frac{\phi_v HK(\phi_v)}{\pi d_p^2} \tag{1.49}$$

Kapur et al.[31] ont étendu ce modèle aux suspensions polydisperses :

$$\tau_c = \frac{1}{6} \sum_j n_j \sum_i K_{ij} H_{ij} \tag{1.50}$$

avec n_j le nombre de sphères de diamètre d_{pj} dans le plan traversant :

$$n_j = \frac{6\phi_v}{\pi d_{pj}^2} s_j \tag{1.51}$$

et s_j la fraction surfacique des particules de diamètre d_{pj} coupées par la plan. Le nombre de coordination des sphères de diamètres d_{pj} avec les sphères de diamètre d_{pi} est donnée par Suzuki et Oshima [33] :

$$K_{ij} = 0.134 K(\phi_v) \frac{1 + x}{1 + x - \sqrt{x(x+2)}} \tag{1.52}$$

avec $x{=}d_{pj}/d_{pi}$

Des expériences sur des suspensions d'alumine, de zircone et de titane [34] ont permis de valider ce modèle. Les données ont clairement mis en évidence le rôle majeur des plus petites particules sur la contrainte seuil. Une méthode proposée par les auteurs pour s'affranchir de la polydispersité et considérer l'effet des petites particules consiste à prendre une taille moyenne de particule, d_{10}, à 10% de la courbe granulométrique cumulée. La valeur d_{10} est telle que 10 % des particules ont une taille inférieure à cette valeur et 90% une taille supérieure.

Les précédents modèles tiennent compte exclusivement des forces attractives de van der Waals en considérant le système au point-isoélectrique des particules. C'est-à-dire que les surfaces sont globalement neutres.
Les forces électrostatiques ont été ajoutées à posteriori dans le modèle proposé par Scales et al.[35]. En combinant les expressions 1.50 et 1.52 et en définissant H_{ij} comme la somme des interactions attractives de van der Waals et des interactions électrostatiques répulsives on obtient :

$$\tau_c = \frac{0.011}{\pi}\phi_v K(\phi_v)\left(\frac{A_H}{h^2(\phi_v)} - \frac{24\pi\varepsilon\varepsilon_0\kappa\zeta^2}{(1+e^{h(\phi_v)\kappa})}\right)\sum_j \frac{s_j}{d_{pj}}\sum_i s_i\left[\frac{d_{pi}}{d_{pj}+d_{pi}-(d_{pj}^2+2d_{pi}d_{pj})^{\frac{1}{2}}}\right] \tag{1.53}$$

le paramètre $h(\phi_v)$ est la distance de séparation entre particules dans un état floculé et se définit de la manière suivante :

$$h(\phi_v) = h_0(9.5\exp(-4.5\phi_v)) \tag{1.54}$$

La corrélation entre le modèle et les données expérimentales issues de suspensions d'alumine de différentes tailles et différentes fractions volumiques n'est pas parfaite. La correspondance est plus satisfaisante lorsque la distance interparticulaire est prise constante pour toutes les fractions volumiques ou bien lorsque les interactions augmentent légèrement avec la fraction volumique. En effet il est important de noter que les expressions des interactions colloïdales utilisées sont toujours calculées en considérant des particules isolées.

Flatt et Bowen [36] proposent avec le Yodel (Yield stress Model) une expression de la contrainte seuil développée pour une suspension de distribution de tailles connue en fonction des interactions microscopiques et de considérations géométriques :

$$\tau_c = \frac{m_1\phi_v^2(\phi_v-\phi_0)}{\phi_m(\phi_m-\phi_v)} \tag{1.55}$$

Pour des particules sphériques :

$$m_1 = \frac{1.8}{\pi^4}\left(\frac{H_{max}}{R_{v,50}}\right)F_{\sigma,\Delta} \tag{1.56}$$

Et dans le cas non sphérique :

$$m_1 = \frac{1.8}{\pi^4}\left(\frac{H_{max}}{R_{v,50}}\right) r^* F_{\sigma,\Delta} \tag{1.57}$$

ϕ_0 et ϕ_m sont respectivement les fractions volumiques de percolation et d'empilement maximal. H_{max} correspond à la valeur maximale des forces d'interaction entre deux particules, $R_{v,50}$ est le rayon volumique moyen, r^* est le rayon de courbure moyen au point de contact entre particules et $F_{\sigma,\Delta}$ est un facteur prenant en compte les effets liés à la distribution de taille à $R_{v,50}$ constant.
Ce modèle comporte deux paramètres ajustables, la distance interparticulaire, qui l'est également dans le modèle de Kapur et al. [31] et ses extensions, et la fraction maximale d'empilement.
Il n'y a pas d'argument sur le choix de la distance interparticulaire permettant de la relier aux interactions colloïdales. Il s'agit plutôt ici d'un paramètre ajustable sans réelle signification physique.

1.4.2 Module élastique

Lorsque le matériau est en régime solide élastique, on assimile les interactions entre deux particules, éloignées d'une distance h, à un ressort de constante de raideur K .

$$F_{DLVO} \propto Kh \tag{1.58}$$

On pose $K = G'r_p$

$$\delta F_{DLVO} \propto (G'r_p)\delta h \tag{1.59}$$

$$G' \propto \frac{1}{r_p}\frac{\partial F_{DLVO}}{\partial h} = \frac{1}{r_p}\frac{\partial^2 V_{DLVO}}{\partial h^2} \tag{1.60}$$

On retrouve dans la littérature plusieurs modèles permettant de relier le module élastique des suspensions en régime solide aux interactions colloïdales.

Plusieurs études [37–39] ont montré que l'application d'une petite déformation d'amplitude γ à une paire de particules à la distance d'équilibre h_m conduit à une densité d'énergie élastique $G\gamma^2/2$ qui augmente l'énergie potentielle de chaque paire de :

$$\frac{1}{2}(\gamma h_m)^2 \frac{\partial^2 V_{int}}{\partial h^2}(h_m)$$

Le nombre de paires de particules par unité de volume est $Nn/2$, n est l'inverse du volume élémentaire représentatif et N le nombre de particules voisines. Par analogie avec la densité d'énergie élastique l'expression du module élastique est donnée par l'équation 1.61.

$$G = \frac{1}{2}Nnh_m^2 \frac{\partial^2 V_{int}}{\partial h^2}(h_m) \tag{1.61}$$

N dépend de la géométrie de la structure. Dans le cas faiblement floculé, Russel et al.[28] considèrent ce facteur dépendant du potentiel minimum secondaire. L'expression du module élastique devient :

$$G \approx \phi_v^2 \frac{k_B T}{d_p^2} \left[-\frac{(V_{int})_{min}}{k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} \left[\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 V_{int}}{\partial h^2} \right)_{min} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{1.62}$$

Les différents modèles proposés dans la littérature aussi bien pour la contrainte seuil que pour le module élastique en fonction des interactions colloïdales présentent plus ou moins la même dépendance avec les potentiels d'interaction. Le débat porte surtout sur la valeur du préfacteur géométrique qui permet de rendre compte des effets liés à la fraction volumique, à la distribution de tailles ou encore à l'agencement des particules.
De plus la distance interparticulaire est un paramètre ajustable dans plusieurs modèles. L'intensité des forces d'interaction en est fortement dépendante. Sa détermination expérimentale constitue un point clé de la compréhension des interactions colloïdales et des comportements macroscopiques associés.

1.4.3 Modèles fractals

Le concept fractal décrit la microstructure comme la coexistence d'aggrégats fractals pouvant être caractérisés par un rayon de giration R_g, un nombre de particules par aggrégat N et une dimension fractal d_f tels que :

$$N \approx (R_g / r_p)^{d_f} \tag{1.63}$$

avec r_p le rayon de la particule

De nombreuses études [40–42] interprètent les grandeurs rhéométriques des suspensions en terme de dimension fractale. Ce concept s'applique aisément dans le cas de suspensions faiblement concentrées ou agrégées mais dans le cas concentré sa signification et la détermination d'une dimension fractale du système perd de son évidence [43].

1.4.4 Thixotropie

Un autre aspect non pris en compte dans ces modèles est la dépendance de la contrainte seuil et du module élastique avec l'âge du matériau. Un grand nombre de suspensions colloïdales sont thixotropes. Le mouvement brownien en est assurément en partie responsable. Un modèle qui permettrait de rendre compte de cette évolution dans le temps tout en gardant sa dépendance avec les interactions colloïdales comporterait une plus value certaine. La plupart des modèles dépendant du temps sont basés sur une approche cinétique, avec un paramètre structurel sans dimension, λ, souvent compris entre 0 et 1, décrivant l'état structuré du matériau. On peut citer en exemple le modèle donné par Mewis et Wagner [43] :

$$\tau_c(t) = \lambda(t)\tau_{c,0} + [k_{st}\lambda(t) + k_0]\dot{\gamma}(t)^n \tag{1.64}$$

avec $\tau_{c,0}$ la contrainte seuil du matériau totalement structuré, k_{st} et k_0 les consistances du matériau, respectivement, totalement structuré et destructuré.
L'évolution du paramètre λ est décrite en fonction du temps et du cisaillement appliqué [5] :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\theta} - k(\lambda)\dot{\gamma} \tag{1.65}$$

avec θ le temps caractéristique de structuration du matériau et k une fonction de ses caractéristiques.
Les paramètres utilisés dans ces modèles thixotropiques n'ont pas de signification physique claire et ne permettent pas d'assurer une continuité entre échelle microscopique et macroscopique.

D'autres méthodes pour prendre en compte la thixotropie des matériaux sont envisageables, en l'incluant par exemple dans les modèles existants. En effet le système évolue dans le temps grâce au mouvement brownien, on imagine donc que le nombre de particules dans un minimum énergétique augmente avec le temps et contribue ainsi à la structuration du matériau. Ainsi on peut dire que le nombre de liaisons, en supposant qu'une liaison correspond à deux particules voisines dans leur minimum énergétique, évolue avec le temps. On pourrait donc inclure un facteur cinétique dans les termes géométriques, présents dans la plupart des modèles précédents, rendant compte du nombre de voisins ou du nombre de liaisons par unité d'aire comme par exemple avec le nombre de coordination $K(\phi_v)$.

En résumé

- En régime concentré le comportement des suspensions colloïdales est contrôlé par les interactions interparticulaires colloïdales et le mouvement brownien.
- La théorie DLVO décrit la combinaison des forces attractives de van der Waals et des forces de répulsion de la double couche.
- L'équilibre de ces forces contrôle la stabilité ou l'instabilité des suspensions.
- Nous utilisons l'expression du potentiel DLVO suivante pour caractériser l'interaction au sein des suspensions de silice étudiées :

$$V_{DLVO} = -\frac{-A_H}{6}\left(\frac{2r_p^2}{a^2-4r_p^2}+\frac{2r_p^2}{a^2}+\ln\frac{a^2-4r_p^2}{a^2}\right)+2\pi r_p\varepsilon\varepsilon_0\zeta^2 e^{-\kappa(a-2r_p)}$$

- Les interactions répulsives sont sensibles au pH et à la salinité de la phase aqueuse, le degré de floculation des suspensions est contrôlé par la force ionique en solution.
- Les particules de silice présentent des interactions particulières provenant de la présence de groupements silanol proéminants de quelques angstroms à leur surface. Ces groupements provoquent un décalage du plan de charge par rapport au plan des forces attractives de van der Waals et l'apparition d'une force stérique de répulsion aux faibles distances de séparation.
- De plus des réactions chimiques de groupements silanol entre surfaces opposées sont probables.
- Ces interactions confèrent aux suspensions des comportements rhéologiques particuliers (contrainte seuil, visco-élasticité, thixotropie).
- Plusieurs modèles s'attachent à décrire les grandeurs rhéologiques macroscopiques en fonction des interactions colloïdales.
- Le lien entre thixotropie et interactions colloïdales n'est pas totalement compris.

Première partie

Matériaux et méthodes

Chapitre 2

Systèmes étudiés : suspensions de particules de silice

Les pâtes cimentaires sont constituées de matériaux de nature chimique très variée (filler calcaire, pouzzolane, silice..) mélangés sous forme de grains ou de particules de forme diverse et dont la distribution de taille est très étendue (du nanomètre à plusieurs millimètres) avec de l'eau. Ces pâtes étant par ailleurs le siège de réactions chimiques, leurs propriétés globales évoluent avec le temps. Ces multiples interactions physiques et chimiques font des matériaux cimentaires des systèmes très complexes dont la compréhension complète reste hors de portée des connaissances actuelles. Pour éviter d'avoir à affronter cette difficulté, nous avons utilisé pour cette étude des matériaux modèles dans un premier temps puis des matériaux semi-modèles, c'est-à-dire plus proche des matériaux réels.

Sommaire

2.1 Choix des matériaux 43
2.2 Particules de silice 43
2.2.1 Littérature : synthèse de particules sphériques 43
2.2.1.1 Différentes voies de synthèse 44
2.2.1.2 Effet des conditions expérimentales 46
2.2.2 Protocole expérimental 48
2.2.3 Quartz Broyé 50
2.3 Techniques de caractérisation 51
2.3.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS) 51
2.3.2 Granulométrie laser 51
2.3.3 Zétamètrie 52
2.3.4 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET 54
2.4 Caractérisation des particules 54
2.4.1 Silice sphérique 54
2.4.1.1 Observation 54

2.4.1.2 Taille des particules 55
2.4.1.3 Chimie de surface 56
2.4.2 Quartz Broyé 58
2.5 Formulation des suspensions 59
2.5.1 Paramètres étudiés 59
2.5.2 Préparation des suspensions 60
2.5.3 Vieillissement et recyclage des billes 61

2.1 Choix des matériaux

Ces travaux visent à comprendre les phénomènes de floculation se déroulant dans les pâtes de ciment à l'état frais. La rhéologie du matériau est cruciale pour le bon déroulement de sa mise en place. Les industriels cherchent à formuler des matériaux qui doivent être fluides lors de leur mise en oeuvre (sous sollicitations) afin de remplir la forme des coffrages, mais qui une fois mis en place (au repos) doivent se figer très rapidement afin de rester homogènes et éviter que les granulats les plus lourds ne sédimentent. Il faut donc que les propriétés du matériau s'adaptent aux sollicitations mécaniques qu'il subit : fluide lorsqu'il est mis en écoulement mais capable d'acquérir ou de recouvrer un seuil dès lors qu'il est au repos ; ce qui correspond à la définition de la thixotropie [5, 44]. C'est le cas des matériaux cimentaires. Le ciment est toutefois une suspension complexe à étudier, de part la variété chimique des particules qui le composent, leurs formes et leurs tailles mais surtout à cause des réactions d'hydratation qui font évoluer chimiquement le système en permanence. Il est impossible dans ce matériau de découpler la structuration du matériau liée aux interactions colloïdales de celle due à l'hydratation et la prise. Pour pallier à ce problème la floculation est étudiée avec un matériau modèle pour lequel la floculation peut être contrôlée, modifiée et quantifiée. Afin d'observer l'impact de la morphologie des particules sur le comportement global de la suspension, nous avons cherché un matériau existant sous forme de grains sphériques et pouvant se retrouver également sous des formes plus complexes afin de se rapprocher graduellement des pâtes réelles. Il doit également être possible de modifier les dimensions des particules pour étudier les effets de la taille. Les particules de silice se sont rapidement imposées ; en effet il est possible de synthétiser des billes de silice sphériques et monodisperses et d'en acheter d'autres qui ont des formes plus anguleuses. En outre c'est une espèce fortement présente au sein des ciments dans la gamme de taille étudiée.

2.2 Particules de silice

On peut trouver dans le commerce des particules de silice monosphériques, cependant leur coût est très élevé, environ 250 euros/g.
Etant donné les quantités nécessaires à nos expériences, plusieurs dizaines de grammes par expérience, nous avons décidé de synthétiser[1] les particules au laboratoire.

2.2.1 Littérature : synthèse de particules sphériques

Beaucoup d'efforts ont été consacrés durant ces cinquante dernières années à l'élaboration simple et peu onéreuse de billes de silice de taille contrôlée et variable. Stöber et al. [45] ont montré en 1967 qu'il était possible de fabriquer des billes de silice sphériques

1. Des particules de silice sphériques de prix raisonnables ont été achetées en milieu de thèse mais les expériences de rhéométrie menées sur ces dernières nous ont donné des résultats incohérents et très différents des silices synthétisées. Le choix a donc été fait d'utiliser exclusivement les particules synthétisées.

monodisperses de taille contrôlée dans des conditions bien particulières par un procédé sol-gel. Ils sont partis de la réaction de Kolbe [46] qui permet de former des particules de silice parfaitement sphériques par réaction entre un silicate de tétraéthyle et certaines bases en présence d'eau. Elle se décompose en deux étapes principales : une hydrolyse (2.1) en milieu basique suivie d'une condensation qui peut être hydraulique (2.2) ou alcoolique (2.3).

$$\equiv Si - OR + H_2O \overset{HO^-}{\rightleftharpoons} \equiv Si - OH + ROH \tag{2.1}$$

$$\equiv Si - OH + \equiv Si - OH \rightleftharpoons \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \tag{2.2}$$

$$\equiv Si - OH + \equiv Si - OR \rightleftharpoons \equiv Si - O - Si \equiv + ROH \tag{2.3}$$

Le principe repose sur l'idée que lors de la réaction de minuscules particules, dites particules primaires, vont se former puis s'agréger afin de croître et former des particules plus importantes. L'ajout de sel avant celui du précurseur tétraéthylorthosilicate (TEOS), va dans le sens de billes plus grandes car cela favorise l'agrégation des particules formées par la réaction. Le temps de réaction joue aussi un rôle, probablement en raison de la redissolution des plus petites particules qui vont venir reprécipiter à la surface des plus grosses. Cette réaction permet de synthétiser des particules d'environ une centaine de nanomètres ; il est plus compliqué d'atteindre des tailles supérieures ou égales au micromètre.

Les deux limitations principales de la synthèse de Stöber sont le prix des réactifs employés et les petites tailles des particules produites. D'autres études ont été menées pour avoir des particules plus grosses et comprendre leur mécanisme de formation.

2.2.1.1 Différentes voies de synthèse

Pour synthétiser ces particules plusieurs techniques sont envisageables. Les deux méthodes principales sont :

- La synthèse en plusieurs étapes avec **ensemencement** du milieu réactionnel par des particules primaires. Cette approche consiste à utiliser une population de billes monodisperses comme centre de germination, puis de favoriser la croissance de ces dernières en évitant toute nouvelle étape de germination.

- La réaction par **ajout continu**. Cette méthode permet de réaliser la synthèse en une seule étape ce qui simplifie et accélère le processus. Des nucléis sont créés au cours de la synthèse puis l'ajout continu de réactif alimente leur croissance. L'ajout du réactif doit être suffisamment lent afin d'éviter toute nouvelle étape de nucléation.

Synthèse par ensemencement

Bogush et al. [47] ont proposé en 1987 de contrôler plus finement la taille des particules en testant la méthode de croissance contrôlée, qui consiste en ajouts successifs du précurseur,(TEOS), d'ammoniac, et d'eau dans de l'éthanol comme solvant. En effet il a été démontré par Kolbe [46] qu'il était difficile de conserver des billes monodisperses à partir d'une certaine taille et en quantités raisonnables. La croissance contrôlée permet de produire des billes avec une distribution de taille étroite selon la relation suivante :

$$d = d_0(\frac{n}{n_0})^{\frac{1}{3}} \tag{2.4}$$

avec
d : le diamètre moyen des particules
d_0 : le diamètre moyen des particules primaires
n : le nombre de moles de TEOS total, n_0 compris
n_0 : le nombre de moles initial pour produire les particles primaires

La croissance contrôlée s'avère efficace pour des particules allant jusqu'à 900 nm de diamètre ; cependant un nombre critique de moles de TEOS ne doit pas être dépassé sous peine de voir apparaître d'autres populations de taille différente. En outre Bogush et al. [47] ont également montré que la taille des particules produites est inversement proportionnelle à la température, phénomène qui s'explique par une compétition entre l'hydrolyse et la condensation.

Dans sa thèse, Stéphane Culunosa [48] utilise le procédé ensemencé de type Kang [49], dans lequel une première population de billes de 500 nm de diamètre est produite puis similairement au procédé de Bogush et al. [47] des réactifs sont ajoutés afin d'augmenter progressivement la tailles des particules. L'amélioration provient de l'addition à vitesse contrôlée très faible, à l'aide d'un pousse-seringue (environ 0,05mL/min), afin d'éliminer toute nucléation secondaire et rester en croissance contrôlée. Les quantités de germes de départ et les quantités de réactif à introduire sont données par la relation suivante :

$$r(t) = \left[\frac{3}{4\pi}(V_p(t=0) + \frac{M_{SiO_2}\rho_{TEOS}V_{TEOS}(t)}{M_{TEOS}\rho_{SiO_2}n_p}\right]^{\frac{1}{3}} \tag{2.5}$$

avec
$r(t)$: la rayon à un instant t
V_p(t=0) : volume initial de particules
V_{TEOS} : volume de TEOS ajouté
n_p : nombre de particules introduites initialement
M_{SiO_2} : masse molaire de SiO_2
M_{TEOS} : masse molaire de TEOS
ρ_{SiO_2} : masse volumique de SiO_2
ρ_{TEOS} : masse volumique de TEOS

Il parvient ainsi à atteindre des tailles de 1 μm, mais son essai pour atteindre les 2 μm n'est pas concluant, avec deux populations de tailles différentes en sortie. Il suppose qu'il faudrait adapter la vitesse selon les paramètres employés (concentrations, surface développée, etc).

La méthode par ensemencement est contraignante en temps et en manipulation. De plus pour des tailles supérieures au micromètre, des nucléations parasites apparaissent et les billes obtenues sont donc plus polydisperses.

Synthèse par ajout continu de réactif

La seconde méthode par ajout continu permet d'obtenir des fractions massiques plus importantes que la première méthode, de l'ordre de 10%.

Des auteurs [50, 51] ont fait varier un grand nombre de paramètres afin d'atteindre des tailles de particule plus élevées et de mieux contrôler la reproductibilité et la monodispersité des billes synthétisées.

2.2.1.2 Effet des conditions expérimentales

Impact de la vitesse d'addition des réactifs

Une étude de Nowaza et al. [50] a clairement mis en évidence que la vitesse d'ajout des réactifs est le facteur le plus important, comparé à la température, le pH ou encore la proportion de réactifs introduits dans le système. Ce facteur contrôle la taille et la polydispersité des particules. Ces auteurs ont montré que la taille des particules varie d'un ordre de grandeur (de 0.2 à 2μm) lorsque la vitesse d'injection varie de 10^{-2} à 1 mL.min^{-1}.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence que pour contrôler la taille des particules il fallait jouer sur le nombre de nucléis produits et leur croissance, leur formation étant extrêmement liée à la vitesse d'addition des réactifs. En effet plus cette vitesse est faible, plus la probabilité de rencontre entre une particule primaire et une particule plus grosse augmente au détriment de la condensation hydraulique c'est-à-dire entre deux particules primaires.

Les résultats de leurs synthèses ont permis d'établir la relation suivante entre vitesse d'injection des réactifs et le diamètre des billes produites :

$$d_p = 0.39V^{-0.32} \tag{2.6}$$

avec d_p le diamètre des particules en μm et V la vitesse d'injection en mL/min. Cette méthode, comme affirmé par les auteurs, est un moyen simple et peu coûteux de produire des billes de silice de taille intéressante pour de nombreuses applications. En effet comparé à la méthode Stöber les espèces chimiques employées sont plus accessibles. De plus la production continue est plus simple et moins consommatrice de temps que les procédés

de croissance contrôlée et d'ensemencement initial. Il faut toutefois noter que l'effet des proportions relatives des réactifs n'a pas été étudié ici mais joue forcément un rôle sur la probabilité de rencontre de particules lors de l'étape de croissance.

Impact de la température

Lindberg et al. [51] ont étudié l'impact d'un large nombre de paramètres à travers un plan d'expérience. Il en est ressorti que l'augmentation de la température diminue la taille des billes car la cinétique des réactions 2.1, 2.2 et 2.3 augmente avec la température. Cependant si la réaction de condensation devient plus rapide que l'hydrolyse alors les particules formées sont plus grosses et plus stables (elles ne vont pas chercher à se rassembler) et donc finalement les billes obtenues seront plus petites.

Impact des espèces réactives

Stöber [52] a montré que dans des conditions expérimentales comparables, la réaction de condensation est ralentie en augmentant le poids moléculaire des espèces chimiques impliquées, c'est-à-dire en prenant des alcools et des esters de degré plus élevé. De cette façon des particules de plus grande taille sont formées. Les particules monodisperses les plus grosses obtenues par cette méthode sont de 2μm. Ce diamètre a été produit en faisant réagir 0.28M de tétrapentyle silicate avec 4.5M de H_2O, 4.6M de NH_3 dans un mélange de solvants propanol et méthanol (3 :1)(Fig. 2.1). Il est important de noter que ces espèces réactives sont relativement coûteuses ou toxiques. De plus, il a été montré qu'obtenir des particules monodisperses de grande taille ($>1\mu$m) et en quantité raisonnable est compliqué.

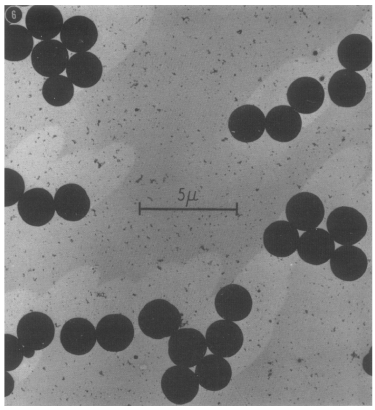


Figure 2.1 – Billes de silice de 2μm. Image tirée de Stöber et al. [52].

Lindberg et al. [51] ont mis en évidence à travers leur plan d'expérience que la taille des particules augmente avec la concentration en TEOS, en eau et en ammoniac, car les particules primaires formées sont plus petites donc moins stables et vont avoir tendance à s'agglomérer pour en former de plus grosses.

En résumé la synthèse par ajout de réactif en continu est plus simple et moins longue à mettre en place. Dans la suite nous utilisons ce protocole pour synthétiser les billes de silice en contrôlant la température et en faisant varier la vitesse d'ajout des réactifs pour obtenir des particules de taille différente.

2.2.2 Protocole expérimental

Afin de synthétiser des particules de diamètre supérieur au micromètre, nous avons choisi la synthèse par ajout continu des réactifs grâce à un pousse-seringue (Harvard Apparatus).
Le milieu réactionnel est constitué d'hydroxyde d'ammonium à 28% (NH_4OH, Analar NORMAPUR) comme base et d'éthanol absolu >99% (EtOH, Analar NORMAPUR) comme solvant. Le réactif TEOS en solution dans l'éthanol (solution 1) est ajouté au goutte à goutte à vitesse contrôlée, sous agitation magnétique. Le dispositif est placé sous une hotte aspirante. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation plusieurs heures en fin de synthèse pour garantir la consommation totale des réactifs.

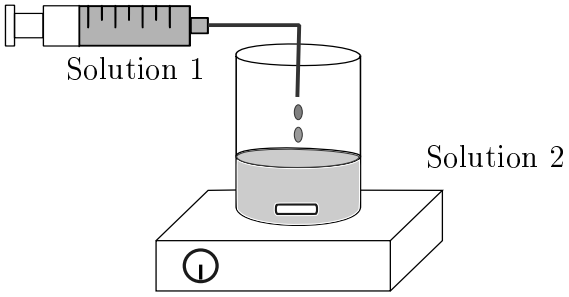


Figure 2.2 – Schéma de la synthèse.

Comme expliqué dans la section 2.2.1, plusieurs paramètres jouent un rôle important sur la taille des particules en sortie, à savoir la température, la vitesse d'addition des réactifs et la proportion réactif/base. La reproductibilité des synthèses dans la littérature étant assez limitée, une série de tests a été réalisée en variant ces paramètres.
La température semble être un paramètre qui joue sur la taille. Comme la salle où les synthèses sont menées n'est pas climatisée les synthèses sont réalisées dans un premier temps dans un bécher en verre à double paroi pour contrôler la température du mélange réactionnel grâce au passage d'un fluide thermostaté. Cependant nous observons des dépôts de particules qui restent collés sur les parois du bécher en fin de réaction. Le nettoyage avec une solution agressive de piranha (eau oxygénée+ acide sulfurique concentré) ne permet pas de nettoyer parfaitement le bécher. Comme il n'est pas raisonnable d'employer un bécher thermostaté en verre pour chaque synthèse, nous décidons finalement de procéder à la synthèse dans des béchers en plastique jetables qui sont changés à chaque synthèse.
Au final, au cours de nos synthèses, la température s'est avérée peu impactante.

Au niveau des proportions de réactifs et des vitesses d'addition, nous avons tout d'abord adopté les quantités proposées par Nowaza et al.[50] pour leur synthèse en addition continue (Tab. 2.1).
Trois vitesses d'addition sont testées. Les essais n'étant pas reproductibles, nous n'avons

TEOS(mL)	5(solution 1)
EtOH(mL)	30(solution 1)/50(solution 2)
NH_4OH (mL)	9.5(solution 2)
Vitesse d'addition de solution 1 (mL/min)	0.045/0.09/0.18

TABLE 2.1 – Conditions expérimentales d'après Nozawa et al.[50].

pas pu dégager un effet évident de la vitesse d'addition sur la taille des particules produites. De plus il apparaît en fin de synthèse une couche de particules de silice hydrophobes à la surface du milieu réactionnel. Ce phénomène provient probablement du plastique du bécher qui est attaqué durant la synthèse qui se déroule sur des temps relativement longs allant d'une dizaine d'heures à plus de 20 heures.
Au regard du faible contrôle apporté par ce protocole et des temps de production très longs, nous nous tournons vers un second protocole plus rapide utilisé par Kang et al [49] (Tab. 2.2).

TEOS(mL)	80(solution 1)
EtOH(mL)	230(solution 1)/800(solution 2)
NH_4OH(mL)	170(solution 2)
Vitesse d'addition de solution 1 (mL/min)	1.1

TABLE 2.2 – Conditions expérimentales d'après Kang et al.[49].

A la fin de l'addition des réactifs (solution 1), le mélange est laissé sous agitation 1h30 pour garantir la consommation totale des réactifs.
Cette vitesse d'addition et ces proportions de réactifs nous permettent de produire des quantités plus importantes de silice plus rapidement. De plus la réaction étant plus courte nous n'avons plus de problème de particules hydrophobes. La taille n'est pas contrôlée car on ne fait pas varier la concentration en réactifs ou la vitesse d'ajout mais chaque réaction fournit un lot de billes parfaitement monodisperses. Les tailles sont mesurées et les lots de billes triés par la suite.
Nous avons opté pour cette méthode de tri post-synthèse et n'avons pas cherché à contrôler de manière plus approfondie la taille des particules produites. Plusieurs mois ont été alloués à tester différents paramètres pour reproduire les résultats trouvés dans la littérature sans obtenir de réelle reproductibilité. La synthèse de ces particules n'étant pas le sujet central de cette thèse mais seulement le moyen d'obtenir un matériau modèle nous n'avions pas le temps de nous attarder sur ce problème.
Cependant les billes synthétisées sont parfaitement monodisperses et leur diamètre varient entre 500 nm et 1.6 μm, ce qui nous permet de constituer des lots de billes de différentes

tailles et de pouvoir étudier l'impact du diamètre des particules sur les propriétés du matériau.
Lorsque la réaction est terminée, les billes sont séparées des solvants par centrifugation (5000 tours/min pendant 6 minutes) et lavées à plusieurs reprises à l'éthanol (x3) puis à l'eau (x5) distillée afin de retirer toutes les traces de réactif. Ensuite les billes sont placées à l'étuve à 60°C pendant 14 heures puis stockées dans des flacons en verre.

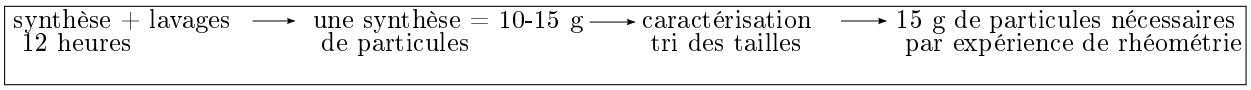


Figure 2.3 – Etapes successives de la synthèse des particules à la caractérisation de la suspension par rhéométrie.

2.2.3 Quartz Broyé

Dans le but de se rapprocher des systèmes réels, un second matériau dit "semi-modèle" est étudié. Il s'agit de particules de quartz broyé provenant de chez Sibelco. L'avantage de ce second matériau est que sa nature chimique est similaire aux billes de silice, qu'il est dans la même gamme de taille, mais avec des formes plus irrégulières comme on peut le voir sur la figure 2.4. Un certain nombre de données concernant le quartz broyé sont données par le fournisseur dans le tableau 2.3, cependant afin de pouvoir comparer au mieux avec les silices sphériques synthétisées au laboratoire nous préférons caractériser les particules par des techniques internes.

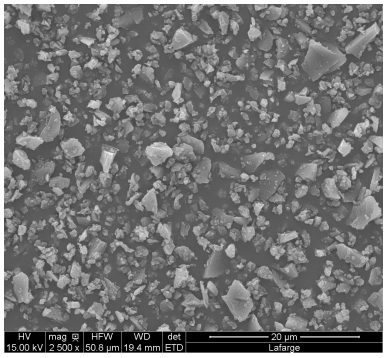


Figure 2.4 – Image MEB de quartz broyé 2μm, Centre de Recherche LafargeHolcim.

Matériaux	Diamètre moyen moyen D50(μm)	Surface spécifique BLAINE (cm^2/g)	Densité
Quartz 2 μm	2.6	22000	2.65
Quartz 4 μm	4	18099	2.65

TABLE 2.3 – Données fournisseurs des particules de quartz utilisées.

2.3 Techniques de caractérisation

Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser la taille et la chimie de surface des billes de silice produites mais également, dans la mesure du possible, des particules de quartz du fournisseur Sibelco.

2.3.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière permet de mesurer la taille de particules relativement petites supposées sphériques et soumises au mouvement brownien. La lumière d'un faisceau laser traversant la solution diluée est diffusée lorsqu'elle arrive sur une particule. Comme les particules sont en mouvements aléatoires, l'intensité de la lumière diffusée varie temporellement. Une intensité moyenne, I(t) est mesurée au cours du temps. Cette dernière varie beaucoup pour de petites particules qui se déplacent rapidement, et plus faiblement lorsqu'il s'agit de grosses particules qui bougent plus lentement. Le taux de variation de l'intensité diffusée nous renseigne donc sur la taille des particules. Il est relié à une fonction de corrélation. Le logiciel effectue ensuite un fit de cette fonction de corrélation pour en déduire la distribution de tailles.
Cette technique étant très sensible à la sédimentation des particules, au dessus de quelques micromètres il n'est plus possible de mesurer la taille des particules par DLS bien que la plage de taille mesurable indiquée par le fournisseur aille jusqu'à 100 μm. En effet le mouvement engendré par la sédimentation fausse la variation de l'intensité de la lumière diffusée due au mouvement brownien de la particule. Pour des diamètres supérieurs à 1 μm les tailles ont été mesurées par granulométrie laser.

Pour effectuer les mesures de taille par DLS nous avons utilisé le Zetasizer Nano de chez Malvern. Les particules sont diluées dans de l'eau distillée à une fraction volumique d'environ 0.025 %. L'échantillon doit être assez transparent pour permettre au laser de le traverser.

2.3.2 Granulométrie laser

Cette technique mesure la distribution de taille des particules en mesurant cette fois la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsque le faisceau laser traverse l'échantillon et rencontre une particule. Les petites particules diffusent à de petits angles

tandis que les grosses particules vont diffuser à des angles supérieurs. Un logiciel calcule via l'image de diffraction la distribution volumique des particules grâce à la théorie de Mie [53].

Il est important de noter que les modèles théoriques permettant de relier les mesures de DLS ou de granulométrie laser à une distribution de tailles de particule reposent sur l'hypothèse de particules sphériques.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un granulomètre laser Beckman Coulter LS.

2.3.3 Zétamètrie

La charge de surface des particules, ou plus exactement la charge à la frontière entre la double couche ionique, solidaire de la particule lors de ses mouvements, et le reste de la solution, est mesurée par zétamètrie. La mesure du potentiel zêta se fait en mesurant la vitesse de déplacement, v, des particules soumises à un champ électrique E. Sous l'effet du champ électrique appliqué dans la solution, les particules chargées sont attirées par l'électrode de charge opposée, c'est le principe de l'électrophorèse (Fig. 2.5). La théorie de ce principe a été décrite pour la première fois par von Smoluchovski [54] en 1921. Les forces visqueuses s'opposant à ce mouvement, l'équilibre entre les forces hydrodynamiques et électrostatiques permet de relier la mobilité des particules(en $\mathrm{m.s^{-1}.V^{-1}}$) au potentiel zêta [55]. Le bilan des forces s'exerçant sur une portion de fluide de volume dV en translation stationnaire est donné par l'équation de Navier-Stokes :

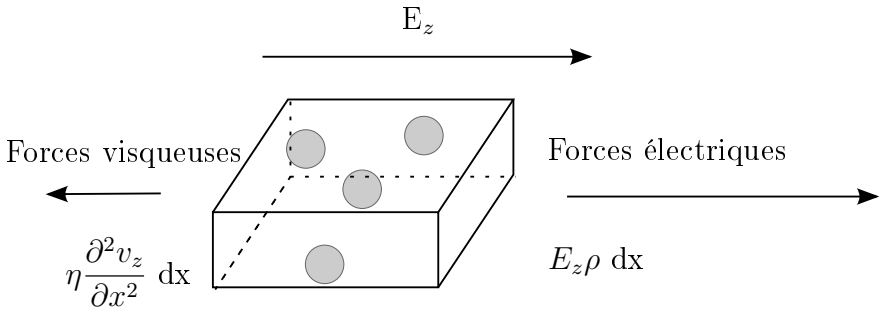


Figure 2.5 – Principe de l'électrophorèse.

$$\eta \Delta v dV - \nabla p dV + \rho E dV = 0 \tag{2.7}$$

Lors de la mesure du potentiel zêta il n'y a pas de gradient de pression appliquée. L'équation 2.7 se simplifie en :

$$\eta \Delta v + \rho E = 0 \tag{2.8}$$

Si l'on considère à présent que le champ électrique est appliqué selon la direction z comme indiqué sur la figure 2.5 et que l'on utilise l'équation de Poisson (Eq.1.20) pour calculer ρ, la densité ionique, on obtient :

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} E_z = \eta \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} \tag{2.9}$$

On intègre cette expression entre le plan de cisaillement où v=0 et le potentiel est égal au potentiel zêta (ζ) et un plan éloigné de la particule où le potentiel est nul et v=v_0. Cette expression permet de relier la mobilité électrophorétique de la particule μ_m en m.s^{-1}.V^{-1} au potentiel zêta de la particule. Ce potentiel est assimilé au potentiel de surface de la particule dans la théorie DLVO.

$$\mu_m = \frac{v}{E_z} = -\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \tag{2.10}$$

Le potentiel zêta est largement utilisé pour décrire la stabilité des systèmes colloïdaux. Plus son amplitude est élevée, plus les particules en suspension seront dispersées tandis que si sa valeur absolue est faible ($\leq$ 30mV), la stabilité ne sera plus assurée favorisant la floculation des particules. Ces phénomènes s'expliquent par la théorie DLVO développée dans le chapitre 1 et plus précisément par la portée de la force électrostatique répulsive. Ce potentiel est particulièrement sensible à la force ionique et au pH de la solution. En effet si l'on augmente la concentration en sel, les ions plus nombreux dans le milieu, vont exercer une pression plus importante sur la double couche autour de la particule et réduire son épaisseur ce qui aura pour conséquence de réduire la portée de la force électrostatique répulsive. Ainsi les particules vont pouvoir s'approcher d'avantage sous l'effet de l'attraction des forces de van der Waals. Lorsque le potentiel zêta est nul, on se situe au point iso-électrique, où les forces électrostatiques répulsives sont inexistantes.

Nous avons utilisé deux types d'appareils pour faire les mesures du potentiel zêta :

- Un zétaphoremètre CAD Instrument, composé d'une source laser, d'un capillaire en quartz placé entre deux électrodes de Palladium et d'un microscope couplé à une caméra enregistrant le mouvement des particules sous l'effet du champ électrique généré entre les deux électrodes. Une solution diluée à 0.025% volumique pour pouvoir suivre les particules est introduite dans le capillaire. L'avantage de cette technique est la mesure précise de la vitesse des particules par caméra en temps réel. Cependant la mise en place du capillaire, dans le cas du zétaphoremètre que nous avons utilisé, est délicate conduisant à des incertitudes sur le résultat final.

- le Zetasizer nano ZS de chez Malvern. Les suspensions sont diluées dans une cuve en quartz à une concentration de 0.025% volumique. Une électrode est insérée dans la cuve afin de pouvoir appliquer une tension E. La mesure de la mobilité des particules se fait par diffusion dynamique de la lumière comme pour les mesures de taille par

DLS décrites dans la sous-section 2.3.1. Un faisceau laser traverse l'échantillon, les fluctuations de la lumière diffusée sont reliées à la vitesse des particules.

Comme pour les mesures de taille par DLS, la sédimentation des particules peut altérer les mesures. Cependant on peut considérer que comparé à l'effet du champ électrique (E=10V) appliqué les effets gravitationnels sont quasi-négligeables pour les plus petites particules.
La force électrique est donnée par l'expression suivante :

$$F_e = QE \tag{2.11}$$

Dans le cas de faible potentiel de surface ($\zeta \leq 25$ mV) la charge Q d'une particule de rayon r_p s'écrit d'après l'équation de Grahame [56] :

$$Q = \varepsilon\varepsilon_0\kappa\zeta 4\pi r_p^2 \tag{2.12}$$

Donc :

$$k = \frac{F_e}{F_g} = \frac{3\varepsilon\varepsilon_0\kappa\zeta}{r_p g \Delta\rho} \tag{2.13}$$

Dans le cas de particules de 700 nm de diamètre à la force ionique I=0.05 on a $k \approx 70$, donc les forces de gravité sont bien négligeable par rapport aux forces électriques.

2.3.4 Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La mesure de la surface spécifique s'effectue selon la méthode BET du nom de ses inventeurs : Brunauer, Emmet et Teller [57]. Ce modèle permet de décrire l'adsorption multicouche de gaz à la surface des particules. L'allure des isothermes permet de révéler les caractéristiques texturales du matériau. Ces mesures sont effectuées avec un gaz non polarisé, ici l'azote (N_2), de cette façon on peut considérer que les phénomènes d'adsorption sont uniquement d'origine physique. On peut déterminer grâce à cette méthode les pores accessibles (donc ouverts en surface) et de taille caractéristique supérieure à 1 nm. De nombreux auteurs ont montré que la silice "Stöber" présente une structure interne poreuse, compte tenu de sa densité comprise entre 1.8 et 2.2 g/mL. Les isothermes d'adsorption ne permettent pas de caractériser sa porosité interne.

2.4 Caractérisation des particules

2.4.1 Silice sphérique

2.4.1.1 Observation

Les particules produites sont observées au microscope électronique à balayage (MEB) sur la figure 2.6. Les billes sont monodisperses, sphériques et semblent non-poreuses. Les mesures de la surface spécifique réalisées par BET sont présentées dans le tableau 2.5. Ces mesures confirment la porosité des billes de silice synthétisées par le procédé Stöber.

En effet les valeurs théoriques calculées dans le cas de sphères dures sont inférieures aux valeurs mesurées expérimentalement, et cela pour toutes les tailles.
D'un point de vue technique il est compliqué de vérifier la taille de chaque lot synthétisé au MEB, nous avons donc eu recours à la DLS et à la granulométrie laser.

Diamètre μm	Surface spécifique BET $m^2.g^{-1}$	Surface spécifique sphère dure $m^2.g^{-1}$
0.7	7.1	4.3
1	5.9	3
1.4	2.7	2.1

TABLE 2.4 – Surface spécifique mesurée par BET de particules de silice synthétisées.

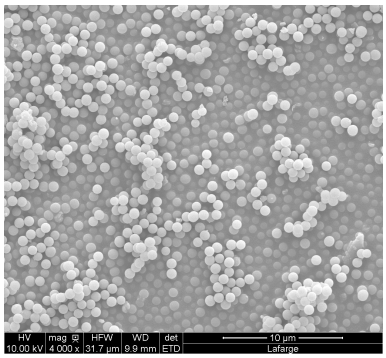
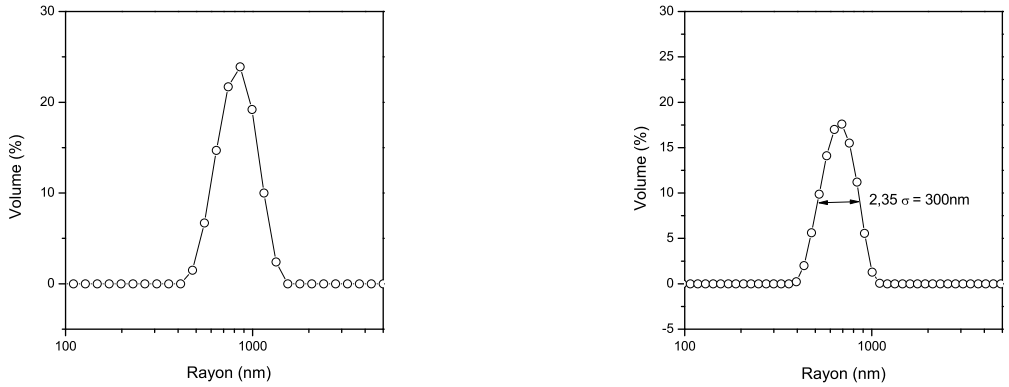


Figure 2.6 – Image MEB des billes de silice synthétisées au laboratoire, Centre de Recherche LafargeHolcim.

2.4.1.2 Taille des particules

Un exemple de distribution de taille obtenue par DLS est donné sur la figure 2.7a et par granulométrie laser sur la figure 2.7b pour un même lot de billes synthétisées au laboratoire.
On voit une différence de 10% entre ces deux techniques. La DLS fournit un rayon moyen de 800 nm tandis qu'avec la granulométrie laser, le rayon moyen avoisine les 700 nm. Cette différence ne se retrouve pas pour des rayons de bille inférieurs à 500 nm, ce qui peut s'expliquer par l'effet perturbateur de la sédimentation pour les mesures de taille en DLS pour les plus grosses particules. Comme on peut le voir sur la figure 2.7b les particules synthétisées sont relativement monodisperses avec un écart-type d'environ 100 nm.
Après chaque synthèse, la taille des particules obtenues est mesurée. Les particules ayant exactement la même taille sont regroupées en lot. Au final, trois tailles de particules monodisperses de silice ont été étudiées : 700 nm, 1 et 1.4 μm de diamètre.



(a) DLS (b) Granulométrie laser

Figure 2.7 – Distribution de taille de billes de silice synthétisées mesurée par (a) DLS et par (b) granulométrie laser.

2.4.1.3 Chimie de surface

La silice est chargée négativement à pH neutre, sa surface est recouverte de groupements silanol (SiOH) qui se dissocient en présence d'eau. Le point isoélectrique (ou point de charge nulle) de la silice se situe à pH≈2, la silice est alors globalement neutre et les forces électrostatiques répulsives quasi-inexistantes. En dessous de ce pH la silice est chargée positivement et au dessus elle possède une charge négative (Fig. 2.8). Lors de nos expériences le pH n'est pas modifié et se situe autour de 7. La silice est donc chargée négativement en surface comme les phases silicate dans les pâtes de ciment.

Les groupements silanol présents à la surface des particules de silice lui confèrent une stabilité particulière au point isoélectrique, ceux-ci on été décrits comme des petits "poils" de quelques Angstroms à sa surface. Ces groupements protubérants peuvent décaler le plan de charge et ainsi augmenter la portée des forces répulsives [25].
De plus, comme déjà souligné dans le chapitre 1, Vigil et al. [26] ont montré que ces groupements peuvent créer des liaisons entre deux surfaces de silice opposées avec une augmentation de la force d'adhésion dans le temps.

Le potentiel zêta est un paramètre important dans la compréhension des interactions colloïdales même si sa mesure porte encore à ce jour à controverse. Nous avions dans un premier temps réalisé les mesures sur le zétaphoremètre. Cependant les résultats obtenus, bien que qualitativement logiques (diminution du potentiel zêta avec la concentration en sel), sont très éloignés de ceux de la littérature [58].

