



**HAL**  
open science

# Dispersions de boehmite sous cisaillement : anisotropie structurale, rhéologie et effets mémoire

Iana Sudreau

► **To cite this version:**

Iana Sudreau. Dispersions de boehmite sous cisaillement : anisotropie structurale, rhéologie et effets mémoire. Matière Condensée [cond-mat]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2022. Français. NNT : 2022ENSL0023 . tel-03908118

**HAL Id: tel-03908118**

**<https://theses.hal.science/tel-03908118>**

Submitted on 20 Dec 2022

**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.



Numéro national de thèse : 2022ENSL0023

## THÈSE

en vue de l'obtention du grade de Docteur, délivré par

**l'École Normale Supérieure de Lyon**

**École Doctorale N° 52**

**Physique et Astrophysique de Lyon**

**Discipline : Physique**

Soutenue publiquement le 03 octobre 2022, par :

**Iana SUDREAU**

---

# Dispersions de boehmite sous cisaillement : anisotropie structurale, rhéologie et effets mémoire

---

Devant le jury composé de :

DIAT	Olivier	Directeur de recherche	CEA	Rapporteur
MEIRELES	Martine	Directrice de recherche	CNRS	Rapporteuse
DEL GADO	Emanuela	Professeur	Georgetown Univ.	Examinatrice
HENAUT	Isabelle	Ingénieure de recherche	IFPEN	Examinatrice
LATTUADA	Marco	Professeur	Univ. de Fribourg	Examinateur
SERVEL	Marion	Docteur -Ingénieur R&D	IFPEN	Examinatrice
MANNEVILLE	Sébastien	Professeur des universités	ENS de Lyon	Directeur de thèse
MORBIDELLI	Massimo	Professeur	Politecnico di Milano	Co-directeur de thèse



# Avant-propos

Ce manuscrit présente les travaux réalisés pendant mon doctorat de physique au Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon et à l'Institut Français du Pétrole Énergies Nouvelles, sous la direction de Sébastien Manneville (Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon) et de Massimo Morbidelli (Politecnico Di Milano). Ce travail a bénéficié de l'apport de différentes collaborations avec : Thibaut Divoux, Mathilde Auxois, Éric Freyssingeas et François Linéard (Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon), Marion Servel, Éric Lécolier et Jean-Marc Schweitzer (Institut Français du Pétrole Énergies Nouvelles), Szilvia Karpati (Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon) et Xavier Jaurand (Centre Technologique des Microstructures). Ce travail a donné lieu à la publication des deux articles suivants :

[A] **Shear-induced memory effects in boehmite gels**

Iana Sudreau, Sébastien Manneville, Marion Servel, Thibaut Divoux

*Journal of Rheology* 66, 91 (2022)

[B] **Residual stresses and shear-induced overaging in boehmite gels**

Iana Sudreau, Mathilde Auxois, Marion Servel, Éric Lécolier, Sébastien Manneville, Thibaut Divoux

*Physical Review Materials* 6, L042601 (2022)



# Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer le travail réalisé au cours de ces trois années de doctorat. Je remercie tout particulièrement mes deux rapporteurs, Olivier Diat et Martine Meireles-Masbernat pour la lecture attentive de ce manuscrit. Je remercie également mes examinatrices et examinateur Emanuela Del Gado, Isabelle Henaut et Marco Lattuada pour avoir pris part à la soutenance.

Un immense merci à mes directeurs de thèse, Sébastien Manneville et Massimo Morbidelli pour leur encadrement et leur enseignement. J'ai découvert et exploré avec plaisir ce domaine de la physique, frontalier à ma formation en mécanique des fluides, qu'est le domaine de la matière molle et des gels colloïdaux. Merci Sébastien pour ces trois belles années au sein de ton équipe, qui se caractérise par sa bonne humeur et son entraide et dans laquelle j'ai été heureuse d'évoluer. Merci pour le temps que tu as consacré à ma formation et pour l'intérêt que tu as porté à nos résultats ainsi que pour ta disponibilité, tes encouragements et ton soutien continu au cours de ces trois années.

Je souhaite également remercier mes promoteurs de thèse de l'Institut Français du Pétrole Énergies Nouvelles, Marion Servel et Éric Lécolier. Merci Marion pour m'avoir fait confiance pour le premier sujet de thèse que tu encadrais. J'ai été ravie de travailler avec toi, tu as toujours été à l'écoute et bienveillante.

Je tiens à te remercier Thibaut. Fraîchement rentré des États-Unis, tu t'es retrouvé embarqué sur mon projet de recherche et la rédaction de nos articles, le coaching de présentations et la relecture du manuscrit. Merci pour tout le temps, dont les nuits, et l'énergie que tu as consacré à notre collaboration avec Sébastien. Une superbe synergie est née de notre trio et nos réunions, qui constituaient des moments de partage et de bonne humeur, vont vraiment me manquer. Grâce à vous deux, j'en sortais toujours fière des résultats obtenus et regonflée à bloc pour continuer, alors merci aussi à vous deux, en tant que binôme.

Merci Mathilde pour ta motivation et ton implication lors de tes deux mois de formation qui nous ont permis de sortir ce très bel article en un temps record, je suis très fière de cette collaboration, qui est devenue une belle amitié! Bon courage pour la suite de ta thèse, j'ai hâte de lire tes prochains articles!

Je voudrais également remercier Éric pour m'avoir formée à la diffusion de la lumière ainsi que François pour m'avoir aidée à traiter ces données. À côté de ces moments de science, nous avons également partagé de beaux moments d'amitié. Vos bureaux m'étaient toujours grand ouverts et ce fut d'un grand réconfort lorsque j'avais besoin de recharger mes batteries pour finir de rédiger.

Je voudrais remercier Jean-Marc Schweitzer pour m'avoir formée sur les modèles de bilan de population. Je remercie également Szilvia Karpati et Xavier Jaurand pour leur aide précieuse concernant l'analyse en microscopie de mes échantillons.

Un énorme merci à Noémie et Lucile pour votre accueil à l'ENS et tous les bons moments que nous avons passé ensemble au laboratoire et en dehors. Je suis heureuse de savoir que notre amitié perdura à l'issue de ces trois années de thèse.