Nous avons donc cherché à mesurer ce potentiel par une seconde technique, avec le Zetasizer. Ces deux méthodes ont été décrites dans la sous-section 2.3.3.
Les résultats sont présentés sur la figure 2.9. Les résultats obtenus avec le zetasizer sont

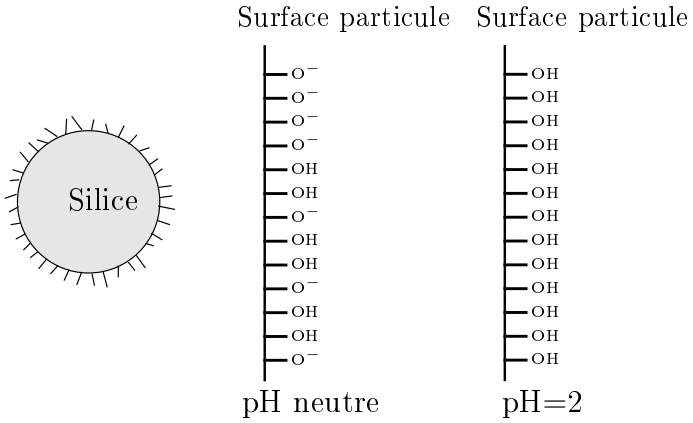
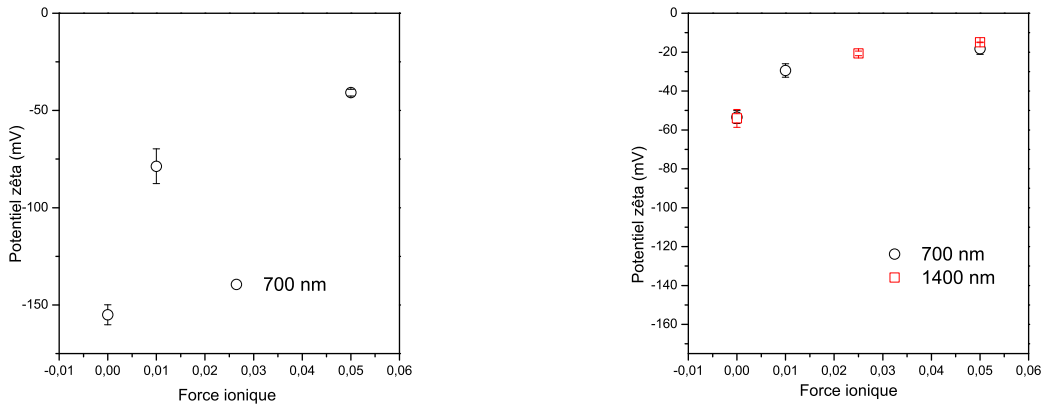


Figure 2.8 – Variation de la chimie de surface de la silice avec le pH.

proches de ceux trouvés dans la littérature.
Pour les deux techniques les mesures du potentiel n'ont pu être faites que pour des valeurs de la force ionique inférieures ou égales à I=0.05, à cause d'instabilités aux fortes conductivités. En effet pour des conductivités ioniques supérieures à 5 mS.cm^{-1}, les ions présents en solutions polarisent les électrodes et dégradent la mesure.
Ces techniques ne permettent pas de mesurer le potentiel zêta aux concentrations élevées. Cependant Johnson et al.[59] ont montré que des mesures du potentiel zêta à différentes fractions volumiques par une technique électroacoustique sont assimilables aux mesures de zétamétrie à faibles concentrations.



(a) Zétaphoremètre CAD (IFSTTAR) (b) Zetasizer (ICMPE)

Figure 2.9 – Potentiel zêta des billes de silice en fonction de la force ionique mesuré avec deux techniques différentes.

Comme prédit par la théorie, la valeur absolue du potentiel zêta diminue lorsque la force ionique augmente. La floculation des suspensions de silice sera donc de plus en plus importante avec l'augmentation de la salinité du fluide environnant.

Nous utilisons dans la suite les mesures du potentiel zêta réalisées avec le zetasizer, compte tenu des valeurs similaires trouvées dans la littérature. Cependant cette différence entre les deux techniques pose la question de la fiabilité des mesures. La valeur du potentiel zêta joue un rôle important dans la modélisation des forces colloïdales interparticulaires. Une incertitude de sa valeur peut modifier de façon conséquente les potentiels d'interaction.

2.4.2 Quartz Broyé

Bien que les particules de quartz soient loin d'être sphériques, il est possible d'obtenir une distribution de tailles par granulométrie laser (Fig .2.10). Les particules ont un diamètre moyen de 2μm et un écart-type beaucoup plus élevé que les particules sphériques, d'environ 600 nm.

Une mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET est reportée dans le tableau 2.3.

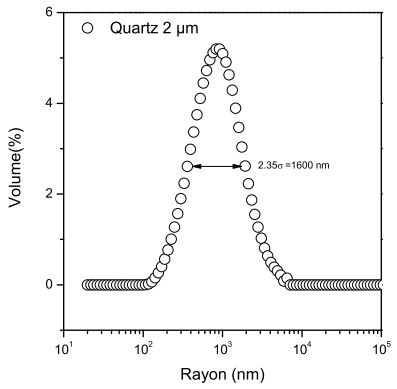


Figure 2.10 – Distribution granulométrique des particules de quartz de diamètre moyen 2 μm.

Quelques mesures de potentiel zêta ont également été réalisées sur les particules de quartz 2 μm avec le zetasizer. On peut voir sur la figure 2.11 que les valeurs sont légèrement différentes de celles mesurées pour la silice sphérique. Cependant le même type de comportement lorsque l'on ajoute du sel est observé : le potentiel zêta, bien que de valeur absolue plus faible, diminue lorsque l'on augmente la force ionique.

Ces résultats sont à nuancer compte tenu de la polydispersité et de la forme des particules. Les modèles derrière les calculs permettant de mesurer la mobilité des particules ne sont pas adaptés pour des particules non sphériques. Cela permet toutefois d'avoir une appréciation qualitative du comportement des surfaces en présence de sel.
Le quartz est calciné pendant le procédé d'extraction, nous avons vérifié en calcinant des billes de silice sphériques que cela ne modifiait pas la valeur du potentiel zêta.

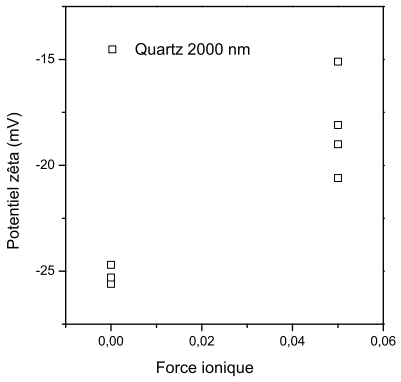


Figure 2.11 – Potentiel zêta des particules de quartz de diamètre moyen 2μm en fonction de la force ionique.

Dans un premier temps nous avons cherché à faire évoluer un seul paramètre à la fois, la forme des particules. Nous avons testé différents protocoles afin de réduire la polydispersité des particules de quartz : par sédimentation et par centrifugation à différentes vitesses. Les résultats se sont avérés peu concluants et nous n'avons pas poursuivi dans cette direction. Deux diamètres moyens de quartz broyé sont étudiés, 2μm et 4μm, avec une distribution granulométrique large.

Matériau	Diamètre moyen (μm)	Densité	Surface spécifique BET (m^2/g)
Bille 0.7 μm	0.7	2	7.1
Bille 1 μm	1	2	5.9
Bille 1.4 μm	1.6	2	2.7
Quartz 2 μm	2.6	2.65	6.25
Quartz 4 μm	4	2.65	4.85

TABLE 2.5 – Caractéristiques des particules de silice utilisées.

2.5 Formulation des suspensions

2.5.1 Paramètres étudiés

Pour fabriquer les suspensions, les particules de silice sont mises en suspension en solution aqueuse. Plusieurs paramètres sont variés, notamment la concentration en sel du fluide suspendant, ce qui impacte directement comme expliqué dans le chapitre 1, l'amplitude des forces électrostatiques de répulsion. En effet plus l'on augmente la concentration en sel

plus la double couche va s'affiner favorisant l'attraction entre particules à cause du potentiel de van der Waals. Ainsi plus la concentration en sel est élevée, plus le système aura tendance à floculer. Nous utilisons tout au long des expériences, sauf mention contraire, un sel divalent, le chlorure de calcium ($CaCl_2$). Les particules de silice sont chargées négativement, comme l'ont démontrées les mesures du potentiel zéta. L'utilisation d'un contre ion divalent (Ca^{2+}), augmente son action sur les forces électrostatiques à cause de sa double charge positive. De plus les ions calcium sont présents en grande quantité dans les pâtes cimentaires ce qui a motivé l'utilisation de ce sel. Dans la suite nous parlerons en terme de force ionique (notée I). Pour rappel cette grandeur est liée à la concentration ionique par l'équation 2.14.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \tag{2.14}$$

avec c_i la concentration en mol.L^{-1} de l'ion i et z_i sa valence.
La fraction volumique des suspensions est également modifiée. Elle varie entre 0.27 et 0.39. En effet pour des ϕ_v faibles le système n'est pas un fluide à seuil et pour des ϕ_v plus élevées le système est rhéoépaississant ce qui n'est pas le domaine qui nous intéresse.
L'ensemble des paramètres et valeurs est répertorié dans le tableau 2.6.

Type de particule	Force ionique	Fraction volumique
Billes de silice (0.7/1/1.4 μm) Quartz (2 et 4 μm)	0.05/0.1/0.15/0.2	0.27/0.31/0.35/0.39

TABLE 2.6 – Formulation des suspensions de silice.

2.5.2 Préparation des suspensions

Les suspensions étudiées sont fortement thixotropes, c'est à dire qu'elles se structurent dans le temps. La préparation des échantillons doit donc être parfaitement définie pour éviter que les résultats n'apparaissent incohérents en raison d'un manque de contrôle de l'état initial du matériau.

Les étapes suivies lors de la préparation sont les suivantes :

- Les particules, en voie sèche, sont dispersées dans de l'eau distillée (Ω = 18 ohms), 15 g de particules pour 200 g d'eau, la solution est agitée pendant environ 15 h pour assurer une hydratation homogène.

- La solution est sonifiée pendant 15 min dans un bain à ultrasons transsonic 780/H de Elma.

- ➢ La solution est ensuite centrifugée à 4600 tour/min pendant 6 minutes pour concentrer la suspension. L'eau surnageante en sortie de la centrifugeuse est éliminée.

- ➢ Suivant la fraction volumique la masse nécessaire d'eau est ajoutée.

- ➢ La suspension est alors homogénéisée au vortex puis l'on rajoute le sel (solution $CaCl_2$ à 1 mole/L) à l'aide d'une micropipette Eppendorf (quelques centaines de μL) selon la force ionique souhaitée.

- ➢ La suspension est de nouveau homogénéisée puis la cuve du rhéomètre est remplie.

- ➢ Avant de commencer les mesures, la cuve est exposée aux ultrasons pendant 1 minute afin d'éliminer d'éventuelles bulles d'air ayant pu apparaître pendant le remplissage.

A partir du moment où la suspension est concentrée par centrifugation il s'écoule 25 minutes avant le lancement de la mesure rhéométrique.
L'aspect des suspensions préparées est très variable suivant la fraction volumique et la force ionique étudiées : elles peuvent être très liquides jusqu'à des systèmes très pâteux.
La fraction volumique des suspensions préparées est vérifiée à posteriori par pesée de l'extrait sec.

2.5.3 Vieillissement et recyclage des billes

Les billes de silice synthétisées étant disponibles en faible quantité, nous avons donc cherché à les réutiliser plusieurs fois. Après chaque expérience de rhéométrie les billes sont rincées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer le sel en solution et restent en solution entre deux utilisations.
Nous avons réalisé plusieurs fois la même formulation avec le même lot de billes afin de valider la réutilisation des billes. Les suspensions sont caractérisées par rhéométrie selon le protocole détaillé dans le chapitre 3.

La figure 2.12 présente l'évolution des caractéristiques rhéométriques de deux formulations en fonction du nombre de réutilisations des lots de billes. On peut voir qu'à partir de la troisième utilisation les propriétés rhéologiques diminuent un peu à formulation fixe (ϕ_v et I). Nous choisissons de n'utiliser que deux fois chaque lot de billes. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette altération comme la diminution des groupements silanol en surface ou bien l'insertion d'impuretés par les manipulations successives.

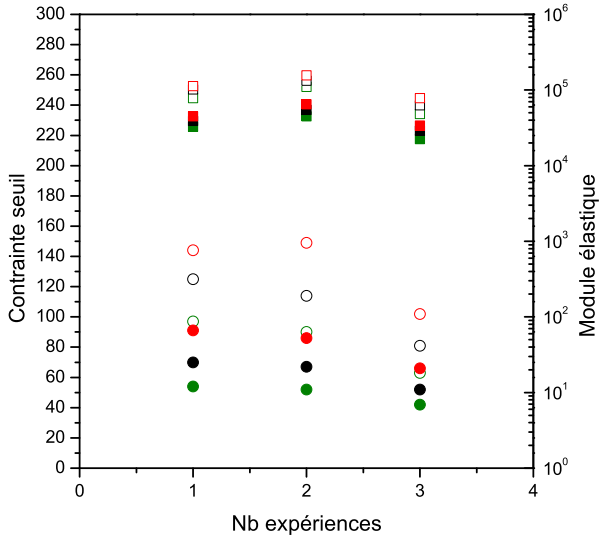


Figure 2.12 – Evolution de la contrainte seuil (ronds) et du module élastique (carrés) pour des suspensions de billes de 700 nm de diamètre à ϕ_v=0.31 (symboles pleins) et ϕ_v=0.35 (symboles vides) et I=0.15 en fonction du nombre de recyclages.

En résumé

- Les suspensions modèles sont constituées de particules de silice sphériques monodisperses suspendues en solution aqueuse.
- Deux types de particules sont utilisés : des billes monodisperses entre 0.7 et 1.4 μm de diamètre et des particules de quartz polydisperses, de forme anguleuse, avec des diamètres moyens de 2 et 4 μm.
- Un sel divalent, le chlorure de calcium ($CaCl_2$), est ajouté dans la solution aqueuse, pour modifier les forces électrostatiques interparticulaires et obtenir des suspensions plus ou moins floculées.
- Le pH des suspensions n'est pas modifié et se situe entre 6 et 7. Dans ces conditions les particules sont chargées négativement. L'ajout de sel diminue la valeur absolue du potentiel zêta.
- On étudie des suspensions avec des fractions volumiques comprises entre 30 et 40% et des forces ioniques entre 0.05 et 0.2.

Chapitre 3

Méthode et mesures rhéométriques

Nous allons voir dans ce chapitre le protocole rhéométrique mis au point pour caractériser les suspensions de silice et de quartz et les principes sur lesquels reposent ces mesures.

Sommaire

3.1 Généralités 66
3.1.1 Rhéologie linéaire 67
3.1.1.1 Fluide newtonien 68
3.1.1.2 Solide élastique 69
3.1.1.3 Matériau viscoélastique 69
3.1.2 Rhéologie non linéraire 70
3.1.2.1 Fluides à seuil simple 70
3.1.2.2 Matériau thixotrope 71
3.1.3 Effets perturbateurs 71
3.2 Rhéométrie en cellule Couette 73
3.2.1 Choix de la géométrie 73
3.2.2 Dispositif expérimental 74
3.2.3 Expressions de la contrainte et du taux de cisaillement 75
3.2.3.1 Expression de la contrainte 75
3.2.3.2 Expression du taux de cisaillement 76
3.2.4 Reconstruction du profil de vitesse dans l'entrefer 78
3.2.5 Effets perturbateurs 81
3.3 Mesures expérimentales 82
3.3.1 Module élastique 82
3.3.2 Contrainte seuil 84
3.3.3 Cycle rhéométrique 85

3.1 Généralités

La rhéologie est l'étude des propriétés d'un matériau sous écoulement. La description du comportement des matériaux se fait dans le cadre de la mécanique des milieux continus. L'état de contrainte, $\underline{\underline{\sigma}}$ en tout point du fluide est défini par le tenseur des contraintes :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}} \tag{3.1}$$

avec $p{=}-\frac{1}{3}tr(\underline{\underline{\sigma}})$ et $\underline{\underline{I}}$ le tenseur identité du second ordre.
La contrainte se divise en une partie isotrope, $-p\underline{\underline{I}}$ et une partie déviatorique $\underline{\underline{\tau}}$ qui est responsable de la mise en mouvement du fluide dans le cas d'un fluide incompressible.
Décrire le comportement d'un fluide consiste à trouver la relation entre le tenseur de contrainte déviatorique $\underline{\underline{\tau}}$, que nous appellerons contrainte dans la suite, et le tenseur des déformations ou des taux de déformation, notés respectivement $\underline{\underline{E}}$ et $\underline{\underline{D}}$. Le tenseur $\underline{\underline{D}}$ est égal à :

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2}(grad\underline{v} +^t grad\underline{v}) \tag{3.2}$$

avec $\underline{v}$ le champ de vitesse. Le tenseur $\underline{\underline{E}}$ est égal à :

$$\underline{\underline{E}} = \frac{1}{2}(\nabla\underline{\xi} +^t \nabla\underline{\xi}) \tag{3.3}$$

où ξ est le champ de déplacement. Dans le cas où la transformation est infinitésimale et les déplacements petits (hypothèse des petites perturbations), on a :

$$\underline{\underline{D}} \approx \dot{\underline{\underline{E}}} \tag{3.4}$$

Ces tenseurs sont tridimensionnels, poser le problème dans une géométrie simple permet de diminuer le nombre de paramètres à étudier. Une solution est de considérer le cisaillement simple d'un fluide entre deux plans. Le plan supérieur est en mouvement à la vitesse V parallèlement au plan inférieur qui est fixe. La vitesse à une hauteur y est égale à $\underline{v} = Vy\underline{x}$ (Fig. 3.1). Dans cette configuration le tenseur des taux de déformation s'écrit :

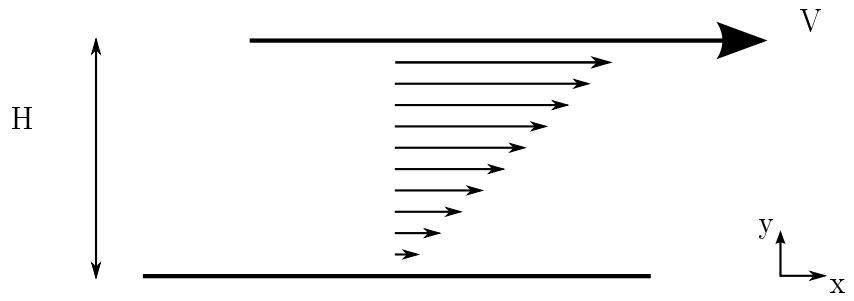


Figure 3.1 – Cisaillement simple entre deux plans parallèles séparés par la hauteur H. Le plan supérieur se déplace à la vitesse V.

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2}\frac{dv_x}{dy}\underline{\underline{\delta}}_{xy} \tag{3.5}$$

Avec $\underline{\underline{\delta}}_{xy} = \underline{x}\underline{y} + \underline{y}\underline{x}$ Le seul terme non nul est D_{xy} et par symétrie D_{yx}. Dans le cas des petites perturbations le tenseur des déformations $\underline{\underline{E}}$ est de la même forme :

$$\underline{\underline{E}} = \frac{1}{2}E_{xy}\underline{\underline{\delta}}_{xy} \tag{3.6}$$

On peut définir le taux de cisaillement par :

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy} \tag{3.7}$$

Dans cette géométrie, le tenseur déviatorique des contraintes s'écrit sous la forme :

$$\underline{\underline{\tau}} = \tau\underline{\underline{\delta}}_{xy} \tag{3.8}$$

Le comportement du matériau est décrit par une loi de comportement qui relie le tenseur $\underline{\underline{\tau}}$ au tenseur des taux de déformation $\underline{\underline{D}}$ ou au tenseur des déformations $\underline{\underline{E}}$. Dans le cadre de ce travail on supposera que la loi de comportement s'écrit sous la forme :

$$\underline{\underline{\tau}} = F(t,d)\underline{\underline{E}} \tag{3.9}$$

Loi valable pour un matériau isotrope, où d désigne l'histoire de chargement. La loi de comportement seule ne permet pas de décrire les évolutions subies par un volume de matériau. Il faut également prendre en compte les lois de conservation de la masse et de la quantité de mouvement, les conditions aux limites décrivant le chargemement appliqué au volume du matériau considéré ainsi que les conditions initiales dans le cas d'un problème d'évolution. Une présentation exhaustive de ces équations sortent du cadre imparti à ce travail, le lecteur intéressé est renvoyé aux ouvrages généraux traitant de la mécanique des milieux continus [60] ou de la rhéologie [5, 61, 62] pour un exposé complet de ces concepts. Pour ce qui concerne ce travail il suffit de retenir que les matériaux étudiés sont incompressibles, ce qui s'écrit :

$$tr\underline{\underline{D}} = div\underline{v} = 0 \tag{3.10}$$

ou

$$tr\underline{\underline{E}} = div\underline{\xi} = 0 \tag{3.11}$$

3.1.1 Rhéologie linéaire

Le comportement d'un matériau est linéaire quand la contrainte de cisaillement $\underline{\underline{\tau}}$ dépend linéairement de $\underline{\underline{D}}$, de $\underline{\underline{E}}$ ou des deux à la fois. Si la contrainte dépend de $\underline{\underline{E}}$, alors la loi de comportement n'a de sens que dans le régime des petites perturbations. On considère ici une sollicitation de cisaillement simple entre deux plans parallèles infinis (Fig. 3.1). On applique au matériau une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 suffisamment faible :

$$\gamma(t) = \gamma_0 coswt \tag{3.12}$$

En régime linéaire la contrainte dans le matériau est proportionnelle à la déformation :

$$\tau(t) = \tau_0 cos(wt + \phi) \tag{3.13}$$

avec ϕ le déphasage entre la contrainte et la déformation.

La réponse en contrainte peut se décomposer en deux termes. Un terme en phase avec la déformation et un second terme en quadrature de phase :

$$\tau(t) = \tau_0 cos(wt)cos(\phi) - \tau_0 sin(wt)sin(\phi) \tag{3.14}$$

On définit le module élastique G' et le module visqueux G" de la manière suivante [5, 63] :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} cos(\phi) \tag{3.15}$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} sin(\phi) \tag{3.16}$$

Finalement la réponse du matériau s'écrit :

$$\tau(t) = G'\gamma_0 cos(\omega t) - G"\gamma_0 sin(\omega t) \tag{3.17}$$

Plusieurs cas limites mettent en évidence des lois de comportement particulières : le fluide newtonien, le solide élastique ou encore le matériau viscoéastique linéaire.

3.1.1.1 Fluide newtonien

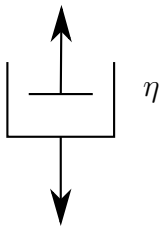
On observe pour des liquides simples (eau, huile, miel,...) un comportement newtonien. Les fluides newtoniens sont caractérisés par une relation linéaire entre la contrainte τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{3.18}$$

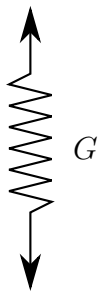
avec η la viscosité du fluide.
Le module élastique est nul, on a donc :

$$\tau(t) = G"\gamma_0 cos(wt) \tag{3.19}$$

Avec $G"=\eta\omega$. Un fluide newtonien est représenté par un amortisseur de viscosité η (Fig. 3.2a).



(a) Amortisseur de viscosité η.



(b) Ressort de raideur G.

Figure 3.2 – Modélisation (a) d'un fluide newtonien et (b) d'un solide élastique parfait.

3.1.1.2 Solide élastique

Dans le cas d'un solide élastique linéaire, la contrainte est proportionnelle à la déformation, d'après la loi de Hooke :

$$\tau = G\gamma \tag{3.20}$$

où G est le module de cisaillement du solide. La réponse du matériau est alors parfaitement en phase avec la déformation appliquée et le module visqueux est nul. Cela donne :

$$\tau(t) = G'\gamma_0 cos(wt) \tag{3.21}$$

avec $G' = G$. Un solide élastique parfait est représenté par un ressort de raideur G (Fig. 3.2b).

3.1.1.3 Matériau viscoélastique

En pratique la plupart des matériaux ont un comportement linéaire intermédiaire entre le comportement purement newtonien et le comportement complètement élastique. Ce sont des matériaux viscoélastiques avec un caractère élastique plus prononcé si $G' > G$" et au contraire plus visqueux si G" $> G$'. Ces types de matériaux sont décrits par plusieurs modèles rhéologiques. Les deux plus connus sont les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt. Ces modèles ne sont pertinents qu'aux faibles déformations.

Représentation de Maxwell

Le modèle de Maxwell est représenté par l'association en série d'un ressort de raideur G et d'un piston de coefficient d'amortissement η. Dans cette configuration la déformation est la somme des déformations de chacun des éléments. La loi de comportement résultante s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} \tag{3.22}$$

Ce qui permet de trouver les expressions de G' et G'' pour un fluide de Maxwell :

$$G'(\omega) = G\frac{\eta^2\omega^2/G^2}{1+\eta^2\frac{\omega^2}{G^2}} \tag{3.23}$$

$$G'' = \omega\eta\frac{1}{1+\eta^2\frac{\omega^2}{G^2}} \tag{3.24}$$

Représentation de Kelvin-Voigt

Le modèle de Kelvin-Voigt est schématisé par l'association en parallèle d'un ressort de raideur G et d'un piston de coefficient d'amortissement η. La contrainte totale est la somme des contraintes de chaque branche, ce qui donne comme équation rhéologique :

$$\tau = \eta\dot{\gamma} + G\gamma \tag{3.25}$$

Dans ce cas on a $G' = G$, $G''=\eta\omega$ et le matériau est solide.

3.1.2 Rhéologie non linéraire

Pour des déformations plus importantes certains matériaux présentent des comportements plus complexes et la relation entre déformation et contrainte n'est plus linéaire. Nous allons décrire quelques comportements non linéaires.

3.1.2.1 Fluides à seuil simple

Certains matériaux ne s'écoulent que si la contrainte qui leur est appliquée est supérieure à une contrainte critique, ce sont des fluides à seuil. Les fluides à seuil dits simples possèdent une loi de comportement indépendante de l'histoire de cisaillement du matériau. Sollicités en dessous de leur contrainte seuil, ces matériaux possèdent un comportement linéaire viscoélastique. Pour des contraintes supérieures à la contrainte seuil ils s'écoulent avec une viscosité apparente. Cependant ils peuvent conserver des propriétés visco-élasto-plastique en écoulement dues aux interactions présentes dans le matériau.

De nombreux fluides à seuil simples peuvent être modélisés par la loi de Herschel-Bulkley :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_c + k\dot{\gamma}^n \tag{3.26}$$

τ_c est la contrainte seuil du matériau, k, sa consistance qui rend compte des effets visqueux en régime liquide. L'indice n caractérise le régime d'écoulement du matériau.
Si $n<1$ le régime est rhéofluidifiant, la viscosité du fluide diminue avec le taux de cisaillement. Si $n>1$ on parle de comportement rhéoépaississant, la viscosité augmente avec le taux de cisaillement. Le cas particulier $n=1$ correspond aux fluides de Bingham :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_c + k\dot{\gamma} \tag{3.27}$$

Les différents types de comportement en régime liquide cités sont illustrés sur la figure 3.3.

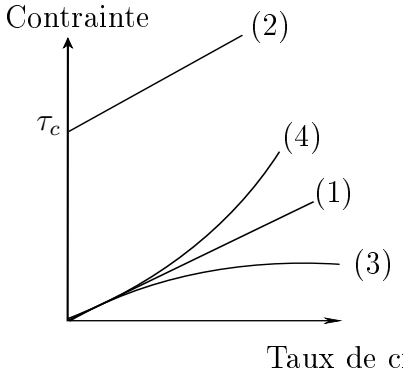


Figure 3.3 – Différents comportements rhéologiques en régime liquide : Fluide (1) newtonien, (2) de Bingham, (3) visqueux rhéofluidifiant, (4) visqueux rhéoépaississant.

3.1.2.2 Matériau thixotrope

Les suspensions que nous étudions possèdent pour la plupart une contrainte seuil mais ne rentrent pas dans la catégorie des fluides à seuil simples. La structure du matériau dépend de l'histoire de chargement du matériau : la contrainte seuil évolue dans le temps.

$$\tau(\dot{\gamma}, t) = \tau_c(\dot{\gamma}(-\infty, t), t) \tag{3.28}$$

où $\dot{\gamma}(-\infty, t)$ désigne l'histoire de cisaillement. Evidemment si on laisse la suspension au repos la valeur de la contrainte seuil dépendra du temps.

Ce type de comportement est compliqué à modéliser. Il existe quelques modèles structurels basés sur un paramètre sans dimension dépendant du temps et de l'histoire de déformation, λ, qui décrit l'état structurel du matériau. Un exemple de modèle phénoménologique est donné dans le chapitre 1. Ce type de modèle fait appel à plusieurs paramètres ajustables sans réelle signification physique.

3.1.3 Effets perturbateurs

Plusieurs effets perturbateurs peuvent modifier l'homogénéité du matériau étudié dans les situations où celui-ci est composé de plusieurs constituants (cas des suspensions).

Sédimentation

Les suspensions de silice sphérique et de quartz ne sont pas iso-denses. La densité des billes de silice est de 2g/mL et celle des particules de quartz de 2.6 g/mL, on s'attend donc à observer de la sédimentation au cours des expériences. En supposant l'absence de force colloïdale dans le système, la vitesse de sédimentation V_s pour une particule sphérique de rayon r_p isolée suspendue dans un fluide newtonien de viscosité η_0 est donnée par :

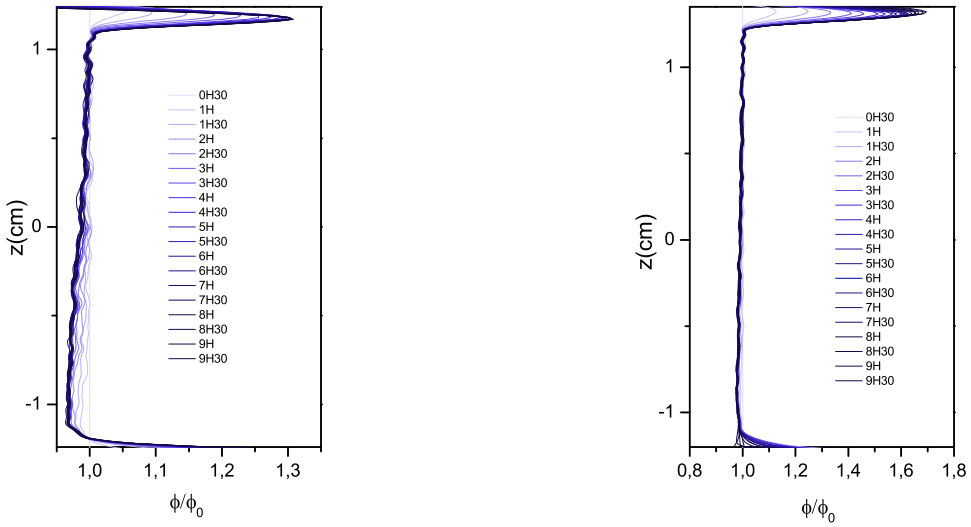
$$V_s = \frac{2}{9}\frac{\Delta\rho g r_p^2}{\eta_0} \tag{3.29}$$

avec
$\Delta\rho$: la différence de masse volumique entre la particule et le fluide suspendant en kg.m^{-3}
g : l'accélération gravitationnelle en m.s^{-2}
r_p : le rayon de la particule en m.
Dans le cas de suspensions concentrées, on peut utiliser l'expression donnée par Richardson et Zaki [64] faisant intervenir la fraction volumique en particule ϕ_v :

$$V_s(\phi_v) = V_s(0)\,(1-\phi_v)^n \tag{3.30}$$

avec
$V_s(0)$ la vitesse de sédimentation d'une particule isolée.
n =4.65 pour les faibles nombres de Reynolds et n =2.5 pour Re>500.
Lorsque le matériau est au repos on a dans le cas d'une suspension de silice sphériques de diamètre 1.4 μm à 30% volumique (concentration la plus faible que nous étudions) V_s = 2.3 $10^{-1}\mu$m.s^{-1}.
Lorsque le matériau est précisaillé à 200 s^{-1} on a pour la même suspension, V$_s$ = 5.0 $10^{-1}\mu$m.s^{-1}. La sédimentation est favorisée par l'écoulement. En négligeant les forces d'interaction colloïdale qui rendent le système plus cohésif sous précisaillement les particules sédimentent de 1 mm toutes les 30 minutes.

Nous avons vérifié expérimentalement par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) que la sédimentation n'altérait pas les mesures expérimentales.
L'IRM [65] est une technique de caractérisation non destructive basée sur la modification de l'aimantation des spins nucléaires de certains atomes d'un milieu, grâce à l'action de deux champs magnétiques conjoints. Le noyau le plus fréquemment utilisé, comme dans nos expériences, est le noyau de l'atome d'hydrogène qui possède un moment magnétique intrinsèque très élevé. Le signal obtenu suite aux impulsions magnétiques générées est proportionnel à la présence de protons, donc ici aux molécules d'eau. Le suivi dans le temps de l'intensité du signal de l'eau donne des informations sur les possibles variations de concentration et à fortiori sur l'avancée de la sédimentation.
Lors des expériences la suspension étudiée est placée dans un pot en plastique fermé de diamètre 3.5 cm sur une hauteur d'environ 2 cm. Deux suspensions, l'une de silice, l'autre de quartz, ont été homogénéisées puis laissées au repos pendant plusieurs heures dans l'IRM. Toutes les 30 minutes le signal lié à la présence d'eau est mesuré.
On observe sur la figure 3.4, aussi bien pour la suspension de silice sphérique (Fig. 3.4a) que pour celle de quartz (Fig. 3.4b) un léger tassement en haut de l'échantillon. La concentration de la solution aqueuse suspendante augmente légèrement pendant les premières heures puis semble se stabiliser après environ 5 heures de repos. Une fine pellicule d'eau de quelques millimètres surplombe l'échantillon à sa sortie de l'IRM. Par opposition on observe en bas de l'échantillon une légère diminution de la concentration en eau. Cependant excepté aux extrémités de l'échantillon, la concentration est peu modifiée et ce durant plusieurs heures. Nos expériences rhéométriques durent en moyenne une heure, la sédimentation des particules est donc peu perturbatrice.



(a) suspension de silice sphérique 1.5 μm à 35% volumique et I=0.15

(b) suspension de quartz 2 μm à 35% volumique et I=0.1

Figure 3.4 – Mesures IRM de l'évolution du rapport de la fraction volumique en eau sur la quantité d'eau initiale en fonction de la hauteur dans l'échantillon au repos.

Il aurait été intéressant de faire ce suivi IRM en dynamique car la sédimentation est favorisée par l'écoulement, mais pour des raisons techniques cela n'a pas été possible durant la thèse.

Migration

Dans les suspensions, des phénomènes de migration des particules sous cisaillement sont également observables. Cependant il a été démontré dans la littérature que pour des suspensions concentrées de particules colloïdales la migration était négligeable. Des mesures locales sous IRM auraient permis de confirmer cette hypothèse.

3.2 Rhéométrie en cellule Couette

3.2.1 Choix de la géométrie

Comme pour toute expérience, il est important d'analyser les facteurs pouvant perturber les mesures et tenter de les éliminer. Cela est particulièrement vrai pour les expériences de rhéométrie qui donneront une valeur du couple et du déplacement angulaire même si le matériau est inhomogène. Différents phénomènes perturbateurs peuvent intervenir au cours d'expériences sur des suspensions concentrées, notamment de la sédimentation et de

la migration comme citées précédemment mais également du glissement aux parois ou du séchage.

Les géométries classiques utilisées en rhéométrie sont principalement le cône-plan, le plan-plan et la géométrie Couette. La vitesse de sédimentation calculée dans la sous-section 3.1.3 est loin d'être négligeable et peut largement influencer les résultats expérimentaux, notamment si l'on utilise une géométrie cône-plan ou plan-plan où la hauteur de l'échantillon est faible. Dans ces géométries, le chargement (rotation ou couple imposé) est appliqué à l'échantillon du matériau par l'outil supérieur à l'endroit le plus affecté par la sédimentation (voir Fig. 3.4). Il est évident que l'emploi des ces géométries peut significativement affecter la mesure des caractéristiques rhéologique si le matériau sédimente. C'est pour cette raison, principalement, que nous avons choisi de travailler avec une géométrie de type Couette (Fig. 3.5). Compte tenu des valeurs théoriques des vitesses de sédimentation, l'effet de la sédimentation sur les expériences est atténué par la hauteur du cylindre.

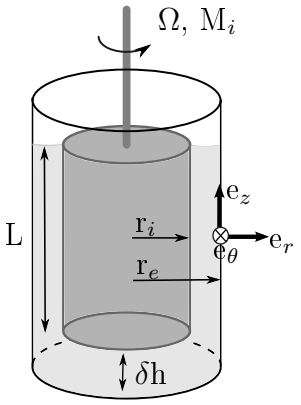


Figure 3.5 – Schéma de la géométrie Couette.

3.2.2 Dispositif expérimental

Rhéomètre

Les mesures de rhéométrie sont effectuées avec un rhéomètre contrôlé en contrainte : Le Kinexus Ultra+ de Malvern (Fig. 3.6). Un couple M_i ou bien un déplacement angulaire δw, par rétroaction, est appliqué à la géométrie supérieure. Un module de contrôle de la température est présent. Dans la suite toutes les expériences sont réalisées à 20°C.

Géométrie Couette

La géométrie Couette nécessite une quantité plus importante de matériau comparée à des géométries cône-plan ou plan-plan, mais permet de s'affranchir d'un certain nombre de phénomènes perturbateurs, décrits précédemment. Les dimensions de la géométrie Couette striée (Fig. 3.8) sont détaillées dans le tableau 3.1.

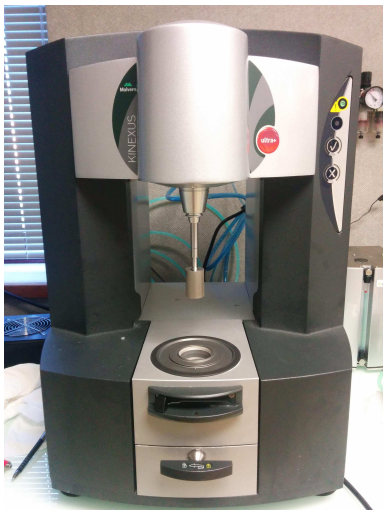


Figure 3.6 – Rhéomètre Kinexus Ultra+ de Malvern.

Rayon du cylindre mm	Longueur du cylindre mm	Rayon de la cuve mm	Entrefer latéral mm	Entrefer au fond mm	Volume échantillon mL
r_i	L	r_e	δ	Δh	V_{ech}
12.5	37.5	13.75	1.25	7	10

TABLE 3.1 – Caractéristiques de la géométrie de type Couette striée à entrefer fin.

La largeur de l'entrefer est bien supérieure (trois ordres de grandeur) au diamètre des particules étudiées ($\sim$ 1 μm). Il n'y a pas de problème de confinement.

3.2.3 Expressions de la contrainte et du taux de cisaillement

Nous utilisons lors des expériences une géométrie de type Couette schématisée sur la figure 3.5 et dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3.1. Le fluide est situé entre deux cylindres coaxiaux. Un couple M_i est appliqué au cylindre interne. Si le couple est suffisamment élevé (dans le cas des fluides à seuil), le cylindre tourne à la vitesse angulaire Ω et le matériau situé entre les deux cylindres est cisaillé. Le cylindre extérieur est fixe. Les parois sont striées afin de limiter le glissement.
Afin de décrire l'écoulement du matériau cisaillé entre les deux cylindres, il convient de donner les expressions de la contrainte et du taux de cisaillement au sein de l'entrefer.

3.2.3.1 Expression de la contrainte

Considèrons le système de coordonnées cylindriques (r,θ,z). On a $v_r = v_z = 0$ et $v_\theta = r\omega(r)$ avec $\omega(r_i) = \Omega$ la vitesse du cylindre interne. De plus le cylindre externe est fixe donc $v_\theta(r_e)=0$ et à la paroi du cylindre intérieur on a $v_\theta(r_i)=\Omega\ r_i$. Compte tenu

de la symétrie du champ de vitesse, $\tau_{r\theta}$ est la seule composante non nulle du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\tau}}$ pour les matériaux considérés ici.

En coordonnées cylindriques (cf Annexe A), l'équation de la convervation du mouvement, sans force de volume et dans le cas où les efforts d'inertie sont négligeables, en θ devient (3.31) :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta}) = 0 \tag{3.31}$$

En intégrant cette équation entre le cylindre interne et le cylindre externe on obtient :

$$\tau_{r\theta} = \frac{C}{r^2} \tag{3.32}$$

Or en $r = r_i$ on a d'après la conservation du moment :

$$\frac{M_i}{r_i} = -\tau_{\theta r}(r_i)2\pi r_i L \tag{3.33}$$

avec M_i le couple appliqué à la paroi interne en N.m et L la longueur du cylindre interne. L'expression finale de la contrainte en fonction de la position en r dans l'entrefer s'exprime ainsi :

$$\tau = \tau_{\theta r} = \frac{-M_i}{2\pi L r^2} \tag{3.34}$$

On connaît en tout point de l'entrefer la contrainte de cisaillement appliquée. Il faut à présent déterminer l'expression du taux de cisaillement dans l'entrefer pour obtenir la loi de comportement du matériau.

Le coefficient permettant de relier la contrainte en r au couple appliqué M_i est [a] :

$$\alpha(r) = \frac{1}{2\pi L r^2}$$

Donc à la paroi interne on a :

$$\alpha_i = \frac{1}{2\pi L r_i^2} = 27162\ m^{-3}$$

a. par commodité nous considérons la valeur absolue

3.2.3.2 Expression du taux de cisaillement

D'après l'Annexe A le taux de cisaillement s'écrit :

$$\dot{\gamma} = 2D_{r\theta} = \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} = r\frac{d}{dr}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) \tag{3.35}$$

Entrefer étroit

Lorsque l'entrefer utilisé est étroit, $r_i/r_e \geqslant 0.99$, on peut considérer que le taux de cisaillement est constant dans tout le volume de l'entrefer :

$$\dot{\gamma} = r\frac{d}{dr}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) = K \tag{3.36}$$

Une simple intégration de l'équation 3.36 avec les conditions aux limites conduit au résultat.

$$\int_\Omega^0 \frac{d}{dr}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) = K\int_{r_i}^{r_e}\frac{dr}{r} \tag{3.37}$$

On trouve :

$$\dot{\gamma}_{constant} = K = \frac{-\Omega}{ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)} = \frac{-r_i\Omega}{r_e - r_i} \tag{3.38}$$

Entrefer large

Dans notre cas l'entrefer est considéré large, $r_i/r_e = 0.91$. En pratique il est très rare de se situer dans l'approximation d'un entrefer étroit. On ne peut pas considérer que le taux de cisaillement est constant dans l'entrefer. Pour déterminer le taux de cisaillement il faut alors connaître ou faire une hypothèse sur la loi régissant le comportement du matériau étudié (fluide newtonien, fluide de Bingham,...). Par exemple, si l'on se place dans le cas d'un fluide newtonien incompressible, en régime stationnaire et en négligeant les forces extérieures, on a d'après les équations de Navier-Stokes (Annexe A eq. A.6) et la symétrie du champs de vitesse :

$$0 = \eta\left(\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r^2}\right) \tag{3.39}$$

On réécrit cette équation sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\right) = 0 \tag{3.40}$$

Puis on intègre jusqu'à obtenir :

$$v_\theta(r) = \frac{A}{2}r + \frac{B}{r} \tag{3.41}$$

En s'aidant des conditions aux limites, $v_\theta(r_i) = \Omega r_i$ et $v_\theta(r_e) = 0$, on obtient l'expression finale du taux de cisaillement pour un matériau newtonien au cylindre interne ($r=r_i$), à savoir :

$$\dot{\gamma}_{newtonien} = \frac{-2\Omega r_e^2}{r_e^2 - r_i^2} \tag{3.42}$$

Si l'on compare les expressions du taux de cisaillement dans le cas d'une géométrie Couette à entrefer fin et dans le cas d'un fluide newtonien dans une géométrie Couette à entrefer large cela donne en $r = r_i$ pour les caractéristiques de la géométrie utilisée dans ce travail :

$$\frac{\dot{\gamma}_{constant}}{\dot{\gamma}_{newtonien}} = \frac{r_i\,(r_e^2 - r_i^2)}{(r_e - r_i)\,2r_e^2} = 0.87 \tag{3.43}$$

Cette valeur est d'autant plus proche de l'unité que l'entrefer est fin.

Les suspensions de silice étudiées au cours de ces travaux possèdent un comportement rhéologique complexe : ce sont des fluides à seuil dont la contrainte seuil évolue avec le temps. La loi de comportement rhéologique permettant de décrire ce matériau n'est pas connue et par conséquent il en est de même pour l'expression exacte du taux de cisaillement. Cela n'a pas d'importance pour la mesure de la contrainte seuil puisque le champ de contrainte est connu dans le domaine occupé par le fluide.

Dans nos expériences, et comme c'est habituellement le cas en rhéométrie, nous nous placerons dans le cas Newtonien. Le coefficient permettant de relier la vitesse angulaire du cylindre interne au taux de déformation en r_i sera :

$$\beta = \frac{2r_e^2}{(r_e^2 - r_i^2)} = 11.52$$

3.2.4 Reconstruction du profil de vitesse dans l'entrefer

Comme nous l'avons vu dans la section précédente il n'existe pas d'expression exacte du taux de cisaillement dans un entrefer large, sans mesure locale, lorsque la loi de comportement du matériau n'est pas connue. Cependant une méthode propre aux fluides à seuil à été développée par Baudez et al.[66] afin de reconstruire le profil de taux de cisaillement dans l'entrefer d'une géométrie Couette. Cette méthode repose sur la présence d'une zone morte dans l'entrefer, c'est-à-dire qu'au dessus d'un rayon critique r_c, avec $r_i < r_c < r_e$, la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil du matériau et par conséquent le matériau reste au repos. Dans une géométrie Couette on a :

$$\dot{\gamma}(r,t) = r\omega'(r,t) \tag{3.44}$$

donc

$$d\omega(t) = \frac{\dot{\gamma}(r,t)}{r}dr \tag{3.45}$$

On intègre entre r_i et r_c à l'instant t, r_c peut dépendre du temps car la réponse du matériau dépend de l'histoire de chargement.

$$\int_{\omega_i(t)}^{\omega_c(t)} d\omega(t) = \int_{r_i}^{r_c(t)} \frac{\dot{\gamma}(r,t)}{r}dr \tag{3.46}$$

Pour éviter d'avoir à traiter les variations de r_c en fonction du temps, on intègre entre r_i et R_c avec $R_c > r_c(\mathrm{t})$ pour tous t. Dans ce cas $\omega(R_c)=0$ pour tout t et on peut reproduire le calcul en étendant le domaine d'intégration jusqu'à l'infini. En effet $\dot{\gamma}(\mathrm{r})=0$ pour $r>R_c$ d'après la définition des fluides à seuil. On obtient :

$$\omega_i(t) = -\int_{r_i}^{\infty} \frac{\dot{\gamma}(r,t)}{r} dr \tag{3.47}$$

On effectue le changement de variable

$$\tau(r,t) = -\frac{M_i(t)}{2\pi r^2 L}$$

$$d\tau(r,t) = \frac{M_i(t)}{\pi r^3 L} dr$$

Donc on obtient :

$$\omega_i(t) = \int_{\tau_i(t)}^{0} -\frac{\dot{\gamma}(r,t)}{\frac{M_i(r,t)}{\pi r^2 L}} d\tau(r,t) \tag{3.48}$$

Pour continuer ici, il faut supposer que l'on est bien capable d'associer à chaque histoire $M_i(\mathrm{t})/\pi r^2 L$ une valeur $\dot{\gamma}(\mathrm{t})$. Cette hypothèse est légitime puisque cela revient à supposer l'existence d'une loi de comportement. On obtient donc :

$$\omega_i(t) = -\int_{\tau_i(t)}^{0} \frac{\dot{\gamma}(\tau(t)}{2\tau(t)} d\tau(t) \tag{3.49}$$

$$= \int_{0}^{-\frac{M_i(t)}{2\pi r_i^2 L})} \frac{\dot{\gamma}(\tau(t)}{2\tau(t)} d\tau(t) \tag{3.50}$$

On peut alors effectuer la même opération que précédemment en $r \in [r_i; r_c]$:

$$\omega(r,t) = \int_{0}^{-\frac{M_r(t)}{2\pi r^2 L})} \frac{\dot{\gamma}(\tau(t)}{2\tau(t)} d\tau(t) \tag{3.51}$$

$$= \int_{0}^{-\frac{M_r(t)}{2\pi r_i^2 L})\frac{r_i^2}{r^2}} \frac{\dot{\gamma}(\tau(t)}{2\tau(t)} d\tau(t) \tag{3.52}$$

ce qui montre que l'on a :

$$\omega(r,t)(M_r) = \omega_i(t)(M_i = M_r \frac{r_i^2}{r^2}) \tag{3.53}$$

L'égalité 3.53 fournit donc un moyen de mesurer le champ $\omega(\mathrm{r})$ pour une valeur du moment M_r appliqué en mesurant la vitesse de rotation ($\Omega(\mathrm{t})=\omega_i(\mathrm{t})$) pour des valeurs bien choisies du moment appliqué sur le cylindre intérieur.
Donc on peut bien reconstruire le profil des vitesses pour une histoire de chargement comme

on le ferait avec un rhéomètre inséré dans l'IRM à condition qu'il y ait toujours une zone non cisaillée dans l'entrefer. L'interprétation du résultat reste bien sûr délicate dans les régimes transitoires.
La limite de cette technique est la nécessité d'une zone non cisaillée pour les couples étudiés, il faut donc un entrefer assez large pour que cette condition soit remplie et vérifiable expérimentalement.