Comme promis Gauthier, voici ton paragraphe de remerciement. Merci d'avoir été là pour moi et d'avoir veillé à ce que je garde le moral durant cette dernière année de thèse. C'était un grand réconfort de savoir que je pouvais compter sur toi à tout moment. Merci également pour avoir pris en charge mes mesures à l'ESRF!

Je voudrais également remercier l'ensemble des doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai pu côtoyer à l'ENS et à l'IFPEN. Vous avez rempli ces trois années de thèse de bons moments. Merci Giulia, Laura et Polina. Merci Camille, Marine, Amélie et David. Merci Antoine D., Francis, Elodie, Benjamin, Corentin, Julien et Lise.

Merci à ces amitiés qui sont des piliers dans ma vie. Pauline, Lucie, Lara et Vinciane, malgré la distance, je sais que vous êtes toujours là pour moi et que les prochains moments que je partagerai avec chacune d'entre vous seront synonyme de bonheur et de rire. Merci Louis pour tes encouragements et ton soutien infailible depuis le début de nos années de classes préparatoires.

Enfin et surtout un immense merci à ma famille pour tout ce que vous m'avez apporté au quotidien au cours de ces vingt-cinq années. Merci Morgane et Laurie d'être là pour moi, comme je le serai toujours pour vous. Merci à mes parents, Nadine et François, de m'avoir donné tout ce dont j'avais besoin pour arriver jusqu'ici, de l'éveil à la rigueur scientifique, l'envie d'apprendre, les bons conseils et la motivation quand c'était nécessaire.

# Résumé

Les propriétés texturales des supports de catalyseur en alumine sont déterminées par l'ensemble des étapes de synthèse, de mise en forme et de séchage appliquées aux dispersions de boehmite, avant leur calcination en alumine gamma ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Cette thèse se concentre sur l'impact du cisaillement sur l'évolution de la structure et de la rhéologie d'une dispersion de poudre de boehmite dans une solution aqueuse d'acide nitrique.

L'étude de dispersions de particules colloïdales de boehmite au repos a permis de caractériser leur dynamique de gélification ainsi que les propriétés mécaniques et la microstructure du solide mou obtenu. Nous avons montré que l'évolution temporelle de la viscosité de ces dispersions peut être contrôlée en imposant un écoulement de cisaillement et nous avons proposé un modèle numérique basé sur des équations de bilan de population pour représenter l'effet du cisaillement sur la viscosité. La dépendance des propriétés mécaniques du gel formé après l'arrêt de l'écoulement avec le taux de cisaillement appliqué a été mise en évidence expérimentalement. Un ensemble de protocoles de rhéologie nous a permis de montrer que les propriétés mécaniques des gels de boehmite peuvent être également modifiées une fois celui-ci formé. Ainsi, l'application d'une étape de cisaillement peut induire un rajeunissement de la microstructure du gel ou, au contraire, son vieillissement accéléré en fonction du taux de cisaillement appliqué et de la déformation accumulée au cours de l'étape de cisaillement. En se plaçant à des taux de cisaillement suffisamment faibles, il est alors possible d'induire des contraintes résiduelles au sein du gel et d'augmenter l'élasticité de la microstructure formée. Enfin, une étude en diffusion de rayons X aux petits angles a montré un lien fort entre l'anisotropie de la microstructure formée à faible taux de cisaillement et le renforcement des propriétés viscoélastiques du gel.

# Abstract

The textural properties of alumina catalyst supports are determined by the synthesis, shaping and drying steps applied to boehmite dispersions, before their calcination into gamma alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This work focuses on the impact of shear on the evolution of the structure and rheology of boehmite powder dispersions in an aqueous solution of nitric acid.

The study of the evolution of dispersions of colloidal boehmite particles at rest allowed us to characterize their gelation dynamics as well as the mechanical properties and the microstructure of the resulting soft solid. Then, we have shown that the temporal evolution of the viscosity of these dispersions can be controlled by imposing a shear flow and we proposed a numerical model based on population balance equations to represent the impact of shear rate on the viscosity. The shear rate dependence of the mechanical properties of the gel formed upon cessation of the flow was demonstrated experimentally. Using a set of rheology protocols, we showed that the mechanical properties of boehmite gels can also be modified once they are formed. For instance, the application of a shear step can induce either a rejuvenation of the gel microstructure or its overaging depending on the shear rate value and on the strain accumulated during the shear step. It is thus possible, at sufficiently low shear rates, to induce the storage of residual stresses within the gel and increase the elasticity of the final microstructure. Finally, a small angle X-ray scattering study reveals a strong link between the anisotropy of the microstructure formed at low shear rates and the enhancement of the gel viscoelastic properties.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>13</b>
I Les gels colloïdaux : interactions, structure et effets mémoire . . . . .	14
I.1 Nature des gels colloïdaux . . . . .	14
I.2 Propriétés mécaniques des gels colloïdaux . . . . .	18
I.3 Mémoire des gels colloïdaux . . . . .	27
II Modélisation des gels colloïdaux sous cisaillement . . . . .	31
II.1 Méthodes de modélisation . . . . .	31
II.2 Modélisation de l'évolution de gels colloïdaux par bilan de population . . . . .	32
III Propriétés des gels colloïdaux de boehmite . . . . .	41
III.1 Généralités sur la boehmite . . . . .	41
III.2 Dispersions de boehmite : quels paramètres contrôlent la microstructure ? . . . . .	43
III.3 Préparation de gels de boehmite en milieu acide . . . . .	45
IV Stratégie d'étude et plan du manuscrit . . . . .	47
<b>Chapitre 1 Matériels et Méthodes</b>	<b>49</b>
I Caractérisation de la microstructure par microscopie et diffusion de rayonnement . . . . .	49
I.1 Méthodes de microscopie électronique . . . . .	50
I.2 Diffusion de rayonnement aux petits angles . . . . .	51
I.3 Diffraction des rayons X . . . . .	56
II Caractérisation de la poudre de boehmite et préparation des gels . . . . .	57
II.1 Structure des cristallites de boehmite . . . . .	57
II.2 Protocole de préparation des gels de boehmite . . . . .	59
III Outils de caractérisation des gels colloïdaux . . . . .	60
III.1 Caractérisation des propriétés mécaniques macroscopiques . . . . .	60
III.2 Caractérisation de l'écoulement à l'échelle mésoscopique par vélocimétrie ultrasonore . . . . .	66
III.3 Diffusion de rayons X résolue en temps couplée aux mesures de rhéologie . . . . .	68

IV	Présentation du modèle de bilan de population . . . . .	69
IV.1	Définition des classes d'agglomérats . . . . .	69
IV.2	Expression du bilan de population . . . . .	70
IV.3	Définition des termes d'agglomération et de rupture . . . . .	71
<b>Chapitre 2</b>	<b>Étude de la gélification primaire</b>	<b>75</b>
I	Gélification primaire au repos . . . . .	75
I.1	Suivi rhéologique de la gélification primaire . . . . .	75
I.2	Propriétés rhéologiques du gel de boehmite . . . . .	79
I.3	Caractérisation de la microstructure du gel . . . . .	85
II	Impact d'un cisaillement sur la gélification primaire . . . . .	93
II.1	Influence du cisaillement sur l'évolution de la suspension primaire . . . . .	93
II.2	Modélisation numérique de l'évolution temporelle de la viscosité . . . . .	95
II.3	Influence du cisaillement sur les propriétés viscoélastiques des gels formés . . . . .	110
<b>Chapitre 3</b>	<b>Impact de l'histoire du cisaillement sur la gélification secondaire</b>	<b>113</b>
I	Influence du taux de cisaillement sur les propriétés mécaniques . . . . .	114
I.1	Étude de la relaxation de la contrainte à l'arrêt du cisaillement . . . . .	114
I.2	Dépendance des propriétés linéaires et non-linéaires au taux de cisaillement . . . . .	118
I.3	Robustesse du taux de cisaillement critique à la composition du gel . . . . .	125
I.4	Discussion des résultats . . . . .	131
II	Impact de la déformation accumulée lors du cisaillement sur les propriétés mécaniques . . . . .	135
II.1	Protocole de rhéologie . . . . .	135
II.2	Dépendance des propriétés mécaniques à la déformation . . . . .	136
II.3	Relation entre les propriétés viscoélastiques et la contrainte résiduelle . . . . .	138
III	Caractérisation de l'anisotropie de la microstructure induite par cisaillement . . . . .	140
III.1	Protocole de rhéo-SAXS/USAXS . . . . .	140
III.2	Comparaison des spectres 2D obtenus pour les deux régimes de cisaillement . . . . .	140
III.3	Caractérisation de l'anisotropie de l'intensité diffusée . . . . .	141
III.4	Évolution temporelle des paramètres caractérisant l'anisotropie structurale . . . . .	144
III.5	Comparaison des microstructures obtenues à la fin de l'étape de repos . . . . .	145
IV	Discussion . . . . .	150

<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>155</b>
<b>Annexe A : Impact de l’histoire du cisaillement - Robustesse des résultats à la géométrie</b>	<b>159</b>
A.1 Dépendance des contraintes résiduelles à la géométrie . . . . .	159
A.2 Dépendance des propriétés mécaniques linéaires et non-linéaires à la géométrie . . . . .	160
A.3 Impact de la rugosité sur la mise en écoulement du gel . . . . .	161
<b>Annexe B : Caractérisation à l’échelle mésoscopique de l’écoulement de cisaillement</b>	<b>163</b>
B.1 Évolution temporelle des profils de vitesse . . . . .	163
B.2 Diagramme spatio-temporel de la vitesse obtenu à haut taux de cisaillement . . . . .	165
<b>Annexe C : Étude de sensibilité du modèle de bilan de population</b>	<b>167</b>
Références bibliographiques	<b>170</b>



# Introduction

Depuis 1950, le pétrole est la première source d'énergie au niveau mondial [1]. La production des différentes coupes pétrolières fait intervenir plusieurs étapes de raffinage, dont le reformage catalytique qui permet d'améliorer certaines qualités comme l'indice d'octane ou la teneur en soufre et en métaux. Ce procédé de raffinage nécessite l'utilisation de catalyseurs composés d'un support poreux sur lequel sont déposés des oxydes métalliques [2]. Leur performance dépend à la fois de l'activité catalytique intrinsèque des composants et de la texture du solide caractérisée par le volume poreux, le diamètre des pores et leurs connexions. Un des matériaux fréquemment utilisés comme support catalytique est l'alumine gamma ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Elle est produite par calcination de l'oxyhydroxyde d'aluminium  $\text{AlO}(\text{OH})$ , plus couramment appelé boehmite. Le procédé de fabrication d'un support de catalyseur en alumine gamma débute par la synthèse d'un gel de boehmite qui est atomisé afin de produire la poudre de boehmite. Cette poudre est ensuite redispersée sous forme d'une pâte de boehmite qui est extrudée puis finalement calcinée dans une gamme de température allant de 300 à 500°C. La texture du support catalytique est donc conditionnée par l'ensemble des étapes de synthèse, de mise en forme, de séchage et de calcination subies par la boehmite.

Cette thèse est centrée sur le procédé de fabrication du gel de boehmite en cuve agitée. Le cisaillement induit par l'agitation permet de maintenir la viscosité de la dispersion en-dessous d'une valeur critique pour l'installation. Ce travail vise à décrire l'impact du cisaillement sur l'évolution de la structure et de la rhéologie des dispersions colloïdales de poudre de boehmite en milieu acide. Dans cette première partie, nous dressons tout d'abord un état de l'art de l'influence de l'histoire du cisaillement sur les propriétés des gels colloïdaux. Nous présentons ensuite les modèles de la littérature utilisés pour représenter l'effet du cisaillement sur la microstructure. Enfin, nous nous concentrons sur les propriétés des gels colloïdaux de boehmite en milieu acide.