Un exemple de profil de vitesse mesuré sur une suspensions de quartz à 35% volumique et I=0.2 est illustré par la figure 3.7. Les expériences sont réalisées dans une géométrie Couette striée de rayon interne, r_i=12.5 mm et de rayon externe r_e=18.5 mm. Le profil des vitesses est reconstruit pour un couple de 1.81 mN m ce qui correspond à une contrainte d'environ 49 Pa. On observe que le rayon critique se situe entre 16.2 et 16.8 mm. Au dessus de ce rayon la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil du matériau et ce dernier ne s'écoule donc pas.

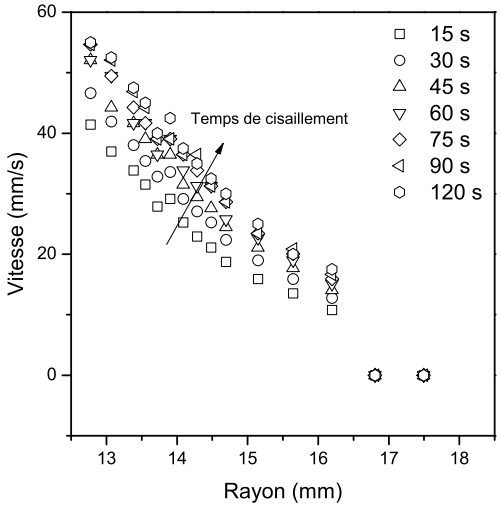


Figure 3.7 – Profil des vitesses en mm/s en fonction du rayon de l'entrefer pour une suspension de quartz broyé 2 μm à 35% volumique et I=0.2 après différentes périodes de cisaillement et pour un couple de 1.81 mN m.

Pour des raisons techniques les mesures comparatives sous IRM n'ont pas été possibles. Néanmoins avec cette technique, le volume d'échantillon nécessaire est de 1 L, ce qui n'est pas réalisable avec les suspensions de silice sphériques, mais seulement envisageable avec des suspensions de quartz.

3.2.5 Effets perturbateurs

Lors des mesures rhéométriques, outre les problèmes liés à l'homogénéité de l'échantillons vus précédemment, certains artefacts peuvent perturber les mesures.

Effet du fond

L'extrémité du cylindre est constitué d'un cône plan afin de minimiser les effets perturbateurs liés au cisaillement du volume mort de matériau situé en dessous du cylindre. Une correction calibrée par le constructeur pour le fond de cette géométrie impose de placer la pointe du cône à 9.15 mm du fond de la cuve. Nous avons choisi de nous placer à 7 mm du fond de la cuve pour limiter la quantité de produit à utiliser par expérience. Nous avons vérifié que cela ne modifiait pas les mesures. De plus cette terminaison est lisse et nous avons observé lors de tests sur une géométrie cône plan lisse du glissement avec les suspensions étudiées. L'effet perturbateur lié au fond, minimisé par le cône plan, est largement diminué par glissement. Par la suite nous ne tiendrons donc pas compte de la contribution du fond mais seulement de la partie cisaillée dans l'entrefer le long du cylindre.

Glissement

Il est fréquent d'observer des problèmes de glissement aux parois lorsque l'on travaille avec des fluides à seuil, particulièrement dans le cas de particules en suspension. Il est recommandé d'utiliser une géométrie striée, sablée, ou bien recouverte de papier de verre avec une rugosité de l'ordre de la taille des particules.
De plus étant donné la difficulté à produire des quantités importantes de billes de silice et la nécessité de travailler avec une géométrie Couette, nous avons cherché à avoir un entrefer fin pour limiter le volume de suspension requis. Nous avons opté pour une géométrie de type Couette à entrefer fin strié comme celle illustrée figure 3.8 car pour les suspensions aux plus fortes fractions volumiques le sablage de la géométrie n'était pas suffisant pour éliminer le glissement. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 3.1.

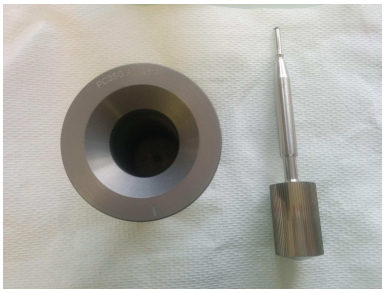


Figure 3.8 – Géométrie Couette striée.

Séchage

Pour éviter le séchage de la suspension pendant les mesures, une éponge humidifiée recouvre le clapet anti-évaporation de la cuve du rhéomètre (Fig. 3.9).

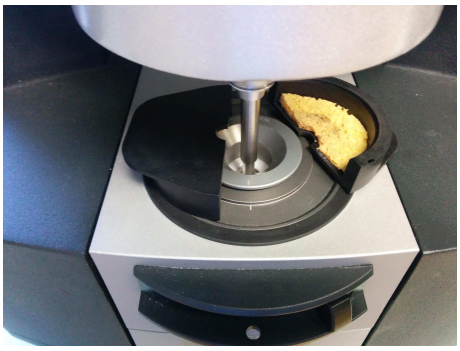


Figure 3.9 – Couvercle de la cuve du rhéomètre.

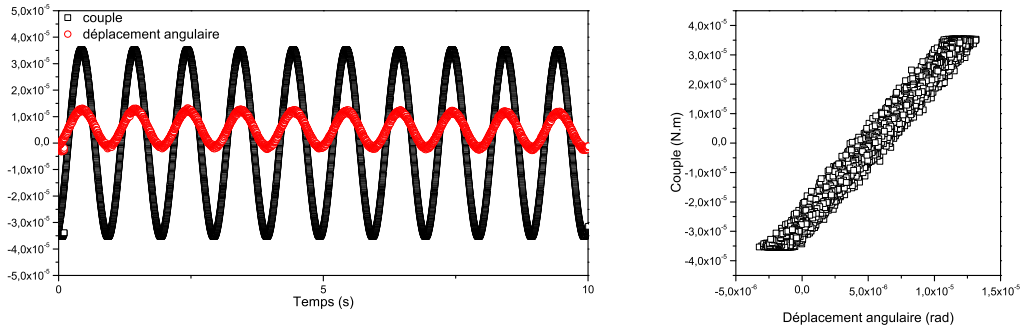
3.3 Mesures expérimentales

Deux grandeurs rhéologiques nous intéressent particulièrement pour décrire le comportement des suspensions étudiées : le module élastique et la contrainte seuil. Le module élastique est une quantité caractérisant la structuration du matériau au repos qui peut être mesurée sans perturber l'échantillon tandis que la contrainte seuil est une grandeur renseignant sur la contrainte de rupture globale du matériau. Le fluide est considéré homogène dans tout l'entrefer au moment de la mesure car notre procédure a été élaborée de façon à ne pas appliquer une histoire de chargement hétérogène à l'échantillon.

3.3.1 Module élastique

On peut suivre l'évolution de la structure du matériau au repos en continu avec la mesure du module élastique. Sa mesure consiste à appliquer des oscillations de faibles amplitudes à fréquence donnée, $\gamma(t) = \gamma_o cos(\omega t)$, au matériau dans son état solide, et à mesurer sa réponse en contrainte $\tau(t) = \tau_0 cos(\omega t + \phi)$. On note ϕ le déphasage entre la réponse en contrainte et la déformation appliquée. Si l'on travaille avec les données brutes délivrées par le rhéomètre c'est-à-dire le couple M et le déplacement angulaire, noté $\delta\omega$, on observe des courbes comme celles présentées sur la figure 3.10a. Le déphasage est très faible, le matériau est fortement élastique au repos, cela est confirmé par la figure 3.10b qui représente le couple en fonction du déplacement angulaire. On obtient pratiquement une droite, les dissipations visqueuses sont faibles. En régime élastique le déphasage entre le couple et le déplacement angulaire est relié aux modules élastique et visqueux selon :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_o} cos(\phi) \; et \; G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_o} sin(\phi) \tag{3.54}$$



(a) Déplacement angulaire et couple en fonction du temps

(b) Couple en fonction du déplacement angulaire

Figure 3.10 – Oscillations de faibles amplitudes à f=1Hz appliquées à une suspension de quartz 2 μm à 35%volumique et I=0.1 après 5 minutes de repos.

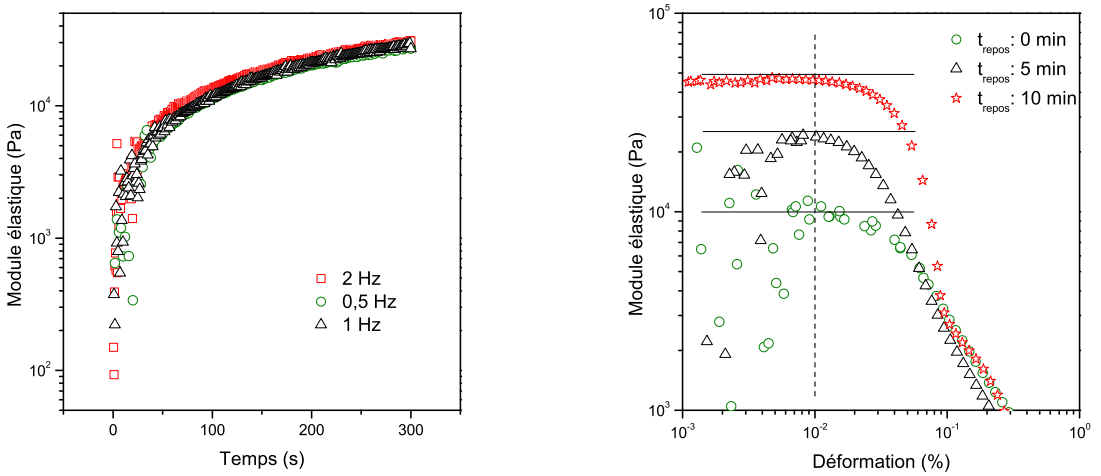
De manière similaire, ces relations restent valables si l'on applique au matériau des oscillations en contrainte et que l'on détermine le déphasage de la déformation résultante.

Impact de la fréquence

Des mesures du module élastique pour trois fréquences différentes sont présentées sur la figure 3.11a afin de vérifier que les valeurs des fréquences n'introduisent pas de biais dans la mesure (inertie,...). On applique à l'échantillon des oscillations de faibles amplitudes (γ_0=10^{-2}%) à trois fréquences différentes (f=0.5,1 et 2 Hz) pendant 5 minutes. On observe que les courbes de suivi du module élastique en fonction du temps se confondent pour les trois fréquences étudiées. La mesure du module élastique des suspensions étudiées est donc indépendante de la fréquence des oscillations appliquées, dans la gamme testée.

Domaine linéaire

On s'assure ensuite que l'on se trouve dans le domaine des petites déformations afin de ne pas perturber le système. Une rampe en déformation est appliquée au système figure 3.11b. On observe que le plateau linéaire se situe autour de 0.01% en déformation. En dessous de cette valeur on se situe dans la zone de bruit pour les plus faibles valeurs du temps de repos et au dessus on voit que le matériau se déforme et que l'on sort du domaine linéaire. De plus la figure montre que le temps de repos a un impact sur la largeur de ce plateau.
Suite à ces mises au point nous avons décidé d'appliquer des oscillations à la fréquence f=1 Hz et d'amplitude de déformation γ_o =0.01%. Le rhéomètre est piloté en contrainte, pour s'affranchir du bruit lié à la rétroaction. Pour se maintenir à γ_o il faut adapter la contrainte en fonction du temps car le matériau est thixotrope et se structure au repos.



(a) Module élastique pour différentes fréquences d'oscillation

(b) Module élastique en fonction de l'amplitude de déformation et pour différents temps de repos

Figure 3.11 – Mesure du module élastique d'une suspension de quartz de 2 μm à 35% volumique et avec une force ionique I=0.1.

On effectue des boucles de 10 secondes avec une adaptation en fin de boucle de l'amplitude en contrainte des oscillations en fonction du module élastique mesuré lors de cette boucle. Un schéma explicatif du protocole de mesure est présenté sur la figure 3.12. Lors des expériences suivantes le module élastique est mesuré après un précisaillement à 200s^{-1} pendant 3 minutes du matériau, en faisant varier le temps de repos entre 5 et 20 minutes.

3.3.2 Contrainte seuil

La seconde grandeur mesurée est la contrainte seuil du matériau. Les suspensions sont thixotropes, cette grandeur varie donc avec le temps de repos. Il existe différentes techniques pour mesurer la contrainte seuil. On peut, par exemple, appliquer une faible vitesse de cisaillement et relever la contrainte pour laquelle le matériau se met en écoulement. On peut également faire des mesures de fluage, c'est-à-dire appliquer une contrainte constante et regarder l'évolution de la vitesse de cisaillement. Cette méthode nécessite d'avoir une idée préalable de la contrainte seuil du fluide. Dans notre cas les formulations étudiées varient beaucoup et conduisent à des contraintes seuil étalées sur plus d'un ordre de grandeur.

Comme pour la mesure du module élastique, nous privilégions le pilotage en contrainte des mesures. De ce fait nous appliquons une rampe linéaire en contrainte croissante de 0 à 400 Pa en 2 minutes. Toutefois afin de ne pas déstructurer plus les suspensions que pendant le précisaillement, la contrainte appliquée s'interrompt automatiquement lorsque la vitesse atteint celle du précisaillement, donc lorsque $\dot{\gamma}$ >200 s^{-1}. Une expérience type est présentée sur la figure 3.13. La contrainte seuil du matériau augmente avec le temps de repos, signe que le matériau se structure.

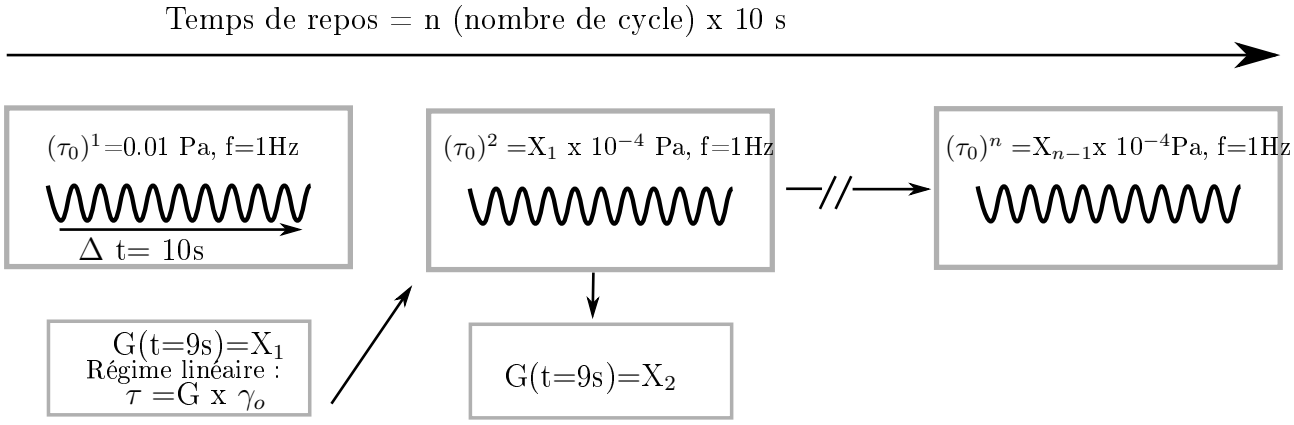


Figure 3.12 – Protocole de mesure du module élastique avec contrôle de l'amplitude de la contrainte appliquée pour obtenir des déformations dont l'amplitude reste proche de 0.01%.

3.3.3 Cycle rhéométrique

Nous nous intéressons particulièrement à la cinétique de la structuration des suspensions étudiées à travers l'évolution temporelle du module élastique et de la contrainte seuil. Pour ce faire nous avons mis au point le cycle rhéométrique détaillé sur la figure 3.14.

Le matériau est tout d'abord précisaillé à $200s^{-1}$ pendant 10 minutes afin de partir d'un état destructuré de référence. Ensuite une première rampe en contrainte de 0 à 400 Pa permet de mesurer la contrainte seuil du matériau à t_0 (état de référence). Cette première partie est représentée en bleu sur la figure 3.14.
L'échantillon est ensuite de nouveau précisaillé pendant 3 minutes pour retrouver son état destructuré de référence. Puis des oscillations en contrainte avec γ_o=0.01% et f=1Hz sont imposées pendant 5 minutes. A la fin de l'application des oscillations une rampe en contrainte similaire à la première est appliquée afin de déterminer le seuil après 5 minutes de repos. Cette seconde partie est représentée en vert sur la figure 3.14. Les oscillations dans le domaine linéaire sont non perturbatrices, le temps écoulé pendant ces mesures est donc assimilé à un temps de repos. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons mesuré la contrainte seuil d'une suspension après 5 minutes de temps de repos avec τ=0 Pa et la valeur correspondait à celle mesurée après 5 minutes de sollicitations sous oscillations.
Après la mesure de la contrainte seuil l'échantillon est de nouveau précisaillé pendant 3 minutes à 200 s^{-1}. La suite du cycle rhéométrique est similaire à la différence près que la durée des oscillations est prolongée à 10 minutes (partie 3 en noire) et 20 minutes (partie 4 en rouge). Ainsi on peut suivre l'évolution du module élastique tout en mesurant la contrainte seuil pour des temps de repos croissants. Avant les mesures en oscillations le matériau est précisaillé pour repartir de l'état destructuré de référence.

La figure 3.15 atteste de la bonne remise à zéro et reproductibilité des mesures du module élastique. On observe que les courbes pour 5, 10 et 20 minutes de sollicitations

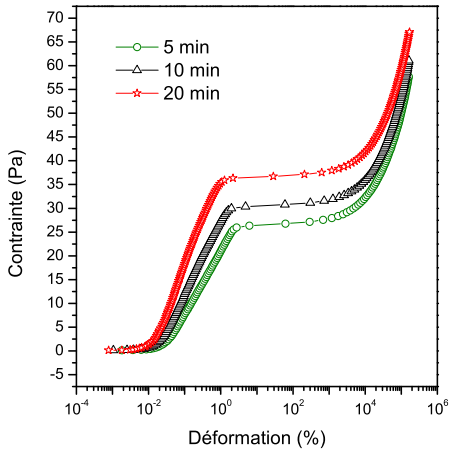


Figure 3.13 – Mesure de la contrainte seuil d'une suspension de quartz 2 μm à 35% volumique et I=0.1 après des temps de repos différents (5, 10 et 20 minutes).

sous oscillations se superposent sur leur domaine temporel commun. Pour un état initial obtenu en cisaillant fortement l'échantillon à 200 s^{-1} pendant trois minutes l'évolution du module élastique est unique.

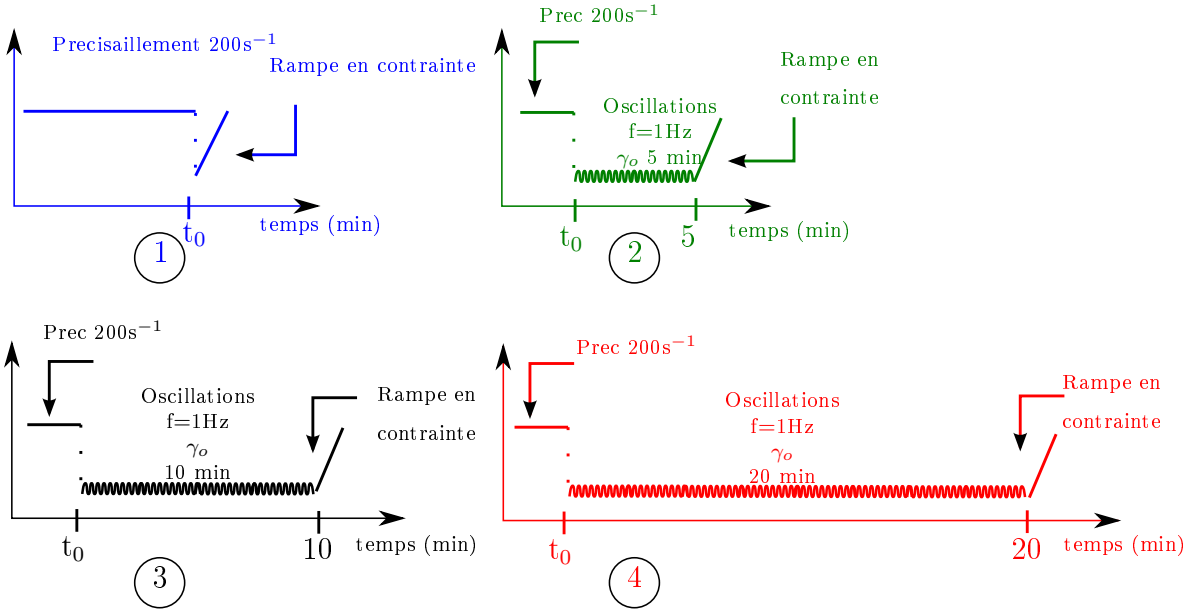


Figure 3.14 – Schéma explicatif du protocole rhéométrique.

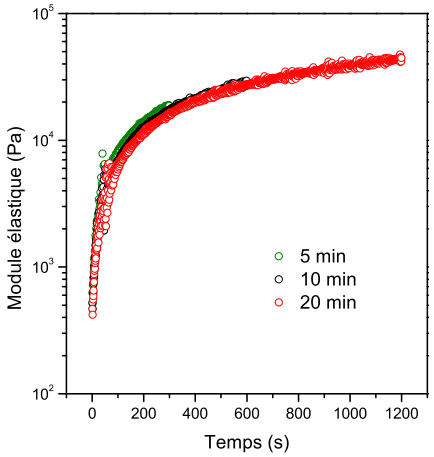


Figure 3.15 – Mesure du module élastique d'une suspension de quartz 2 μm à 35% volumique et I=0.1 pendant 5, 10 et 20 minutes.

En résumé

- Les mesures rhéométriques sont réalisées en géométrie Couette à entrefer fin strié.
- La contrainte, connue exactement dans tout l'entrefer, est reliée au couple par la relation suivante :

$$\tau(r) = -\frac{M_i}{2\pi h r^2} \tag{3.55}$$

- Il n'y a pas d'expression exacte du taux de cisaillement car la loi de comportement du matériau n'est pas connue. On se servira de l'expression du cas Newtonien :

$$\dot{\gamma} = -\frac{2\Omega r_e^2}{(r_e^2 r_i^2)} \tag{3.56}$$

- Cependant on peut dans le cas des fluides à seuil, par une méthode développée par Baudez et al. [66], reconstruire le profil de vitesse du matériau.
- Afin de caractériser la structuration du matériau au repos on suit l'évolution du module élastique pendant 5, 10 et 20 minutes.
- La contrainte seuil est mesurée après le module élastique pour des temps de repos de 5, 10 et 20 minutes.
- Ce protocole permet de suivre la cinétique de structuration des suspensions de silice à travers deux grandeurs rhéologiques complémentaires.

Deuxième partie

Résultats rhéométriques

Chapitre 4

Rhéologie de suspensions floculées de silice

Dans ce chapitre nous allons détailler les principaux résultats obtenus en rhéométrie pour les suspensions de particules de silice sphériques et de quartz broyées. Plusieurs formulations sont étudiées en variant la fraction volumique en particules, la force ionique (la concentration du sel $CaCl_2$) et les caractéristiques des particules (forme et taille moyenne). Grâce au protocole détaillé dans la section 3.3.3, nous pouvons mesurer l'évolution de la contrainte seuil et du module élastique en fonction du temps de repos.

Sommaire

4.1 Suspensions de silice sphérique 92
4.1.1 Influence du temps de repos 92
4.1.2 Influence de la fraction volumique 93
4.1.3 Influence de la force ionique 93
4.1.4 Influence de la taille des particules 94
4.2 Suspensions de quartz broyé 96
4.2.1 Influence du temps de repos et cinétique 96
4.2.2 Influence de la fraction volumique 98
4.2.3 Influence de la force ionique 100
4.2.4 Influence de la taille 101
4.2.5 Influence de la valence du sel 102

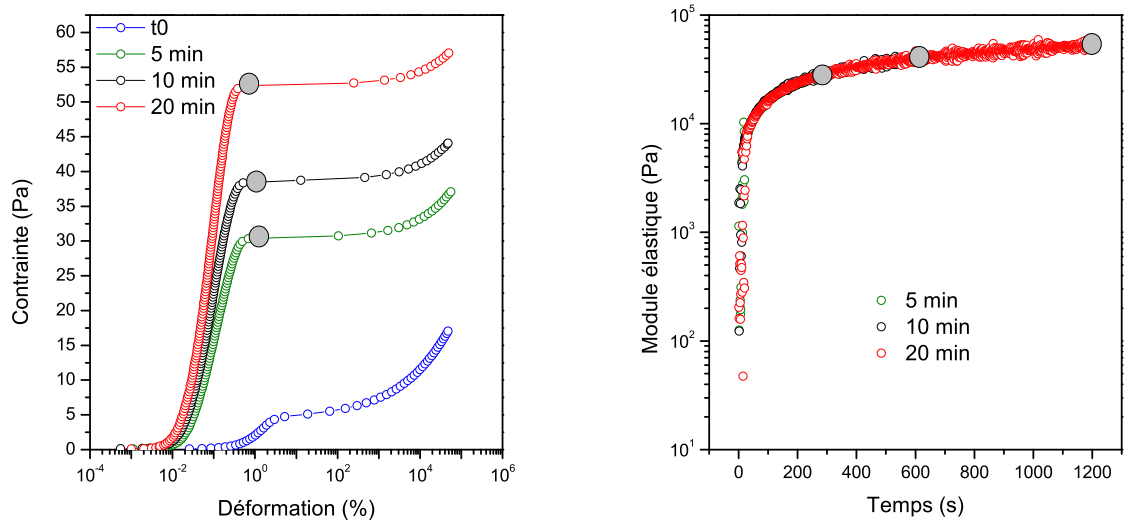
4.1 Suspensions de silice sphérique

Pour commencer nous allons décrire les résultats obtenus sur le système le plus modèle c'est-à-dire les suspensions de particules sphériques monodisperses de silice. Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'il était relativement compliqué d'obtenir des particules sphériques de silice en grande quantité et que leurs propriétés se dégradaient après deux utilisations. Ainsi un lot de particules n'est utilisé que pour deux expériences. La plupart des mesures sont réalisées avec les billes de silice de 1.4 μm de diamètre que nous avons réussi à synthétiser en plus grande quantité. Cependant quelques résultats expérimentaux sont également présentés avec des particules de 0.7 et 1 μm de diamètre pour étudier l'effet de la taille des particules sur les propriétés rhéologiques.

4.1.1 Influence du temps de repos

Les suspensions étudiées sont thixotropes, les propriétés rhéologiques sont affectées par le vieillissement du matériau et l'historique du cisaillement appliqué à la suspension. Le vieillissement du matériau est un phénomène réversible provenant du mouvement brownien, il ne s'agit en aucune manière d'un phénomène de dégradation lié au recyclage des billes.
La figure 4.1a présente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation après différentes périodes de repos (période de repos = mesure du module avec faibles oscillations non perturbatrices). Pour les déformations inférieures à 1% on est dans le domaine élastique. Puis la rupture du matériau advient pour les déformations plus importantes lorsque celui ci arrive dans son domaine visco-élasto-plastique. La contrainte seuil est mesurée au début de ce plateau. On observe que la contrainte seuil augmente avec le temps de repos et plus particulièrement lors des tout premiers instants du vieillissement, c'est à dire juste après la fin du précisaillement à 200 s^{-1}.
Le module élastique, G', augmente également avec le temps de repos et de façon continue. Il continue à évoluer pendant très longtemps, même après plusieurs heures il n'y a pas de plateau, bien que son évolution ralentisse. On remarque sur la figure 4.1b qu'à un état initial donné (ici après 3 minutes de précisaillement à 200 s^{-1}) le module élastique croît toujours de la même manière : il passe par les mêmes valeurs, comme le montre la superposition des courbes du module élastique pour les expériences sur 5, 10 et 20 minutes. La floculation des suspensions de silice sphérique est donc au moins partiellement réversible car il est possible en précisaillant fortement le matériau de retourner à un état de référence moins structuré.
Franks [67] a également observé lors d'une étude sur des suspensions de silice sphériques que la contrainte seuil augmentait avec le vieillissement du matériau sans la mesurer quantitativement. Amiri et al. [68] et Heiney et al. [69] ont fait la même observation concernant le module élastique sur des suspensions de fumée de silice.

Dans la suite de manuscrit, afin de comparer les résultats rhéométriques des différentes formulations entres elles nous étudierons les valeurs de la contrainte seuil et du module



(a) Contrainte en fonction de la déformation (b) Module élastique en fonction du temps de repos

Figure 4.1 – Suspension de silice sphérique 1.4 μm de diamètre, ϕ_v=0.37 et I=0.15.(a) application d'une rampe en contrainte au matériau après différents temps de repos, et en(b) d'oscillations de faibles amplitudes pendant différent temps de repos.

élastique mesurées après 5, 10 et 20 minutes de temps de repos. Ces valeurs sont symbolisées par des disques gris sur les figures 4.1a et 4.1b pour, respectivement, les contraintes seuil et les modules élastiques.

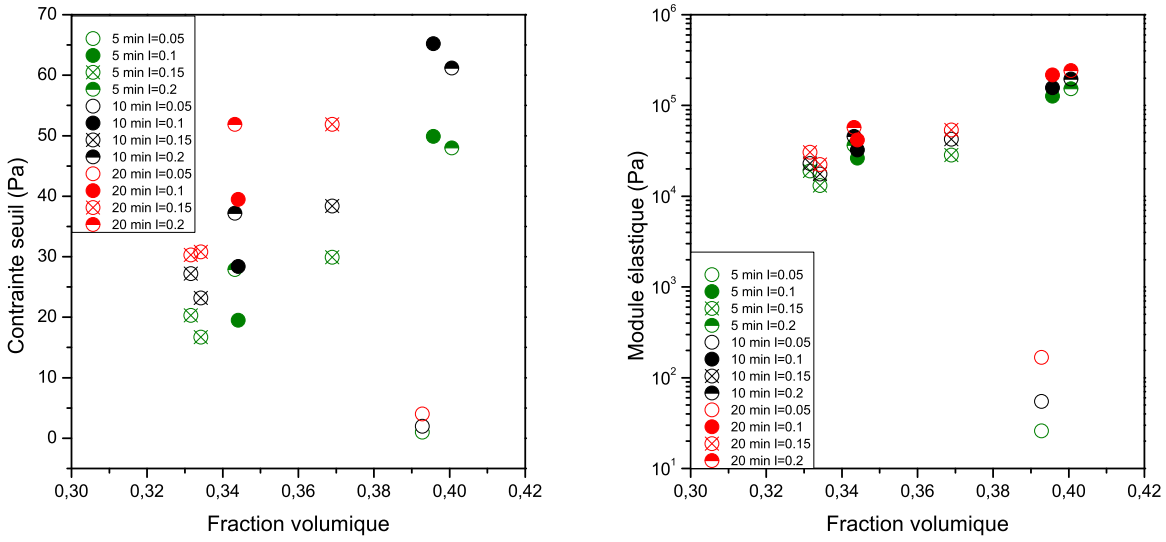
4.1.2 Influence de la fraction volumique

La contrainte seuil et le module élastique des suspensions de silice sphériques augmentent également sensiblement avec la fraction volumique en particules comme constaté sur les figures 4.2a et 4.2b.
Cette dépendance est largement décrite dans la littérature pour différents types de suspensions minérales (silice, rutile ou alumine) [59, 68, 70–73].

Les expériences menées sur d'autres tailles de particules de silice sphérique aboutissent aux mêmes conclusions.(Fig. 4.3a et Fig. 4.3b).

4.1.3 Influence de la force ionique

La contrainte seuil et le module élastique des suspensions augmentent avec la force ionique. Cette évolution est particulièrement importante lorsque l'on compare les résultats obtenus à I=0.05 avec les autres forces ioniques. En effet sur la figure 4.2a on remarque que même pour des fractions volumiques relativement élevées la formulation à I=0.05 possède



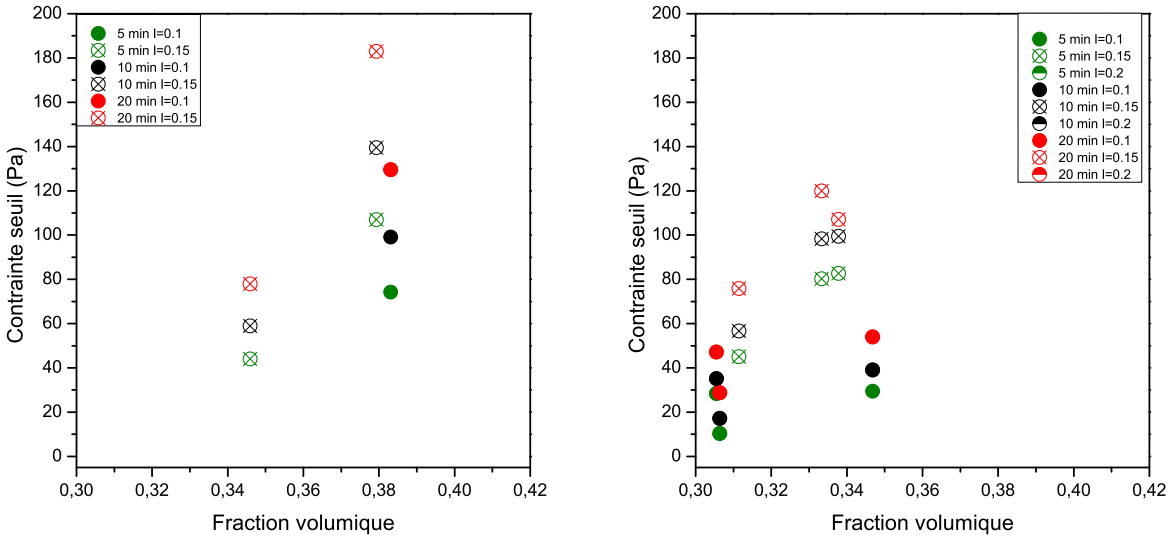
(a) Contrainte seuil (b) Module élastique

Figure 4.2 – Silice sphérique 1.4 μm de diamètre : Evolution pour différents temps de repos et différentes forces ioniques des propriétés rhéologiques en fonction de la fraction volumique en particules.

une contrainte seuil et un module élastique bien plus faibles que ceux des autres formulations avec des forces ioniques supérieures.
La différence est moins flagrante pour les forces ioniques supérieures. L'addition supplémentaire d'ions dans le milieu n'a que peu d'effet sur les interactions inter-particulaires au dessus d'une certaine concentration en électrolyte.

4.1.4 Influence de la taille des particules

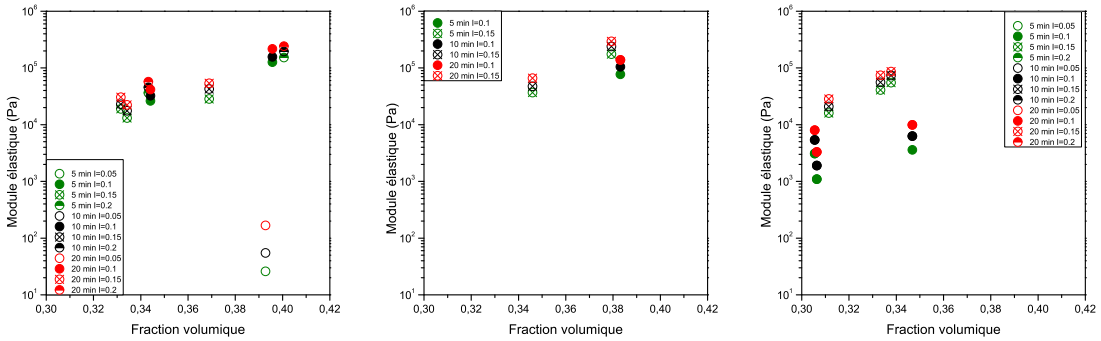
Nous avons fait des mesures sur des suspensions de particules de silice sphériques de diamètre différent pour analyser l'effet de la taille des grains sur les propriétés du matériau. Même si il a été plus compliqué de fabriquer des quantités importantes de silice de 0.7 et 1 μm de diamètre les résultats présentés sur les figure 4.3 et 4.4 permettent de se faire une idée sur les évolutions liées aux variations de taille des particules. Concernant tout d'abord l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la taille, on observe que pour des formulations similaires (même force ionique et même fraction volumique) la contrainte seuil diminue lorsque l'on augmente la taille des particules en suspension. Ces observations rejoignent les conclusions d'autres auteurs ayant mené des expériences sur des suspensions minérales [70, 71, 74].
On peut, pour s'en convaincre, regarder la formulation de fraction volumique autour de 34% à I=0.15 sur la figure 4.3. Pour les suspensions de 1.4 μm (Fig. 4.2a), et une fraction volumique légèrement inférieure à 34% volumique, la contrainte seuil est d'environ 30 Pa



(a) Billes de silice de 1 μm de diamètre (b) Billes de silice de 0.7 μm de diamètre

Figure 4.3 – Contrainte seuil en fonction de la fraction volumique pour différents temps de repos et forces ioniques.

après 20 minutes de repos. A la même fraction volumique et pour ${}_FI$=0.15 on a pour les suspensions de 0.7 μm de diamètre une contrainte seuil de 120 Pa.
Si l'on s'intéresse à présent aux évolutions du module élastique avec la taille, en regardant les mêmes formulations que celles analysées pour la contrainte seuil, on constate également un effet de la taille : le module élastique diminue avec la taille mais de façon moins prononcée que pour la contrainte seuil (Fig. 4.4). Nos résultats sont en accord avec les observations expérimentales de Chen et al. [58] qui montrent que le module élastique diminue avec la taille des particules.
Pour commenter quantitativement les différences obtenues entre les différentes tailles de particules, des expériences de reproductibilité sont nécessaires. De plus nous avons au cours de ces travaux étudié des tailles de particules proches, autour du micromètre, quelques expériences sur des tailles éloignées d'un ordre de grandeur, autour de 100 nm de diamètre, permettraient sans doute de constater des effets plus importants que ceux rapportés ici. Ces expériences n'ont pas été menées durant la thèse car nous avions choisi initialement de travailler sur des particules micrométriques observables par microscopie.



(a) 1.4 μm (b) 1 μm (c) 700 nm

Figure 4.4 – Module élastique en fonction de la fraction volumique pour différents diamètres de silice sphérique.

4.2 Suspensions de quartz broyé

Le deuxième type de particule étudié, le quartz broyé, permet d'établir un lien entre la rhéologie d'un système modèle, constitué de particules monosphériques, et celle d'un système semi-modèle avec des particules plus proches, en forme et en distribution granulométrique, de celles trouvées dans les systèmes réels. De plus avec ce matériau nous ne sommes pas limités en nombre d'expériences. Il a donc été possible avec ce matériau d'étudier la reproductibilité des expériences et de confirmer les tendances et comportements observés pour les suspensions de particules de silice sphérique en fonction des différents paramètres (force ionique, fraction volumique, taille des particules).
La répétabilité des expériences permet de donner les valeurs moyennes et les barres d'erreur correspondantes lors des représentations graphiques.

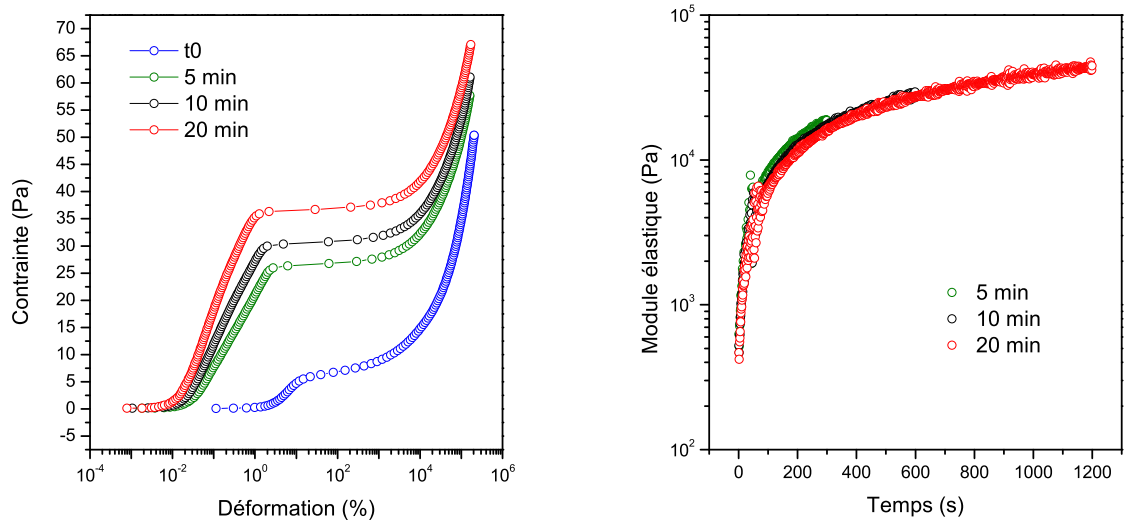
4.2.1 Influence du temps de repos et cinétique

Evolution avec le temps de repos

Les suspensions de quartz broyé sont également thixotropes comme on peut le voir sur les figures 4.5a et 4.5b. Qualitativement, le même comportement que pour les suspensions de particules de silice monosphériques synthétisées est observé. La contrainte seuil et le module élastique augmentent avec le temps de repos, une part importante de cette évolution ayant lieu lors des premiers instants qui suivent le précisaillement.

Cinétique des grandeurs rhéométriques

Un paramètre clé lors de la mise en œuvre des matériaux de construction est la vitesse à laquelle les propriétés rhéologiques de la pâte vont évoluer. Si la dynamique est trop



(a) Contrainte en fonction de la déformation (b) Module élastique en fonction du temps

Figure 4.5 – Quartz broyé 2 μm : ϕ_v=0.35 et I=0.1.

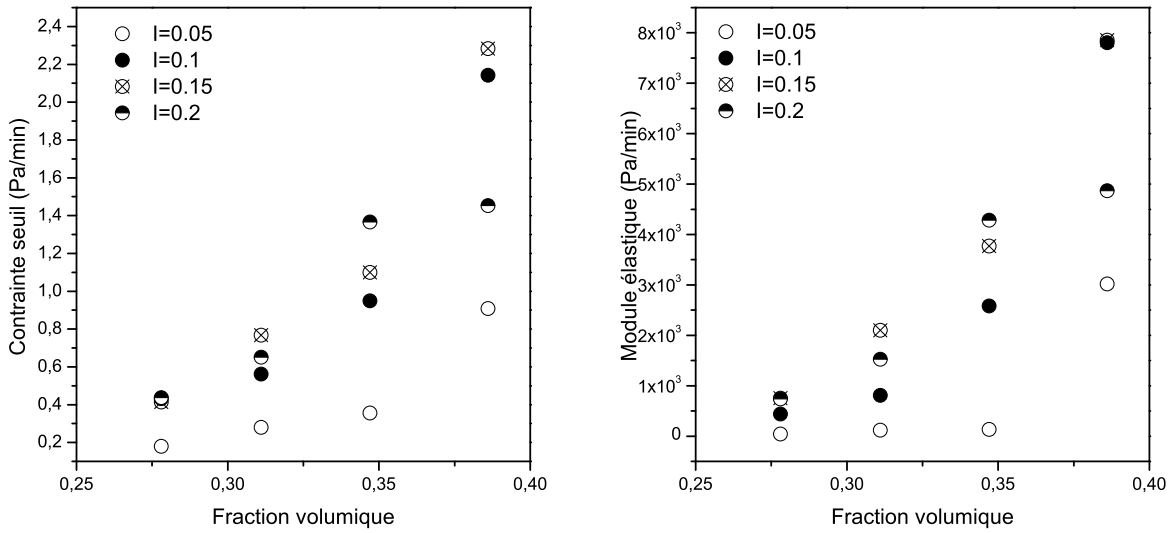
rapide la pâte va se structurer trop vite, l'ouvrabilité du matériau est réduite et sa mise en place imparfaite. Au contraire si l'évolution des propriétés rhéologiques est trop lente, la pâte une fois convenablement mise en place sédimente et devient hétérogène avant que la structuration soit assez importante pour empêcher ou du moins limiter la sédimentation. Il en découle des systèmes fragilisés et aux résistances mécaniques réduites.

Ainsi contrôler l'évolution de la contrainte seuil et du module élastique, lors de la mise en place du matériau, en fonction des formulations employées est un point essentiel pour les industriels, d'autant plus que la structuration des pâtes cimentaires aux tout premiers instants est imputée à la floculation entre les particules colloïdales, juste avant que les réactions d'hydratation ne prennent le relais sur la structuration [2].

La figure 4.6a représente l'évolution de la contrainte seuil en Pa.min^{-1} en fonction de la fraction volumique pour différentes forces ioniques. La cinétique d'évolution de la contrainte seuil augmente avec la fraction volumique en particules. Plus la fraction volumique est élevée plus la contrainte seuil croît rapidement avec le temps donc plus le matériau se structure vite. Cette évolution n'est pas linéaire mais en loi de puissance. On observe également que plus la force ionique est grande plus la contrainte seuil augmente rapidement, excepté pour la force ionique la plus élevée, I=0.2. En effet le taux de croissance de la contrainte seuil pour I=0.2 est parfois inférieur à celui mesuré pour I=0.15 et pour I=0.1 dans le cas de la fraction volumique la plus élevée. On attribue ce comportement observé pour les fortes valeurs de la force ionique à une saturation en ions de l'espace au voisinage des particules comme cela a déjà été évoqué précédemment. Quand la saturation en ions est atteinte, l'ajout d'ions supplémentaires dans le milieu n'a plus d'effet sur l'épaisseur de la double

couche ou très peu.

Tous les commentaires précédents s'appliquent de façon similaire à l'évolution du module élastique. On observe exactement les mêmes évolutions sur la figure 4.6b. Les seules choses qui varient sont les valeurs du taux de croissance du module élastique.



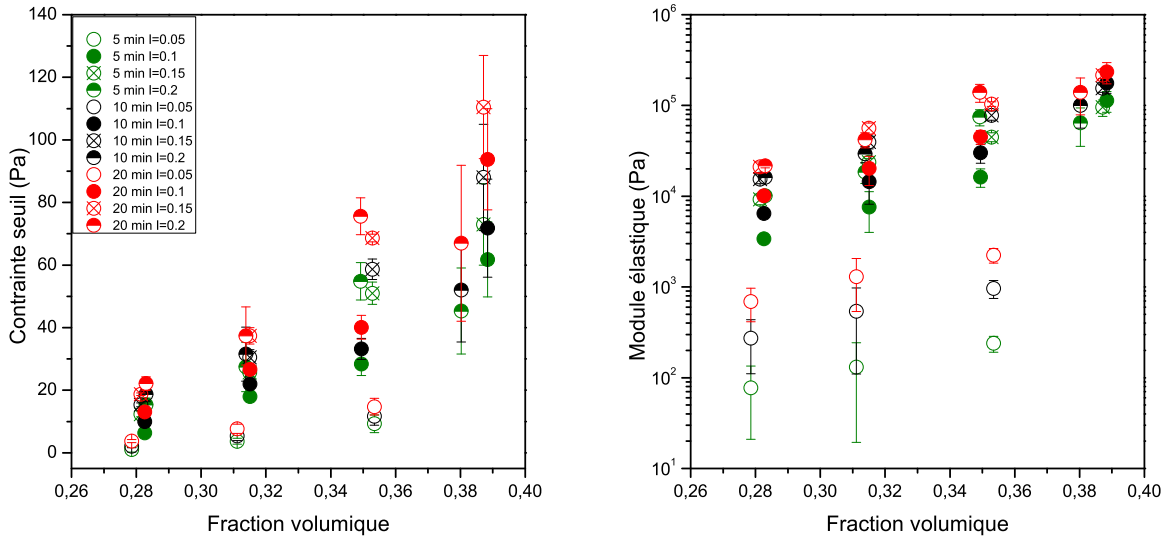
(a) Evolution de la contrainte seuil en Pa.min^{-1} (b) Evolution du module élastique en Pa.min^{-1}

Figure 4.6 – Quartz broyé 2 μm : vitesse d'évolution des propriétés rhéométriques en Pa.min^{-1} pour différentes forces ioniques en fonction de la fraction volumique en particules.

4.2.2 Influence de la fraction volumique

La fraction volumique comme pour les suspensions de silice sphérique est un des paramètres les plus influents aussi bien pour la contrainte seuil (Fig. 4.11a) que pour le module élastique (Fig. 4.12a).

Il est rapporté à plusieurs reprises dans la littérature que la contrainte seuil des suspensions minérales évolue en fonction de la fraction volumique en loi de puissance avec un exposant n compris entre 4 et 5 [59, 71–73, 75]. La plupart des expériences sont réalisées sur des suspensions d'alumine. Lors d'expériences sur des suspensions de silice sphériques micrométriques synthétisées par le procédé Stöber, Channell et Zukoski [75] trouvent également un exposant égal à 5. Nous observons pour les suspensions de quartz broyé des valeurs de n comprises entre 3.5 et 7 en fonction de la force ionique du système (Fig. 4.8a). Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau 4.1. Le module élastique évolue de la même manière en loi de puissance en fonction de la fraction volumique avec un exposant plus élevé compris entre 6 et 10 (Fig. 4.8b) selon la force ionique du système.



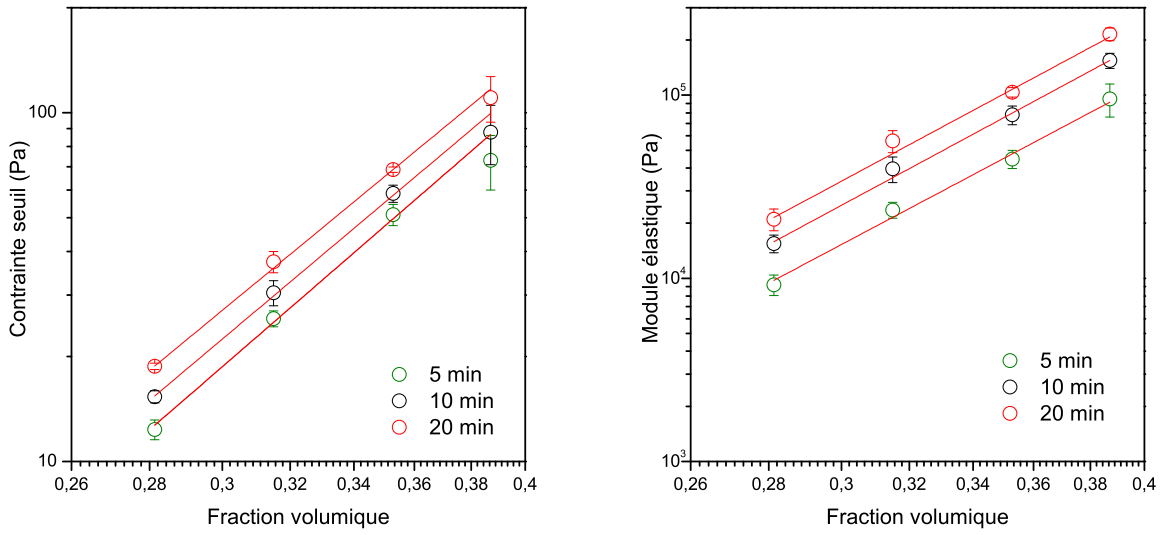
(a) Contrainte seuil (b) Module élastique

Figure 4.7 – Quartz 2 μm : Evolution des grandeurs rhéométriques en fonction de la fraction volumique en particules.

Pour les deux grandeurs rhéométriques les exposants diminuent avec la force ionique et semblent indépendants du temps de repos. La valeur de n est probablement liée à l'intensité des forces interparticulaires présentes dans le système, ce qui expliquerait qu'elle varie avec la force ionique. Nos résultats sont en accord avec les travaux de Chen et al. [76] qui observent G'=kϕ_v^n avec n dépendant de l'intensité des forces interparticulaires. Plusieurs auteurs [41, 75] corrèlent l'exposant n à une dimension fractale du système cependant comme nous le verrons dans le chapitre 7 sur la partie observation par microscopie confocale à des fractions volumiques aussi élevées il n'est pas évident que ce concept soit applicable.

Force ionique	τ_c = A ϕ_v^n			G' = Bϕ_v^n		
	n			n		
	5 min	10 min	20 min	5 min	10 min	20 min
I=0.10	7.0	6.1	6.1	10.7	10.1	9.7
I=0.15	5.6	5.5	5.5	7.1	7.1	7.1
I=0.2	3.5	3.4	3.7	6.3	6.2	6.3

TABLE 4.1 – Quartz 2 μm : Valeurs de l'exposant n de la loi de puissance reliant la contrainte seuil et le module élastique à la fraction volumique pour différentes forces ioniques et différents temps de repos.



(a) Contrainte seuil

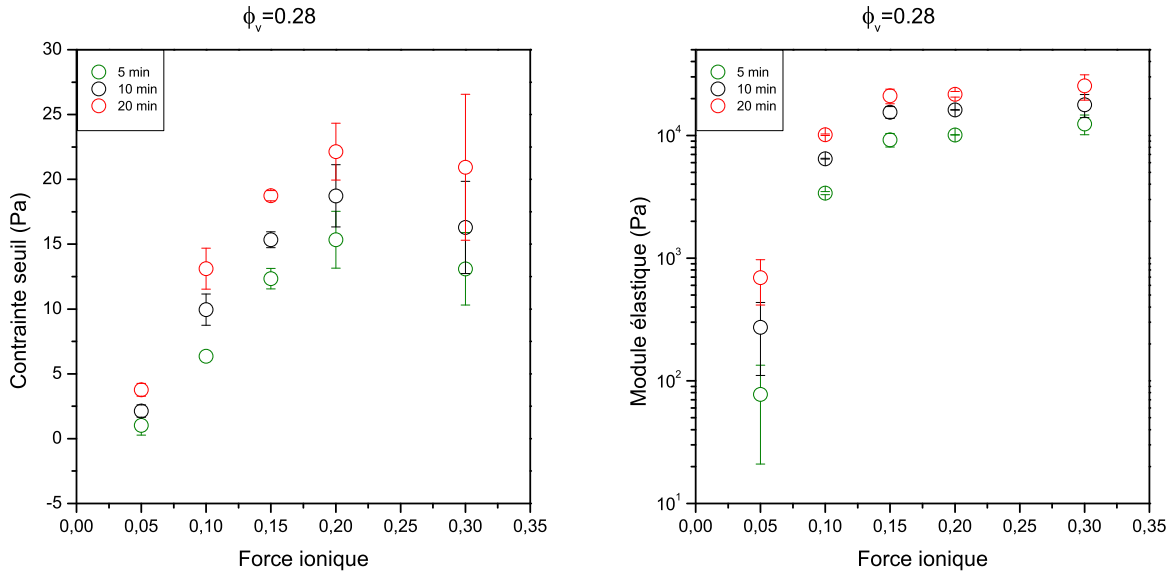
(b) Module élastique

Figure 4.8 – Quartz 2 μm : Evolution en loi de puissance des grandeurs rhéométriques en fonction de la fraction volumique à I=0.15.

4.2.3 Influence de la force ionique

Lorsque l'on rajoute du sel $CaCl_2$ en solution cela augmente la force ionique du système et diminue la portée des forces répulsives électrostatiques. En effet plus il y a d'ions en solution plus l'épaisseur de la double couche autour des particules s'amincit sous la pression osmotique exercée, rendant ainsi les particules plus sujettes aux forces attractives de van der Waals. Les particules sont plus attirées les unes vers les autres et floculent, s'agrégent, plus fortement.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec les prédictions théoriques comme le montrent les figures 4.9a et 4.9b. Les deux grandeurs rhéologiques augmentent avec la force ionique pour les suspensions de quartz de 2 μm à 28% volumique. Cependant comme évoqué dans la section précédente sur les suspensions monosphériques pour la force ionique la plus élevée, I=0.2, on observe un plateau de saturation. L'ajout de sel au dessus de I=0.15 ne semble pas avoir d'effet additionnel sur les propriétés des suspensions de quartz.
Cela est moins évident pour les suspensions à 35% volumique. Cependant c'est à nuancer compte tenu des barres d'erreur expérimentales présentes. En effet bien que la plus grande précaution soit mise dans la préparation des suspensions, les systèmes étudiés sont très sensibles et une légère erreur expérimentale sur, par exemple, la force ionique introduite dans le système peut apporter des variations non négligeables des valeurs mesurées de la contrainte seuil et du module élastique.



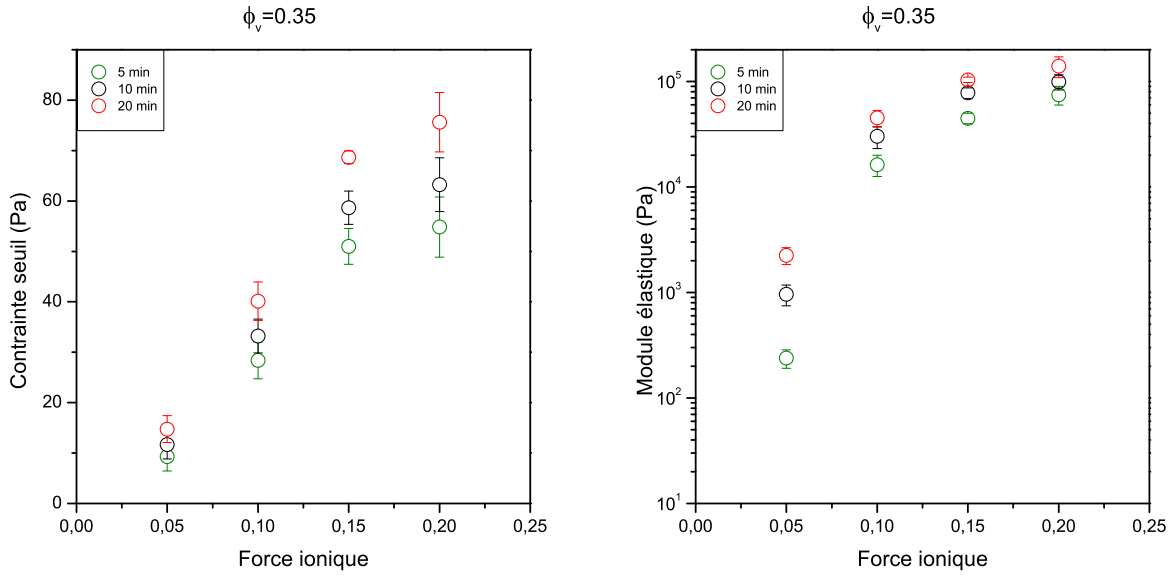
(a) Contrainte seuil (b) Module élastique

Figure 4.9 – Suspension de particules de quartz 2 μm à la fraction volumique ϕ_v=0.28 : évolution des grandeurs rhéométriques en fonction de la force ionique à différents temps de repos.

4.2.4 Influence de la taille

Les mesures de la contrainte seuil et du module élastique ont également été réalisées sur des suspensions de quartz de taille moyenne 4 μm pour différentes formulations. Contrairement aux variations de taille sur les particules sphériques monodisperses, ici d'autres facteurs interviennent (distribution de taille, forme). Nous considérons la taille moyenne des particules mais comme décrit dans le chapitre 2, la distribution de taille du quartz broyé est assez large. Entre ces deux tailles de quartz la distribution de taille et les ratio entre petites/moyennes et grandes particules sont différents. Ainsi, bien que nous souhaitions analyser les impacts de la taille sur les grandeurs rhéométriques, des effets de distribution de taille, ne pouvant pas être évités avec nos systèmes, sont présents. Zhou et al. [71] ont cependant montré sur des suspensions d'alumine que l'effet de la polydispersité des particules sur la contrainte seuil est bien pris en compte en utilisant le diamètre moyen surfacique des particules.

Les contrainte seuils et modules élastiques mesurés sont donnés en fonction de la fraction volumique pour les suspensions de particules de quartz de 2 μm (Fig. 4.11a et Fig. 4.12a) et de 4 μm de taille moyenne (Fig. 4.11b et Fig. 4.12b). Tout d'abord on note que les suspensions de quartz 4 μm ne présentent pas de contrainte seuil, ou bien inférieure à 5 Pa, pour $\phi_v \leq$0.35. On observe également que pour les mêmes formulations (même force ionique, fraction volumique et temps de repos) les contraintes seuils sont entre 4 et 6 fois plus faibles que celles des suspensions de quartz 2 μm.



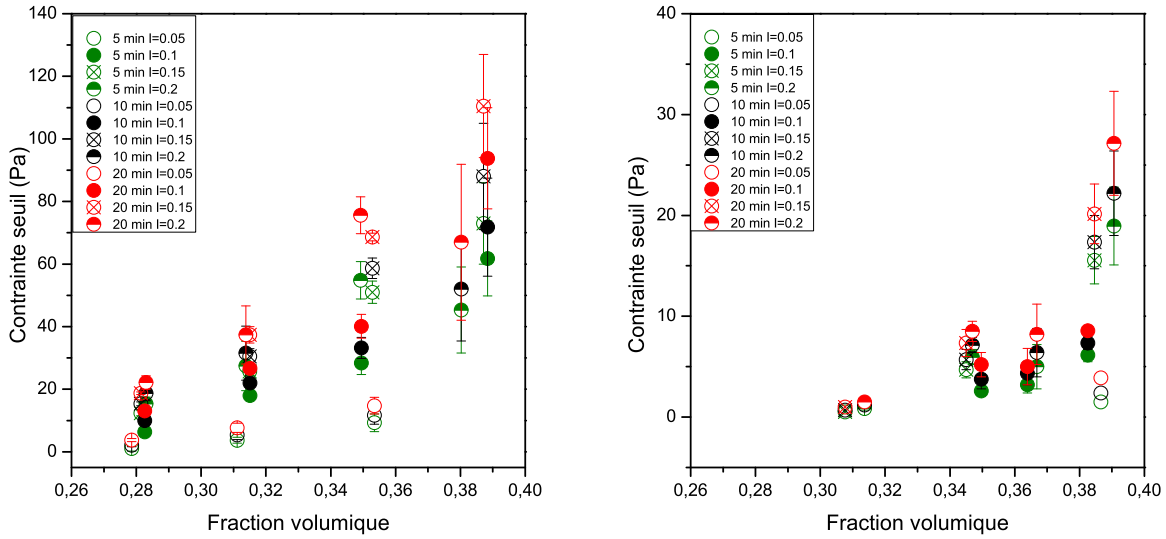
(a) Contrainte seuil (b) Module élastique

Figure 4.10 – Suspension de particules de quartz 2 μm à la fraction volumique ϕ_v=0.35 : évolution des grandeurs rhéométriques en fonction de la force ionique à différents temps de repos.

Le module élastique diminue également lorsque la taille moyenne des particules augmente. Il est divisé par 2 ou 3 par rapport au quartz 2 μm.

4.2.5 Influence de la valence du sel

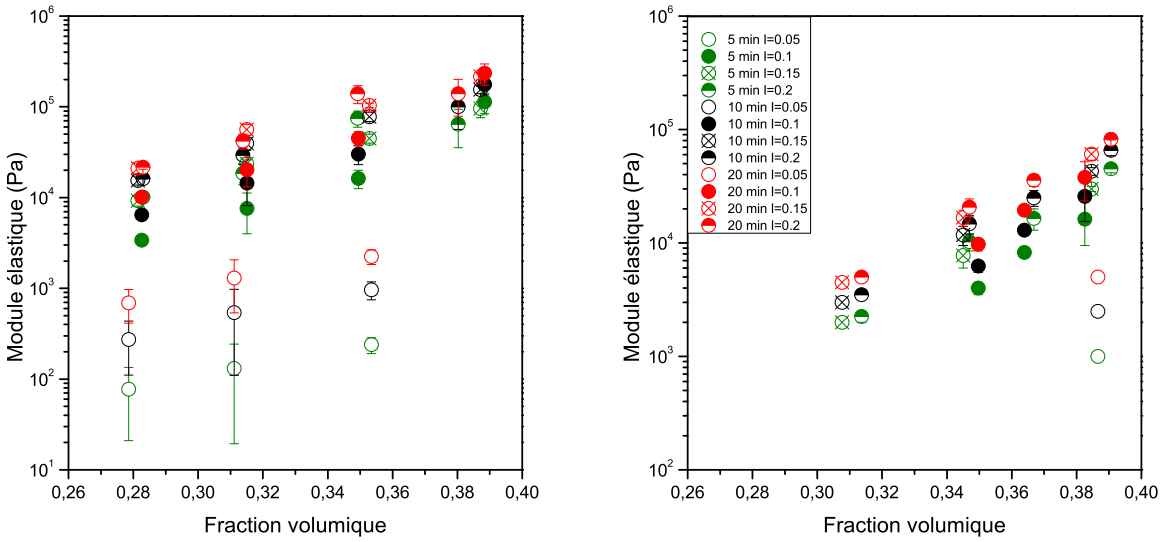
Pour toutes les formulations présentées précédemment la force ionique est modulée par l'ajout de sel divalent, le chlorure de calcium ($CaCl_2$). Nous avons choisi ce sel car les ions calcium sont présents en quantités importantes dans les pâtes de ciment et la double charge du contre-ion nous permettait d'accentuer la floculation des suspensions par rapport à un sel monovalent à concentration molaire équivalente.
La valence des ions est prise en compte lors du calcul de la force ionique. Dans la théorie DLVO présentée dans le chapitre 1 les forces électrostatiques de répulsion sont proportionnelles à la force ionique. Donc on devrait avec des sels de natures différentes et/ou de valences différentes avoir des interactions interparticulaires égales si l'on se place à force ionique constante. Ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement.
Deux expériences sont réalisées avec un sel monovalent : le chlorure de potassium (KCl). La nature du cation (contre-ion) et sa valence ont été changées tout en conservant le même anion. On peut voir sur les figures 4.13a et 4.13b qu'à même formulation donc à même force ionique, ici I=0.15, la contrainte seuil et le module élastique développés par la suspension sont plus faibles dans le cas du sel monovalent que dans le cas du sel divalent.



(a) Quartz broyé 2 μm de diamètre moyen (b) Quartz broyé 4 μm de diamètre moyen

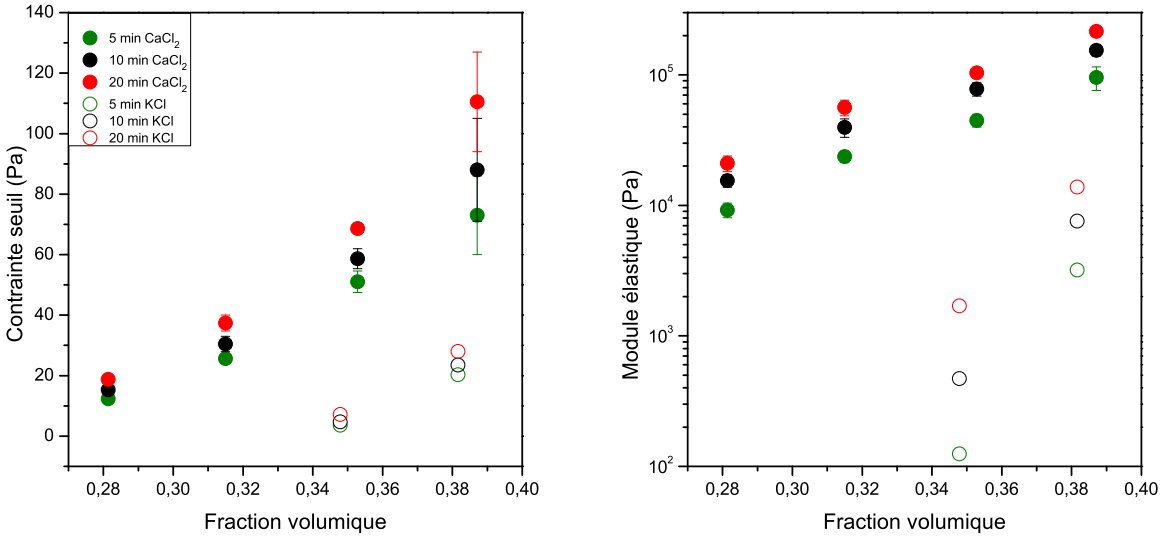
Figure 4.11 – Suspensions de particules de quartz de taille moyenne 2 et 4 μ : contrainte seuil en fonction de la fraction volumique pour différents temps de repos et différentes fractions volumique.

Ces résultats démontrent une des limites de la théorie DLVO, déjà mise en avant par plusieurs auteurs [15, 16], son incapacité à prendre en compte les effets liés à la nature chimique des ions présents en solution. Nous n'avons pas approfondi ces phénomènes mais certains ions vont avoir plus d'affinités avec la surface ou au contraire d'autres vont chercher à s'en éloigner. Franks et al.[16] ont étudié en détails ces phénomènes sur des suspensions d'alumine et de zircone. Les effets observés seraient principalement liés à la taille et à l'enthalpie d'hydratation des ions [8]. A notre connaissance il n'existe pas d'expression universelle permettant de prendre en compte ces effets spécifiques ioniques dans le calcul des potentiels d'interaction.



(a) Quartz broyé 2 μm de diamètre moyen (b) Quartz broyé 4 μm de diamètre moyen

Figure 4.12 – Suspensions de particules de quartz de taille moyenne 2 et 4 μm : module élastique en fonction de la fraction volumique pour différents temps de repos et différentes fractions volumique.



(a) Contrainte seuil (b) Module élastique

Figure 4.13 – Comparaison des propriétés rhéologiques en fonction de la fraction volumique de suspensions de quartz broyé de 2 μm avec un sel divalent ($CaCl_2$) et un sel monovalent (KCl) à la même force ionique I=0.15 et pour différents temps de repos.

Les suspensions de silice sphérique et de quartz présentent le même comportement rhéologique. De plus la contrainte seuil et le module élastique évoluent de la même manière avec les différents paramètres étudiés (temps de repos, fraction volumique, force ionique, taille des particules). Ci-dessous sont répertoriées leurs évolutions en fonction des différentes caractéristiques des suspensions.

En résumé

Evolution des grandeurs rhéométriques en fonction des différents paramètres étudiés expérimentalement

		Temps de repos	Fraction volumique	Force ionique	Taille des particules
Module élastique G'	Silice sphérique	↗	↗	↗	↘
Contrainte seuil τ_c		↗	↗	↗	↘
Module élastique G'	Quartz broyé	↗	↗	↗	↘
Contrainte seuil τ_c		↗	↗	↗	↘

Chapitre 5

Comportement rhéologique et modélisation

Nous avons vu dans le chapitre 4 les principaux résultats rhéométriques obtenus sur les suspensions de silice (sphérique et broyée). Dans ce chapitre nous confrontons ces résultats aux modèles théoriques permettant de faire le lien entre les interactions colloïdales et certaines grandeurs rhéométriques caractérisant le comportement macroscopique des matériaux.
Nous comparons ensuite l'évolution du module élastique et de la contrainte seuil à travers la représentation G'=f(τ_c) des points expérimentaux.
La dépendance de la contrainte seuil et du module à la taille des particules ayant été mise en évidence dans le chapitre précédent la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la normalisation par la taille des résultats rhéométriques.

Sommaire

5.1 Confrontation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux 108
5.1.1 Silice 108
5.1.2 Quartz 113
5.1.3 Formes des potentiels d'interaction colloïdaux 114
5.2 Module élastique en fonction de la contrainte seuil 116
5.2.1 Silice 116
5.2.2 Quartz 118
5.3 Effet de la taille 120
5.3.1 Silice 120
5.3.2 Quartz 123
5.3.3 Comparaison entre les deux types de particules 125

5.1 Confrontation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux

Dans la dernière sous-partie du chapitre 1, différentes modélisations théoriques de la contrainte seuil et du module élastique de suspensions colloïdales ont été présentées. Pour rappel, quelques uns de ces modèles sont présentés dans le tableau 5.1 pour la contrainte seuil et dans le tableau 5.2 pour la modélisation du module élastique.

Références	Modèles	Paramètres ajustables
Scales et al. [35]	$\tau_c = \frac{\phi_v}{24\pi}\frac{K(\phi_v)}{d_p}\left(\frac{A_H}{h^2} - \frac{24\pi\epsilon\epsilon_0\kappa\zeta^2}{(1+\exp(\kappa h)}\right)$	$h = h_0 X_0 \exp(-4.5\phi_v)$ h_0, X_0
Flatt et Bowen [36]	$\tau_c = \frac{1.8}{\pi^4}\left(\frac{H_{max}}{R_{v,50}}\right)F_{\sigma,\Delta}\frac{\phi_v^2(\phi_v-\phi_0)}{\phi_m(\phi_m-\phi_v)}$	ϕ_m
Russel et al.[28]	$\tau_c \approx \frac{\phi_v^2}{d_p^2}\left(\frac{\partial V_{int}}{\partial h}\right)_{max}$	

TABLE 5.1 – Modèles de la littérature reliant la contrainte seuil de suspensions aux interactions colloïdales du système.

Références	Modèles	Paramètres ajustables
Buscall [77]	$G = \frac{\alpha}{h}\frac{\partial^2 V_{int}}{\partial h^2}$	$\alpha = \frac{3}{32}\phi_m N$
Russel et al. [28]	$G \approx \phi_v^2\frac{k_BT}{d_p^2}\left[-\frac{(V_{int})_{min}}{k_BT}\right]^{\frac{3}{2}}\left[\frac{1}{k_BT}\left(\frac{\partial^2 V_{int}}{\partial h^2}\right)_{min}\right]^{\frac{1}{2}}$	

TABLE 5.2 – Modèles de la littérature reliant le module élastique de suspensions aux interactions colloïdales du système.

5.1.1 Silice

Les contraintes seuil et modules élastiques obtenus expérimentalement sont comparés dans la suite aux valeurs prédites par ces modèles pour deux formulations, notées F1 et F2 de suspensions de silice sphérique. Leurs formulations se trouvent dans le tableau 5.3.

Comme expliqué dans le chapitre 2, lors de la présentation des techniques de caractérisation, il n'est pas possible de mesurer le potentiel zêta lorsque la force ionique est supérieure à I=0.05. Toutefois afin de tester les modèles pour une force ionique intermédiaire, à savoir I=0.1 pour la formulation F2, une valeur supposée de -5 mV a été choisie.

En effet nous supposons que la valeur absolue du potentiel zêta pour des forces ioniques supérieures à I=0.05 est comprise entre 0 et 15 mV.

Form.	d_p (μm)	ϕ_v	I	Potentiel zêta (mV)	Contrainte seuil (Pa)			Module élastique (Pa)		
					Temps de repos (min)			Temps de repos (min)		
					5	10	20	5	10	20
F1	1.4	0.393	0.05	-15	1	2	4	25	55	170
F2	1.4	0.396	0.1	(-5)	50	65	87	127000	157000	217000

TABLE 5.3 – Mesures expérimentales de la contrainte seuil et du module élastique pour deux formulations de suspensions de particules de silice sphériques. La valeur du potentiel zêta entre parenthèses correspond à une valeur hypothétique car non mesurable expérimentalement.

Modèle Scales et al.

Le modèle proposé par Scales et al. [35], reliant la contrainte seuil aux propriétés colloïdales des suspensions, a été testé dans la littérature et validé sur différents types de suspensions minérales (alumine, rutile, zircone) mais pas, à notre connaissance, sur des suspensions de silice sphériques. Son expression, donnée dans la première ligne du tableau 5.1 comporte un préfacteur géométrique et un terme rendant compte des forces de van der Waals et électrostatiques présentes dans le système (termes entre parenthèses dans l'expression donnée dans le tableau 5.1). La distance interparticulaire h, est traitée comme un paramètre ajustable à travers deux constantes, h_0, la distance d'approche minimale et X=X_0exp(-4.5ϕ_v) un facteur d'encombrement, augmentant exponentiellement avec la fraction volumique en particules.

Le tableau 5.8 répertorie les valeurs de la contrainte seuil calculées à partir du modèle de Scales et al. [35] pour les deux formulations F1 et F2 avec des couples de paramètres (h_0, X_0) différents. Une question se pose lors de la comparaison des valeurs modélisées de la contrainte seuil avec nos données : pour notre système la valeur de la contrainte seuil dépend du temps de repos. Nos systèmes sont clairement thixotropes alors que le modèle de Scales et al. ne prend pas en considération la dépendance avec le temps. Le modèle a été validé par Zhou et al. [34] pour des expériences sur des suspensions d'alumine laissées au repos 5 minutes après un fort précisaillement avant chaque mesure. Nous choisissons donc de comparer les résultats théoriques aux valeurs de la contrainte seuil mesurée après 5 minutes de temps de repos.

Le choix des valeurs de h_0 et X_0 a un impact non négligeable sur la valeur de la contrainte seuil comme le démontrent les valeurs calculées dans le tableau 5.8. Les couples de paramètres permettant d'obtenir la valeur de la contrainte seuil la plus proche de celle mesurée expérimentalement sont respectivement (h_0=1.7x10^{-9} m et X_0=3.8) et (h_0=1.5x10^{-9} m et X_0=3.8) pour les suspensions F1 et F2. Nous avons testé des valeurs proches de celles

Formulation	Valeurs paramètres ajustables		Contrainte seuil
	h_0 (m)	X_0	calculée (Pa)
F1	$1.7\ 10^{-9}$	3.8	1.4
F1	$1.6\ 10^{-9}$	3.8	6.0
F1	$1.5\ 10^{-9}$	3.8	11.7
F1	$1.5\ 10^{-9}$	3.5	20.7
F1	$1.5\ 10^{-9}$	4.0	7.1
F2	$5\ 10^{-9}$	3.8	4.6
F2	$2.5\ 10^{-9}$	3.8	18.1
F2	$1.5\ 10^{-9}$	3.8	54.1
F2	$1.5\ 10^{-9}$	3.0	89.5
F2	$1.5\ 10^{-9}$	5.0	30.0

TABLE 5.4 – Contraintes seuil calculées à partir du modèle de Scales et al. pour différentes valeurs des paramètres ajustables h_0 et X_0 et avec A_H=3.4 10^{-21}J.

utilisées par Scales et al. lors de la validation du modèle sur des suspensions d'alumine et avec des ordres de grandeurs cohérents par rapport aux distances interparticulaires. Cependant d'autres valeurs permettent sûrement de conduire aux mêmes résultats. L'allure des évolutions de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique est tracée sur la figure 5.1 pour ces deux jeux de paramètres.

L'effet de la fraction volumique est plutôt bien décrit par le modèle.
Cependant il est important de garder à l'esprit que le choix de h_0 et X_0 n'a pas de réelle signification physique ici. Supposer que les particules sont toutes à une distance h_0 les unes des autres constitue une simplification grossière de la réalité ; la quantité h_0 est donc une grandeur fictive sans signification claire ici. Par ailleurs, le choix fait ici pour les valeurs de h_0 ne tient pas compte du fait que les particules doivent se trouver dans des positions d'équilibre déterminées par la forme du potentiel. Pour conforter ce modèle et conférer aux paramètres une réelle signification physique une évaluation expérimentale de la distance interparticulaire et sa confrontation au modèle est nécessaire.

En conclusion l'évolution temporelle des grandeurs rhéométriques n'est pas prise en compte dans ce modèle. On parvient à retrouver nos valeurs expérimentales avec des couples (h_0,X_0), mais ces valeurs ajustables ne peuvent pas être reliées aux propriétés physico-chimiques du système.

Modèle de Russel et al. [28]

L'expression de la contrainte seuil proposée par Russel et al. (Tab. 5.1, 3ème ligne) s'écrit en fonction de la force maximale d'interaction. Nous utilisons la forme du potentiel provenant de la théorie DLVO donnée dans le chapitre 1 par l'équation 1.38. La contrainte

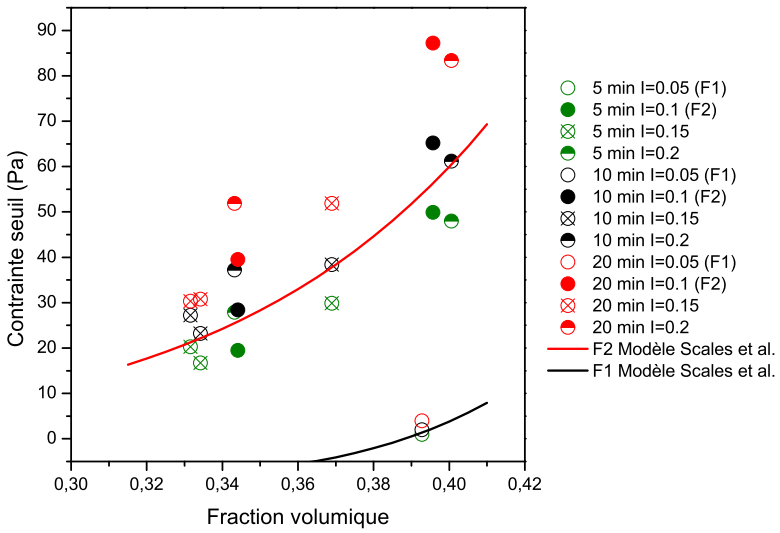


Figure 5.1 – Approche par le modèle de Scales et al. des contrainte seuil obtenues expérimentalement pour les suspensions de particules de silice sphériques de 1.4 μm de diamètre. La courbe noire correspond au modèle tracé en fonction de la fraction volumique pour h_0=1.7 10^{-9} m et X_0=3.8 et la courbe rouge pour h_0=1.5 10^{-9} m et X_0=3.8.

seuil obtenue par cette méthode pour la formulation F1 (Tab. 5.5), avec pour rappel la plus faible force ionique utilisée I=0.05, est légèrement sous évaluée.
Il n'est pas possible de la calculer pour la formulation F2, car à la force ionique I=0.1 et avec un potentiel zêta estimé à -5 mV le potentiel d'interaction ne présente plus de potentiel minimum secondaire, même dans le cas d'un décalage du plan de charge avec un offset de 5 nanomètres.

Cela suggère une forme du potentiel d'interaction partiellement incomprise. La théorie DLVO ne permet pas d'expliquer les comportements observés pour les suspensions de silice. Plusieurs auteurs ont émis l'hypothèse de forces d'hydratation répulsives à courte portée ou encore de forces attractives supplémentaires aux faibles distances [16], notamment dans le cas d'électrolytes multivalents. Cependant il n'y a pas à ce jour de consensus sur leurs expressions (chapitre 1).
On peut également noter l'influence des caractéristiques du matériau comme la valeur de la constante de Hamaker par exemple. Différentes valeurs de cette constante pour la silice amorphe dans l'eau sont trouvées dans la littérature [8, 25, 78]. De plus la constante de Hamaker est donnée pour la silice dans de l'eau pure ; l'ajout d'un électrolyte à concentration plus ou moins élevée modifie assurément les propriétés diélectrique de l'eau [16]. Le tableau 5.5 présente la contrainte seuil modélisée pour deux valeurs de cette constante.
Les contraintes seuil calculées sont très sensibles à la valeur de la constante de Hamaker. Il est évident qu'un grand nombre de paramètres dont les valeurs sont connues ou mesurées approximativement (ζ, A_h,...) limitent la corrélation avec les résultats expérimentaux. Il

est plus raisonnable de comparer des ordres de grandeur que des valeurs précises.

Formulation	Constante de Hamaker (x 10^{-21} J)	Contrainte seuil calculée (Pa)	Contrainte seuil (Pa) calculée avec un offset δ=0.5nm
F1	3.4 [8]	0.33	0.40
F1	4.6 [78]	0.53	0.65

TABLE 5.5 – Contraintes seuil calculées à partir du modèle de Russel et al. pour la formulation de suspensions de silice sphérique F1 (ϕ_v=0.393, I=0.05), en considérant le potentiel DLVO avec et sans offset et pour deux valeurs trouvées dans la littérature de la constante de Hamaker.

Les valeurs de la contrainte seuil calculées sont environ deux fois plus faibles que la valeur expérimentale mesurée. Cette approche pour de faibles forces ioniques ne donne pas des résultats aberrants ; cependant elle n'est pas applicable pour des forces ioniques supérieures avec des potentiels dérivant de la théorie DLVO.

Concernant la modélisation du module élastique en fonction des caractéristiques microscopiques on peut utiliser l'expression donnée par Russel et al. [28] (Tab. 5.2, 1ère ligne) dans le cas de suspensions faiblement floculées. Cette expression s'écrit en fonction de la valeur du potentiel d'interaction et de sa dérivée seconde au niveau du minimum secondaire.
Les valeurs prédites sont du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement. Cependant comme dans le cas de la modélisation de la contrainte seuil il n'est pas possible d'obtenir des valeurs pour des forces ioniques plus élevées. Ainsi bien que les valeurs calculées soient relativement proches de celles mesurées expérimentalement à faible force ionique, on ne peut pas modéliser le comportement des suspensions pour toutes les formulations.
Les forces attractives et répulsives non DLVO voient probablement leur intensité modifiée, s'accroître, avec la densité ionique entourant les particules, c'est-à-dire pour des forces ioniques plus élevées. Les mesures par AFM (microscopie à force atomique) décrites dans la chapitre 1 vont dans ce sens.

Formulation	Constante Hamaker (x 10^{-21})	Module élastique (Pa) calculé (Pa)	Module élastique calculé avec un offset δ=0.5nm
F1	3.4 [8]	11	15
F1	4.6 [78]	26	35

TABLE 5.6 – Modules élastiques calculés à partir du modèle de Russel et al. pour la formulation de suspensions de silice sphérique F1 (ϕ_v=0.393, I=0.05), en considérant le potentiel DLVO avec et sans offset et pour deux valeurs de la constante de Hamaker.

5.1.2 Quartz

Modèle Scales et al.

Form.	Diamètre (μm)	Fraction volumique	Force ionique	Potentiel zêta (mV)	Contrainte seuil (Pa) à t_{repos}=5 min
F3	2	0.304	0.05	-15	2.4
F4	2	0.352	0.05	-15	13.2
F5	2	0.346	0.1	(-5)	35
F6	4	0.387	0.05	-15	1.5
F7	4	0.385	0.1	(-5)	6.15

TABLE 5.7 – Caractéristiques de quelques formulations de suspensions de particules de quartz 2.2 et 4 μm et contraintes seuil correspondantes mesurées expérimentalement après 5 minutes de temps de repos. Les valeurs du potentiels zêta entre parenthèses correspondent à des valeurs hypothétiques car non mesurables expérimentalement.

Le modèle de Scales et al. a été validé sur des suspensions de particules non sphériques, il est donc applicable au cas des suspensions de quartz. La constante de Hamaker du quartz dans l'eau est prise égale à 1.02x10^{-20} joules [8].
Quelques caractéristiques des formulations de suspensions de particules de quartz 2.2 et 4 μm avec les contraintes seuil mesurées expérimentalement sont détaillées dans le tableau 5.7.

Form.	Force ionique	Valeurs paramètres ajustables		Contrainte seuil calculée (Pa)
		h_0 (m)	X_0	
F3	0.05	2.2 10^{-9}	3.8	4.6
F4	0.05	2.2 10^{-9}	3.8	13.0
F5	0.1	1.7 10^{-9}	3.8	43.3
F6	0.05	3 10^{-9}	5.0	2.0
F7	0.1	3 10^{-9}	5.0	7.7

TABLE 5.8 – Contraintes seuil calculées à partir du modèle de Scales et al. pour différents paramètres ajustables h_0 et X_0 et avec A_H=1.02 x 10^{-20}J.

De la même manière que pour les suspensions de silice sphérique, on voit qu'en ajustant les valeurs des paramètres h_0 et X_0 on parvient à s'approcher des résultats expérimentaux. Si l'on trace le modèle pour le couple de paramètres (h_0=2.2x10^{-9} m, X_0=3.8) en fonction de la fraction volumique, par comparaison avec les points expérimentaux correspondant à

la formulation F3 (particules de 2μm de taille moyenne et I=0.05), on obtient la figure 5.2. L'augmentation de la contrainte seuil avec la fraction volumique est décrite de manière approximative par le modèle.

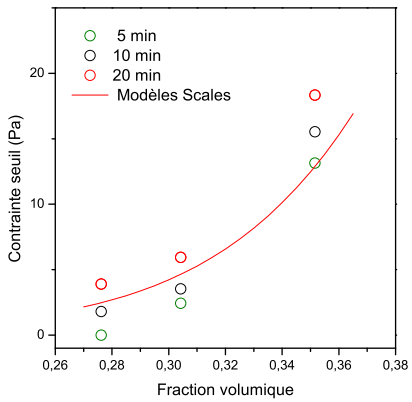


Figure 5.2 – Approche par le modèle de Scales et al. [35] des contraintes seuil obtenues expérimentalement sur les suspensions de particules de quartz de 2.2μm de taille moyenne. La courbe rouge correspond au modèle tracé en fonction de la fraction volumique pour h_0=2.2x10^{-9} m et X_0=3.8.

La plupart des modèles proposés contiennent des paramètres ajustables, dont la valeur est invérifiable expérimentalement. Le modèle de Russel et al. ne rentre pas dans cette catégorie mais ne permet pas de modéliser les interactions aux forces ioniques élevées. Il met en avant les limites de la théorie DLVO et la nécessité d'éclaircir l'expression des potentiels interparticulaires dans des milieux d'électrolytes multivalents ou à salinité élevée.

5.1.3 Formes des potentiels d'interaction colloïdaux

Au vu de la confrontation des modèles aux points expérimentaux la présence de forces aditionnelles non prédites par la théorie DLVO présentes dans le système est fort probable. Est-ce la force additionnelle de corrélation qui est responsable des propriétés macroscopiques observées ou la force de solvatation ou les deux ?
Il est fort probable que dans le cas d'électrolytes multivalents une combinaison des deux phénomènes soit à l'origine des écarts constatés entre les grandeurs mesurées expérimentalement et les prédictions du modèle théorique (Fig.5.3) : un potentiel attractif non DLVO créé par le nuage ionique autour des particules et une force de répulsion à faible distance d'approche suite à la taille finie des contre-ions.
Afin de vérifier la validité des approches théoriques reposant sur des interactions colloïdales purement DLVO, des expériences avec un sel monovalent sur des particules de silices sphériques sont nécessaires.
Quelques mesures ont été faites sur des suspensions de quartz avec un sel monovalent, le

chlorure de potassium (KCl). Les résultats ont été présentés dans le chapitre 3. En résumé à force ionique équivalente, la contrainte seuil et le module élastique sont beaucoup plus faibles avec le sel monovalent et il n'y a pas de contrainte seuil avant I=0.15.
De plus Franks [67] a montré que la contrainte seuil de suspensions de silice peut varier de façon importante même lorsque le contre ion est monovalent en changeant la nature de l'ion impliqué. Cela démontre que des forces non DLVO peuvent être significatives même lorsque l'on utilise des sels monovalents. En effet les forces DLVO ne sont pas sensibles à la nature de l'ion. Cependant dans les expériences de Franks les forces ioniques (entre 0.4 et 4) sont beaucoup plus élevées que dans notre étude.

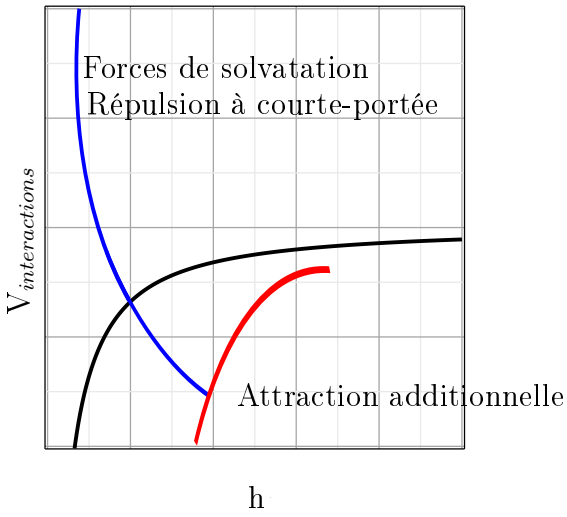


Figure 5.3 – Schéma représentant la forme des potentiels d'interactions en fonction de la distance entre deux particules. La courbe noire représente le potentiel DLVO, la bleu les interactions répulsives non DLVO de solvatation et la courbe rouge les interactions attractives non DLVO de corrélation ionique.

Afin de modéliser le comportement rhéologique des suspensions colloïdales, sans user de paramètres ajustables, la compréhension des interactions à l'échelle nanométrique semble à ce jour indispensable.

Thixotropie

Une caractéristique essentielle du comportement des systèmes étudiés qui n'a pas été discutée ici est leur comportement thixotrope. Si l'on suppose que l'augmentation du seuil de contrainte et du module élastique en fonction du temps de repos est à relier à une augmentation du nombre de particules "tombant" dans le minimum de potentiel, il semble alors cohérent de comparer les prédictions du modèle aux valeurs des seuils et des mo-

dules mesurées après des temps de repos très longs (infini en théorie). En effet, après un long temps de repos, il est légitime de supposer que toutes les particules ont atteint leur position la plus favorable énergétiquement, et que les grandeurs macroscopiques n'évoluent plus. Lors des expériences nous avons bien observé un ralentissement de la croissance du module élastique avec le temps de repos mais pas de plateau, même après plusieurs heures. Compte tenu des difficultés expérimentales (nécessité de réinitialiser l'échantillon pour chaque mesure) nous n'avons pas étudié l'influence du temps de repos sur les valeurs du seuil pour des temps supérieurs à 20 minutes. Par ailleurs des mesures réalisées sur plusieurs heures doivent être considérées avec méfiance car les phénomènes de séchage et de sédimentation peuvent devenir conséquents et perturber les mesures.

Les suspensions colloïdales et les interactions interparticulaire sont des sujets largement traités mais qui restent aujourd'hui au coeur de nombreux débats. Le développement des techniques de mesure de forces microniques sont porteuses d'espoir et ont permis de mettre en évidence un grand nombre de phénomènes. Néanmoins il reste compliqué de mesurer des forces entre des particules submicroniques ou autour du micromètre et de pouvoir lier ces mesures directement à des expériences en rhéométrie classique. La plupart des mesures de forces sont faites sur des particules de quelques micromètres ou bien sur des surfaces planes. L'amélioration continue des techniques expérimentales permet d'espérer que des progrès soient réalisés dans ce domaine dans un futur proche même si la complexité du sujet restera sans aucun doute une source de difficultés importantes.