## Sommaire

---

<b>I</b>	<b>Les gels colloïdaux : interactions, structure et effets mémoire . . . . .</b>	<b>14</b>
I.1	Nature des gels colloïdaux . . . . .	14
I.2	Propriétés mécaniques des gels colloïdaux . . . . .	18
I.3	Mémoire des gels colloïdaux . . . . .	27
<b>II</b>	<b>Modélisation des gels colloïdaux sous cisaillement . . . . .</b>	<b>31</b>
II.1	Méthodes de modélisation . . . . .	31
II.2	Modélisation de l'évolution de gels colloïdaux par bilan de population . . . . .	32
<b>III</b>	<b>Propriétés des gels colloïdaux de boehmite . . . . .</b>	<b>41</b>
III.1	Généralités sur la boehmite . . . . .	41
III.2	Dispensions de boehmite : quels paramètres contrôlent la microstructure? . . . . .	43
III.3	Préparation de gels de boehmite en milieu acide . . . . .	45
<b>IV</b>	<b>Stratégie d'étude et plan du manuscrit . . . . .</b>	<b>47</b>

---

# I Les gels colloïdaux : interactions, structure et effets mémoire

Les gels colloïdaux sont des solides mous amorphes et métastables, composés de particules browniennes attractives qui s'agrègent pour former, à faible fraction volumique, un réseau supportant des contraintes [3, 4]. Cette catégorie regroupe une grande diversité de matériaux viscoélastiques utilisés dans de nombreuses applications des secteurs industriels de l'agro-alimentaire, de la cosmétique, du biomédical et du bâtiment [5-7]. Nous présentons dans cette partie les paramètres contrôlant la formation des gels colloïdaux ainsi qu'un état de l'art sur leurs propriétés mécaniques et leur sensibilité à l'histoire de l'écoulement.

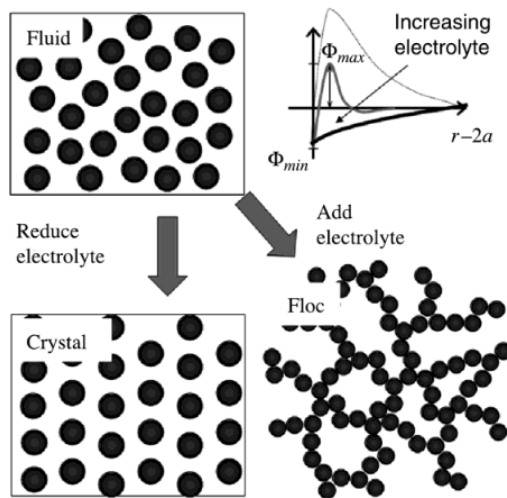
## I.1 Nature des gels colloïdaux

Une suspension est dite colloïdale si les particules la composant ont une taille comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres. De ce fait, l'effet de la gravité sur le mouvement des particules est négligeable devant l'effet de l'agitation thermique et celles-ci ne sédimentent pas. Les propriétés d'une suspension colloïdale sont déterminées majoritairement par les forces interparticulaires et notamment par les forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques et la répulsion stérique. L'attraction de Van der Waals est présente quel que soit le système considéré. Elle est la conséquence de la polarisation du nuage d'électrons d'un atome par le nuage d'électrons d'un autre atome. Dans le cas des particules colloïdales, les atomes d'une particule induisent ainsi la polarisation du nuage d'électrons d'une deuxième particule. Il en résulte un potentiel interparticulaire  $\phi^d$  dépendant du rayon de la particule et de la distance interparticulaire. Pour deux particules colloïdales de rayons  $a_1$  et  $a_2$ , ce potentiel s'exprime selon [8] :

$$\phi^d(r) = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a_1a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right). \quad (1)$$

La force  $F^d(r) = -\frac{d\phi^d(r)}{dr}$  résultante de ce potentiel agit sur une distance relativement importante mais devient plus faible que les forces d'agitation thermique à partir d'une distance de l'ordre de la taille de la particule. La force de répulsion électrostatique est quant à elle due au recouvrement de la double couche électrique de deux particules chargées se rapprochant au sein d'un électrolyte. La distance sur laquelle agit cette force est évaluée par la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ . Cette longueur, de l'ordre du nanomètre, est déterminée par la force ionique de la solution et les propriétés diélectriques du solvant. Ainsi, une augmentation de la force ionique induit une diminution de la portée de la force de répulsion électrostatique. Enfin, la répulsion stérique joue un rôle dans certaines suspensions colloïdales, pour lesquelles la surface des particules est recouverte d'une couche de polymères. La portée de la répulsion stérique est de l'ordre du rayon de giration du polymère pour des faibles densités de polymères greffés et de l'ordre de la longueur de chaîne pour des fortes densités de polymères greffés.

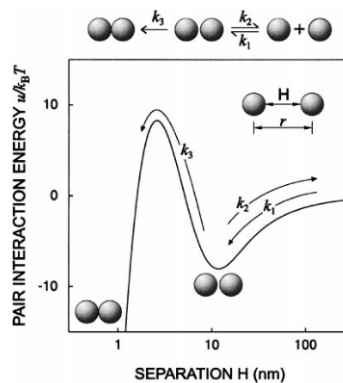
Une suspension colloïdale peut être déstabilisée en réduisant la répulsion électrostatique par l'ajout de composants qui réduisent ou neutralisent les charges de surface ou par l'ajout d'électrolytes qui écrantent les charges (Fig. 1). Le pH peut ainsi être modifié pour tendre vers le point de charge nulle (pzc, "point of zero charge" en anglais) [9]. En ce point, le système ne présente pas d'interaction répulsive et les particules colloïdales s'agrègent rapidement. Lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle, la particule est chargée positivement tandis qu'elle est chargée négativement pour un pH supérieur au point de charge nulle. Ainsi, les suspensions colloïdales peuvent être soit agrégées soit dispersées en fonction de l'importance relative des forces interparticulaires, des forces dues au mouvement brownien, induit par l'agitation thermique, et des forces hydrodynamiques, induites par cisaillement par exemple.



**Figure 1** – Illustration de l’effet de la concentration en électrolyte sur une suspension de particules colloïdales chargées. La diminution de la concentration en électrolyte induit la cristallisation de la suspension tandis que l’ajout d’électrolyte peut induire la floculation du système et la formation d’un gel. Figure extraite de [8].

L’IUPAC définit un agrégat de manière générale comme un groupe de particules attachées les unes aux autres, et de manière plus spécifique comme la structure résultant de la cohésion de particules colloïdales [10]. L’agrégation définit le processus ou le résultat de la formation d’agrégats. Une distinction est faite entre la coagulation, qui conduit à la formation d’agrégats compacts qui se séparent du milieu de suspension, et la floculation, qui correspond à la formation d’un réseau peu dense d’agrégats. Si la collision entre deux particules est due au mouvement brownien, on parle d’agrégation *péricinétique*. Dans le cas où l’agrégation est due aux mouvements hydrodynamiques, l’agrégation est dite *orthocinétique* [10].