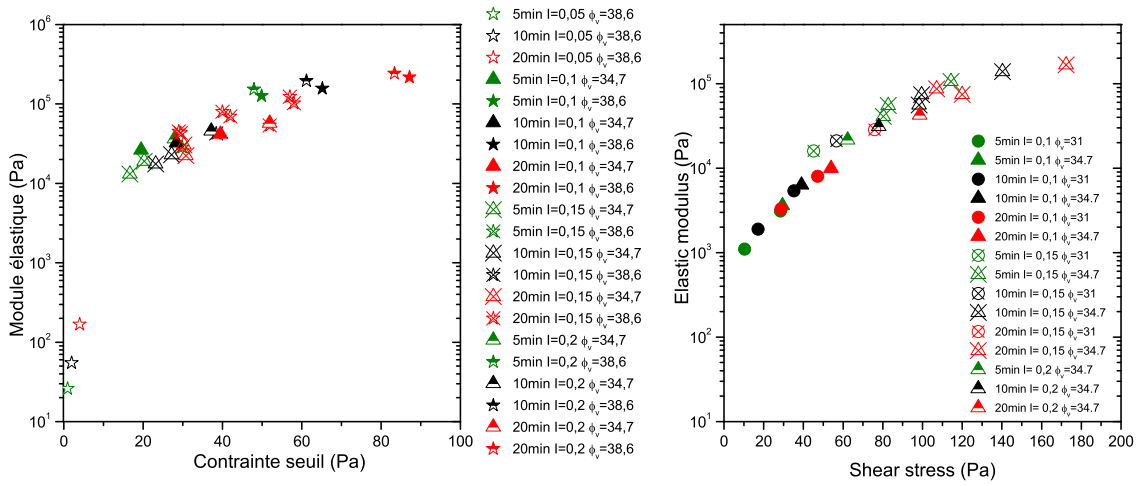
5.2 Module élastique en fonction de la contrainte seuil

Dans le chapitre 4 nous avons mis en évidence l'évolution analogue de la contrainte seuil et du module élastique en fonction des différents paramètres étudiés (taille des particules, force ionique, fraction volumique et temps de repos). En effet la contrainte seuil et le module élastique, pour les deux types de particules, augmentent avec la force ionique, le temps de repos du matériau et la fraction volumique et diminuent avec la taille des particules. Pourtant ces deux grandeurs rhéométriques sont liées à des phénomènes microscopiques différents.
La contrainte seuil rend compte d'une contrainte de rupture globale du matériau et caractérise sa fragilité, tandis que le module élastique caractérise la microstructure du matériau et sa rigidité.
Afin d'analyser l'évolution de l'un par rapport à l'autre, nous avons décidé de représenter le module élastique en fonction de la contrainte seuil.

5.2.1 Silice

La figure 5.4a représente le module élastique en fonction de la contrainte seuil pour toutes les formulations de suspensions de particules de silice sphériques de 1.4 μm de diamètre étudiées. La figure 5.4b correspond à des suspensions de silice sphérique de 0.7μm

de diamètre.
Dans les deux situations on observe que les points expérimentaux se répartissent sur une unique courbe. C'est-à-dire que pour des caractéristiques différentes (force ionique, temps de repos et fraction volumique variables) tous les couples (G',τ_c) se disposent sur une unique courbe pour une taille de particule donnée.
Ce résultat est loin d'être évident compte tenu du fait que les différents paramètres de formulation que nous avons fait varier contrôlent des propriétés différentes des systèmes étudiés. La force ionique agit sur l'amplitude des forces électrostatiques, la fraction volumique sur l'encombrement et le nombre de particules voisines et le temps de repos sur la structuration du système.
L'existence de cette courbe suggère que les deux grandeurs mesurées ne sont pas indépendantes l'un de l'autre dans la gamme des paramètres de formulation étudiée. Par ailleurs il est remarquable de constater que l'on peut obtenir un même point sur cette courbe pour deux formulations ou préparations différentes de la suspension formulation A (I=0.1, ϕ_v=0.35 et t$_{repos}$=20 min) et formulation B (I=0.2, ϕ_v=0.35 et t$_{repos}$=10 min)) symbolisées respectivement par un triangle rouge plein et un triangle noir mi-plein sur la figure 5.4a.

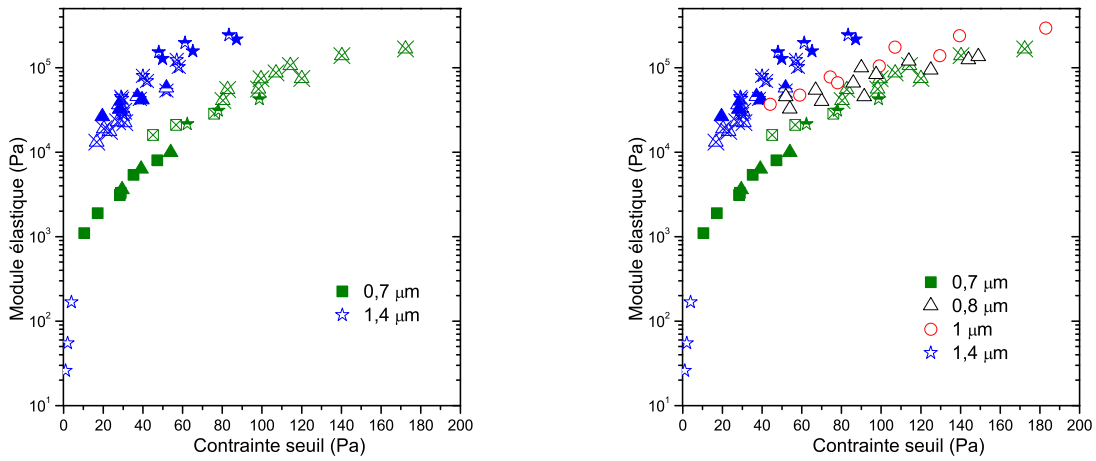


(a) Billes de silice de diamètre 1.4 μm (b) Billes de silice de diamètre 0.7 μm

Figure 5.4 – Module élastique en fonction de la contrainte seuil de suspensions de particules de silice sphériques avec différentes formulations ($I \in [0.05;0.2]$, $\phi_v \in [0.31;0.39]$ et t$_{repos}$=[5,10 et 20 min]).

On en déduit que pour une taille de particules donnée, le module élastique et la contrainte seuil sont liés par une relation bijective bien que ces deux grandeurs soient la contrepartie macroscopique de phénomènes différents à l'échelle des particules colloïdales. Ce résultat peut être s'interpréter comme une indication que des structurations "similaires" peuvent être atteintes pour des valeurs différentes des paramètres de formulation.

On trace à présent les courbe G'=f(τ_c) des deux tailles sur le même graphique (Fig. 5.5a). La légende est allégée pour plus de clarté (une seule couleur pour les trois temps de repos), cependant toutes les formulations étudiées sont encore représentées. Deux courbes distinctes apparaissent. La seule différence entre ces deux séries de données est le diamètre des particules. L'impact de la taille des particules sur les propriétés rhéologiques de suspensions monodisperses se manifeste donc par ce décalage entre la courbe bleue (d$_p$=1.4 μm) et la courbe verte (d$_p$=0.7 μm).
Si l'on rajoute les quelques points expérimentaux obtenus avec d'autres tailles de particules (1 μm en rouge et 0.8 μm en noir), on obtient deux nouvelles courbes, associées chacune avec la taille des particules. On remarque également que les courbes sont ordonnées de façon monotone, avec en haut le diamètre le plus élevé et en bas le diamètre le plus faible. Par ailleurs à module élastique constant, la contrainte seuil décroît avec la taille et à l'inverse à contrainte seuil constante le module élastique croît avec la taille des particules.



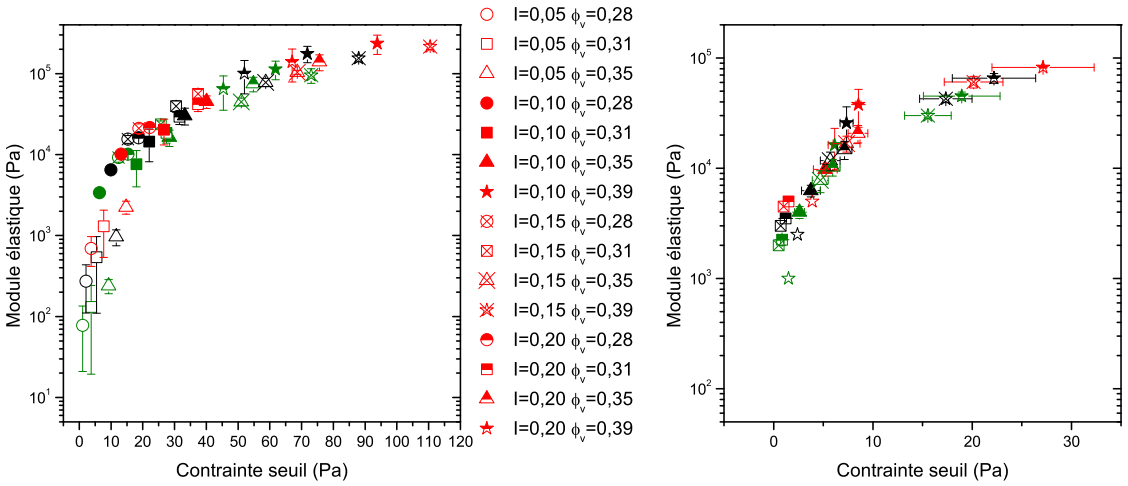
(a) Billes de silice de diamètre 0.7 et 1.4 μm (b) Billes de silice de diamètre 0.7, 0.8, 1 et 1.4 μm

Figure 5.5 – Module élastique en fonction de la contrainte seuil des suspensions de silice sphériques avec différentes formulations ($I \in$ [0.05 ;0.2], $\phi_v \in$ [0.31 ;0.39] et t$_{repos} \in$ [5,10 et 20 min]).

5.2.2 Quartz

La même démarche est appliquée aux résultats obtenus avec les suspensions de quartz broyé : le module élastique est tracé en fonction de la contrainte seuil pour les deux tailles moyennes de particules sur les figures 5.6a et 5.6b. En accord avec les observations faites sur les suspensions de silice sphérique, les points expérimentaux pour chaque taille moyenne

sont disposés le long de deux courbes maîtresses.
Ces résultats pour les suspensions de quartz permettent de confirmer les observations issues des expériences sur les suspensions de particules sphériques de silice, l'avantage étant ici que la plus grande disponibilité des produits nous a permis de mieux tester la reproductibilité des résultats expérimentaux.
On observe de nouveau une même réponse rhéologique pour des formulations différentes comme c'est le cas, par exemple, pour les formulations C (I=0.1, ϕ_v=0.31 et t_{repos}=20 min) et D (I=0.15, ϕ_v=0.31 et t_{repos}=5 min) symbolisées respectivement par un carré rouge plein et un carré vert avec une croix dans le cas du quartz 2μm sur la figure 5.6a.



(a) Quartz broyé de taille moyenne 2 μm (b) Quartz broyé de taille moyenne 4 μm

Figure 5.6 – Module élastique en fonction de la contrainte seuil de suspensions de silice broyée avec différentes formulations ($I \in [0.05;0.2]$, $\phi_v \in [0.31;0.39]$ et $t_{repos} \in$ [5,10 et 20 min]).

De la même manière lorsqu'on rassemble les points expérimentaux mesurés pour les deux tailles moyennes sur un même graphique, on obtient deux courbes distinctes (Fig. 5.7). Contrairement aux suspensions de silice sphérique, le décalage visible ici pourrait ne pas être dû exclusivement à la différence de taille moyenne mais également à la distribution granulométrique.
Néanmoins, le comportement observé initialement sur les suspensions de particules sphériques est bien retrouvé pour les suspensions de particules de quartz.

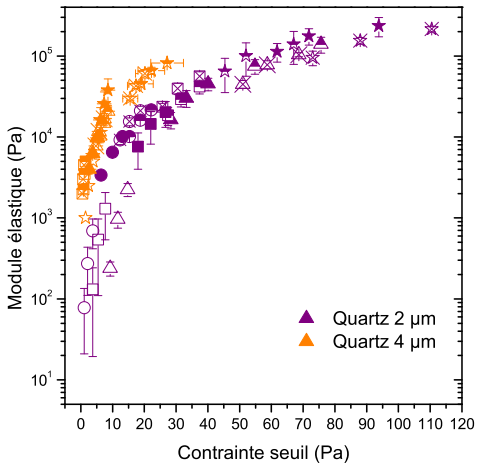


Figure 5.7 – Module élastique en fonction de la contrainte seuil de suspensions de quartz de taille moyenne 2 et 4 μm pour différentes formulations ($I \in [0.05\,;0.2]$, $\phi_v \in [0.31\,;0.39]$ et $t_{repos} \in$ [5,10 et 20 min]).

5.3 Effet de la taille

La section précédente a montré l'existence d'une courbe par taille de particules. Nous cherchons dans cette section à quantifier l'effet de la taille des particules sur la réponse rhéologique des systèmes étudiés.

5.3.1 Silice

Tout d'abord regardons le cas des suspensions de silice sphérique modèles. En considérant l'expression du potentiel donnée par la théorie DLVO et les différents modèles de la littérature, une dépendance en $1/d_p$, avec d_p le diamètre des particules, est prédite pour la contrainte seuil tandis que le module élastique ne dépend pas de la taille des particules. Cependant en comparant les valeurs obtenues pour des formulations semblables et des tailles de particules différentes dans le tableau 5.9 ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement.

Le module élastique est proportionnel à l'inverse de la taille des particules et la contrainte seuil avec l'inverse de la taille au carré des particules. On peut s'en assurer avec la figure 5.8 qui représente le logarithme des grandeurs rhéométriques en fonction du logarithme de la taille des particules. Les exposants de l'approche linéaire sont répertoriés dans le tableau 5.10.

Cela se confirme lorsque l'on trace le module élastique multiplié par la taille des particules en fonction de la contrainte seuil multipliée par la taille des particules au carré

Diamètre (μm)	Fraction volumique	Force ionique	Contrainte seuil (Pa)			Module élastique (Pa)		
			Temps de repos (min)			Temps de repos (min)		
			5	10	20	5	10	20
1.4	0.332	0.15	20	27	30	19000	23000	30500
1.0	0.346	0.15	45	60	80	37000	48000	66000
0.7	0.333	0.15	80	98	120	41000	56000	74500

TABLE 5.9 – Contrainte seuil et module élastique de suspensions de silice sphérique de différentes tailles ayant des formulations (force ionique et fraction volumique) similaires.

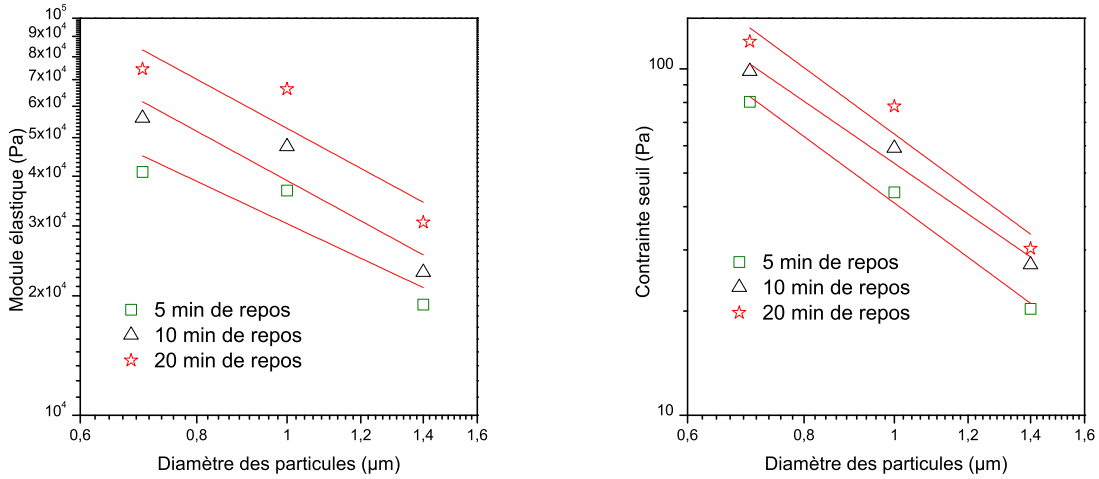
Temps de repos	$\ln G' \propto a \ln d_p$ a	$\ln \tau_c \propto b \ln d_p$ b
5 minutes	-1.10±0.48	-1.98±0.18
10 minutes	-1.28±0.49	-1.85±0.25
20 minutes	-1.27±0.57	-1.98±0.46

TABLE 5.10 – Exposants de l'approche linéaire du tracé $\ln(G', \tau_c) = f(\ln d_p)$ pour les formulations détaillées dans le tableau 5.9.

sur la figure 5.9. Les courbes correspondantes aux différents diamètres des particules en suspension se confondent en une seule courbe maîtresse. Cette normalisation valide l'effet de la taille observée sur les deux grandeurs rhéométriques. Pour des raisons de lisibilité la légende n'est pas détaillée comme sur la figure 5.5a mais on rappelle que ces courbes rassemblent toutes les formulations étudiées (I, ϕ_v, t_{repos} variables). Les formulations similaires se superposent pour les différentes tailles.

Plusieurs auteurs [58, 71, 72, 77] rapportent des observations expérimentales semblables concernant la contrainte seuil. Chen et al. [58] ont également constaté que le module élastique diminuait avec la taille des particules lors d'expériences menées sur des suspensions de silice sphérique micrométriques.
Bien que le Yodel prédise une dépendance de la contrainte seuil en $1/d_p$ dans le cas de particules sphériques, Flatt et Bowen [36] proposent une explication permettant de justifier pourquoi le seuil est proportionnel à l'inverse du carré de la taille des particules rugueuses ou anguleuses. La taille caractéristique que les particules voient en se rapprochant les unes des autres et lorsqu'elles sont soumises aux interactions colloïdales est certainement très différente de la taille moyenne de la particule (Fig. 5.10). Ce raisonnement est aussi bien valide dans le cas de particules sphériques rugueuses (Fig. 5.10a) que dans le cas de particules aux formes plus aléatoires et anguleuses (Fig. 5.10b) comme c'est le cas des particules de quartz. Les particules de silice sphériques observées au microscope électronique à balayage apparaissent très peu rugueuses, cependant les interactions entre particules sont à l'échelle du nanomètre. Des rugosités nanométriques pourraient sensiblement modifier les interactions interparticulaires.

La seconde raison pouvant expliquer ces dépendances avec la taille des particules dans



(a) Module élastique (b) Contrainte seuil

Figure 5.8 – Logarithme du module élastique (a) et de la contrainte seuil (b) en fonction du logarithme du diamètre des particules des formulations détaillées dans le tableau 5.9. En se référant aux exposants présentés dans le tableau 5.10, on vérifie une décroissance de la contrainte seuil avec l'inverse de la taille au carré des particules et avec l'inverse de la taille des particules dans le cas du module élastique.

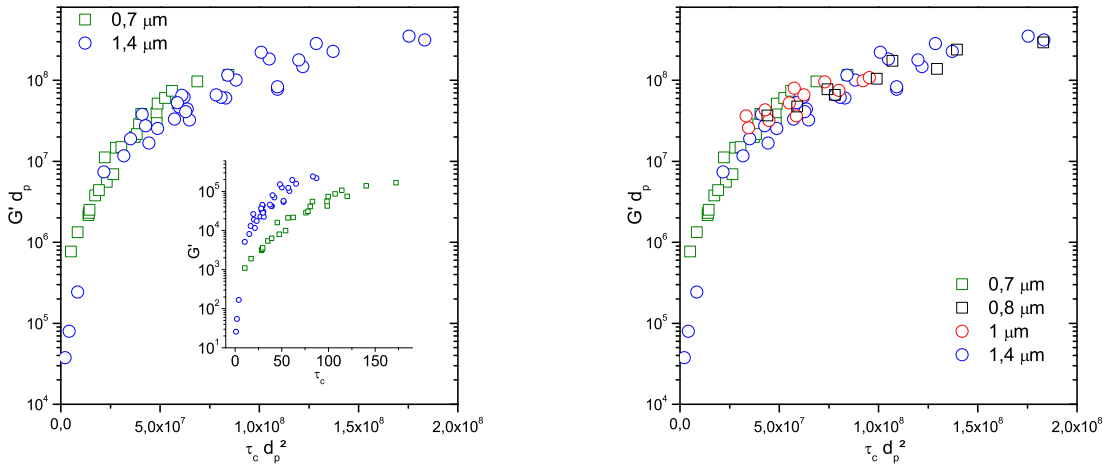
le cas sphérique vient de l'expression des potentiels d'interaction. Comme il a été dit dans la section précédente il est plus que probable que des interactions attractives et répulsives non-DLVO interviennent dans les milieux étudiés aux forces ioniques élevées. Suivant l'expression de ces forces et si elles prédominent aux faibles distances il est possible que la relation de proportionnalité entre interactions et taille des particules prédite par la théorie DLVO :

$$\frac{\partial V_{DLVO}}{\partial h} \propto d_p$$

ne soit pas valable. Si l'expression du potentiel est indépendante de la taille des particules aux faibles distances de séparation on obtient alors, selon les modèles théoriques, les dépendances observées expérimentalement.

$$\tau_c \propto \frac{1}{d_p^2} \quad \text{et} \quad G \propto \frac{1}{d_p}$$

De plus Pantina et Furst [22] ont mis en avant l'existence d'un moment lors de la flexion d'une chaîne de particules fixée à ses deux extrémités. En associant la rigidité des liaisons à l'énergie W_{SL} par la théorie d'adhésion JKR, ils trouvent une dépendance de la contrainte seuil en $d_p^{-5/3}$ [79]. Cette prédiction théorique est relativement proches des dépendances observées expérimentalement.
Ces travaux mettent en avant l'existence de forces non centrales, non prédites par la théo-



(a) Billes de silice de diamètre 0.7 et 1.4 μm (b) Billes de silice de diamètre 0.7, 0.8, 1 et 1.4 μm

Figure 5.9 – Module élastique multiplié par le diamètre des particules en fonction de la contrainte seuil multipliée par la taille au carré de suspensions de silice sphérique avec différentes formulations ($I \in [0.05\,;0.2]$, $\phi_v \in [0.31\,;0.39]$ et $t_{repos} \in$ [5,10 et 20 min]).

rie DLVO, pouvant avoir un rôle non négligeable voire prépondérant sur les grandeurs macroscopiques mesurées et la normalisation de ces grandeurs par la taille des particules.

5.3.2 Quartz

Nous allons à présent regarder si cette normalisation s'applique aux suspensions plus proches des matériaux réels : les suspensions de particules de quartz.

Si l'on trace le module élastique multiplié par la taille moyenne des particules en fonction de la contrainte seuil multiplié par la taille moyenne au carré on remarque sur la figure 5.11 que les deux courbes se superposent. La normalisation par la taille moyenne des grandeurs rhéométriques permet bien de rassembler les deux courbes en une courbe unique.

Cependant si l'on compare plus précisément les résultats obtenus pour les deux tailles moyennes différentes, la dépendance des grandeurs rhéométriques avec la taille moyenne des particules diffère de celle des suspensions de silice sphérique. Quelques résultats obtenus sur les suspensions de quartz broyé de 2 μm et 4 μm pour des formulations proches sont répertoriés dans le tableau 5.11. La dépendance avec la taille moyenne est plus prononcée que dans le cas de la silice sphérique.

On peut se poser la question ici du choix de la taille caractéristique dans le cas de particules non sphériques. Les particules dont le rapport surface sur volume est élevé jouent un rôle prépondérant sur les propriétés rhéologiques du système. La proportion de petites particules est probablement à prendre en compte lors de la normalisation par la taille des



(a) Particule sphérique rugueuse (b) Particule anguleuse

Figure 5.10 – Schéma du diamètre au point de contact d* intervenant lors d'interactions entre deux particules rugueuses ou anguleuses.

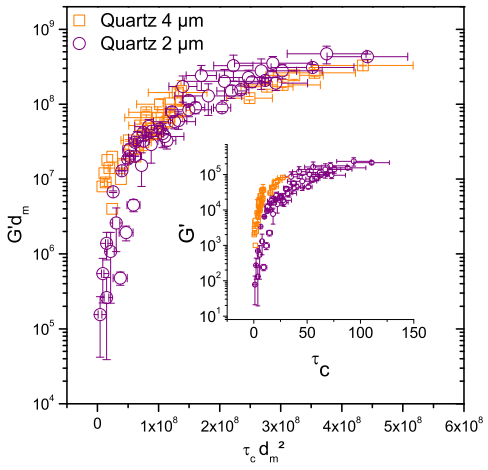


Figure 5.11 – Module élastique multiplié par la taille moyenne des particules en fonction de la contrainte seuil multipliée par la taille au carré de suspensions de silice broyée avec différentes formulations ($I \in [0.05;0.2]$, $\phi_v \in [0.31;0.39]$ et $t_{repos} \in$ [5,10 et 20 min]).

grandeurs rhéométriques. Dans le cas de particules polydisperses Kapur et al. [31] proposent de prendre une valeur à 10% de la courbe cumulée de distribution granulométrique pour prendre en compte l'effet prépondérant des petites particules.

Le tableau 5.12 présente les tailles obtenues à partir des courbes de distribution granulométrique des particules de quartz. En considérant une taille caractéristique à 10% de la courbe cumulée cela ne suffit pas à corréler la normalisation par la taille aux résultats expérimentaux.
Étonnamment la différence des tailles d_{10} entre les deux tailles de particules est faible alors que la contrainte seuil et le module élastique sont respectivement environ 8 et 5 fois supérieurs pour les suspensions de quartz 2μm .
Cette remarque est également valable si l'on compare la surface spécifique des deux distri-

Taille moyenne (μm)	Fraction volumique	Force ionique	Contrainte seuil moyenne (Pa)			Module élastique moyen (Pa)		
			Temps de repos (min)			Temps de repos (min)		
			5	10	20	5	10	20
2	0.353	0.15	51	59	69	45000	78000	104000
2	0.349	0.2	55	63	76	75000	99000	140000
4	0.345	0.15	5	6	7	8000	12000	17000
4	0.350	0.2	6	7	9	10500	15000	21000

TABLE 5.11 – Contrainte seuil et module élastique de suspensions de quartz de taille moyenne 2 et 4 μm ayant des formulations (force ionique et fraction volumique) similaires.

Particules	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	Surface spécifique BET (m^2/g)
Quartz 2μm	0.99	2.26	6.25
Quartz 4μm	1.5	4.5	4.85

TABLE 5.12 – Tailles caractéristiques mesurées par granulométrie laser et surfaces spécifiques mesurées par méthode BET des particules de quartz.

butions de particules.

Les particules ont une morphologie proche. Deux raisons peuvent expliquer l'impact différent de la taille sur le comportement des suspensions de particules de quartz et sur les suspensions de particules de silice sphériques :

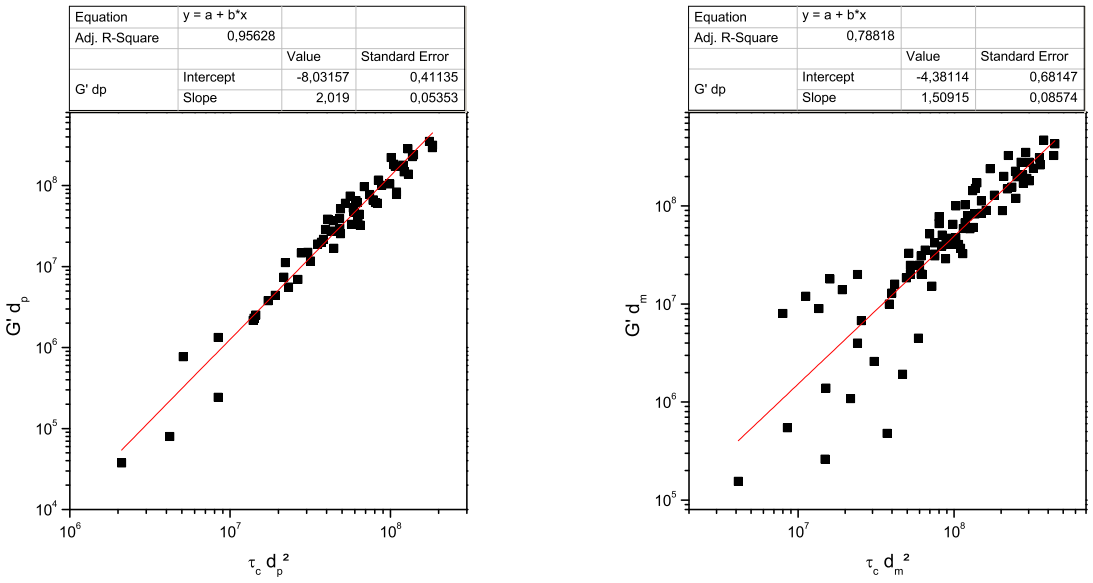
➢ *La forme des particules.* Cependant des travaux expérimentaux menés sur des suspensions de particules minérales non sphériques ont relevé une contrainte inversement proportionnelle à la taille au carré des particules [71, 72].

➢ *La polydispersité.* Les mesures de granulométrie laser reposent sur un modèle sphérique et ne sont pas appropriées pour des particules anguleuses. Les surfaces spécifiques mesurées (Tab. 5.12) sont proches donc le lot de quartz 4 μm contient également une proportion élevée de particules de petites tailles. La différence entre les deux systèmes provient potentiellement de la présence de grosses particules non colloïdales, n'ayant pas de rôle dans le réseau et la structuration du matériau.

5.3.3 Comparaison entre les deux types de particules

Les observations précédentes se confirment lorsque l'on procède à une régression linéaire des points, toutes tailles confondues, obtenus avec la normalisation par la taille des grandeurs rhéométriques, pour les deux types de particules.

En effet le coefficient de détermination est plus élevé dans le cas de la silice sphérique (r^2=0.96) que dans celui des suspensions de quartz broyé (r^2=0.79)(Fig. 5.12).
Afin de confirmer ces considérations, des expériences sur des particules monodisperses de formes anguleuses sont nécessaires. C'est ce que nous souhaitions faire dans un premier temps, mais nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des particules de silice broyées monodisperses.



(a) Billes de silice sphériques (b) Quartz broyé

Figure 5.12 – Ajustement linéaire des courbes du module élastique normalisé par la taille en fonction de la contrainte seuil normalisée par la taille au carré pour toutes les tailles de particules en suspension étudiées et les différentes formulations ($I \in [0.05;0.2]$, $\phi_v \in [0.31;0.39]$ et $t_{repos} \in$ [5,10 et 20 min]).

En résumé

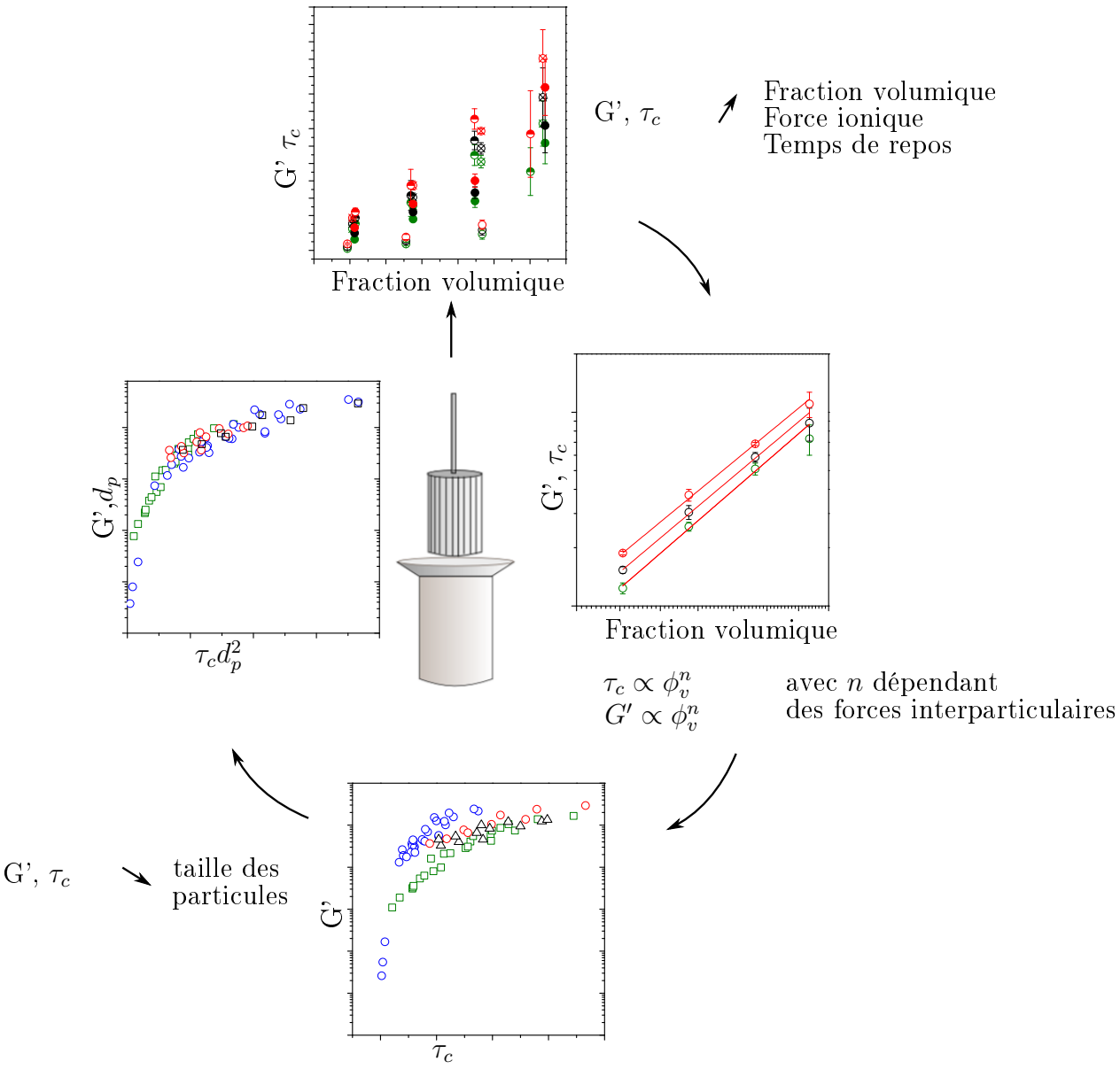
Résultats expérimentaux

- Une courbe unique G'=f(τ_c), avec toutes les formulations étudiées, est obtenue pour chaque taille de particule, aussi bien pour les suspensions de particules de silice sphérique que dans le cas des suspensions de quartz.
- Cette courbe est une signature rhéologique du système.
- Une même réponse rhéologique est accessible à partir de formulations différentes (force ionique, fraction volumique et temps de repos).
- Dans le cas des suspensions de silice sphérique une courbe maîtresse avec toutes les tailles de particules est obtenue en multipliant la contrainte seuil par la taille au carré des particules et le module élastique par la taille des particules.
- Si l'on applique cette normalisation aux suspensions de quartz en considérant la taille moyenne des particules, les courbes G'=f(τ_c) se superposent en moyenne mais l'effet de la polydispersité n'est pas entièrement pris en compte.
- Le choix d'une taille caractéristique dans le cas de particules polydisperses non sphériques est à éclaircir.

Modélisation et interactions colloïdales

- Les modèles de la littérature cherchant à relier la contrainte seuil et le module élastique aux interactions colloïdales ne permettent pas d'expliquer nos résultats expérimentaux dans tout la gamme de formulations étudiée.
- Cependant les modèles de Russel et al. [28] pour de faibles forces ioniques (I=0.05) donnent une approximation satisfaisante sans paramètre ajustable.
- Cela laisse à penser que pour des forces ioniques plus élevées les interactions additionnelles non DLVO deviennent significatives.
- Ces interactions sont probablement la somme d'interactions de solvatation répulsives à courte distance et d'interactions attractives de corrélation ionique causées par le nuage ionique autour des particules.
- Une amélioration des connaissances sur ces forces non DLVO est indispensable à la modélisation des comportements macroscopiques de suspensions colloïdales sans avoir recours à des paramètres ajustables.

Résumé rhéométrie



Une courbe signature par taille

— Dépendance de la contrainte seuil et du module élastique avec les différents paramètres variés (fraction volumique, force ionique et temps de repos)

— Courbe G'=f(τ_c) signature rhéologique pour une taille de particule

— Normalisation par la taille $G'd_p$=f($\tau_c d_p^2$)

Chapitre 6

Impact des adjuvants

Les pâtes de ciment sont des suspensions de particules solides, de taille allant du nanomètre à l'échelle millimétrique, dans de l'eau. Les interactions entre ces particules gouvernent le comportement rhéologique de la pâte à l'état frais.
Le principal paramètre caractérisant la performance du béton à l'état solide est le rapport e/c, eau sur ciment. Diminuer ce rapport permet d'augmenter la résistance et la durabilité du béton, mais diminue sa maniabilité. Pour améliorer la fluidité des systèmes cimentaires des polymères appelés superplastifiants sont ajoutés lors de l'élaboration du mélange. Ces adjuvants viennent se greffer à la surface des particules et créent ainsi une force de répulsion stérique et/ou électrostatique qui limite l'agrégation des particules. Nous présentons dans ce chapitre quelques résultats d'adsorption et de rhéométrie sur des suspensions de particules de quartz auxquelles nous avons ajouté des superplastifiants.
Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées dans le cadre du stage d'Oumar Thiene.

Sommaire

6.1 Impact des superplastifiants 130
6.2 PCE utilisés 133
6.3 Adsorption 135
6.3.1 Protocole de mesure 135
6.3.2 Isothermes d'adsorption 136
6.4 Evolution de la contrainte seuil et du module élastique 139
6.4.1 Effet du temps de repos 139
6.4.2 Effet de la concentration en PCE 141
6.5 Module élastique en fonction de la contrainte seuil 147

6.1 Impact des superplastifiants

Plusieurs types d'interactions coexistent dans les suspensions colloïdales et notamment dans les pâtes de ciment (Chapitre 1). Les interactions électrostatiques répulsives ne sont généralement pas suffisantes pour empêcher la floculation des particules sous l'effet des forces attractives de van der Waals. L'ajout de polymère venant s'adsorber à la surface des particules apporte une contribution répulsive stérique et/ou électrostatique au système. Cela a pour conséquence d'augmenter la distance interparticulaire h et ainsi de limiter la contribution attractive des forces de van der Waals dominant aux faibles distances de séparation.
Par ailleurs des forces supplémentaires attractives induites par l'introduction de polymères dans une suspension, les forces de pontage et de déplétion, peuvent venir modifier la rhéologie du système. Lorsque deux particules s'approchent, le polymère non adsorbé, libre dans le liquide interstitiel, est comprimé et va être exclu de l'espace interparticulaire. Un gradient de concentration est généré entre cette zone et le reste de la solution, ce qui provoque l'attraction et donc la floculation des particules.

Des mesures par AFM [80, 81] ont mis en évidence que l'amplitude des forces stériques répulsives augmente avec l'épaisseur de la couche de polymères adsorbés. Yoshioka et al. [82] ont aussi montré que les forces électrostatiques étaient négligeables devant les répulsions stériques et que la stabilité de la suspension s'améliorait seulement lorsque l'on augmentait l'épaisseur de la couche de polymères adsorbés.
Ainsi l'efficacité de l'adjuvantation dépend de la morphologie et de la conformation adoptée par les polymères à la surface des particules. La conformation des polymères en solution varie selon le régime de concentration et également selon le type de solvant. Nous nous intéressons dans la suite plus particulièrement aux polymères ramifiés de type peigne. Ce type de polymères est composé d'un squelette principal constitué de N monomères, greffés par des chaînes latérales contenant P monomères, ce motif est répété n fois (Fig. 6.1). Il est supposé que plus les chaînes latérales sont longues plus elles sont efficaces pour défloculer le système en augmentant la distance de séparation entre les particules. Par conséquent la force maximale attractive à considérer au niveau rhéologique est directement corrélée à l'épaisseur de la couche adsorbée et finalement à la conformation du polymère à la surface. Des mesures AFM [83] ont mis en évidence que les chaînes latérales des polymères adsorbés sont plutôt en forme de pelote et non étirées.

On retrouve dans la littérature plusieurs modèles décrivant les interactions en présence de polymères. Plusieurs de ces modèles se basent sur la théorie de Flory-Huggins. Flory [84] et Huggins [85] ont développé, indépendamment, une expression de l'entropie combinatoire de mélange s'appliquant aux molécules à chaînes flexibles dont les tailles sont différentes. Cette théorie est le premier modèle adapté aux solutions de polymères et le plus largement utilisé pour exprimer l'enthalpie libre de mélange et décrire le comportement des polymères en solution. L'apport de Flory-Huggins a consisté à calculer l'enthalpie de mélange en faisant intervenir les énergies élémentaires d'interaction entre les différents segments. La

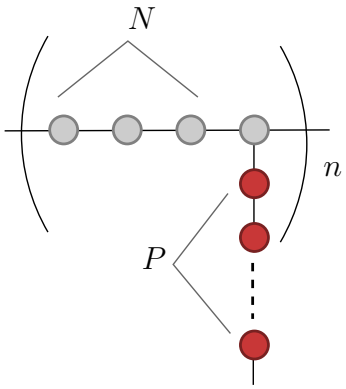


Figure 6.1 – Schéma d'un polymère en peigne constitué de n segments contenant chacun une chaîne principale avec N monomères et une chaîne latérale de P monomères.

théorie introduit un paramètre spécifique d'un couple polymère/solvant lié à l'enthalpie de mélange et appelé paramètre de Flory.

$$\chi_{AB} = \frac{z\Delta\varepsilon}{k_B T} = \frac{z}{k_B T}\left[\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}\right] \tag{6.1}$$

avec z la coordinence du réseau et ε les énergies d'interaction entre les molécules A et B. La valeur de ce paramètre décrit la stabilité du polymère en solution. On distingue trois cas :

- ➢ Lorsque $\chi_{AB}<\frac{1}{2}$; la chaîne s'étend plus largement dans l'espace pour augmenter le nombre de monomères en interaction avec le solvant. Son rayon de giration augmente, on est en présence d'un bon solvant.
- ➢ Lorsque $\chi_{AB}>\frac{1}{2}$ la chaîne se replie sur elle même pour limiter le nombre de monomères en interaction avec le solvant. Son rayon de giration diminue, on est en présence d'un mauvais solvant.
- ➢ Dans le cas intermédiaire $\chi_{AB}=\frac{1}{2}$ il n'y a pas d'effet particulier du solvant sur la configuration du polymère. On parle de solvant théta.

L'approche de Gay et Raphaël [86] basée sur la théorie de Flory permet de déterminer un diagramme de conformation des polymères en peigne (Fig. 6.2).
On considère que les polymères utilisés ont une configuration de type FBW (Flexible Backbone Worm). Le polymère se présente comme une chaîne de noyaux, chaque noyau ayant un rayon de giration R_c. En minimisant l'énergie libre de Flory, A_F, qui peut s'écrire comme la somme d'une contribution énergétique élastique et de volume exclu :

$$\frac{A_F}{k_B T} = \frac{3}{2}\frac{R^2}{Pa^2} + P\nu\frac{P}{R^3} \tag{6.2}$$

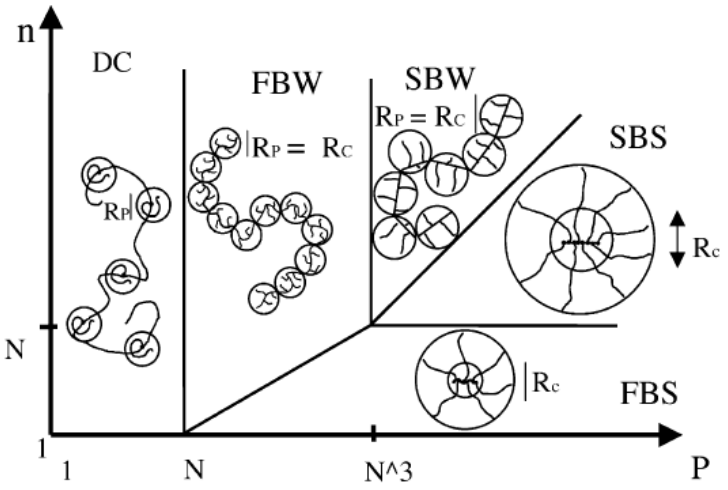


Figure 6.2 – Comportement de polymères peignes (constitués de n segments contenant chacun un squelette de N monomères le long duquel des chaînes latérales de P monomères sont greffées) dans un bon solvant. Figure tirée de Gay et Raphael [87].

où a est la taille du monomère et ν le volume exclu qui dépend du paramètre de Flory χ_{AB} :

$$\nu = a^3(1 - 2\chi_{AB}) \tag{6.3}$$

on arrive à l'expression suivante du rayon de giration :

$$R = R_c \left(\frac{n}{n_c}\right)^{3/5} \tag{6.4}$$

avec n_c le nombre de chaînes latérales dans un noyau qui est donné par :

$$n_c^2 = \frac{P}{N}$$

En minimisant l'énergie libre de Flory on obtient finalement :

$$R_c = (1 - 2\chi)^{1/5} a P^{2/5} N^{1/5} n^{3/5} \tag{6.5}$$

Cette expression s'applique aux homopolymères peignes. Flatt et al. [88] ont étendu cette expression aux copolymères peignes :

$$R = \left(\left(\frac{a_N}{a_P}\right)^2 \frac{(1 - 2\chi}{2}\right)^{1/5} a_P P^{2/5} N^{1/5} n^{3/5} \tag{6.6}$$

D'autres modèles ne dérivant pas explicitement du paramètre de Flory ont été développés. C'est le cas de la théorie de de Gennes [89] qui propose une expression de la force entre deux sphères de rayon r_p due à l'interpénétration des couches de polymères en supposant une conformation en peigne :

$$F_{sterique} = 2\pi\frac{3}{5}r_p\frac{k_BT}{s^2}\left(\frac{2\delta^{5/3}}{h} - 1\right) \tag{6.7}$$

où s est la distance centre à centre entre deux champignons voisins et δ l'épaisseur de la couche de polymères adsorbés.

6.2 PCE utilisés

Il existe différents types de superplastifiants, qui diffèrent par leur mode d'action et leur structure chimique. Cette étude se focalise sur les polycarboxylates greffés avec des chaînes de polyéthylène glycol (PEG), on les appellera PCE dans la suite du chapitre. Ces polymères sont issus de la dernière génération de superplastifiant et se sont imposés dans la plupart des ciments. L'efficacité des PCE réside dans le greffage de chaînes latérales de PEG sur un squelette chargé. Ces chaînes sont libres de se mouvoir et introduisent ainsi des forces répulsives dans le système. Ces polymères sont particulièrement utiles car leurs caractéristiques sont modulables (nombre de segments, monomères..) en fonction de l'effet désiré.

Dans les pâtes cimentaires on utilise majoritairement des PCE anioniques. Les PCE se fixent sur les particules via les ions calcium, Ca^{2+}, présents en grandes quantités autour des surfaces chargées négativement.
Dans notre cas, les particules de quartz sont chargées négativement et le milieu contient des ions Ca^{2+}. Par analogie avec les pâtes de ciment nous utilisons un PCE anionique. Cependant afin d'étudier en parallèle un mécanisme d'adsorption le plus simple possible nous étudions également la réponse rhéologique de suspensions de particules de quartz en présence de PCE cationiques. Ces derniers peuvent se fixer directement sur les surfaces qui sont recouvertes de groupement anionique Si-O$^-$ (Fig. 6.3).
Pour rappel le pH des formulations se situe entre 6 et 7. L'emploi de PCE anionique dans

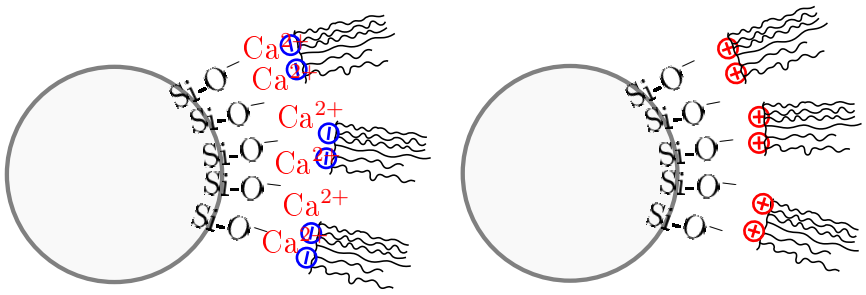
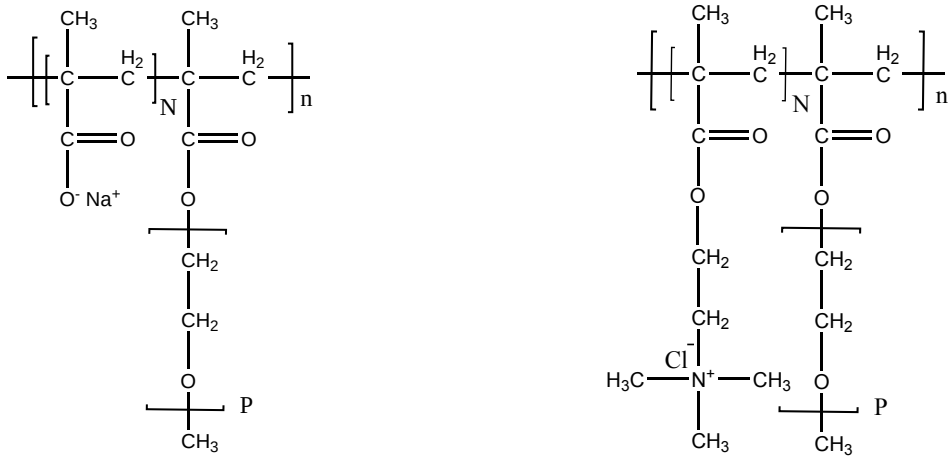


Figure 6.3 – Adsorption des PCE sur des particules de silice en fonction de leur charge. A gauche les PCE anioniques s'adsorbent sur la surface chargée négativement de la silice par l'intermédiaire des cations Ca^{2+} présents à proximité de la surface. A droite les PCE cationiques s'adsorbent directement sur les particules de silice via des groupements chargés négativement SiO^-.

les milieux cimentaires est justifié par le pH fortement basique de la solution interstitielle. Les formules chimiques des deux PCE employés sont données sur la figure 6.4. Les deux PCE sont constitués de chaînes latérales de PEG et les chaînes principales, là où sont portées les charges, sont basées sur une chimie méthacrylique. Dans le cas du PCE anionique 70% des motifs méthacryliques ont été neutralisés à la soude et pour le PCE anionique tous les motifs méthacryliques sont chargés positivement par terminaison avec un ammonium quaternaire.



(a) PCE anionique (b) PCE cationique

Figure 6.4 – Formules chimiques des PCE étudiés.

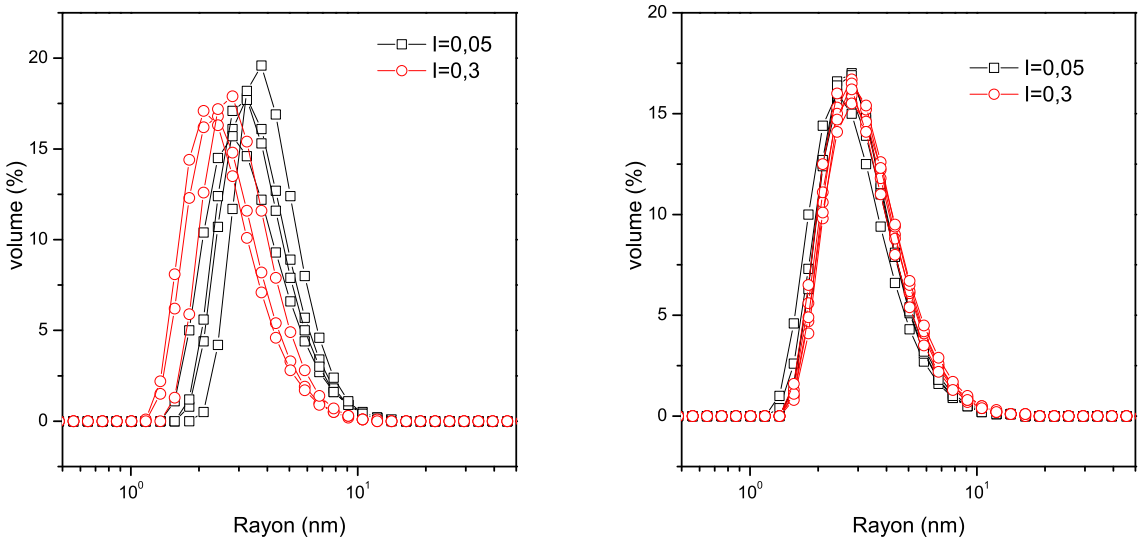
	N	P	% monomère du squelette chargé
PCE anionique	1.8	21	70%
PCE cationique	4	45	100%

TABLE 6.1 – Caractéristiques des PCE étudiés

Les méthacrylates sont de très bons complexants du calcium et rendent le polymère insoluble à température ambiante. Cependant la présence des PEG latéraux limite la complexation et permet au polymère d'être soluble même en présence d'une forte concentration d'ions calcium [81]. Les deux PCE sont fournis par le Centre de Recherche LafargeHolcim, synthétisés par David Rinaldi. Ce sont donc des produits de laboratoire ne contenant pas d'additif inconnu.

Mesure de la taille par DLS

A l'aide du Zetasizer nano de Malvern, nous avons mesuré le rayon hydrodynamique des deux PCE utilisés. Les polymères sont dilués dans de l'eau distillée à une fraction massique de 0.05% en présence de $CaCl_2$ aux forces ioniques I=0.05 et I=0.3. Les résultats sont présentés sur la figure 6.5. On remarque que l'augmentation de la concentration en sel dans le cas du PCE anionique (Fig. 6.5a) semble compresser légèrement la pelote de polymère. Le diamètre moyen du PCE anionique est de 5 nm à I=0.05 et 6 nm à I=0.3. De manière analogue à la double couche ionique autour d'une particule chargée négativement, en augmentant la concentration en ion Ca^{2+} la pression ressentie par la pelote chargée négativement est plus élevée, ce qui peut conduire à une diminution du rayon de giration du polymère.
Dans le cas du PCE cationique (Fig. 6.5b) la force ionique ne semble pas affecter la taille du polymère, une taille d'environ 6 nm est mesurée pour les deux forces ioniques.



(a) PCE anionique (b) PCE cationique

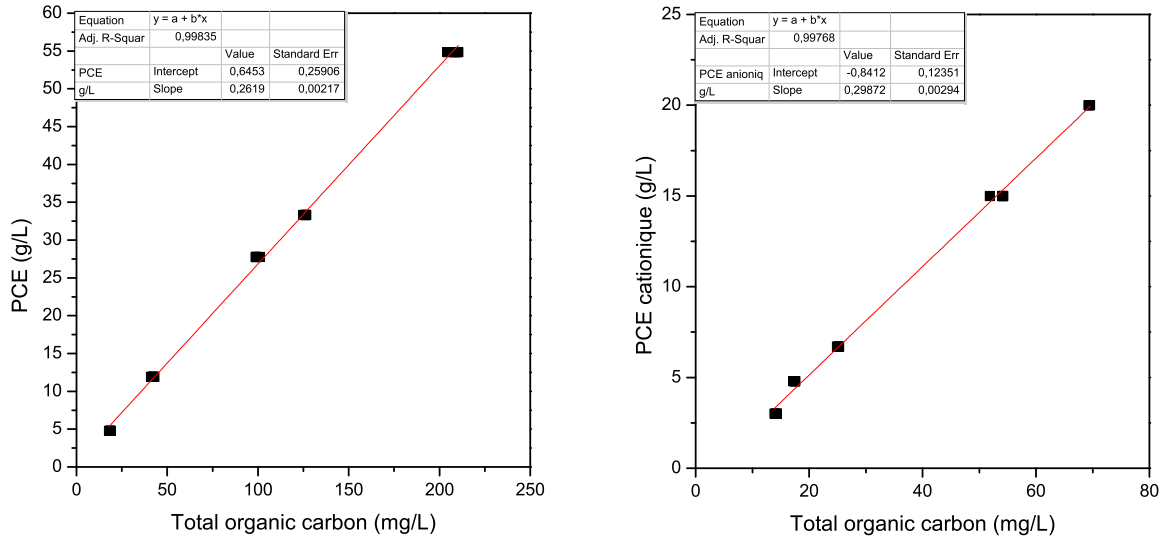
Figure 6.5 – Mesure de la taille par (a) DLS des PCE anioniques à gauche et (b) cationiques à droite pour deux forces ioniques en $CaCl_2$.

6.3 Adsorption

6.3.1 Protocole de mesure

Nous étudions deux PCE avec deux mécanismes d'adsorption supposés différents. Afin de déterminer la quantité de polymères adsorbés à la surface des particules nous utilisons un TOC (Total Organic Carbon) de chez Shimadzu. Cet appareil permet de mesurer la

quantité totale de carbone (TC) présente dans l'échantillon par combustion à 680°C et la quantité inorganique de carbone (IC) par purge acide. A 680°C le carbone se transforme en CO_2, celui-ci est ensuite dosé par infrarouge. Cette méthode permet de détecter de très faibles fractions de CO_2 de quelques μg/L. La concentration mesurée est ensuite comparée à une courbe d'étalonnage réalisée au préalable dans les mêmes conditions.
La courbe d'étalonnage s'obtient en mesurant la concentration de CO_2 en mg/g d'échantillons à différentes concentrations en PCE en l'absence de particules de quartz. Un étalon est également réalisé en mesurant la concentration en carbone du surnageant, après centrifugation, d'une suspension de particules de quartz sans PCE. La concentration du blanc est retranchée aux mesures. Les courbes d'étalonnages obtenues pour le PCE anionique et cationique sont présentées sur la figure 6.6.



(a) PCE anionique (b) PCE cationique

Figure 6.6 – Courbes d'étalonnage de la quantité de carbone organique totale détectée en fonction de la concentration introduite en PCE (g/L) de la solution sans particules de quartz.

6.3.2 Isothermes d'adsorption

Les mesures d'adsorption sont réalisées à partir de formulation à 30% volumique en particules de quartz. Des suspensions avec différentes forces ioniques et concentrations en PCE sont formulées. Les suspensions sont ensuite centrifugées puis le surnageant est isolé et analysé au TOC.

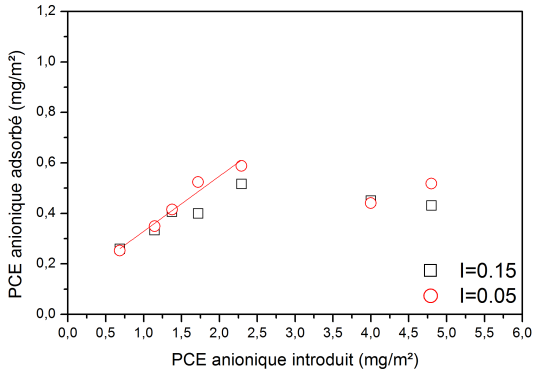
Les courbes d'adsorption du PCE anionique et cationique sur les particules de quartz sont données sur la figure 6.7. Les résultats sont donnés en mg/m^2 de surface des particules,

on rappelle que la surface spécifique des particules de quartz de taille moyenne 2μm est 6.25 m^2/g.

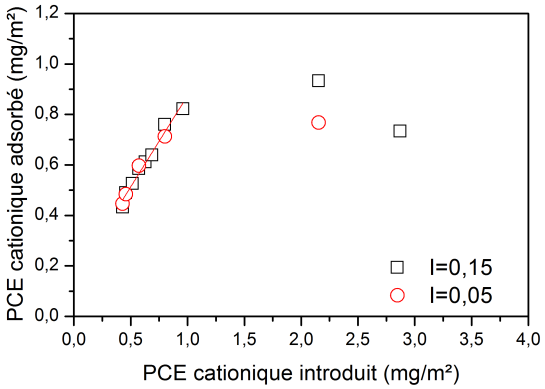
Dans le cas du PCE anionique (Fig. 6.7a), on observe un plateau d'adsorption entre 0.5

Equation	y = a + b*x		
Adj. R-Square	0,93057	0,95966	
		Value	Standard Error
PCE adsorbé	Intercept	0,11052	0,03434
	Slope	0,21854	0,02229

Equation	y = a + b*x		
Adj. R-Square	0,97327		
		Value	Standard Error
PCE adsorbé	Intercept	0,15162	0,02953
	Slope	0,72308	0,04521



(a) PCE anionique



(b) PCE cationique

Figure 6.7 – Courbes d'adsorption des deux PCE en mg/m^2 de surface des particules en fonction de la quantité de PCE introduite dans le milieu en mg/m^2. Les suspensions sont formulées à 30% volumique et à différentes forces ioniques.

et 0.6 mg/m^2. Par ailleurs l'impact de la force ionique du milieu sur l'adsorption n'est pas évident voire inexistant. Les ions calcium interviennent lors du processus d'adsorption, on pourrait donc s'attendre à ce que leur présence renforce l'adsorption du polymère anionique. Cependant les surfaces du quartz sont probablement largement recouvertes d'ions calcium même pour la force ionique la plus faible ce qui explique l'absence d'effet lors de l'ajout supplémentaire d'ions calcium.

Si l'on s'intéresse à présent à l'adsorption du PCE cationique (Fig. 6.7b) sur les particules de quartz on remarque que le plateau d'adsorption est plus élevé, autour de 1 mg/m^2. Pour ce deuxième type de PCE, l'adsorption à la surface des particules ne nécessite pas d'intermédiaire ionique. On ne peut pas comparer les valeurs des plateaux d'adsorption étant donné que les PCE n'ont pas la même morphologie ni la même répartition de charges le long de leur squelette respectif. Par contre nous pouvons comparer la pente des isothermes d'adsorption. Le PCE anionique s'adsorbe plus difficilement que le PCE cationique ; en effet seulement 20% du PCE anionique s'adsorbe lors de la montée précédent la saturation. Dans le cas du PCE cationique un peu plus de 70% de la quantité introduite s'adsorbe à la surface des particules avant d'atteindre le plateau d'adsorption.

Les PCE cationiques ne sont pas utilisés dans les milieux cimentaires. En effet, des ions sulfates et hydroxydes sont présents dans les pâtes cimentaires et l'inefficacité des PCE cationiques sur les ciments leur est attribuée. Nous avons effectué des mesures d'adsorption du PCE cationique en présence de ces ions.

Effet des ions sulfates

La figure 6.8 présente l'isotherme d'adsorption du PCE cationique sur les particules de quartz à une fraction volumique de 30 % et une force ionique égale à 0.3, se divisant en I_{CaCl_2}=0.2 et $I_{K_2SO_4}$=0.1. Comme on peut le voir les ions sulfates n'influencent que très faiblement l'adsorption du PCE cationique. On ne peut donc pas attribuer aux ions sulfates la perte d'efficacité des PCE cationiques en milieux cimentaires.

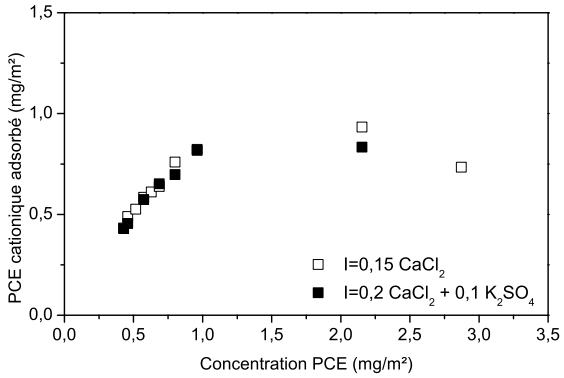


Figure 6.8 – Isotherme d'adsorption du PCE cationique sur les particules de quartz en présence d'ions sulfates (K_2SO_4) et de $CaCl_2$ (carré plein) et seulement de $CaCl_2$ (carré vide).

Effet des ions hydroxydes

L'impact négatif des ions hydroxydes sur l'efficacité des PCE cationiques est mis en évidence sur la figure 6.9. En effet l'adsorption du PCE est très largement réduite en présence d'ions hydroxydes même à faible dosage, ici I_{KOH}=0.33. Dans les pâtes cimentaires la concentration en hydroxyde est plus élevée et l'adsorption des PCE cationiques d'autant plus limitée.

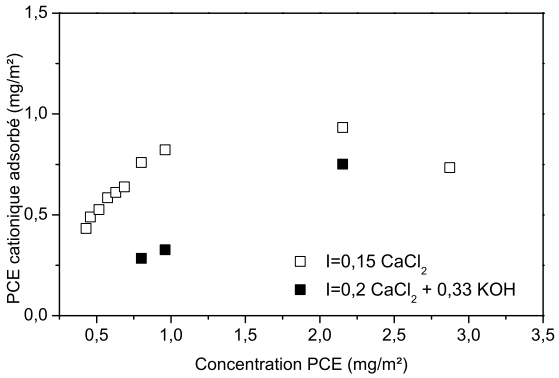


Figure 6.9 – Isothermes d'adsorption du PCE cationique sur les particules de quartz en présence d'ions hydroxyde (KOH) et de $CaCl_2$ (carré plein) et seulement de $CaCl_2$ (carré vide).

6.4 Evolution de la contrainte seuil et du module élastique

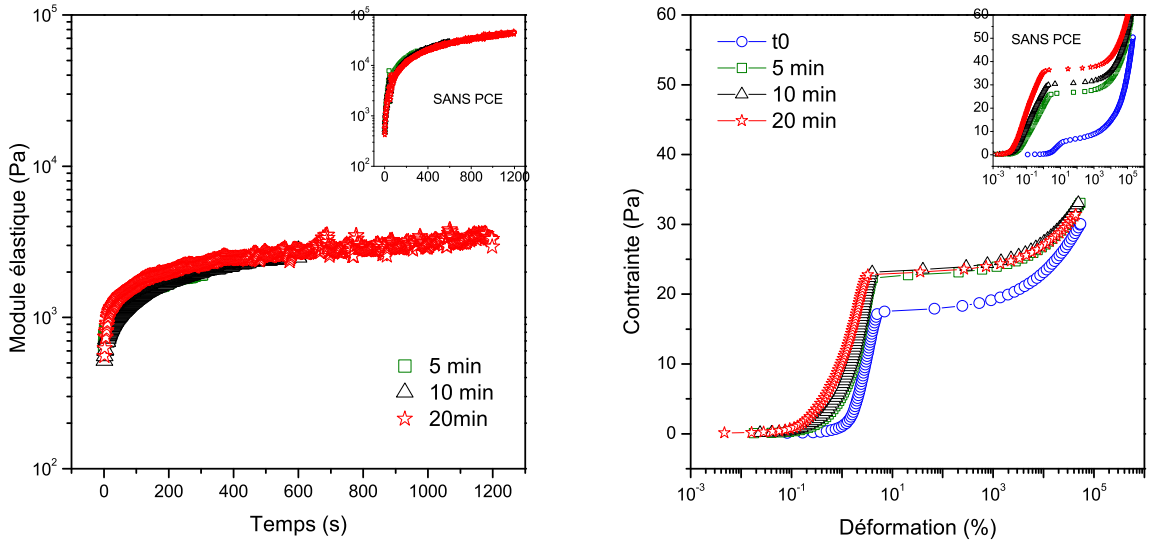
Protocole

Le même protocole que celui décrit dans le chapitre 3 est appliqué ici. Concernant les formulations, la seule différence avec les résultats présentés dans le chapitre 4 concerne l'ajout de PCE dans le milieu. Les PCE sont ajoutés en dernière étape, après l'ajout de $CaCl_2$.

6.4.1 Effet du temps de repos

La figure 6.10a présente l'évolution du module élastique pendant 5, 10 et 20 minutes de temps de repos d'une suspension de particules de quartz de 2μm à 35% volumique, I=0.15 et 0.46 mg/m^2 de PCE cationique. Premièrement on observe bien que les trois courbes se superposent : le précisaillement permet, comme pour les formulations ne contenant pas de PCE, de revenir à un état initial reproductible du matériau. Par ailleurs on observe une augmentation du module élastique avec le temps de repos mais beaucoup plus lente qu'en l'absence de PCE. Pour s'en convaincre on peut comparer avec la courbe en insert présentant l'évolution du module élastique de la même formulation en absence de PCE. Sur cette dernière on observe que le module élastique augmente d'environ 40 000 à plus de 100 000 Pa de 5 à 20 minutes alors que dans la formulation avec PCE il augmente seulement de 2000 à environ 3500 Pa.
Cette tendance se confirme en regardant l'évolution de la contrainte seuil avec le temps de repos en insert de la figure 6.10b. Une augmentation de la contrainte seuil est bien observée lors des premiers instants entre t_0 et 5 minutes de repos, mais on ne constate pas de

différence entre 5 minute de temps de repos et les durées supérieures. La contrainte seuil du matériau avec PCE atteint un plateau stationnaire beaucoup plus rapidement que dans le cas non adjuvanté. Par contre cette différence n'est pas observée pour les évolutions du module élastique avec le temps de repos. La contrainte seuil continue probablement d'évoluer mais très faiblement et la mesure n'est peut être pas assez précise pour mesurer les faibles variations de la contrainte seuil après 5 minutes de repos. Sur certaines mesures expérimentales on parvient tout de même à détecter de faibles augmentations de la contrainte seuil de l'ordre du Pascal.
Les mêmes observations sont dégagées des mesures expérimentales sur les suspensions adjuvantées avec le PCE anionique.



(a) Module élastique en fonction du temps de repos (b) Contrainte en fonction de la déformation

Figure 6.10 – Mesures du module élastique (a) et de la contrainte seuil (b) d'une suspension de quartz de taille moyenne 2 μm à 35 % volumique, I=0.15 et avec 0.46 mg/m^2 de PCE cationique. Pour rappel les mesures du module élastique et de la contrainte seuil pour la même formulation en l'absence de PCE sont tracées en insert.

Qualitativement on peut expliquer cette baisse de la thixotropie du système par le développement de volume exclu en présence de polymères adsorbés à la surface des particules. L'espace que les particules peuvent explorer avant de tomber définitivement dans un minimum énergétique est réduit. Ainsi un grand nombre de particules, dès l'arrêt des sollicitations, se situent dans ce minimum et ne participent plus à l'évolution de la structuration du matériau dans le temps.

6.4.2 Effet de la concentration en PCE

On s'intéresse dans cette partie à l'évolution de la contrainte seuil et du module élastique en fonction de la quantité de PCE introduite dans le système en mg/m^2.
Une certaine quantité d'adjuvants doit être dépassée avant d'observer une diminution de la contrainte seuil et du module élastique. Avant cette valeur critique c'est l'effet inverse qui se produit : la contrainte seuil et le module sont plus élevés que pour la même formulation exempte de PCE. Cet effet est visible pour les deux types de PCE étudiés sur les figures 6.12 et 6.13, qui présentent le module élastique et la contrainte seuil en fonction de la quantité de PCE introduite dans le milieu pour des suspensions de quartz à 35% volumique de particules et I=0.15. Le pontage des particules (Fig. 6.11) par les polymères est vraisemblablement à l'origine de ce phénomène. A ces concentrations il n'y a pas d'effet notable d'augmentation de la viscosité du fluide suspendant.

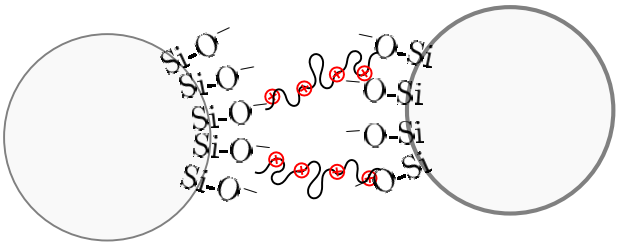
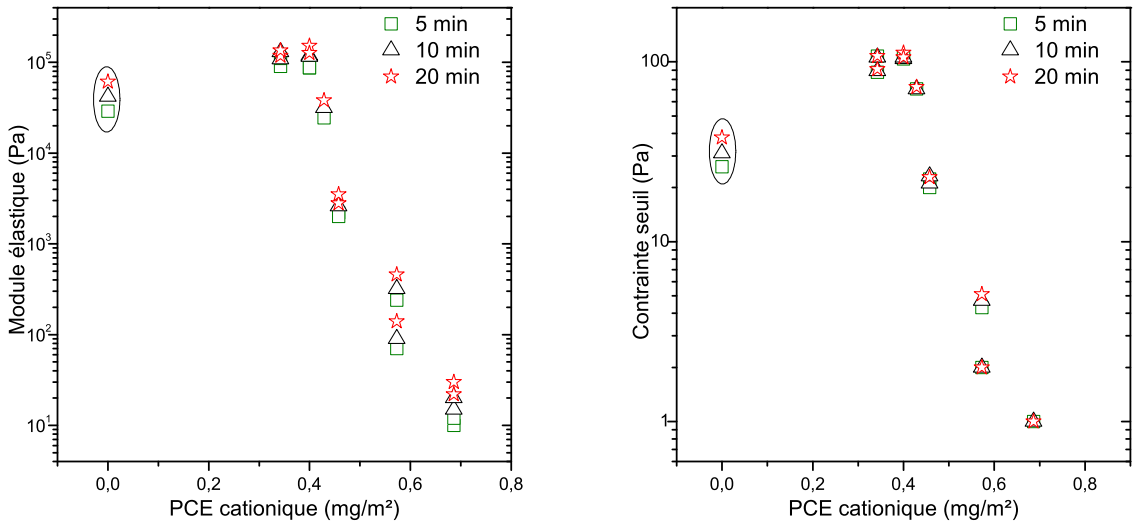


Figure 6.11 – Illustration du phénomène de pontage survenant à faible dosage en PCE et entraînant une augmentation de la contrainte seuil et du module élastique des suspensions. Les deux particules sont liées l'une à l'autre par des polymères accrochés à chacune de leurs extrémités à une des deux particules.

En effet aux faibles taux de recouvrement les polymères qui portent plusieurs charges en surface peuvent facilement s'adsorber sur deux particules voisines. Lorsque la concentration en polymère augmente la distance interparticulaire augmente également à cause des forces de répulsion stériques. De plus les surfaces sont de plus en plus recouvertes, les polymères s'adsorbent donc moins facilement.
La valeur critique de PCE introduit initialement à dépasser pour observer une défloculation du système est 0.45 mg/m^2 pour le PCE cationique et 0.7 mg/m^2 dans le cas du PCE anionique. Une fois cette quantité dépassée la contrainte seuil et le module élastique diminuent, et ce d'autant plus que la quantité de PCE introduite dans le système est importante.
Il est plus pertinent d'analyser l'évolution du module élastique et de la contrainte seuil en fonction de la quantité de polymères adsorbés. Ces données sont tracées sur les figures 6.15 et 6.16. Dans ce cas la valeur critique de polymère adsorbé à dépasser pour observer une baisse du module élastique et de la contrainte seuil est de 0.25 mg/m^2 pour le PCE anionique et 0.55 mg/m^2 pour le PCE cationique.

L'abaissement de la contrainte seuil et du module élastique est beaucoup plus efficace avec l'ajout des PCE cationiques. Ceci n'est pas étonnant car l'adsorption du PCE cationique sur les particules de quartz est plus importante que celle du PCE anionique. Il faut

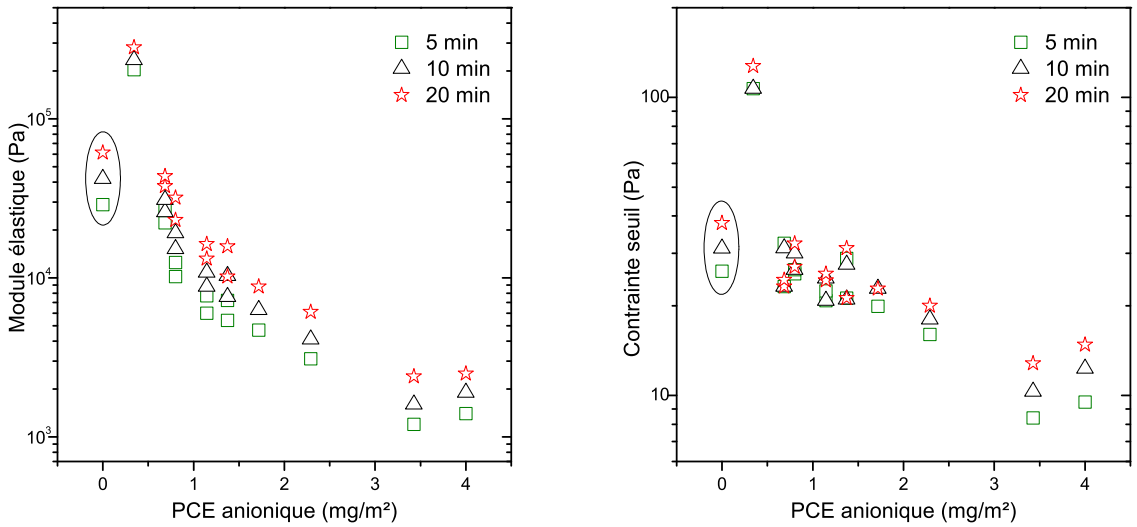


(a) Module élastique (b) Contrainte seuil

Figure 6.12 – Evolution du module élastique (a) et de la contrainte seuil (b) en fonction de la concentration de PCE cationique introduite dans le milieu. Les suspensions sont formulées à 35% volumique en particules de quartz et I=0.15.

environ 0.1 mg/m^2 de PCE cationique adsorbé pour diviser la contrainte seuil par dix alors que l'ajout de plus de 0.5 mg/m^2 de PCE anionique ne permet de diviser que par trois la contrainte seuil de la suspension.
Par ailleurs la contrainte seuil est quasiment nulle pour 0.6 mg/m^2 de PCE cationique adsorbé ce qui correspond approximativement au début du plateau d'adsorption sur la figure 6.7b. En présence de PCE anionique la contrainte seuil est toujours égale à environ 10 Pa avec 4 mg/m^2 de polymère introduit, ce qui correspond à environ 0.5 mg/m^2 de polymère adsorbé en surface.
Le début du plateau d'adsorption du PCE anionique débute à 2.5 mg/m^2 de polymère introduit correspondant à 0.5 mg/m^2 de polymère adsorbé. Deux hypothèses sont envisageables à ce stade :

- Une fois le maximum d'adsorption atteint la contrainte seuil ne diminue pas davantage et le PCE anionique ne permet pas une défloculation totale du système. Les particules ne sont probablement pas entièrement recouvertes par le polymère, ou l'épaisseur de la couche adsorbée est trop faible pour s'affranchir totalement des forces attractives.
- On peut aussi imaginer que les polymères non adsorbés permettent également d'abaisser la contrainte seuil du système. L'ajout de polymères supplémentaires au delà du franchissement du maximum d'adsorption a toujours un effet défloculant sur le système. Ce pouvoir défloculant peut être d'origine électrostatique ou bien stérique et provient des polymères libres en solution. La littérature a également montré que les



(a) Module élastique (b) Contrainte seuil

Figure 6.13 – Evolution du module élastique (a) et de la contrainte seuil (b) en fonction de la concentration en PCE anionique introduite dans le milieu. Les suspensions sont formulées à 35% volumique en particules de quartz et I=0.15.

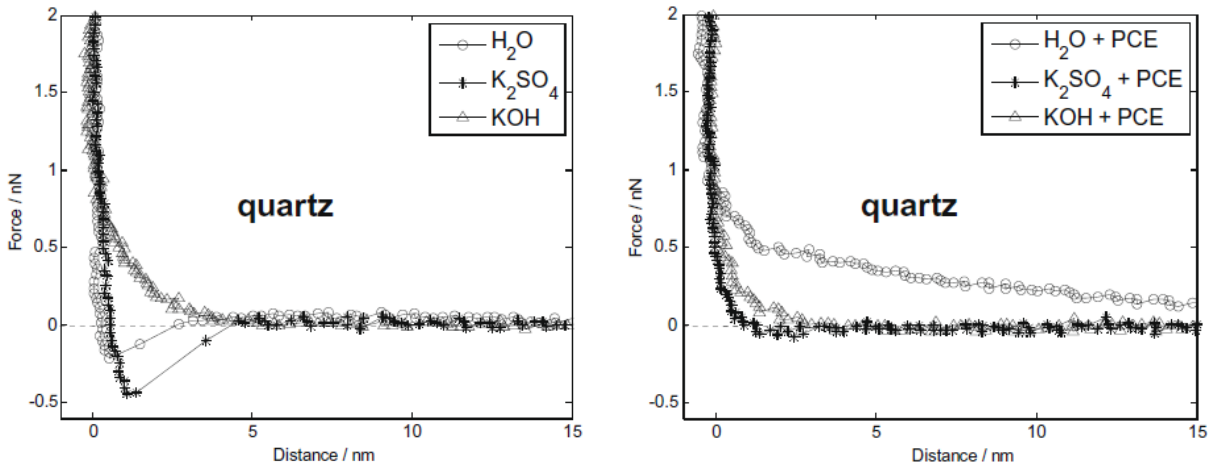
polymères non adsorbés peuvent impacter la rhéologie des suspensions. Ferrari et al. [90] ont détecté des forces de répulsion lors de l'ajout de PCE à une suspension de quartz en l'absence d'ions calcium (Fig. 6.14). Cela démontre que même à très faible taux d'adsorption les PCE, adsorbés ou libres, engendrent une force de répulsion.

L'effet du PCE anionique adsorbé sur les propriétés rhéologique n'est pas très clair après 0.3 mg/m^2. Des essais expérimentaux supplémentaires sont nécessaires à la validation de l'une des deux hypothèses.

Par ailleurs nous avons principalement basé l'analyse des données sur l'évolution de la contrainte seuil mais le module élastique évolue de façon similaire et les observations faites jusqu'ici lui sont également applicables.

Dalas et al. [91] ont mis en évidence que la masse adsorbée de PCE est le paramètre déterminant pour expliquer la fluidification des suspensions cimentaires par les PCE. Ils estiment que la structure du PCE influence uniquement son adsorption mais qu'à masse d'adsorption égale, les PCE de structure différente réduisent de la même amplitude la contrainte seuil de la suspension.

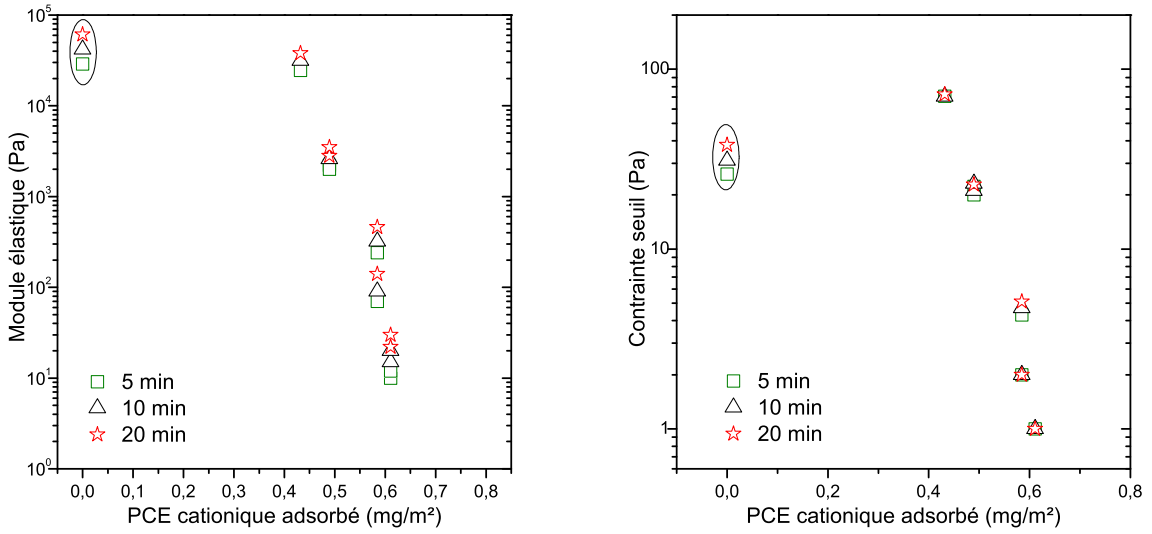
Le tableau 6.2 donne quelques valeurs de la contrainte seuil et du module élastique des suspensions de quartz broyé de taille 2 μm à 35% volumique et I=0.15 après ajout de PCE cationique et anionique à même masse adsorbée. Pour une masse adsorbée de 0.5 mg/m^2 de PCE, les valeurs de la contrainte seuil et du module élastique obtenues avec le PCE



(a) Sans PCE (b) Avec PCE

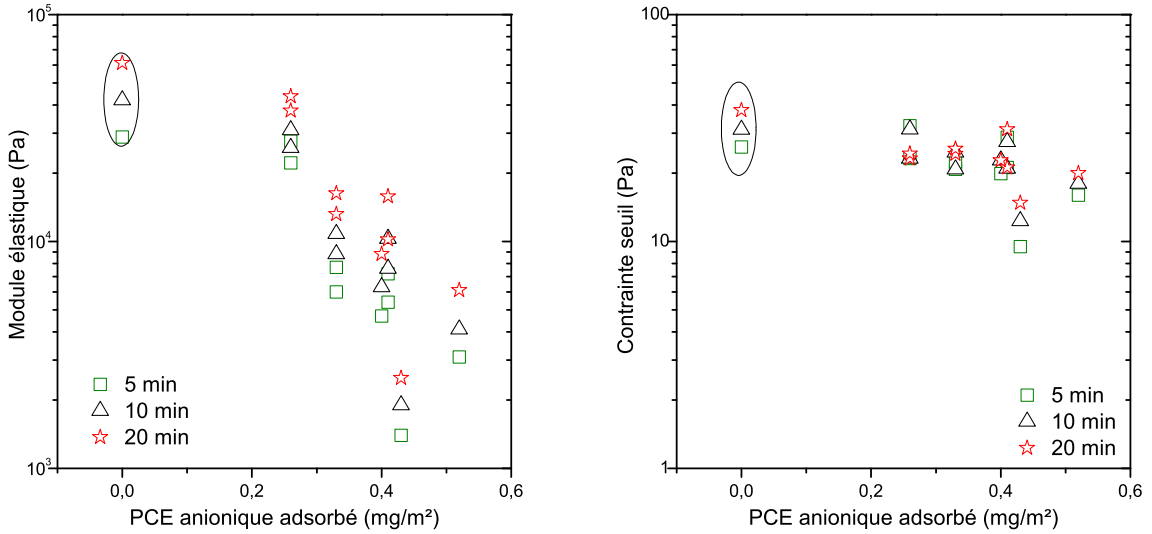
Figure 6.14 – Mesure de force par AFM entre une pointe silicone et une surface plane de quartz dans différents électrolytes. L'image de gauche met en évidence la présence de forces attractives en absence de PCE, tandis que l'image de droite montre la diminution ou l'élimination de cette force attractive quand des PCE sont ajoutés à la solution. Figures tirées de [90].

cationique et anionique sont proches. Cependant on ne peut pas comparer beaucoup de données mesurées pour des masses adsorbées différentes car en dessous de cette valeur, à 0.3 mg/m^2 par exemple, le PCE cationique favorise le pontage entre particules. Ce phénomène n'est pas observable à la même masse adsorbée en présence de PCE anionique. Cela peut s'expliquer par la longueur des chaînes PEG du PCE cationique ($P \approx 45$) qui sont plus longues que celles du PCE anionique ($P \approx 21$). D'autres expériences sur des suspensions avec des contraintes seuil plus élevées par exemple sont nécessaires à la validation de cette observation.



(a) Module élastique (b) Contrainte seuil

Figure 6.15 – Evolution du module élastique (a) et de la contrainte seuil (b) en fonction de la concentration en PCE cationique adsorbée en mg/m^2. Les suspensions sont formulées à 35% volumique en particules de quartz et I=0.15.



(a) Module élastique (b) Contrainte seuil

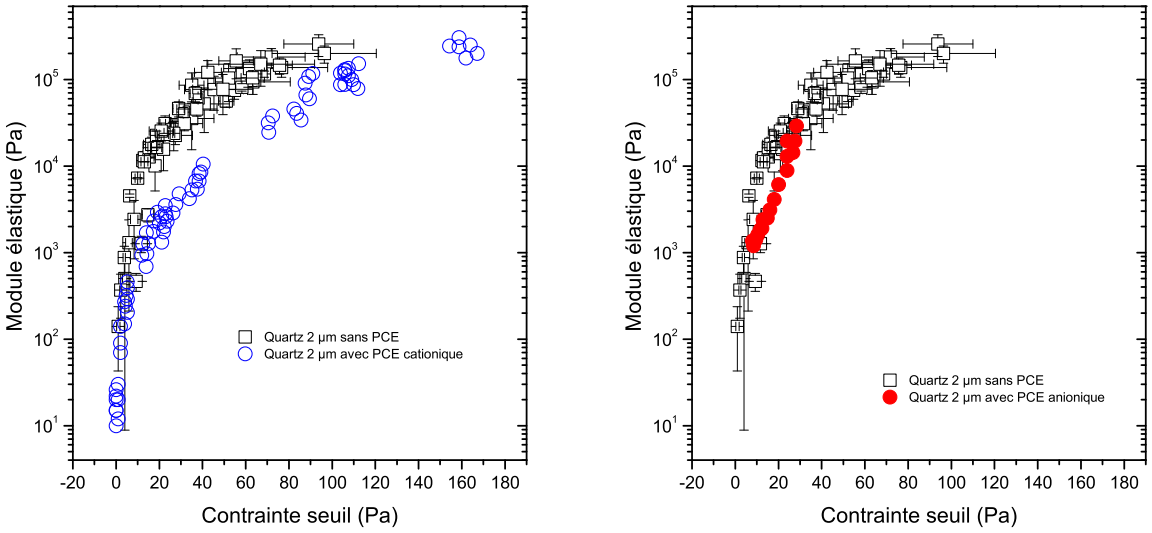
Figure 6.16 – Evolution du (a) module élastique et (b) de la contrainte seuil en fonction de la concentration en PCE anionique adsorbée en mg/m^2. Les suspensions sont formulées à 35% volumique en particules de quartz et I=0.15.

	Masse de polymère adsorbé (mg/m^2)			
	0.5		0.3	
	PCE cationique	PCE anionique	PCE cationique	PCE anionique
Module élastique(Pa)	3500	6000	-	15 000
Contrainte seuil (Pa)	22	20	-	25

TABLE 6.2 – Module élastique et contrainte seuil d'une suspension de quartz de particules de 2 μm à 35% volumique, I=0.15 pour différentes masses de PCE cationique et anionique adsorbées

6.5 Module élastique en fonction de la contrainte seuil

Dans le but d'évaluer l'effet de l'ajout des polymères sur la courbe module élastique en fonction de la contrainte seuil, nous avons tracé ces courbes dans le cas sans adjuvant et avec ajout de PCE cationique sur la figure 6.17a et dans le cas sans adjuvant et avec ajout de PCE anionique sur la figure 6.17b. On constate que les points mesurés pour une suspension avec PCE cationique se placent sur une courbe maîtresse mais ne se superposent pas aux points expérimentaux caractérisant les suspensions en l'absence d'adjuvant. Il est évident que la présence de polymères à la surface des particules impacte la microstructure du système et l'amplitude des interactions. La présence d'un nouveau matériau en plus de la modification de la nature des interactions modifie la réponse rhéologique G'=f(τ_c) du système.



(a) Formulation avec et sans PCE cationique (b) Formulation avec et sans PCE anionique

Dans le cas du PCE anionique, on observe également une courbe unique avec tous les points expérimentaux mesurés en présence de polymère. Ces points sont assez proches de la courbe initialement obtenue en absence de PCE. Il semble donc que la faible adsorption des polymère ne modifie pas beaucoup la relation module élastique-contrainte seuil.
Ces observations ne sont que des hypothèses et nécessitent davantage d'expériences pour y voir plus clair sur l'impact des adjuvants sur la réponse rhéologique G'=f(τ_c) caractérisant le système. On pourrait par exemple imaginer ajouter des PCE cationiques avec des chaînes latérales plus ou moins longues et regarder si la courbe signature est modifiée et notamment le module élastique à contrainte seuil fixée.

En résumé

- L'impact de deux types de PCE est étudié sur le comportement de suspensions de quartz de taille moyenne 2 μm :
  Un PCE anionique qui va se fixer sur les particules chargées négativement par l'intermédiaire des ions Ca^{2+} présents en solution.
  Un PCE cationique qui s'adsorbe directement à la surface des particules par l'intermédiaire des groupements SiO^{-}.
- Le PCE anionique s'adsorbe en moindre proportion que le PCE cationique.
- Une quantité minimale de PCE est à dépasser pour provoquer la fluidification du système. Avant cette valeur des phénomènes de pontage augmentent la contrainte seuil des suspensions.
- Au dessus de cette valeur critique la contrainte seuil et le module élastique diminuent avec la quantité de PCE adsorbée.

- A même masse adsorbée les deux types de PCE conduisent approximativement aux mêmes valeurs de la contrainte seuil.
- La réponse rhéologique G'=f(τ_c) des systèmes adjuvantés est caractérisée par une courbe unique associée à chaque type de PCE. L'adjuvantation par le PCE cationique provoque une modification nette de la courbe G'=f(τ_c).
- Des essais avec différentes morphologies de PCE pourraient permettre de mieux cerner les paramètres pilotant cette réponse rhéologique en présence de PCE.

Troisième partie

Partie observation expérimentale

Chapitre 7

Observation par microscopie confocale

Nous cherchons dans ce chapitre à travers l'observation de nos suspensions par microscopie confocale à relier la réponse rhéologique du matériau à sa structure. A t-on pour différentes réponses rhéologiques des structures différentes ? Par ailleurs quels sont les éléments à l'origine de la thixotropie des suspensions ? Le vieillissement des suspensions est-il observable par microscopie ? Nous allons tenter de répondre à ces questions.
Plusieurs techniques d'imagerie ont été envisagées et testées, notamment la micro-tomographie qui permet une observation non destructive d'échantillon en trois dimensions. Les essais effectués avec cette technique ont rapidement révélés des limites pour l'observation de nos suspensions. Tout d'abord les temps d'acquisition très longs ne permettent pas de suivi dynamique. De plus le contraste de phase entre les particules de silice et l'eau est assez faible. Pour remédier à cela les échantillons ont été cryogénisés et lyophilisés mais même avec ce protocole la résolution ne permettait pas l'observation assez fine des structures formées. La micro-tomographie est plus appropriée à des échelles d'observation supérieures comme la détection de gradient de concentration dans des suspensions par exemple.
La seule technique qui s'est finalement révélée adéquate et accessible pour l'observation des suspensions micrométriques de silice est la microscopie confocale.

Sommaire

7.1 Microscopie confocale 153
7.1.1 Principe 153
7.1.2 Dispositif 153
7.2 Adaptation de la formulation 155
7.3 Observation au repos 156
7.3.1 Protocole 156
7.3.2 Evolution avec le temps de repos 157
7.3.3 Différentes forces ioniques 160
7.4 Microfluidique 165
7.4.1 Puces microfluidiques 165
7.4.1.1 Puce par collage de plaques de verre 166

7.4.1.2 Capillaire à section carré 167
7.4.2 Dispositif expérimental 169
7.4.3 Premières observations 169

7.1 Microscopie confocale

7.1.1 Principe

La microscopie optique est utilisée dans de nombreux systèmes où l'on cherche à observer des objets de l'ordre du micromètre. Cependant la visualisation en profondeur dans un échantillon dense, comme les suspensions colloïdales concentrées, est difficile du fait des diffusions multiples de la lumière. Au milieu des années 1950, Marvin Minsky [92] proposa deux améliorations afin de pallier à ce problème. Premièrement une illumination point par point de l'échantillon afin de minimiser les rayonnements aberrants provenant de régions extérieures au plan focal objet visé et deuxièmement la mise en place d'un sténopé (pinhole en anglais) au niveau du plan image rejetant la lumière non focalisée (Fig. 7.1). Dans ces conditions toute lumière parasite située hors du plan focal ne peut atteindre le détecteur.

Le microscope confocal nécessite une lumière d'excitation particulièrement intense et focalisée. Le laser s'impose généralement comme source d'excitation par sa lumière monochromatique et ponctuelle. La microscopie confocale à balayage laser (MCBL) permet d'identifier des structures en focalisant la lumière émise ou réfléchie par un échantillon à partir d'un seul plan focal. Lors du balayage des plans focaux les lentilles focalisent la lumière laser d'excitation à travers un diaphragme (sténopé d'entrée) sur un seul point de l'échantillon appelé point focal objet. Le laser lit l'échantillon point par point, chaque point représentant un pixel. Le système optique du module de balayage, le miroir dichroïque, focalise la lumière émise et réfléchie de l'échantillon sur le point focal image.
Grâce au diaphragme de détection (le sténopé de sortie) positionné au foyer image de l'objet juste devant le détecteur photomultiplicateur (PMT) seule la lumière issue du point focal objet arrive au détecteur. Le signal électrique émis par le photomultiplicateur est amplifié puis envoyé à l'ordinateur, où il est digitalisé, puis affiché sur l'écran.

Un des grands avantages de la microscopie confocale est la réalisation de coupes à différentes profondeurs dans l'échantillon et la reconstruction 3D d'un échantillon.

7.1.2 Dispositif

Microscope

Nous utilisons le microscope optique Axio Observer Z1 de Zeiss sur lequel a été rajouté le module de microscopie confocale LSM 700 de Zeiss. La partie confocale est équipée de deux sources laser de longueurs d'onde, λ, 488 nm et 512 nm. Une limite de la microscopie confocale est la faible vitesse d'acquisition, résultant du balayage point par point du plan observé. La vitesse d'acquisition est limitée, dans le cas du LSM 700, à 5 images/seconde pour une image de 512 x 512 pixels.