La théorie DLVO permet ainsi de déterminer l’énergie potentielle d’interaction  $U(r)$  entre deux particules en fonction de la distance  $r$  qui les sépare, en sommant les différents potentiels d’interaction. Pour de nombreux systèmes, l’énergie potentielle d’interaction  $U(r)$  possède deux minima (Fig. 2). Deux particules ayant une énergie cinétique suffisante pour passer au-dessus de la barrière d’énergie, apportée par le mouvement brownien ou les mouvements hydrodynamiques, vont tomber dans le minimum primaire d’énergie et s’agréger de manière irréversible. Si l’énergie cinétique des deux particules n’est pas suffisante pour passer au-dessus de cette barrière d’énergie, elles tombent dans le minimum secondaire de l’énergie potentielle d’interaction [11].



**Figure 2** – Profil type de l’énergie d’interaction entre deux particules menant à la fois à la formation d’agrégats primaires liés de façon irréversible et d’agrégats secondaires (ou agglomérats). Figure extraite de [11].



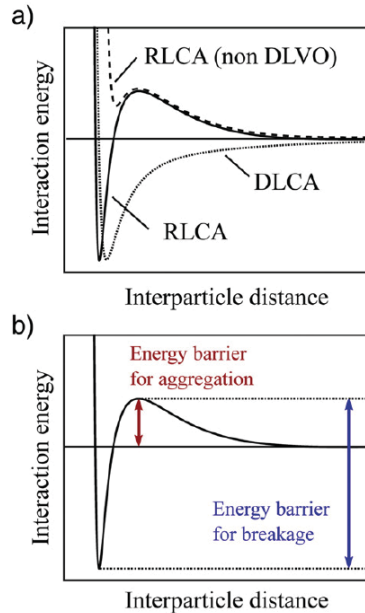
La profondeur du minimum d'énergie primaire correspond ainsi à l'énergie de liaison entre deux particules. Pour Potanin *et al.*, lorsque l'énergie de liaison interparticulaire est supérieure à  $20kT$ , le système est fortement agrégé [12]. Dans le cas contraire, le système est faiblement agrégé et les agrégats peuvent être cassés par le cisaillement. Le terme d'*agrégat* est utilisé dans la littérature pour désigner les structures fortement agrégées tandis que le terme d'*agglomérat* est utilisé pour les structures faiblement agrégées [13]. Nous choisissons d'utiliser, par la suite, les termes générique d'agglomération pour désigner le processus menant aux deux types de structures, et d'agglomérats pour désigner ces structures.

L'agglomération des particules colloïdales induit la formation d'objets de forme irrégulière, dont la structure, autosimilaire sur les différentes échelles de grandeur qu'elle couvre, peut être décrite par les concepts de la géométrie fractale [14]. Le rayon de giration  $R_c$  d'un agglomérat formé de  $n_{\text{agg}}$  particules de rayon  $R_p$  suit alors la loi suivante [15] :

$$R_c = R_p \left( \frac{n_{\text{agg}}}{k_c} \right)^{\frac{1}{d_f}}, \quad (2)$$

où  $k_c$ , une constante relative à la densité de l'agglomérat, est la plupart du temps prise égale à 1.  $d_f$  est la dimension fractale et caractérise la forme des agglomérats. Ainsi, lorsque la dimension fractale est proche de 3, l'agglomérat est sphérique tandis qu'il est linéaire lorsque la dimension fractale a une valeur égale à 1. La structure de l'agglomérat, déterminée par sa dimension fractale  $d_f$ , dépend de différents paramètres et notamment du régime d'agglomération [16].

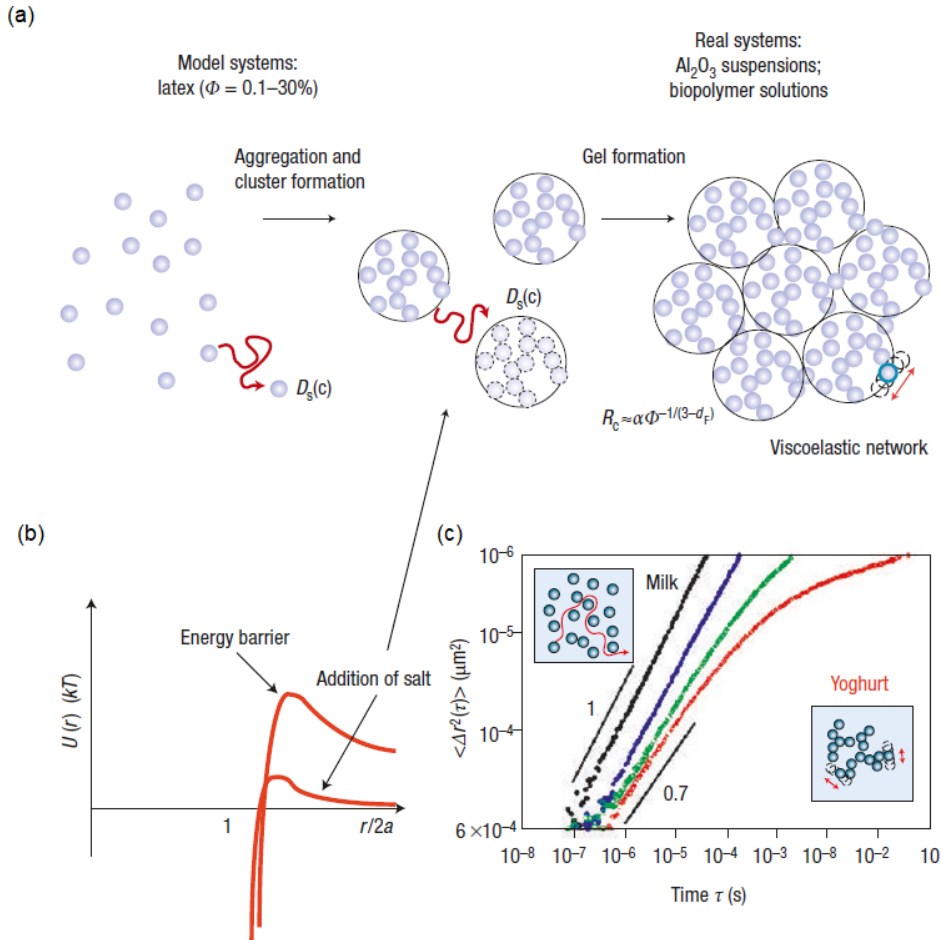
Deux régimes d'agglomération peuvent être décrits par la théorie DLVO en considérant à présent l'agglomération de deux agglomérats ("cluster" en anglais). Lorsque la force de répulsion entre les agglomérats est négligeable, l'agglomération se déroule en régime dit DLCA (Diffusion-limited cluster aggregation) : le taux d'agglomération est alors limité seulement par le temps mis par les agglomérats à se rencontrer par diffusion [Fig. 3(a)]. La dimension fractale caractéristique du régime DLCA est proche de 1.8.



**Figure 3** – (a) Potentiel d'interaction entre deux agglomérats en régime DLCA ( $\cdots$ ), en régime RLCA ( $-$ ) et en régime RLCA non-DLVO ( $- -$ ). (b) Potentiel d'interaction total illustrant la barrière d'énergie à franchir par les agglomérats dans le cas de l'agglomération et dans le cas de la rupture. Figure extraite de [17].

L'autre régime limitant est le régime dit RLCA (Reaction-limited aggregation). Dans ce régime, la force répulsive entre deux agglomérats est non négligeable mais franchissable par activation thermique [Fig. 3(a)]. Plusieurs collisions sont alors nécessaires pour que les particules s'agglomèrent. Le taux d'agglomération est donc limité par le temps que deux agglomérats mettent à franchir cette barrière répulsive [Fig. 3(b)]. Dans ce régime, la valeur caractéristique de la dimension fractale est de 2.1 [18]. Enfin, certains systèmes peuvent présenter un régime d'agglomération RLCA qui ne suit pas la théorie DLVO [Fig. 3(a)]. Ce régime peut notamment être induit par l'existence des forces d'interaction non-électrostatiques polaires entre les ions de l'électrolyte et les agglomérats [19-21]. Les potentiels non-DLVO peuvent alors mener à une absence de puits de potentiel [Fig. 3(a)].

Pour des suspensions peu concentrées, ces agglomérats ne sont pas interconnectés et la suspension conserve des propriétés similaires à celles d'un liquide. Le seuil de percolation  $\phi_g$  définit la fraction volumique minimale pour que les agglomérats soient reliés au sein d'un réseau s'étendant sur tout le système lorsque celui-ci est au repos. Pour  $\phi > \phi_g$ , la formation de ce réseau confère au système des propriétés caractéristiques d'un solide : un gel est alors obtenu [22]. Ces deux états sont caractérisés par des propriétés mécaniques différentes, qui peuvent être caractérisées par des mesures de rhéologie comme nous le montrerons dans la partie I.2.



**Figure 4** – (a) Schéma de l'agglomération des particules lors de l'ajout de sel entraînant la formation d'agglomérats jusqu'à l'obtention d'un gel. (b) Potentiel d'interaction en absence et en présence de sel. (c) Évolution au cours du temps du déplacement quadratique moyen des particules et des agglomérats au sein de la suspension colloïdale (en noir et en bleu) et des particules au sein du gel (en vert et en orange). Figure extraite de [5].

D'après Mezzenga *et al.*, l'agglomération des particules menant à la formation d'un réseau ralentit la dynamique des particules, caractérisée par une constante de diffusion  $D_S$  [5]. Ainsi les particules isolées sont animées d'un mouvement brownien rapide tandis que le mouvement des agglomérats est ralenti du fait de leur taille. Une fois que le réseau constituant le gel est formé, le mouvement des particules est localement contraint, comme le montre le plateau de la courbe représentant le déplacement quadratique moyen des agglomérats [Fig. 4(c)], et les propriétés mécaniques de l'échantillon sont alors fortement modifiées. Le suivi temporel de ces propriétés par des mesures de rhéologie permet donc de détecter la gélification primaire de l'échantillon.

Pour conclure, en l'absence de contraintes hydrodynamiques, l'obtention d'un gel colloïdal nécessite d'une part que l'énergie d'interaction entre les particules colloïdales soit grande devant l'énergie d'agitation thermique et d'autre part que la fraction volumique soit supérieure au seuil de percolation.

## I.2 Propriétés mécaniques des gels colloïdaux

Les propriétés mécaniques des gels colloïdaux sont déterminées par la réponse du réseau constituant leur structure à des contraintes extérieures. Elles peuvent donc être caractérisées par des mesures de rhéologie.

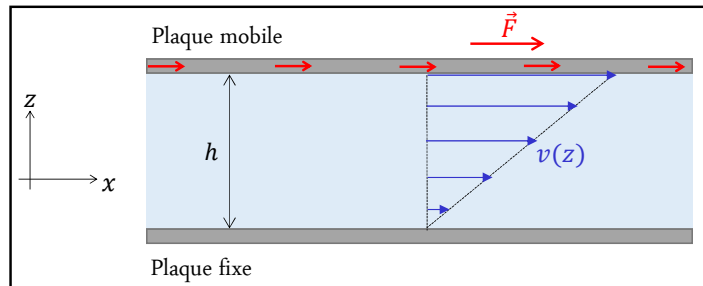
### I.2.1 Principe général de la rhéologie

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement des matériaux induits par l'application d'une contrainte ou d'un cisaillement. Le principe général des mesures rhéologiques est illustré sur la figure 5. Un échantillon est confiné entre deux plaques de surface  $S$  espacées d'une distance  $h$  appelée entrefer. La plaque inférieure est fixe tandis que la plaque supérieure est mise en mouvement par l'application d'une force tangentielle  $\vec{F} = F\vec{e}_x$ . La vitesse de la plaque est notée  $V$  et son déplacement  $\Delta x$ . Plusieurs grandeurs peuvent être définies pour caractériser le comportement du matériau lors d'un essai de rhéologie. La contrainte de cisaillement  $\sigma$  appliquée au matériau est déterminée à partir de la force  $F$  et de la surface  $S$ , elle s'exprime en Pascal :

$$\sigma = \frac{F}{S}. \quad (3)$$

L'application de cette contrainte induit une déformation  $\gamma$  du matériau qui correspond au déplacement  $\Delta x$  du matériau, dans la direction  $\vec{e}_x$ , rapporté à son épaisseur  $h$ . La déformation s'exprime donc généralement en pourcentage :

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h}. \quad (4)$$



**Figure 5** – Schéma d'un matériau cisailé entre deux plaques parallèles espacées d'une distance  $h$ . La plaque supérieure est mise en mouvement par l'application d'une force  $\vec{F}$  tangentielle, ce qui induit un écoulement décrit par le champ de vitesse  $\vec{v}(z)$ .