Objectifs

La résolution et la profondeur de champ dépendent de l'objectif utilisé. Nous utilisons

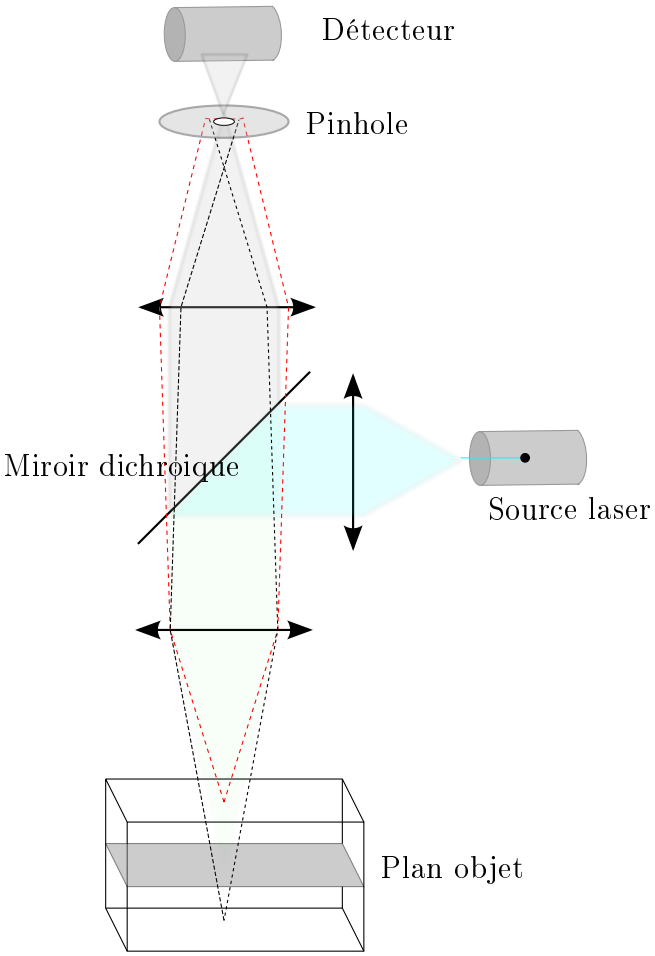


Figure 7.1 – Schéma de principe du microscope confocal.

deux objectifs à immersion Plan-APOCHROMAT Zeiss. Leurs caractéristiques sont détaillées dans le tableau 7.1.

La qualité de l'image est fixée par les caractéristiques de l'objectif. La résolution d'un objectif correspond à la distance entre deux points objets pour laquelle le maximum d'intensité du disque d'Airy du premier point correspond au premier minimum d'intensité du disque d'Airy du second point. Son expression théorique dépend de l'ouverture numérique (NA) de l'objectif et de la longueur d'onde de la source lumineuse :

$$d_{min} = \frac{0.61\lambda}{NA} \tag{7.1}$$

L'ouverture numérique est la caractéristique essentielle de l'objectif. Elle dépend de l'indice de réfraction du milieu n et de de l'angle α explicité par la figure 7.2. Elle a pour définition :

$$\mathrm{NA} = n \sin \alpha \tag{7.2}$$

L'utilisation d'un objectif à immersion permet d'augmenter la valeur de n (n_{air}=1 et n_{huile}=1.52) et donc la résolution de l'objectif. Les objectifs à focale courte ont un grand

Grossissement	Ouverture numérique (NA)	Résolution (μm)
x40	1.3	0.23
x100	1.4	0.21

TABLE 7.1 – Caractéristiques des objectifs à immersion utilisés lors de la visualisation des suspensions concentrées par microscopie confocale. La résolution des objectifs est calculée pour une source laser de longueur d'onde $\lambda = 488$ nm.

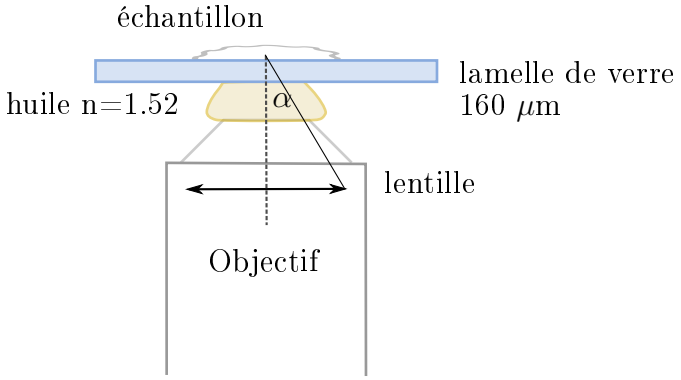


Figure 7.2 – Schéma d'un objectif à immersion. L'échantillon est posé sur une lamelle de verre qui est en contact avec l'objectif à travers une goutte d'huile.

angle α. Plus α est grand, plus la luminosité et la résolution seront importantes. De plus la profondeur de champ (Δz) est également liée à l'ouverture numérique de l'objectif. Les objectifs à grande ouverture numérique possèdent une profondeur de champ réduite.

7.2 Adaptation de la formulation

La microscopie confocale permet de pénétrer plus en profondeur dans l'échantillon. Cependant si celui-ci est opaque, la visibilité est très amoindrie.
Les suspensions de particules de silice dans l'eau sont opaques. L'indice du fluide interstitiel a été modifié dans le but de rendre le système plus transparent pour faciliter la pénétration du laser dans le matériau et par conséquent la visualisation des particules en suspension. L'indice de réfraction de la silice est 1.42, et celui de l'eau est 1.33. La transparence du système est améliorée par ajout de glycérol. Le glycérol a un indice optique de 1.47, son ajout permet de rapprocher l'indice du fluide suspendant à celui de la silice. Pour rendre le système complètement transparent la phase suspendante doit se composer d'environ 70% massique de glycérol et 30% d'eau. Nous choisissons de formuler les suspensions avec seulement 30 à 50% massique de glycérol pour conserver des propriétés rhéologiques comparables aux suspensions étudiées jusqu'ici.
Cette adaptation de la formulation impactant forcément les forces interparticulaires et la rhéologie des suspensions, des vérifications du potentiel zêta et de mesures rhéologiques

ont été réalisées pour quantifier l'importance de ces modifications. Les résultats de ces mesures sont détaillés dans l'Annexe B. En résumé, qualitativement, le comportement rhéologique est le même que celui observé en l'absence de glycérol, le module élastique et la contrainte seuil augmentent avec le temps de repos, et la fraction volumique. Cependant pour une même formulation (même fraction volumique et force ionique) les valeurs du module élastique et de la contrainte seuil sont plus faibles en présence de glycérol. Cela provient notamment de la diminution des forces attractives de van der Waals en présence de glycérol.

De plus nous travaillons en fluorescence, la phase suspendante est marquée avec de la fluorescéine à raison de 0.1 g/L d'eau distillée, ce qui n'a qu'une très faible incidence sur la force ionique du système. Le signal observé par microscopie confocale provient du milieu dans lequel sont dispersées les particules, ces dernières apparaissent en sombre sur un fond lumineux.

7.3 Observation au repos

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4 sur les mesures rhéométriques, la contrainte seuil et le module élastique des suspensions augmentent avec le temps de repos. En observant les suspensions au repos sous microscopie confocale nous cherchons à relier ces changements de propriétés rhéologiques à d'éventuelles réorganisations de la microstructure permettant d'expliquer le vieillissement du matériau.

7.3.1 Protocole

Pour des raisons de résolution ($d_p \approx$ 8-10 pixels, tab. 7.1) dans cette partie nous travaillons exclusivement avec des suspensions de particules de silice monosphériques d'au moins 1.4 μm de diamètre. Les suspensions sont préparées en suivant le même protocole que celui présenté dans le chapitre 2 en adaptant la formulation comme expliqué dans la section précédente.

Les suspensions sont observées à l'aide de la cuve schématisée sur la figure 7.3. Un cadre rectangulaire en PVC est collé avec de la colle époxy sur une lamelle en verre de 0.16 mm d'épaisseur. La cuve est recouverte d'une lame de verre pour éviter aux suspensions de sécher pendant les observations. Le microscope est inversé, l'objectif est approché par le dessous de la lamelle de verre. Le plan d'observation est situé à environ 15 μm ($\sim$ 10 particules) du fond de la cuve pour éviter les effets dus aux parois.
Les suspensions sont précisaillées manuellement dans la cuve à l'aide d'une spatule avant chaque acquisition d'image.

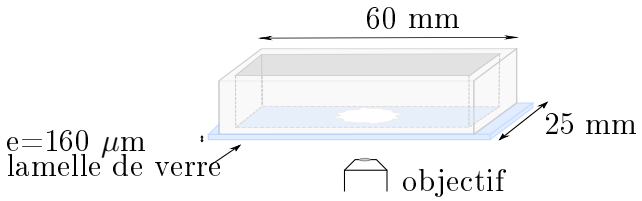


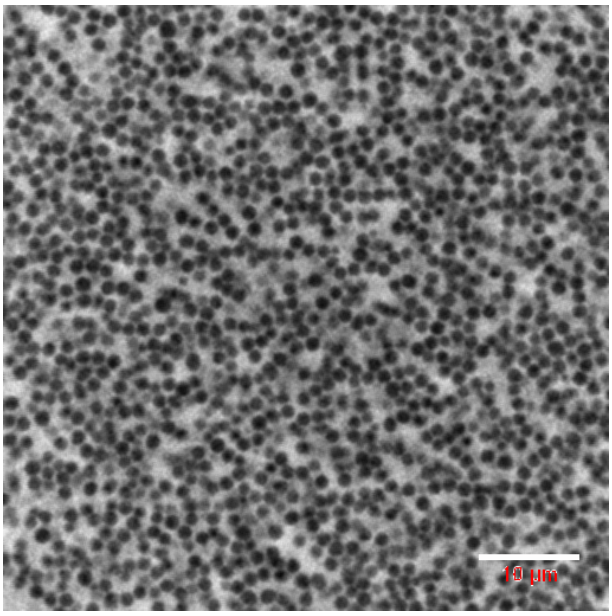
Figure 7.3 – Schéma de la cuve utilisée lors des observations sous microscopie confocale des suspensions de silice au repos.

7.3.2 Evolution avec le temps de repos

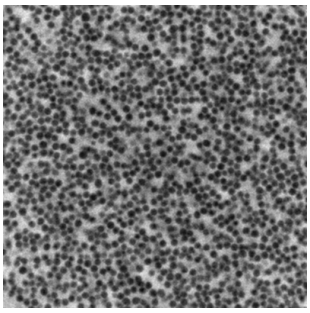
On observe l'évolution des microstructures dans un plan fixe pendant plusieurs minutes. La première constatation est l'absence de réarrangement visible de la microstructure du matériau avec le temps de repos. La figure 7.4 présente l'évolution de la microstructure d'une suspension de silice à 33% volumique en particules, à une force ionique de 0.1 et avec une phase suspendante dont l'indice optique a été ajusté avec une composition de 40% massique de glycérol. La microstructure globale n'évolue pas avec le temps de repos. Les quatres images présentées sur la figure 7.4 pour t_{repos}=0, 60, 300 et 600 secondes présentent exactement la même organisation spatiale. Les seuls mouvements détectés lors d'une observation en continu des suspensions sont ceux de particules isolées soumises au mouvement brownien. Dès lors que les particules sont en réseau leurs mouvements sont inexistants ou plutôt indétectables (ie : l'amplitude des déplacements est très petite comparée à la taille des particules).

Ces observations rejoignent les travaux de Lootens [78] sur des suspensions de silice sphériques concentrées, qui avait noté une absence d'évolution organisationnelle avec le temps sans écoulement extérieur.
Au contraire Masschaele et al [93] ont observé en 2D des réorganisations spatiales dans le temps avec des suspensions de polystyrène (Fig.7.5) à faible fraction surfacique. La plupart des systèmes que l'on voit évoluer dans le temps par microscopie sont très dilués. La fraction maximale d'empilement en deux dimensions est proche de 90%, donc une concentration de 10% est très faible. De plus pour observer des évolutions comme sur la figure 7.5 il faut contrôler très finement la formulation afin d'obtenir une vitesse de floculation compatible avec l'observation. Des observations de suspensions colloïdales diluées [94, 95] ou en 2D [93] ont permis de mettre en évidence des réorganisations structurelles au sein du système et des dimensions fractales d'aggrégats. Ces observations pour des raisons d'encombrement ne sont pas extrapolables aux suspensions concentrées.

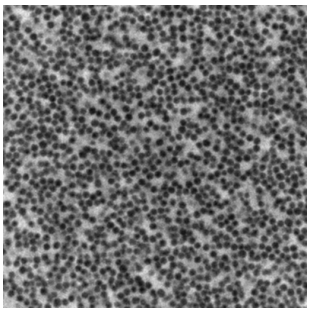
Malgré l'absence de mouvement détecté lors de nos expériences la thixotropie des suspensions concentrées résultent forcément d'une modification ou évolution de la structure du système. Le comportement macroscopique de cette suspension a été caractérisé par rhéométrie classique (Fig. 7.6), on distingue indéniablement une évolution du module élastique et de la contrainte seuil avec le temps de repos.



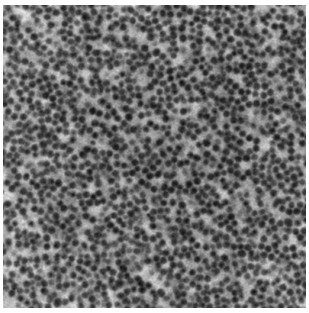
(a) t_{repos}=30 secondes



(b) t_{repos} =60 secondes



(c) t_{repos} = 5 minutes



(d) t_{repos} = 10 minutes

Figure 7.4 – Images prises par microscopie confocale avec un objectif à immersion d'ouverture numérique 1.4 d'une suspension de particules de silice sphériques de 1.4 μm de diamètre à 33% volumique, I=0.1 et à 40 % massique de glycérol après différents temps de repos.

La thixotropie [44, 96, 97] des suspensions colloïdales est attribuée au mouvement brownien qui modifie l'organisation des particules du système . Dans notre cas ce mouvement n'est pas détecté, la suspension est suffisamment concentrée pour que le mouvement d'une particule soit entravée par ses voisines. Les particules sont fortement piégées dans des cages, même si nous savons qu'elles sont sensibles au mouvement brownien car on distingue quelques particules en mouvement. La thixotropie pourrait donc s'expliquer par des mouvements locaux des particules de l'ordre du nanomètre, indétectables par les méthodes de microscopie classique.

Une autre explication émanant des travaux de Vigil et al.[26] peut être envisagée. En effet des mesures de force entre des surfaces de silice ont mis en évidence une augmentation

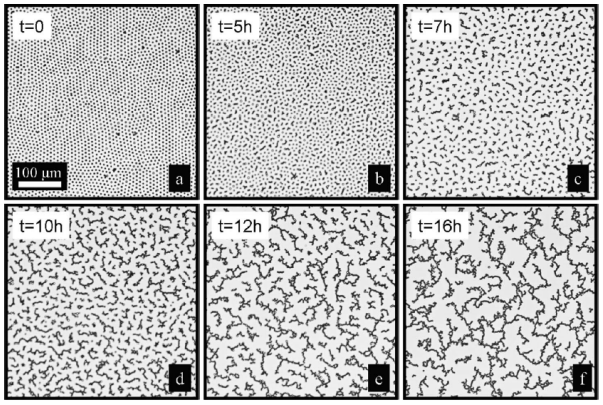
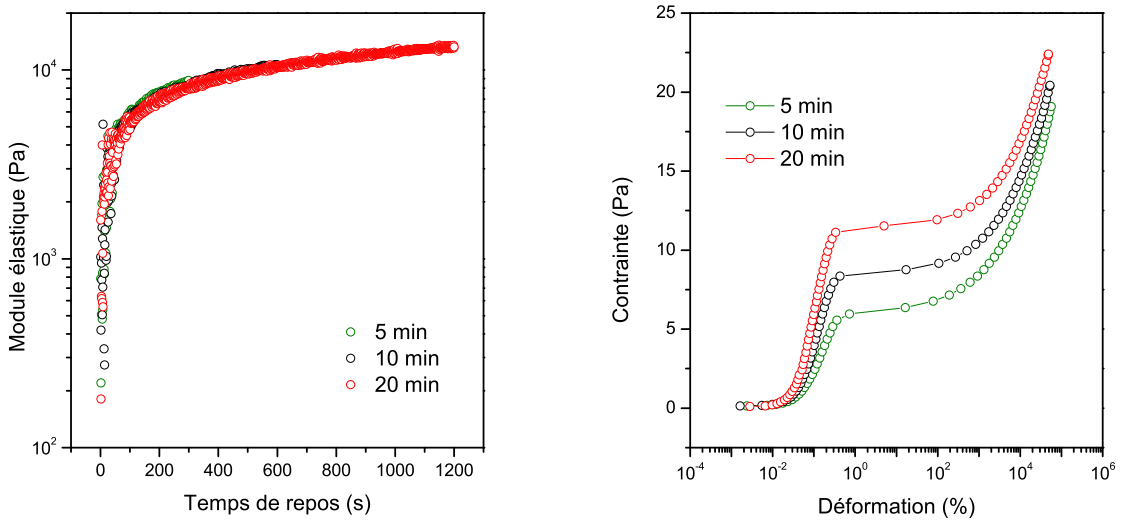


Figure 7.5 – Images prises au microscope à différents intervalles de temps de billes de polystyrène piégées par une interface à une surface de recouvrement d'environ 10% en présence de 0.1 M de surfactant SDS et 0.1 M de NaCl. Tiré de [93].

de la force d'adhésion avec le temps de contact. Les auteurs en sont venus à la conclusion qu'en présence d'eau les groupements silanol présents à la surface de la silice réagissent chimiquement entre surfaces opposées et créent des liaisons entre les particules. La cinétique de cette réaction pourrait être partiellement responsable de la thixotropie du système et expliquer le fait que les particules une fois fixées ne bougent plus. Des doutes persistent tout de même, car cette réaction chimique est propre aux surfaces de silice et ne permet donc pas d'expliquer la thixotropie observée pour d'autres suspensions colloïdales.



(a) Module élastique (b) Contrainte seuil

Figure 7.6 – Evolution du module élastique avec le temps de repos d'une suspension de particules de silice sphériques de 1.4 μm de diamètre à 33% volumique, I=0.1 et à 40 % massique de glycérol.

7.3.3 Différentes forces ioniques

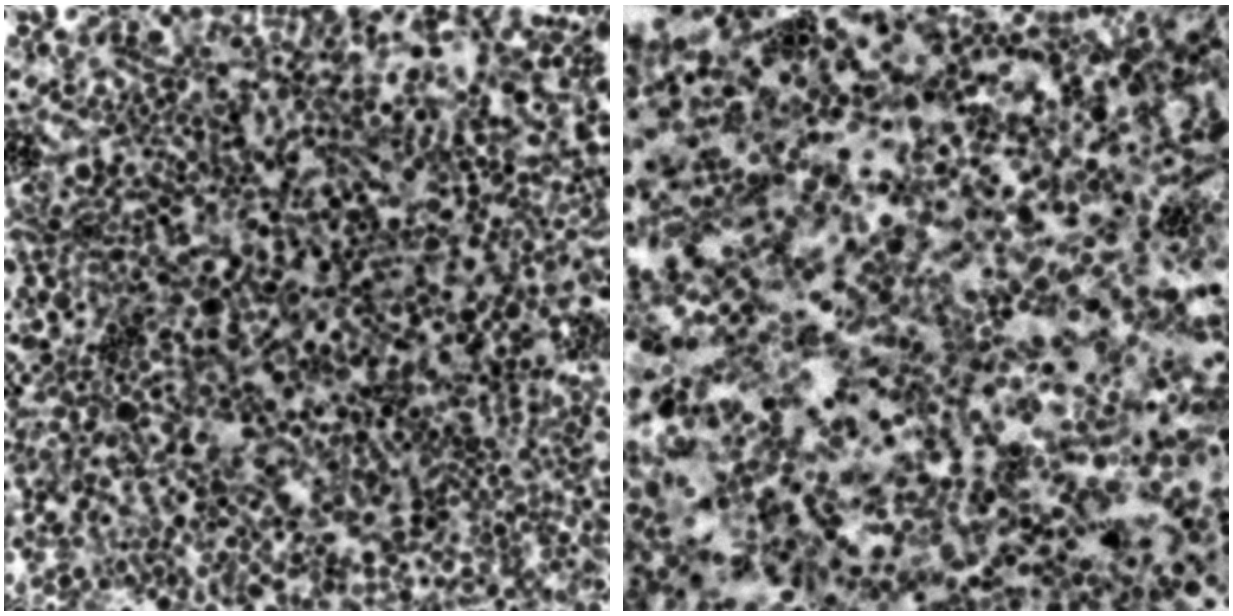
La concentration élevée des suspensions ne permet pas de mettre en évidence des différences de structures entre des formulations proches. La visualisation par microscopie confocale de deux formulations différentes, présentant des contraintes seuil et modules élastiques bien distincts, ne permet pas d'observer de différences flagrantes de structures.

Cependant si l'on compare une force ionique élevée avec la force ionique minimale I=0.05, des différences de structures sont visibles. La figure 7.7 met en parallèle deux images prises par microscopie confocale d'une suspension à 39% volumique avec I=0.05 sur l'image de gauche (Fig. 7.7a) et I=0.15 sur celle de droite (Fig. 7.7b) 30 secondes après avoir été précisaillées manuellement.

On remarque que les particules sont dispersées de manière plus homogène pour I=0.05 alors que pour I=0.15 les espaces vides sont plus nombreux. Il y a une alternance dans ce dernier cas d'espaces denses en particules et d'espaces vides.

Cette observation est confirmée par l'allure de la fonction d'auto-corrélation [98]. L'auto-corrélation d'une image mesure la capacité des structures à se superposer lorsque l'on translate l'image par rapport à elle même. Cette méthode permet de détecter des distances caractéristiques du système. De plus l'auto-corrélation est sensible à l'orientation et donne une information sur l'isotropie ou anisotropie de l'image. La fonction d'auto-corrélation se définit comme :

$$G(\overrightarrow{dr}) =< I(\overrightarrow{r})I(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{dr}) >_{\overrightarrow{r}} \tag{7.3}$$



(a) I=0.05 (b) I=0.15

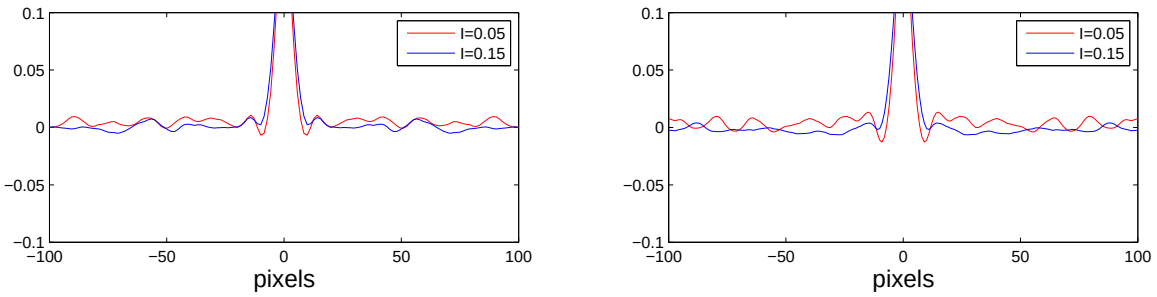
Figure 7.7 – Images prises par microscopie confocale avec un objectif à immersion d'ouverture numérique 1.4 de deux suspensions de particules de silice sphériques de 1.4 μm de diamètre à 39% volumique et à 40 % massique de glycérol, 30 secondes après avoir été précisaillées manuellement. L'image de gauche correspond à une faible force ionique (I=0.05) et celle de droite à une force ionique élevée (I=0.15).

Le calcul de cette fonction étant très couteux en temps de calcul, une méthode simple de contourner le problème est de faire une FFT (Fast Fourier Transform) en utilisant le théorème de convolution. En effet d'après le théorème de convolution la transformée de Fourier d'un produit est égale au produit des transformées de Fourier de chaque élément. Ce qui revient à la transformée de Fourier de l'image au carré.

$$G(\overrightarrow{dr}) = TF^{-1}\|TF(I)\|^2$$

Les détails du calcul codé sur Matlab par Stéphane Rodts sont disponibles dans l'annexe C. La figure 7.8 présente les projections des fonctions d'autocorrélation des images de la figure 7.7 selon la diagonale 7.8a et selon l'horizontale 7.8b.
La fonction admet un maximum global à l'origine représentant la probabilité de la particule à se superposer à elle-même. Ce pic central ne nous intéresse pas ici, il n'est pas représenté entièrement pour une meilleure observation des points remarquables. L'attention est portée sur les maximums locaux voisins, l'abscisse de ces maximums représente la distance à laquelle on a une probabilité de trouver une particule voisine. Comme on peut le voir le maximum local à proximité immédiate du pic central est plus prononcé dans le cas de la suspension de faible force ionique (I=0.05). Cela rejoint ce que l'on observe visuellement sur la figure 7.7a, avec une répartition plus homogène dans l'espace et une

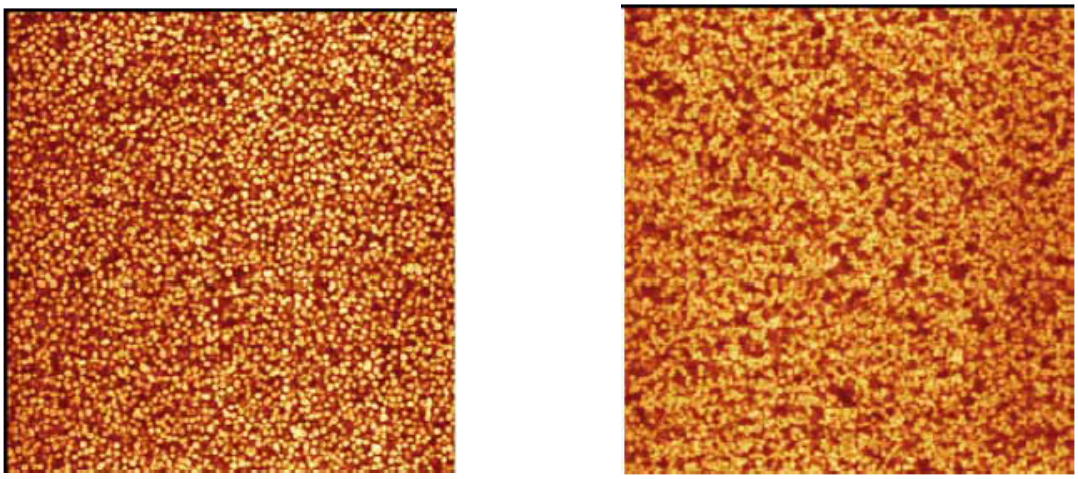
distance caractéristique de premier voisin plus marquée. Cette distance correspond environ à une diamètre de particule, en effet les particules sont très proches les unes des autres. De plus on peut noter que les deux projections sont semblables. Les structures formées n'ont pas de direction privilégiée et sont relativement isotropes.



(a) Projection diagonale (b) Projection horizontale

Figure 7.8 – Projection selon (a) la diagonale et (b) l'axe horizontal de la fonction d'auto-corrélation des images de suspensions de 1.4 μm de diamètre à 39% volumique et pour deux forces ioniques différentes, tracées en rouge pour I=0.05 et en bleu pour I=0.15.

Des observations similaires ont été faites sous microscopie confocale par Lootens [78] pour des suspensions de silice sphériques diluées et concentrées (Fig. 7.9).

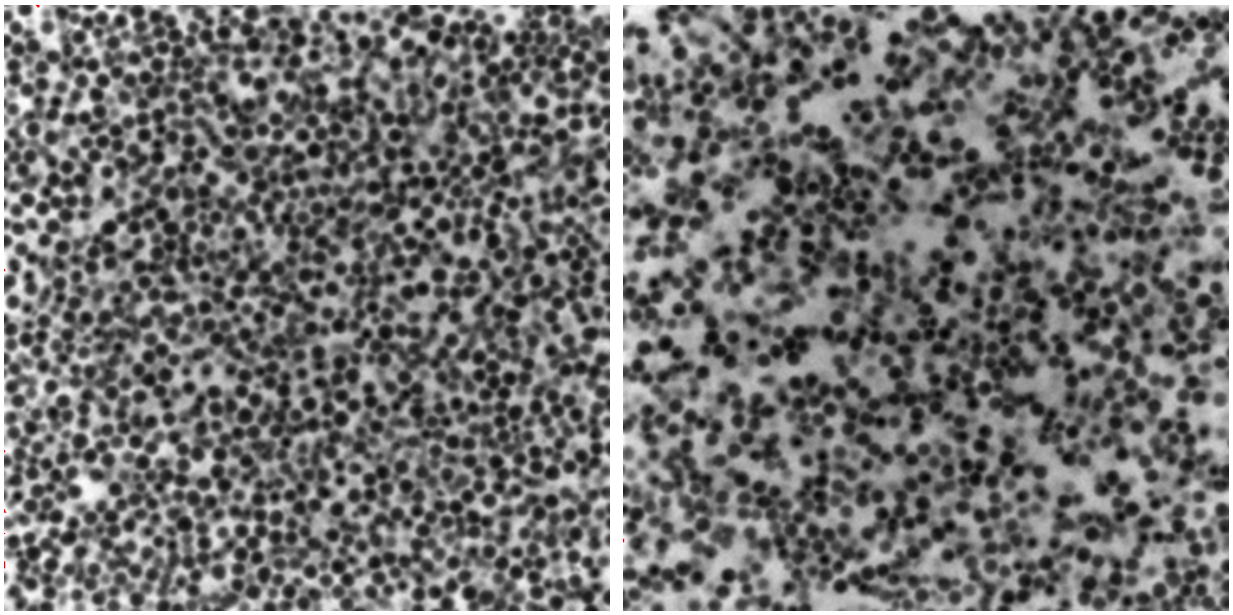


(a) Sans calcium (b) Avec calcium, I=0.1

Figure 7.9 – Images prises par microscopie confocale d'une suspension de particules de silice sphériques à 30% volumique en présence d'ions calcium à I=0.1 sur l'image de droite et sans calcium sur l'image de gauche dans une phase suspendante composée à 77% massique de glycérol. Images tirées de la thèse de Lootens [78].

Ces différences sont visibles uniquement entre des forces ioniques extrêmes. Cet effet de

la force ionique est d'autant plus marqué que le fraction volumique est faible. La figure 7.10 présente deux suspensions à 30% de fraction volumique en particules, l'image de gauche a été obtenu pour une force ionique de 0.05 (Fig. 7.10a) tandis que celle de droite a été prise pour une force ionique égale à 0.2 (Fig. 7.10b). Deux signatures structurelles distinctes sont nettement visibles.

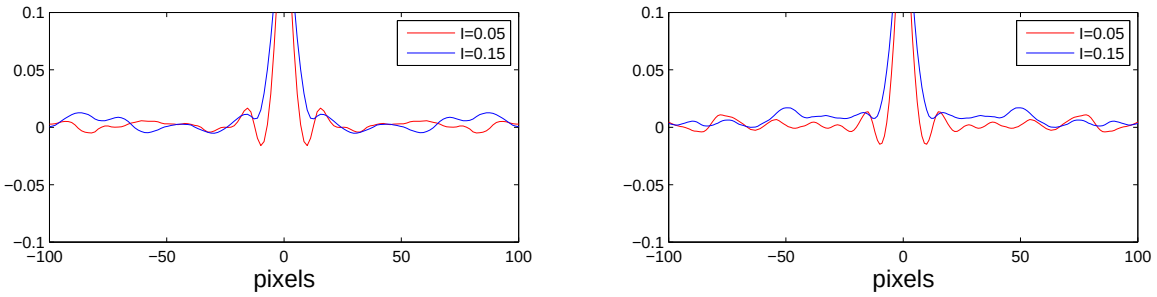


(a) I=0.05 (b) I=0.20

Figure 7.10 – Images prises par microscopie confocale avec un objectif à immersion d'ouverture numérique 1.4 de deux suspensions de particules de silice sphériques de 2 μm de diamètre à 30% volumique et à 50 % massique de glycérol, 30 secondes après avoir été précisaillées manuellement. L'image de gauche correspond à une faible force ionique (I=0.05) et celle de droite à une force ionique élevée (I=0.20).

La comparaison des fonctions d'auto-corrélation sur la figure 7.11 le confirme. De la même façon qu'à 39% volumique la distance caractéristique avec le premier voisin est beaucoup plus marquée dans le cas de la plus faible force ionique. Visuellement la différence entre les deux systèmes est plus marquée à une fraction volumique de 30%, et cela se retrouve au niveau de la fonction d'auto-corrélation. En effet on discerne un maximum plus prononcé pour I=0.05, que pour I=0.20.

Cette partie sur les observations au repos des suspensions de silice sphérique a mis en évidence l'absence de réarrangement structurel global, détectable au microscope confocale, lors du vieillissement du matériau. La thixotropie du système est donc attribuée à des réarrangements très localisés de l'ordre du nanomètre non observables par microscopie confocale. Ces réarrangements peuvent avoir lieu en parallèle de la formation de liaisons ioniques ou chimiques entre surfaces opposées.



(a) Projection diagonale (b) Projection horizontale

Figure 7.11 – Projection selon (a) la diagonale et (b) l'axe horizontal de la fonction d'autocorrélation des images des suspensions de 2μm de diamètre à 30 % volumique et pour deux forces ioniques différentes.

De plus aux concentrations étudiées, il n'y a pas d'agrégat isolé mais un réseau percolé, les analyses de dimensions fractales sont plus compliquées à mettre en place. On peut tout de même observer des différences structurelles entre les systèmes à faibles interactions électrostatiques répulsives (forces ioniques élevées) et ceux faiblement floculés (forces ioniques faibles). Les systèmes les moins floculés présentent des structures plus homogènes et dispersées dans l'espace.

On peut décrire la structuration des suspensions de la manière suivante :

➢ Une structuration initiale prenant effet immédiatement après le relâchement de toute contrainte extérieure. L'agrégation des particules est très rapide, de l'ordre d'une seconde si l'on calcule la vitesse de formation des doublets par diffusion. En effet si l'on considère seulement les contributions hydrodynamiques et browniennes, le taux de formation de doublets [28, 99], J_0, en $m^{-3}s^{-1}$ s'écrit :

$$J_0 = \frac{8k_BTn^2}{3\mu} \tag{7.4}$$

avec n le nombre de particules par m^3 soit :

$$n = \frac{3\phi_v}{4\pi r_p^3} \tag{7.5}$$

En prenant ϕ_v=0.3 et r_p=700 nm, on obtient $n \approx 10^{17}$ particules/m^3 et $J_0 \approx 10^{17}$ doublets formés par unité de temps et de volume. On forme autant de doublets que l'on a de particules dans le système en une seconde. Ces ordres de grandeurs démontrent que pour obtenir une échelle d'observation compatible avec les évolutions de la structure il faut travailler à très faibles concentrations. En effet aux concentrations élevées la floculation est pratiquement instantanée.

L'effet des potentiels peut être pris en compte à travers le rapport de stabilité W [100] :

$$W = \frac{J_0}{J} = W_\infty + 0.25\left(\exp^{\phi_{max}/k_BT} - 1\right) \tag{7.6}$$

avec ϕ_{max} l'amplitude maximale de la barrière de potentiel. Une connaissance précise des potentiels d'interaction est nécessaire à l'explicitation de ce rapport, ce qui n'est pas toujours évident comme cela a été démontré dans les chapitres précédents. Cependant aux forces ioniques élevées on peut considérer que $W \approx W_\infty$.
Les différences de structures formées instantanément sont donc dues à des différences de vitesses d'agrégation liées à l'amplitude des forces colloïdales. Nous ne possédons aucune information sur ces grandeurs ici, un calcul rigoureux de W est nécessaire. Si les forces sont fortement attractives (force ionique élevée) les particules vont se figer plutôt en chaînes créant ainsi des structures très hétérogènes. Au contraire si les forces attractives sont faibles (force ionique faible) on trouvera une répartition plus homogène des particules dans l'espace.

➢ On observe après la formation de cette structure primaire une structuration avec le temps de repos sous forme de nano-organisation non visible par microscopie. Cette structuration est réversible car on parvient à revenir à un état initial reproductible par précisaillement, la preuve en est la superposition des modules élastiques après précisaillement.

7.4 Microfluidique

Les premières études par microfluidique sont apparues à la fin du 20e siècle. Le nombre de Reynolds, R_e, lors d'écoulement en géométries microfluidiques est faible ; les effets visqueux prédominent et les écoulements sont généralement laminaires.
Dans notre cas le recours à la microfluidique est principalement motivé par l'observation sous microscopie confocale des suspensions en écoulement avec de faibles volumes. Le suivi vélocimétrique de l'écoulement est de plus une technique de rhéologie locale. Cette technique permet d'accéder au cisaillement local pour un champ de contrainte connu dans le canal.

7.4.1 Puces microfluidiques

Considérons un canal microfluidique de fort rapport d'aspect ($w \ll h \ll L$) représenté sur la figure 7.12. Lorsque la largeur w est très petite devant la hauteur h elle même très petite devant la longueur L du canal, l'écoulement au voisinage de la mi-hauteur ($y = h/2$) peut est assimilé à un écoulement entre deux plans infinis parallèles.

Les détails du calcul permettant d'accéder à l'expression de la contrainte dans le canal sont disponibles dans l'Annexe D.

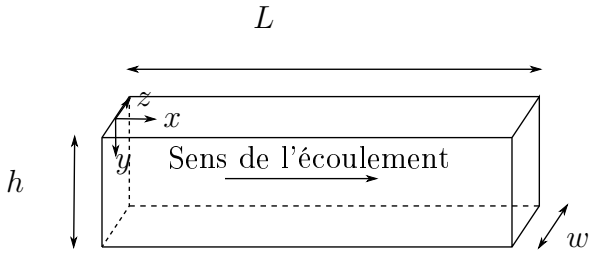


Figure 7.12 – Schéma d'un canal microfluique de fort rapport d'aspect avec $w \ll h \ll L$

L'expression de la contrainte de cisaillement dans le canal est donnée par l'équation 7.7.

$$\sigma(z) = \frac{\Delta P}{L} z \tag{7.7}$$

où ΔP est la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal. A la paroi, en z=$w/2$, la contrainte est maximale. Elle est nulle au centre en z=0.

Dans le cas d'un fluide complexe de contrainte seuil τ_c l'écoulement est bloqué si pour tout $z \in$[-$w/2$;$w/2$] $\sigma(z) < \tau_c$.
Par ailleurs si la contrainte à la paroi est supérieure à la contrainte seuil et que $\sigma(z) < \tau_c$ en $z \in$ [-z_b ;z_b] avec $z = z_b$ et $z = -z_b$ les positions des frontières entre la zone rigide et les zones cisaillés, l'écoulement est de type "bouchon" (Fig.7.13).

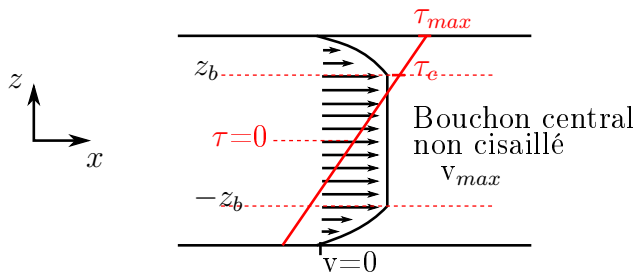


Figure 7.13 – Ecoulement bouchon d'un fluide à seuil dans un canal

7.4.1.1 Puce par collage de plaques de verre

Dans un premier temps, nous avons cherché à fabriquer des puces microfluidiques avec un fort rapport d'aspect (type cellule Hele-Shaw) pour simplifier l'expression du champ de contrainte. Nous avons suivi la méthode utilisée par Julie Goyon pendant sa thèse [101]. Cette technique consiste à fabriquer un canal à partir de deux lames de verre d'épaisseur 1 mm aux bords rodés (pour limiter le glissement aux parois). On utilise une feuille de métal d'épaisseur calibrée (entre 100 et 300 μm), que l'on place entre les deux lames afin de contrôler la largeur, w, du canal. Les deux plaques sont fixées à l'aide d'une plaque en verre avec de la colle prise rapide. Puis on colle avec de la colle UV (NOA 61, Portland

product) une lamelle de 0.16 mm d'épaisseur en dessous du canal. Une lame de verre percée de deux trous pour l'entrée et la sortie du canal est ensuite fixée au dessus à la colle UV pour fermer le canal (Fig. 7.14). La puce est par la suite exposée à la lampe UV en prenant bien soin de recouvrir le canal avec un papier opaque noir pour éviter que la colle ne réticule dans le canal. Les résidus de colle dans le canal sont éliminés à posteriori par rinçages successifs à l'eau puis à l'éthanol. Des connectiques luer lock sont ensuite collées avec de l'époxy au niveau des trous percés pour connecter le canal au régulateur de pression.

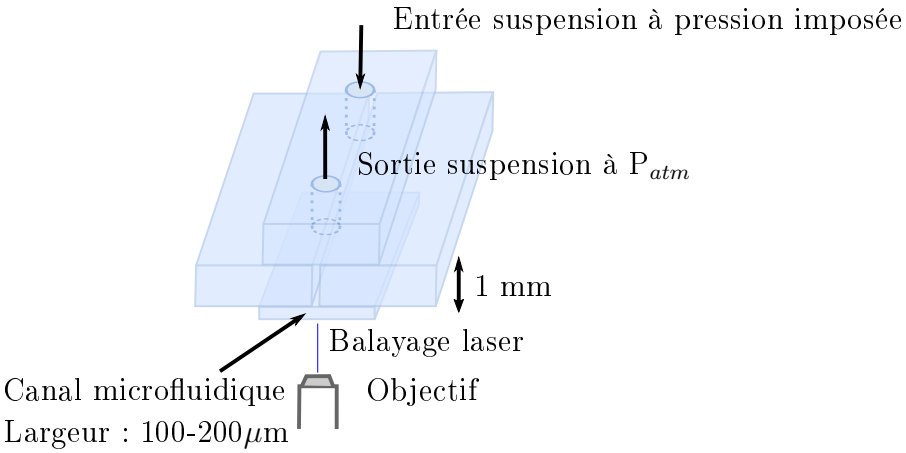


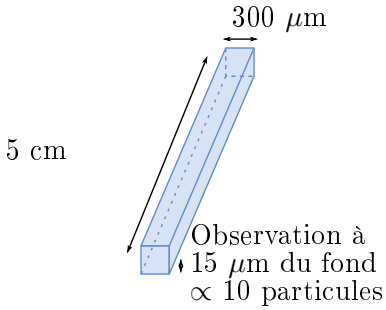
Figure 7.14 – Schéma d'une puce microfluidique fabriquée par collage de lames de verre. Le canal ainsi formé est de hauteur h=1 mm, de largeur w variant entre 100 et 200 μm et de longueur $L \approx$3.5cm.

Les premières expériences menées avec cette puce ont rapidement mis en évidence un dépôt de particules de silice au fond du canal sur la lamelle de verre. Ce problème a déjà été observé lors d'expériences de mesures de cinétique de polycondensation de silice [102] ou avec des particules de polystyrène [103]. Les vitesses près des parois sont plus faibles, donc les particules dans ces lignes de courant viennent se coller de façon irréversible aux parois sous l'influence des forces de surface.
Un traitement des lamelles de verre avec un silane fluoré a permis de diminuer les dépôts sans pour autant les éliminer totalement.
Les particules collées au fond du canal perturbent l'écoulement et le champ de contrainte dans le canal n'est plus décrit par l'équation 7.7.
Nous n'avons donc pas réussi à éviter ce problème. De plus, il n'est pas possible lors du lavage des puces avec différents solvants et ultra-sons de décoller ces particules, les puces microfluidiques ne peuvent donc pas être réutilisées pour plusieurs expériences. Devant ces difficultés nous nous sommes dirigés vers un second type de dispositif microfluidique.

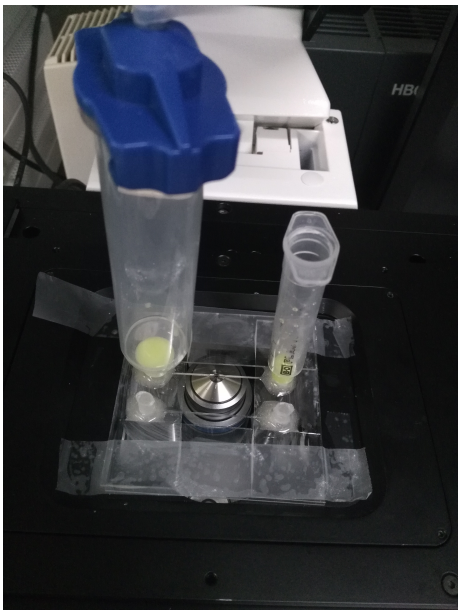
7.4.1.2 Capillaire à section carré

Nous avons poursuivi les expériences avec des capillaires en verre à section carrée fournis par CMScientific.

Les capillaires d'une longueur de 5 cm ont une section interne de 300 μm de côté et une épaisseur de paroi de 150 μm (Fig.7.15).



(a) Schéma du capillaire carré utilisé



(b) Photo de la puce microfluidique

Figure 7.15 – Représentations (a) du capillaire carré et (b) de la puce microfluidique dans son ensemble.

Il n'est pas possible dans cette géométrie d'obtenir une expression simple du champ de contrainte comme c'était le cas avec un canal à fort rapport d'aspect. Cependant Saramito [104] a démontré que pour des fluides à seuil il est possible de définir un nombre sans dimension B_i :

$$B_i = \frac{2\sigma L}{\Delta P w} \tag{7.8}$$

w désigne la longueur du côté de la section carrée.
Une étude numérique a montré qu'il existait un B_i critique (Bi_c) pour lequel l'écoulement s'arrête :

$$B_i = B_{ic} = \frac{4}{2+\sqrt{\pi}}$$

Ce qui équivaut à une contrainte seuil du fluide donnée par la relation :

$$\tau_c = \frac{2w\Delta P}{L(2+\sqrt{\pi})} \tag{7.9}$$

La contrainte seuil de mise en écoulement est directement reliée aux paramètres géométriques du canal (w, L) et à la perte de charge appliquée ΔP.

7.4.2 Dispositif expérimental

Une seringue couplée à un régulateur de pression est connectée à l'entrée du capillaire. Le régulateur de la marque Fluigent applique des pressions relatives comprises entre 0 et 350 mbar. On calcule la contrainte seuil grâce à la pression mesurée lors de la mise en écoulement de la suspension dans le capillaire grâce à la relation 7.9.

Les échantillons sont préparés de la même façon que pour les observations au repos de la section précédente, à la différence près que l'on rajoute des billes de polystyrène de 5 μm de diamètre comme traceur de l'écoulement. La concentration des billes de polystyrène est très faible de l'ordre de 0.1 % volumique pour ne pas perturber l'écoulement. De plus la faible densité du polystyrène (d_{PS}=1.04 g/mL) permet de s'affranchir des problèmes de sédimentation.
Entre deux mesures les échantillons sont précisaillés manuellement dans le canal à l'aide d'une seringue.

7.4.3 Premières observations

Quelques expériences d'écoulements de suspensions de silice sous écoulement ont été menées dans le capillaire carré. Les observations sont effectuées avec l'objectif à immersion x40 permettant de visualiser la demi largeur du capillaire (Fig.7.16). Les champs de vitesse et de contrainte étant symétriques dans le plan observé cela est suffisant pour décrire entièrement l'écoulement.