Nous distinguons deux régimes de déformation. Le régime de déformation linéaire correspond à un régime dans lequel la déformation du matériau est proportionnelle à la contrainte imposée. Pour des déformations plus importantes, la réponse en déformation du matériau ne dépend plus linéairement de la contrainte, elle se situe alors dans le régime de déformation non-linéaire.

Dans le cas de matériaux fluides, la contrainte engendre un écoulement au sein de la géométrie. Cet écoulement est décrit par la vitesse de déformation ou taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , qui correspond à la dérivée temporelle de la déformation et s'exprime en  $s^{-1}$  :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{V}{h}. \quad (5)$$

Les fluides complexes présentent des réponses variées à la sollicitation extérieure que constitue l'application de la contrainte  $\sigma$ . Deux comportements limites peuvent cependant être définis. Un fluide newtonien ainsi sollicité présente un comportement de type liquide et sa réponse, déterminée par sa viscosité  $\eta$ , est proportionnelle à la vitesse de déformation :  $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ . La réponse d'un solide élastique sollicité dans le régime linéaire est, quant à elle, directement proportionnelle à la déformation du matériau et dépend de son module de cisaillement  $G_0$  selon la loi de Hooke :  $\sigma = G_0\gamma$ .

### I.2.2 Propriétés viscoélastiques linéaires des gels colloïdaux

Certains matériaux ont des comportements dit viscoélastiques : la réponse du matériau comporte une composante élastique et une composante visqueuse. Ce comportement peut être caractérisé par des mesures sous oscillations de faible amplitude (Small Amplitude Oscillatory Shear en anglais) qui sondent la réponse du matériau dans le domaine linéaire. Le fluide est soumis à une contrainte oscillante  $\sigma = \sigma_0(\omega) \cos(\omega t)$  induisant une déformation oscillant à la même fréquence avec un éventuel déphasage  $\delta$  :  $\gamma = \gamma_0(\omega) \cos(\omega t + \delta)$ . La loi de Hooke peut alors être généralisée selon l'équation suivante :

$$\sigma_0(\omega) = G^*(\omega)\gamma_0(\omega), \quad (6)$$

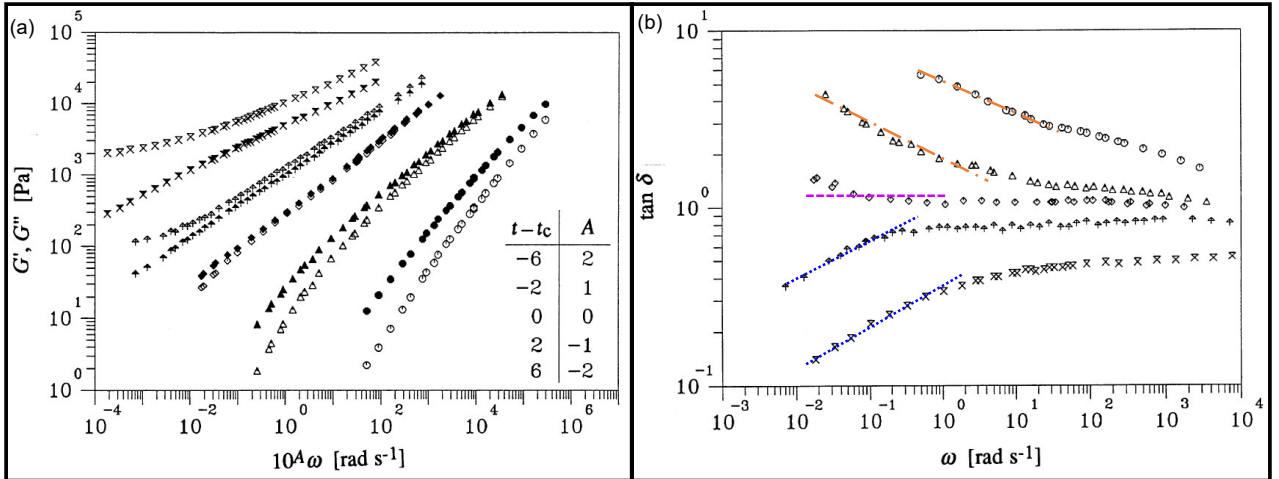
où  $G^*(\omega)$  est le module viscoélastique du matériau, qui dépend de la fréquence  $\omega$  de la sollicitation extérieure. La partie réelle de ce nombre complexe correspond au module élastique  $G'(\omega)$  du matériau, elle décrit l'amplitude de la réponse du matériau en phase avec la sollicitation extérieure, n'induisant pas de dissipation d'énergie. La partie imaginaire du module complexe définit son module visqueux  $G''(\omega)$  et quantifie l'amplitude de la réponse du matériau de type dissipative, en opposition de phase avec la sollicitation extérieure. Le rapport du module visqueux et du module élastique définit le facteur de perte  $\tan \delta = G''/G'$  avec  $\delta$  la phase du module viscoélastique  $G^*$ . Les deux cas limites du comportement viscoélastique sont le fluide newtonien et le solide élastique. Ainsi un fluide newtonien soumis à une contrainte oscillante présente une réponse de type liquide caractérisée par un module élastique nul  $G'(\omega) = 0$ , un module visqueux directement proportionnel à la viscosité  $G''(\omega) = \eta\omega$  et un facteur de perte infini. Un solide élastique sollicité dans son domaine linéaire est caractérisé par un module élastique égal à son module de cisaillement  $G'(\omega) = G_0$ , un module visqueux nul  $G''(\omega) = 0$  et donc un facteur de perte nul. Les matériaux viscoélastiques présentent quant à eux des modules élastique et visqueux tous deux non nuls et qui dépendent de la fréquence de sollicitation. Leur réponse à très basses fréquence,  $\omega \rightarrow 0$ , permet de distinguer d'une part un comportement dit "solide", le module élastique est alors largement supérieur au module visqueux et le facteur de perte est donc largement inférieur à l'unité, et d'autre part un comportement dit "liquide", le module visqueux est alors largement supérieur au module élastique et le facteur de perte est donc largement supérieur à l'unité.