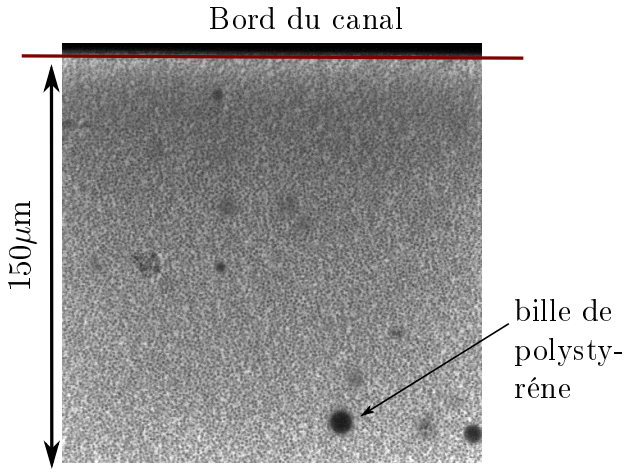
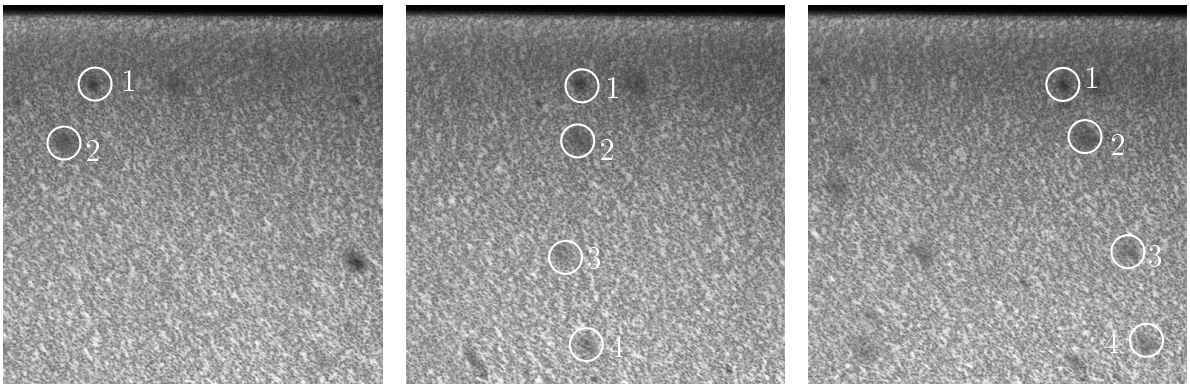


Figure 7.16 – Photo prise sous microscopie confocale d'une suspension de silice sphérique de 1.4μm de diamètre à ϕ_v=0.39, I=0.1, et 40wt% glycérol au repos.

Tout d'abord il n'y a pas de réarrangement structurel détecté entre le moment où la suspension est au repos (Fig. 7.16) dans le capillaire et celui où la suspension se met en écoulement (Fig.7.17) lorsque la pression appliquée en entrée est assez élevée.

Par ailleurs on observe bien un écoulement en bouchon caractéristique d'un fluide à seuil avec une partie précisaillée proche des parois et un plug central. Les images d'une suspension en écoulement sur la figure 7.17 permettent de le vérifier. Entre t_0 et t_0+1 s on voit bien que la particule de polystyrène n°2 a une vitesse plus élevée que la particule n°1. Au contraire entre t_0+0.5s et t_0+1s les particules n°3 et 4 semblent avancer à la même vitesse dans la canal mais à une vitesse supérieure aux particules n°1 et 2. On peut donc estimer que la frontière entre la zone cisaillée et la zone "bouchon" se situe entre les particules n°2 et n°3. Malheureusement la vitesse d'acquisition de notre microscope ne nous permet pas d'extraire des champs de vitesse cohérents par PIV (particle imaging velocimetry).



(a) t_0 (b) t_0+0.5 s (c) t_0+1s

Figure 7.17 – Photos prises en microscopie confocale d'une suspension de silice sphérique de 1.4μm de diamètre à ϕ_v=0.39, I=0.1, et 40wt% glycérol en écoulement après un temps de repos de 5 minutes et en appliquant en entrée ΔP=26 mb. L'intervalle entre deux photos successives est de 0.5 s.

Thixotropie

Les suspensions sont précisaillées manuellement avec une seringue puis laissées au repos pendant différentes périodes (5, 10 et 20 minutes). Nous retrouvons bien par microfluidique l'effet du temps de repos sur la rhéologie des suspensions. En effet on constate en se référant au tableau. 7.2 que la pression à appliquer pour mettre en écoulement la suspension dans le canal augmente avec le temps de repos.
Cependant si l'on calcule à l'aide du paramètre de Saramito [104] la contrainte seuil à partir de la pression de mise en écoulement, on s'aperçoit en comparant avec les valeurs obtenues par rhéométrie classique dans le tableau 7.3 que les valeurs calculées sont plus faibles.

Afin de vérifier si cette différence de contrainte est propre au matériau ou bien provient du dispositif, la contrainte seuil d'un fluide à seuil modèle non thixotrope, a été mesurée par microfluidique et par rhéométrie classique. Nous utilisons comme matériau modèle une

ϕ_v	I	ΔP (en mb) Temps de repos 5 min	10 min	20 min	Contrainte seuil calculée (Pa) Temps de repos 5 min	10 min	20 min
0.347	0.2	26	37	56	8.3	11.8	17.8
0.386	0.1	28	36	50	8.9	11.5	15.9

TABLE 7.2 – Pression de mise en écoulement et contrainte seuil résultante calculée lors d'expériences en microfluidique sous microscopie confocale avec différente formulation de suspensions de silice sphérique et pour différents temps de repos

	ϕ_v	I	%m Glycérol	Contrainte seuil(Pa) Temps de repos 5 min	10 min	20 min
Rhéométrie	0.386	0.1	40%	19	22	25
	0.396	0.1	0	50	66	87
Microfluidique	0.386	0.1	40%	8.3	11.8	17.8

TABLE 7.3 – Comparaison des contraintes seuil mesurées en rhéométrie classique et par microfluidique pour différentes formulations de suspensions de silice sphérique.

émulsion directe transparente.
En se référant au tableau 7.4 on remarque que dans le cas de l'émulsion les valeurs de la

	$\Delta P_{demarrage}$ (mb)	Contrainte seuil calculée (Pa)	Contrainte seuil mesurée par rhéométrie classique (Pa)
Emulsion directe	17	5.4	6.5

TABLE 7.4 – Comparaison des contraintes seuil mesurées par microfluidique et par rhéométrie classique d'une émulsion directe

contrainte seuil obtenues par microfluidique et par rhéométrie classique sont relativement concordantes.
La principale différence entre ce fluide à seuil et nos suspensions est la thixotropie des suspensions. Lors des expériences en microfluidique le précisaillement subi est différent de celui appliqué pendant les expériences en rhéométrie classique et peu contrôlé car exercé manuellement. Un calcul simplifié permet de donner un ordre de grandeur du taux de cisaillement dans le capillaire lors du précisaillement manuel. On considère que le débit à travers une section carré s'écrit :

$$Q = V_0 a^2 \tag{7.10}$$

avec V_0 la vitesse en m.s^{-1} du fluide à l'intérieur du capillaire.

De la même manière on peut définir le taux de cisaillement par :

$$\dot{\gamma} = \frac{V_0}{a} \tag{7.11}$$

ce qui donne finalement :

$$\dot{\gamma} = \frac{Q}{a^3} \tag{7.12}$$

Pendant le précisaillement, à l'aide d'une seringue on fait traverser environ un millilitre de suspension dans le canal en 60 secondes. Cela revient à un taux de cisaillement $\dot{\gamma} \approx 600$ s^{-1}. Les expériences de rhéométrie classique sont précédées d'un précisaillement à 200 s^{-1}, cette différence pourrait expliquer en partie la valeur de la contrainte seuil plus faible obtenue par microfluidique. Nous ne pouvons pas monter en rhéométrie classique à un taux de cisaillement aussi élevé sans risquer d'expulser une partie de l'échantillon en dehors de la géométrie.
Par contre il est possible de contrôler plus finement le précisaillement appliqué lors des expériences microfluidiques à l'aide d'un pousse seringue avec un débit imposé et calculé en fonction du taux de cisaillement souhaité.
Les résultats des premières expériences à précisaillement contrôlé sont présentés dans le tableau 7.5. On constate qu'un contrôle plus rigoureux ne semble pas avoir d'impact sur la pression de mise en écoulement et la contrainte seuil des suspensions étudiées. La sous-évaluation de la contrainte seuil provient donc à priori des suspensions de silice étudiées. Effectivement la différence entre la contrainte seuil mesurée par rhéométrie et par microfluidique dans le cas de l'émulsion modèle n'excède pas 15% alors qu'avec les suspensions de silice cette valeur monte facilement à 50%. La contrainte seuil des suspensions obtenue par microfluidique est 1.5 à 2 fois plus faible que par rhéométrie classique. A noter que

	Précisaillement (s^{-1})	ϕ_v	I	Contrainte seuil(Pa) Temps de repos 5 min	10 min	20 min
Rhéométrie	200 s^{-1}	0.33	0.1	6	8	11
		0.386	0.1	19	22	25
Microfluidique	Précisaillement non contrôlé(≈600 s^{-1})	0.386	0.1	8.3	11.8	17.8
	Précisaillement contrôlé 200s^{-1}	0.33	0.1	4.8	5.7	7.6
		0.386	0.1	11.1	12.4	14.3

TABLE 7.5 – Comparaison des contrainte seuil obtenues en rhéométrie classique et par microfluidique pour différentes formulations de suspensions de silice sphériques et avec contrôle ou non du précisaillement appliqué avant les mesures.

lors des expériences menées sous microfluidique avec le contrôle du précisaillement nous avons formulé deux nouvelles suspensions à partir de particules neuves de silice. Lors des

premières expériences réalisées sans contrôle du précisaillement la même suspension avait été analysée en parallèle en rhéométrie classique afin de comparer précisément les deux techniques expérimentales. En effet les propriétés rhéologiques sont très sensibles à la préparation, bien que l'on prépare la même formulation (même fraction volumique, même force ionique..) de légères divergences des propriétés rhéologiques peuvent apparaître. Pour le second type d'expériences avec contrôle du précisaillement il n'a pas été possible de passer les suspensions en rhéométrie classique car il ne nous restait plus suffisamment de billes de silice de cette taille. En toute rigueur afin de statuer définitivement sur l'effet du précisaillement avec les expériences en microfluidique il est nécessaire de synthétiser de nouvelles particules de silice de 1.4 μm de diamètre en quantité suffisante afin de mesurer la contrainte seuil avec les deux techniques en parallèle sur exactement la même suspension et pas seulement la même formulation.

Pour conclure, à ce stade, nous n'avons pas d'explication sur la sous-évaluation de la contrainte seuil en microfluidique ; en effet aucun glissement n'est détecté aux parois. Une meilleure vitesse d'acquisition avec extraction des profils des vitesses d'écoulement dans le capillaire pourrait nous aider à éclaircir la situation.

En résumé

- Le résultat le plus original de ce chapitre est l'absence de réorganisation structurelle visible lors du vieillissement du matériau. La thixotropie des suspensions est donc attribuée à des changements de microstructure à l'échelle nanométrique sous l'effet du mouvement brownien indétectables par la microscopie.
- La formation de liaisons chimiques interparticulaires à travers les groupements silanol présents à la surface de la silice est également possible. La coexistence de cette réaction avec le mouvement brownien n'est pas à écarter.
- De plus des différences structurelles entre des suspensions faiblement floculées (force ionique faible) et fortement floculées (force ionique élevée) sont visibles. La répartition des particules est plus hétérogène dans le dernier cas avec alternance d'espaces densément peuplés et d'espaces vides.
- Le point précédent met en avant qu'avec des forces colloïdales fortement attractives, la fraction maximale volumique accessible du système est diminuée du fait de l'agencement désordonné des particules.
- Les premières expériences d'écoulement dans des dispositifs microfluidiques sous microscopie confocale confirment bien les mesures en rhéométrie classique avec l'augmentation de la pression de mise en écoulement avec le temps de repos. La thixotropie du système est bien mise en évidence par cette technique.
- La vitesse d'acquisition ne permet pas de mesurer des profils de vitesse dans le capillaire, cependant un écoulement de type "bouchon" caractéristique des fluides à seuil est détecté..

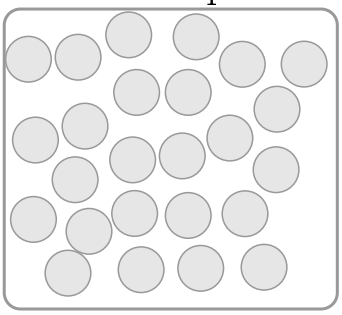
Résumé microscopie

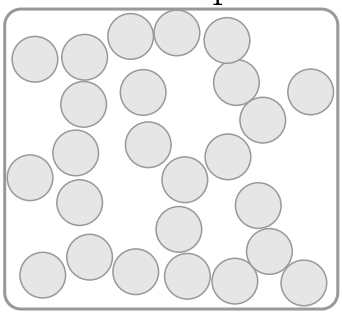
Structure primaire

Formulation A
Force ionique faible

Formulation B
Force ionique élevée

t_0

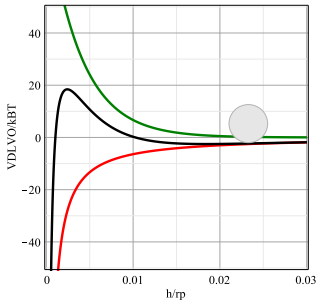




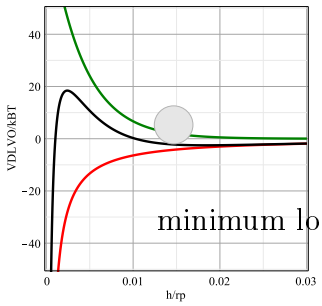
$\phi_{max}(\mathrm{A}) \gg \phi_{max}(\mathrm{B})$

Thixotropie : Structuration secondaire

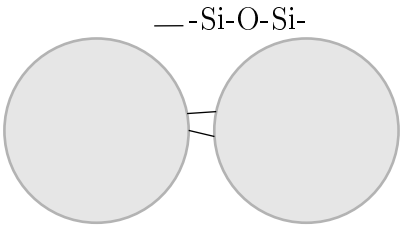
Temps de repos



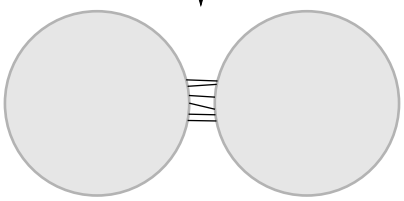
Particule soumise au mouvement brownien



minimum local



Augmentation du nombre de liaisons et/ou de l'énergie de liaison ?



Conclusion générale et perspectives

Conclusions

Le but de ces travaux était de mieux comprendre et caractériser les phénomènes de floculation ayant lieu dans les pâtes cimentaires à l'état frais et assurant la cohésion des bétons lors de leur mise en place. Les interactions colloïdales sont principalement à l'origine de la floculation aux temps courts. Les pâtes de ciment sont des fluides complexes, leurs propriétés rhéologiques, en particulier la contrainte seuil et le module élastique, évoluent avec le temps, le cisaillement et avec la formulation.
Afin d'étudier proprement ces phénomènes il a été nécessaire de travailler sur des systèmes plus ou moins modèles en vue d'isoler la floculation "réversible", qui nous intéresse ici, liée aux interactions colloïdales, de la floculation "irréversible" liée au phénomène d'hydratation du ciment.

Dans cette étude les expériences ont été réalisées sur un système modèle : des particules de silice synthétisées au laboratoire. Leur taille et monodispersité sont parfaitement contrôlées. Toutes les expériences effectuées avec les suspensions de particules de silice sphériques sont ensuite reproduites sur un second matériau dit "semi-modèle" : des particules de quartz, que l'on retrouve d'ailleurs dans certaines formulations cimentaires. Ces particules conduisent à un système beaucoup moins contrôlé (particules anguleuses et polydisperses) mais bien caractérisé.
Pour ces deux systèmes, les interactions entre les particules sont modulées via la force ionique du système, ce qui permet d'avoir des systèmes plus ou moins floculés en fonction de l'amplitude des forces électrostatiques.

Les expériences menées en parallèle sur ces deux matériaux ont mis en évidence l'évolution similaire des propriétés rhéologiques des deux types de suspensions en fonction des paramètres étudiés (fraction volumique, force ionique, temps de repos et taille des particules). Ainsi le comportement de suspensions modèles est parfaitement extrapolable à des systèmes plus complexes.

Nous nous sommes appuyés en particulier sur deux techniques expérimentales pour la caractérisation des différentes formulations des suspensions de silice : la rhéométrie et la microscopie confocale. Le couplage de ces deux techniques est un point clé dans la compréhension des mécanismes de structuration présents dans ces systèmes.

Considérons tout d'abord les informations fournies par les mesures rhéométriques. Plusieurs comportements originaux des suspensions floculées ont été mis en évidence. Tout d'abord pour une taille de particule fixée, les points expérimentaux G'=f(τ_c) forment une courbe unique pour toutes les formulations étudiées (ϕ_v, I et temps de repos). Cette courbe signature se retrouve aussi bien dans le cas des suspensions de billes de silice monodisperses que pour les suspensions de particules de quartz. Par ailleurs les différentes courbes signatures représentant chaque taille de particule (d_p) étudiée se rassemblent en une seule courbe maîtresse par la normalisation par la taille : $G'd_p = \mathrm{f}(\tau_c d_p^2)$.
La superposition des courbes dans le cas des suspensions des billes de silice est plus précise que pour les suspensions de quartz broyé, l'effet de la polydispersité est probablement à prendre en considération.

Un des objectifs initiaux était de modéliser le comportement rhéologique des suspensions et de faire le lien entre l'échelle nanométrique des interactions entre particules et l'échelle macroscopique. Devant la complexité des interactions entre particules et l'impossibilité de vérifier expérimentalement leur nature exacte nous sommes loin d'avoir résolu complètement cette question à ce jour. Cependant plusieurs pistes de réflexion permettant d'expliquer le comportement observé, notamment l'effet de la taille des particules, ont été recensées. Les modèles existants ne permettent pas de modéliser les propriétés rhéologiques des pâtes floculées sans l'usage de paramètres ajustables (notamment la distance interparticulaire). Il semble que la connaissance rigoureuse des potentiels d'interactions entre les particules soit primordiale pour prédire les grandeurs rhéométriques. La théorie DLVO seule ne permet pas d'expliquer tous les comportements observés et il n'y a à ce jour, à notre connaissance, pas d'accord explicite sur la forme des potentiels non DLVO à prendre en compte dans les suspensions colloïdales.
En se basant sur des modèles avec des potentiels de la forme DLVO, le seul moyen d'expliquer les dépendances expérimentales avec la taille des particules, est d'invoquer la présence de rugosité à la surface des particules contrôlant les interactions aux faibles distances de séparation.

Par ailleurs la plupart des modèles présentés dans la littérature se basent sur des forces centro-symétriques, comme celles prédites par la théorie DLVO. Les expériences de Pantina et Furst[21] sur des billes de PMMA révèlent l'existence d'un moment et par conséquent de forces non centrales.
Tous ces éléments démontrent la complexité des systèmes colloïdaux et l'existence de pièces manquantes dans la compréhension multi-échelle.

Les observations des systèmes en microscopie confocale avaient pour but de relier les

mesures rhéométriques à la microstructure du matériau. En premier lieu nous souhaitions caractériser la thixotropie du matériau et son impact sur la microstructure. Plusieurs résultats originaux émanent de la visualisation des structures formées au repos. Pour les fractions volumiques étudiées (entre 30 et 40 %) une fois que la structure dite "primaire" est formée c'est à dire instantanément après l'arrêt du précisaillement il n'y pas de réarrangement structurel visible. Seules quelques particules isolées pour les fractions volumiques les plus faibles sont soumises au mouvement brownien. Pourtant si l'on confronte cela aux expériences de rhéométrie, une évolution du module élastique et de la contrainte seuil avec le temps de repos est indéniablement présente. Ainsi les manifestations de la thixotropie ne sont pas visibles en microscopie, et se situent à des échelles plus faibles de l'ordre du nanomètre. Des organisations à l'échelle nanométrique sont responsables de la structuration du matériau avec le temps de repos.
Par ailleurs on discerne des structures primaires différentes selon la formulation des suspensions, pour des forces ioniques faibles la répartition des particules est plus homogène, les particules occupent équitablement l'espace. Pour des forces ioniques plus élevées les structures formées sont plus filamenteuses avec des alternances d'espaces vides et denses en particules. Ces structures primaires formées quasi instantanément en l'absence de contrainte extérieure appliquée au système permettent d'expliquer le rôle des forces interparticulaires sur la fraction maximale d'empilement des particules et le recourt à l'adjuvantation pour augmenter la fraction solide des pâtes cimentaires.
De plus des expériences en écoulement microfluidique sous microscopie confocale ont permis de confirmer l'effet du temps sur la contrainte seuil des suspensions et l'absence de réorganisation flagrante lors de la mise en écoulement des suspensions.

Perspectives

Compte tenu des conclusions précédentes plusieurs expériences sont envisageables pour répondre partiellement aux questions laissées en suspens.
Tout d'abord des essais sur d'autres types de particules colloïdales, avec des tailles plus espacées (au moins un ordre de grandeur) permettraient de valider la normalisation par la taille et le concept de courbe signature rhéologique à d'autres systèmes.
De plus la silice est connue pour sa grande stabilité au point isoélectrique grâce aux groupements silanol présents à sa surface. Ces groupements sont aussi supposés partiellement responsables de la thixotropie des suspensions de silice suite à la formation de liaisons chimiques interparticulaires. Donc par comparaison avec des particules de nature différente nous pourrions éventuellement statuer sur le rôle de ces groupements en surface et leur impact sur la rhéologie des suspensions de silice.

Concernant la modélisation du comportement rhéologique des suspensions, comme nous l'avons déjà évoqué il nous semble primordiale de mesurer expérimentalement les forces entre particules. Des mesures par AFM sur des particules submicroniques sont encore peu répandues mais l'amélioration continue de cette technique est porteuse d'espoir. De plus

des mesures de force avec des pinces optiques sont également envisagées lors de travaux futurs.

Concernant la partie observation en écoulement microfluidique sous microscopie confocale les premiers résultats sont encourageants. Pour aller plus loin, avec notamment l'extraction de profil de vitesse, une vitesse d'acquisition supérieure est indispensable. Le couplage de la microscopie confocale avec l'observation par caméra rapide en microscopie optique sous fluorescence est une option à expérimenter.

Pour terminer, bien qu'un certain nombre d'inconnues restent présents, ces travaux ont permis d'avoir une vision plus nette de ce que l'on appelle "floculation" dans les suspensions concentrées et de mettre au point un jeu de données propres pour les travaux de modélisation.

Annexe A

Equations de mécanique des fluides en coordonnées cylindriques(r,θ, z)

Equation de la continuité pour une matériau incompressible

$$div\underline{v} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \tag{A.1}$$

Equation de la conservation du mouvement

en r :

$$\rho\left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z\frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right) = -\frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rr}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{\theta r}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{zr}}{\partial z} + \rho g_r \tag{A.2}$$

enθ :

$$\rho\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r\frac{v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z\frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right) = -\frac{1}{r}\frac{\partial \rho}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} + \frac{\tau_{\theta r} - \tau_{r\theta}}{r} + \rho g_\theta \tag{A.3}$$

en z :

$$\rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) = {}_{\frac{\partial \rho}{\partial z}} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{\theta r}}{\partial \theta} + \frac{\tau_{zz}}{\partial z} + \rho g_z \tag{A.4}$$

Equation de Navier-Stokes

en r :

$$\rho\left(\frac{\partial v_r}{\partial t}+v_z\frac{\partial v_r}{\partial z}+v_r\frac{\partial v_r}{\partial r}+\frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}-\frac{v_\theta^2}{r}\right)=-\frac{\partial P}{\partial r}+\eta\left(\Delta v_r-\frac{v_r}{r^2}-\frac{2}{r^2}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}\right)+\rho f_r \quad \text{(A.5)}$$

en θ :

$$\rho\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t}+v_z\frac{\partial v_\theta}{\partial z}+v_r\frac{\partial v_\theta}{\partial r}+\frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}+\frac{v_r v_\theta}{r}\right)=-\frac{\partial P}{\partial \theta}+\eta\left(\Delta v_\theta-\frac{v_\theta}{r^2}-\frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}\right)+\rho f_\theta \quad \text{(A.6)}$$

en z :

$$\rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t}+v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}+v_r\frac{\partial v_z}{\partial r}+\frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta}\right)=-\frac{\partial P}{\partial z}+\eta\Delta v_z+\rho f_z \quad \text{(A.7)}$$

Annexe B

Impact du glycérol sur les suspensions de silice

B.1 Interactions

Il a été montré par Amiri et al. [68] que l'ajout du glycérol ne change pas significativement le potentiel zêta des particules avant environ 60% massique en présence de NaCl à une force ionique de 0.1 (Fig.B.1).

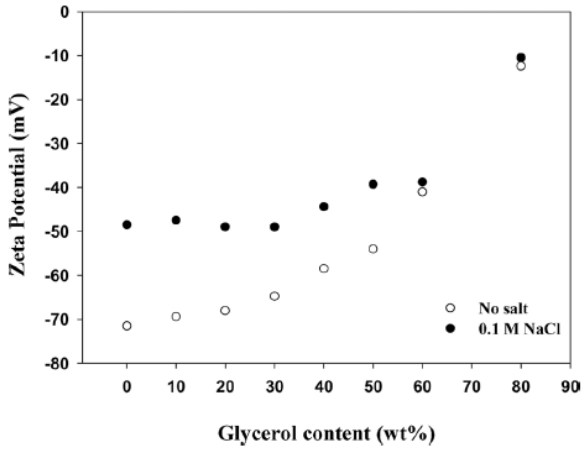


Figure B.1 – Potentiel zêta de particules de fumée de silice en fonction de la teneur massique en glycérol avec 0.1 M NaCl et en absence de sel. Tiré de Amiri et al. [105].

Par ailleurs si l'on s'intéresse aux forces d'interaction dans du glycérol, d'après la théorie DLVO, si l'on considère que le potentiel zêta reste constant les seuls paramètres qui sont modifiés sont la constante d'Hamaker, A_H, et la constante diélectrique de la solution, ϵ. On peut calculer la constante de Hamaker d'un matériau 1 interagissant à travers un matériau 2 d'après la formule suivante [8] :

$$A = A_{22} + A_{11} - 2A_{12} \approx (A_{11}^{\frac{1}{2}} - A_{22}^{\frac{1}{2}})^2 \tag{B.1}$$

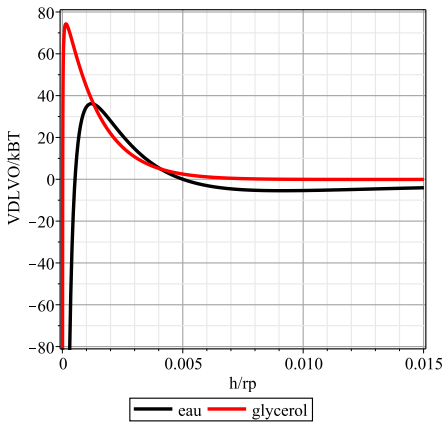


Figure B.2 – Potentiels DLVO en fonction de la distance inteparticulaire entre deux billes de silice de diamètre 700 nm dans de l'eau ou du glycérol à une force ionique de 0.05, ζ=-15 mv.

avec A_{11} A_{22} respectivement les constantes d'Hamaker du matériau 1 et du matériau 2 interagissant dans le vide.
Le tableau B.1 répertorie les constantes de Hamaker et les constantes diélectriques de l'eau et du glycérol.

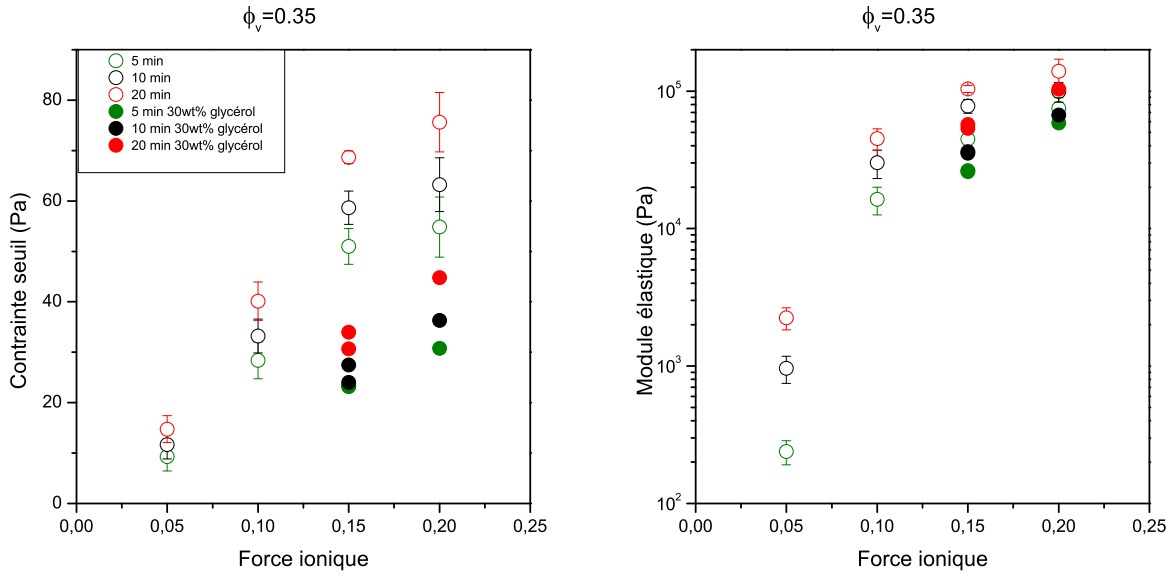
	Constante de Hamaker (J)	Constante diélectrique
Eau	$3.4x10^{-21}$	80
Glycérol	$6.2x10^{-23}$	42.5[106]

TABLE B.1 – Données caractéristiques de l'eau et du glycérol.

Si l'on trace le potentiel DLVO dans le cas de la silice sphérique de 700 nm de diamètre interagissant à travers de l'eau ou du glycérol à une force ionique de 0.05 on obtient la figure B.2. La force d'attraction est plus faible dans le cas du glycérol que dans celui de l'eau, et ne prédomine qu'aux très faibles distances.

B.2 Rhéométrie

Des expériences de rhéométrie à 30 % massique de glycérol dans la phase suspendante ont été réalisées avec des particules de quartz broyé. Comme on peut le voir sur les figures B.3a et B.3b à mêmes force ionique et fraction volumique, la contrainte seuil et le module élastique sont plus faibles en présence de glycérol.
Cependant le même type de comportement est retrouvé, les suspensions sont toujours thixotropes et les grandeurs rhéométriques augmentent avec la fraction volumique et le temps de repos.



(a) Contrainte seuil (b) Module élastique

Figure B.3 – Suspension de particules de quartz 2μm : Comparaison des propriétés rhéologiques en fonction de la force ionique à ϕ_v=0.35 pour deux fluides suspendants. L'un composé de 30wt% de glycérol et 70wt% d'eau et le second sans glycérol comme pour les formulations étudiées jusqu'à présent.

Plusieurs raisons permettent d'expliquer la diminution de la contrainte seuil et du module élastique en présence du glycérol. Tout d'abord l'intensité du potentiel attractif de van der Waals est plus faible lorsque le milieu suspendant est composé de glycérol. Les particules sont moins attirées les unes vers les autres et le système est de ce fait plus stable. De plus le mouvement brownien est responsable de la thixotropie des suspensions colloïdales, l'augmentation de la viscosité du milieu diminue la diffusion des particules. La cinétique d'évolution de la contrainte seuil et du module élastique au repos est donc ralentie.
Cependant il existe d'autres forces à considérer comme les forces d'hydratation très sensibles à la nature du solvant.

Amiri et al.[105] ont observé sur des suspensions de fumée de silice avec des fractions massiques en glycérol variables, une stabilité des suspensions plus importante en présence de glycérol (contrainte seuil et module élastiques plus faibles) bien que le potentiel zêta soit égal ou inférieur en valeur absolue qu'en l'absence de glycérol. Ils expliquent cette contradiction par l'existence d'une couche d'hydratation autour des particules plus épaisse en présence de glycérol, empêchant ainsi les particules de s'approcher et donc de floculer.

De plus si l'on s'intéresse à la représentation G'=f(τ_c) des formulations contenant du

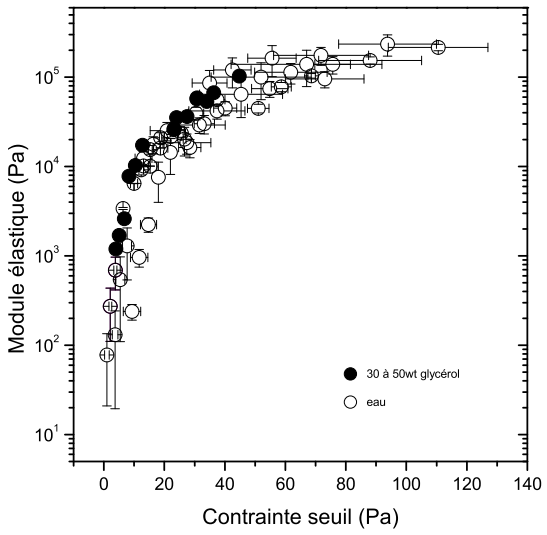


Figure B.4 – Module élastique en fonction de la contrainte seuil des suspensions de quartz 2μm avec et sans glycérol.

glycérol on s'aperçoit que les données se superposent à la courbe signature obtenue pour les supensions de quartz de taille moyenne 2 μm en absence de glycérol.

Bien que les valeurs rhéométriques soient plus faibles, macroscopiquement les suspensions exhibent le même type de comportement. Observer les suspensions en présence de glycérol ne change pas fondamentalement les forces impliquées et permet de faire le lien entre mesures rhéométriques et structures des suspensions observées par microscopie confocale.

Annexe C

Code Matlab pour le calcul de la fonction d'autocorrélation des images de microscopie confocale

Code de Stéphane Rodts

```
F=imread('chemin d'accès') ;
F1=im2double(F)*255 ;
im1=1*(F1<mean(mean(F1))) ;
```

Correction valeur moyenne

```
phi1= mean(mean(im1)) ;
imm1=(im1-phi1) ;
```

Correction effet bord en appliquant un filtre gaussien

```
xm = x'*ones(size(y)) ;
ym = ones(size(x'))*y ;
r=xm.^ 2+ym.^ 2 ;
kx = -pi :pi/512 :pi ;
ky = kx ;
tfx = exp(-i*x'*kx) ;
tfy = exp(-i*ky'*y) ;
filtre = exp(-r/256/256*2) ;
```

Transformée de Fourier de l'image

```
tf1 = tfy*(imm1.*filtre)*tfx ;
```

```
tf0 = tfy*filtre*tfx;

    tf1 = abs(tf1.^ 2);
tf0 = abs(tf0.^ 2);

    Fonction d'auto-corrélation

cor1=real(tfx*tf1*tfy);
cor0=real(tfx*tf0*tfy);

    tfx = 1/2/512*exp(i*kx'*x);
tfy = 1/2/512*exp(i*y'*ky);
cor1 = cor1.*(cor0.^ -1);
```

Annexe D

Calcul de la contrainte dans un canal de fort rapport d'aspect

onsidérons un canal microfluidique de fort rapport d'aspect ($w << h << L$) représenté sur la figure D.1. Lorsque la largeur w est très petite devant la hauteur h elle même très petite devant la longueur L du canal, l'écoulement au voisinage de la mi-hauteur ($y = h/2$) peut est assimilé à un écoulement entre deux plans infinis parallèles.

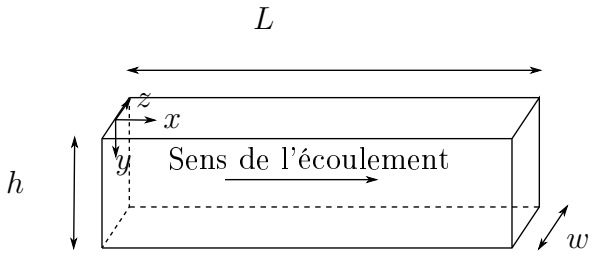


Figure D.1 – Schéma d'un canal microfluique de fort rapport d'aspect avec $w \ll h \ll L$

La calcul de la contrainte en fonction de la position dans le canal se fait à partir du principe fondamental de la dynamique. L'accélération est nulle donc l'expression se simplifie en :

$$div\underline{\underline{\sigma}} = grad(P) \tag{D.1}$$

avec $\underline{\underline{\sigma}}$ l'extra stress,
ce qui donne en coordonnées cartésiennes :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \dfrac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \dfrac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} &= \dfrac{\partial P}{\partial x} \\ \dfrac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \dfrac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \dfrac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} &= \dfrac{\partial P}{\partial y} \\ \dfrac{\partial \sigma_{zx}}{\partial x} + \dfrac{\partial \sigma_{zy}}{\partial y} + \dfrac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} &= \dfrac{\partial P}{\partial z} \end{cases} \tag{D.2}$$

Dans le cas d'un canal à fort rapport d'aspect, il y a invariance en y, donc toutes les dérivées partielles par rapport à y sont nulles.

L'écoulement est incompressible donc $div\underline{v}$=0. L'écoulement étant laminaire, stationnaire et ne dépendant pas de y, le champ de vitesse est de la forme $\underline{v} = v(z)\underline{x}$. Les taux de déformation sont donc de la forme :

$$d_{xy} = \frac{1}{2}\frac{dv}{dz}$$

les autres d_{ij} sont nuls.
$\underline{\underline{\sigma}}$ ne dépend pas de x et y. On suppose que σ_{xy} et σ_{yz} sont nuls. On obtient donc :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} &= \dfrac{\partial P}{\partial x}\ (a) \\ \dfrac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} &= \dfrac{\partial P}{\partial z}\ (b) \end{cases} \tag{D.3}$$

D.3(b) équivaut à :

$$\frac{\partial}{\partial z}(\sigma_{zz} - P) = 0 \tag{D.4}$$

Donc $(\sigma_{zz} - P)$ ne depend que de x. Par ailleurs étant donné que σ_{zz} ne dépend pas de z l'équation D.3(a) peut s'écrire :

$$\frac{\partial(P - \sigma_{zz})}{\partial x} = \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} = B \tag{D.5}$$

Par conséquent :

$$\sigma_{xz} = Az + B \tag{D.6}$$

La contrainte est symétrique par rapport au centre du canal donc B=0. Par intégration entre l'entrée et la sortie du canal on trouve :

$$\sigma_{xz}(z) = \sigma(z) = \frac{\partial P}{\partial x} z = \frac{\Delta P}{L} z \tag{D.7}$$

où ΔP est la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal. A la paroi, la contrainte est donc maximale. Elle est nulle au centre.

Bibliographie

[1] F. de Larrard, T. Sedran, *Cement and Concrete Research* **1994**, *24*, 997–1009.

[2] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, *Cement and Concrete Research* **2012**, *42*, 148–157.

[3] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)* **1959**, *3*, 137–152.

[4] D Quemada, *Rheologica Acta* **1977**, *16*, 82–94.

[5] P. Coussot, *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials : applications in industry and environment*, John Wiley & Sons, **2005**.

[6] F. London, *Zeitschrift für Physik* **1930**, *63*, 245–279.

[7] H. Hamaker, *physica* **1937**, *4*, 1058–1072.

[8] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces : revised third edition*, Academic press, **2011**.

[9] J. Gregory, *Advances in Colloid and Interface Science* **1970**, *2*, 396–417.

[10] E. Lifshitz, **1956**.

[11] G. Gouy, *J. phys* **1910**, *9*, 457–468.

[12] D. Chapman, *The London Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science* **1913**, *25*, 475–481.

[13] B. Derjaguin, L Landau, *Acta Physicochim. URSS* **1941**, *14*, 633–52.

[14] E. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.

[15] J.-L. Trompette, M. Clifton, *Journal of colloid and interface science* **2004**, *276*, 475–482.

[16] G. V. Franks, S. B. Johnson, P. J. Scales, D. V. Boger, T. W. Healy, *Langmuir* **1999**, *15*, 4411–4420.

[17] R. Pashley, J. Israelachvili, *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, *97*, 446–455.

[18] F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, **1971**.

[19] B. Jönsson, H. Wennerstroem, B. Halle, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 2179–2185.

[20] R. Kjellander, S. Marcelja, R. Pashley, J. Quirk, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 6489–6492.

[21] J. P. Pantina, E. M. Furst, *Langmuir* **2004**, *20*, 3940–3946.

[22] J. P. Pantina, E. M. Furst, *Physical review letters* **2005**, *94*, 138301.

[23] K. Johnson, K Kendall, A. Roberts, *Surface energy and the contact of elastic solids*, *t. 324*, **1971**, p. 301–313.

[24] J. P. Pantina, E. M. Furst, *Langmuir* **2006**, *22*, 5282–5288.

[25] R. K. Iler, *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface pro perties, and biochemistry*, Wiley, **1979**.

[26] G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg, J. Israelachvili, *Journal of Colloid and interface science* **1994**, *165*, 367–385.

[27] R. Horn, D. Smith, W Haller, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 404–408.

[28] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*, Cambridge university press, **1992**.

[29] H. Rumpf, *Interscience London UK* **1962**.

[30] O. Molerus, *Powder Technology* **1975**, *12*, 259–275.

[31] P. C. Kapur, P. J. Scales, D. V. Boger, T. W. Healy, *AIChE Journal* **1997**, *43*, 1171–1179.

[32] M. Suzuki, K. Makino, M. Yamada, K. Iinoya, *Int. Chem. Eng* **1981**, *21*, 482–488.

[33] M. Suzuki, T. Oshima, *Powder technology* **1985**, *44*, 213–218.

[34] Z. Zhou, thèse de doct., University of Melbourne, **2000**.

[35] P. J. Scales, S. B. Johnson, T. W. Healy, P. C. Kapur, *AIChE Journal* **1998**, *44*, 538–544.

[36] R. J. Flatt, P. Bowen, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 1244–1256.

[37] J. Joanny, *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, *71*, 622–624.

[38] J. Goodwin, A. Khidher, *Colloid and Interface Science*, Academic press, **1976**.

[39] R. Buscall, J. Goodwin, M. Hawkins, R. Ottewill, *Journal of the chemical society-Faraday transactions* **1982**, *78*, 2873–2887.

[40] A. Potanin, W. Russel, *Physical Review E* **1996**, *53*, 3702.

[41] A. Potanin, R De Rooij, D Van den Ende, J Mellema, *The Journal of chemical physics* **1995**, *102*, 5845–5853.

[42] R. De Rooij, A. Potanin, D. Van den Ende, J. Mellema, *The Journal of chemical physics* **1993**, *99*, 9213–9223.

[43] J. Mewis, N. J. Wagner, *Colloidal suspension rheology*, Cambridge University Press, **2012**.

[44] H. Barnes, *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics* **1997**, *70*, 1–33.

[45] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of colloid and interface science* **1968**, *26*, résumé ok, 62–69.

[46] G Kolbe, **1956**.

[47] G. Bogush, M. Tracy, C. Zukoski, *Journal of non-crystalline solids* **1988**, *104*, 95–106.

[48] S. Reculusa, thèse de doct., **2004**, p. –.

[49] S. Kang, S. I. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim, *Polymer* **2001**, *42*, 879–887.

[50] K. Nozawa, H Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E Sellier, J. Delville, M. Delville, *Langmuir* **2005**, *21*, Résumé ok, 1516–1523.

[51] R. Lindberg, B. Pettersen, J. Sjo, S. E. Friberg et al., *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *123*, 549–560.

[52] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of colloid and interface science* **1968**, *26*, 62–69.

[53] G. Mie, *Annalen der physik* **1908**, *330*, 377–445.

[54] M. v. Smoluchowski, *Handbook of Electricity and Magnetism*, **1921**, p. 366.

[55] R. Hunter, *Zeta potential in colloid science. 1981*, **1986**.

[56] D. C. Grahame, *Chemical reviews* **1947**, *41*, 441–501.

[57] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *Journal of the American chemical society* **1938**, *60*, 309–319.

[58] S. Chen, G. Øye, J. Sjöblom, *Journal of dispersion science and technology* **2005**, *26*, 495–501.

[59] S. B. Johnson, A. S. Russell, P. J. Scales, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *141*, 119–130.

[60] J. Salencon, *Handbook of Continuum Mechanics : General Concepts Thermoelasticity*, Springer Science & Business Media, **2012**.

[61] F. A. Morrison, *Understanding rheology*, Oxford University Press, USA, **2001**.

[62] R. I. Tanner, *Engineering rheology, t. 52*, OUP Oxford, **2000**.

[63] C. Macosko, P. Rheology, *Measurements and Applications*, **1994**.

[64] J. Richardson, W. Zaki, *Chemical Engineering Science* **1954**, *3*, 65–73.

[65] B. Kastler, D. Vetter, *Comprendre l'IRM : manuel d'auto-apprentissage*, Elsevier Health Sciences, **2011**.

[66] J. Baudez, S. Rodts, X. Chateau, P. Coussot, *Journal of Rheology (1978-present)* **2004**, *48*, 69–82.

[67] G. V. Franks, *Journal of colloid and interface science* **2002**, *249*, 44–51.

[68] A. Amiri, G. Oye, J. Sjöblom, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *349*, 43–54.

[69] P. A. Heiney, R. J. Butera, J. D. Londono, R. V. Davidson, S. Mazur, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 8807–8821.

[70] M. Fagan, C. Zukoski, *Journal of Rheology (1978-present)* **1997**, *41*, 373–397.

[71] Z. Zhou, M. J. Solomon, P. J. Scales, D. V. Boger, *Journal of Rheology (1978-present)* **1999**, *43*, 651–671.

[72] Y.-K. Leong, P. J. Scales, T. W. Healy, D. V. Boger, *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78*, 2209–2212.

[73] P. V. Liddel, D. V. Boger, *Journal of non-newtonian fluid mechanics* **1996**, *63*, 235–261.

[74] Z. Zhou, P. J. Scales, D. V. Boger, *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 2901–2920.

[75] G. Channell, C. Zukoski, *AIChE Journal* **1997**, *43*, 1700–1708.

[76] G. Chen, S.and Øye, J. Sjöblom, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2007**, *28*, 845–853.

[77] R. Buscall, P. Mills, J. Goodwin, D. Lawson, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases* **1988**, *84*, 4249–4260.

[78] D. Lootens, thèse de doct., Thèse Univ. Pierre et Marie Curie, **2003**.

[79] E. M. Furst, J. P. Pantina, *Physical Review E* **2007**, *75*, 050402.

[80] E. Laarz, A. Kauppi, K. M. Andersson, A. M. Kjeldsen, L. Bergström, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 1847–1852.

[81] R. J. Flatt, Y. F. Houst, *Cement and concrete research* **2001**, *31*, 1169–1176.

[82] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, *80*, 2667–2671.

[83] A. Kauppi, K. M. Andersson, L. Bergström, *Cement and concrete research* **2005**, *35*, 133–140.

[84] P. J. Flory, *The Journal of chemical physics* **1942**, *10*, 51–61.

[85] M. L. Huggins, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1942**, *43*, 1–32.

[86] C. Gay, E. Raphael, *Journal de Physique II* **1996**, *6*, 587–591.

[87] C. Gay, E. Raphael, *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, *94*, 229–236.

[88] R. J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, *Langmuir* **2008**, *25*, 845–855.

[89] P. De Gennes, *Advances in Colloid and Interface Science* **1987**, *27*, 189–209.

[90] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *347*, 15–24.

[91] F. Dalas, S. Pourchet, A. Nonat, D. Rinaldi, S. Sabio, M. Mosquet, *Cement and Concrete Research* **2015**, *71*, 115–123.

[92] M. Minsky, *Memoir on inventing the confocal scanning microscope, t. 10*, Wiley Online Library, **1988**, p. 128–138.

[93] K. Masschaele, J. Fransaer, J. Vermant, *Journal of Rheology (1978-present)* **2009**, *53*, 1437–1460.

[94] D. Weitz, M Oliveria, *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 1433.

[95] A. Dinsmore, D. Weitz, *Journal of Physics : Condensed Matter* **2002**, *14*, 7581.

[96] P. Coussot, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP sciences, **2012**.

[97] J. Mewis, N. J. Wagner, *Advances in Colloid and Interface Science* **2009**, *147*, 214–227.

[98] S. Rodts, thèse de doct., Ecole des Ponts ParisTech, **2001**.

[99] M. Von Smoluchowski, *Kolloid-Zeitschrift* **1917**, *21*, 98–104.

[100] v. N. Fuchs, *Zeitschrift für Physik* **1934**, *89*, 736–743.

[101] J. Goyon, thèse de doct., Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, **2008**.

[102] F. Destremaut, thèse de doct., Bordeaux 1, **2009**.

[103] H. M. Wyss, D. L. Blair, J. F. Morris, H. A. Stone, D. A. Weitz, *Physical review E* **2006**, *74*, 061402.

[104] P. Saramito, *Méthodes numériques en fluides complexes : théorie et algorithmes*, **2013**.

[105] A. Amiri, G. Oye, J. Sjöblom, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2012**, *33*, 1247–1256.

[106] R. Stokes, R. Robinson, Electrolyte solutions, **1959**.