Les mesures sous oscillation de faible amplitude permettent également de déterminer le spectre des temps de relaxation  $H(\tau)$  du matériau viscoélastique :

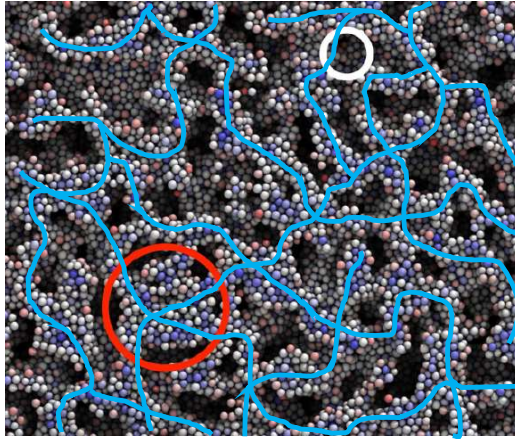
$$\begin{aligned} G'(\omega) &= G_e + \int_0^{\tau_{max}} \frac{d\tau}{\tau} H(\tau) \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2}, \\ G''(\omega) &= \int_0^{\tau_{max}} \frac{d\tau}{\tau} H(\tau) \frac{(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2}, \end{aligned} \quad (7)$$

où la fonction  $H(\tau)$  traduit la distribution des temps caractéristiques des réarrangements de la microstructure [23]. Lorsque les modes de relaxation rapides, soit les temps  $\tau$  faibles et les fréquences  $\omega$  élevées, dominant dans le spectre, les réarrangements au sein de la microstructure ont lieu à petite échelle. Un tel spectre se retrouve lors de la relaxation d'une structure gélifiée dans laquelle les particules, à faibles fractions volumiques, sont reliées entre elles au sein d'un réseau poreux, du fait de forces d'interactions attractives. Au contraire, lorsque les modes de relaxation lents, soit les temps  $\tau$  élevés et les fréquences  $\omega$  faibles, dominant dans le spectre, les réarrangements ont lieu à plus grande échelle, avec des mouvements coopératifs des particules sur une zone étendue. Ce type de relaxation est caractéristique d'un "verre mou" où les particules ont des interactions répulsives et sont concentrées à des fractions volumiques élevées.

L'importance relative des basses et hautes fréquences dans le spectre de relaxation peut être caractérisée en étudiant l'évolution du facteur de perte avec la fréquence. Ainsi, Winter et Mours ont montré qu'au point de la transition liquide-solide, une solution de polymères présente un facteur de perte indépendant de la fréquence [24]. Une fois gélifiée, cette solution présente un facteur de perte augmentant avec la fréquence [Fig. 6(b)]. La pente  $n$  de la régression de  $\tan \delta$  en fonction de  $\log f$  renseigne donc sur le spectre de relaxation du matériau. Une pente  $n$  positive est typique de la relaxation d'une structure gélifiée pour laquelle les fréquences élevées dominent. Au contraire, pour une structure vitreuse caractérisée par des modes de relaxation lents, les fréquences faibles dominent dans le spectre : pour un "verre mou", la pente  $n$  est donc négative.



**Figure 6** – (a) Modules élastique  $G'$  (symboles vides) et visqueux (symboles pleins) et (b) Facteur de perte,  $\tan \delta$ , pour cinq échantillons de PDMS partiellement réticulés à des degrés différents de réactions.  $t - t_c$  est donnée en minutes et la transition liquide-solide a lieu à  $t_c$ . Pour le liquide, les courbes de  $G'(\omega)$  sont inclinées vers le bas et le facteur de perte  $\tan \delta(\omega)$  présente une pente négative (pointillés - oranges). A la transition liquide-solide,  $G'$  et  $G''$  évoluent linéairement avec la fréquence et  $\tan \delta$  est indépendant de la fréquence (pointillés - roses). La courbe de  $G'(\omega)$  est courbée vers la gauche pour le matériau solide et le facteur de perte  $\tan \delta(\omega)$  présente une pente positive (pointillés - bleus). Figures extraites de [24].



**Figure 7** – Image issue de la simulation de l’évolution au repos d’un gel caractérisé par une fraction volumique  $\phi = 0.30$  et un potentiel d’interaction interparticulaire attractif de  $6kT$ . Les particules sont colorées en rouge lorsqu’elles présentent peu de contacts et en bleu lorsqu’elles en présentent beaucoup. Les cercles rouges et blancs représentent respectivement l’échelle de longueur qui domine et le diamètre moyen des espaces vides. Nous avons rajouté en bleu clair une représentation du réseau formant le gel. Figure extraite de [25].

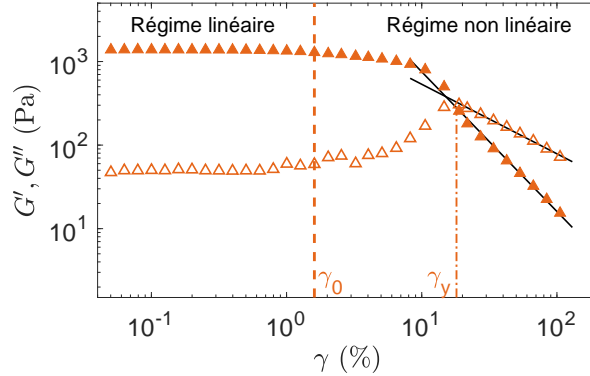
Des études récentes ont montré que les gels colloïdaux peuvent présenter une dualité de comportement en fonction de l’échelle de taille à laquelle est étudié le spectre de relaxation [25, 26]. Ainsi, bien que caractérisés aux grandes échelles de taille par un réseau peu dense relaxant rapidement, les gels colloïdaux peuvent présenter des zones plus denses dites vitreuses (Fig.7), jouant un rôle important dans l’élasticité du gel [27], et dont la relaxation est plus lente.

### I.2.3 Du liquide vers le solide : définition du point de gélification

La formation du réseau d’agglomérats au sein d’un échantillon peut être caractérisée par l’évolution temporelle des modules élastique et visqueux. Ainsi, tant que les agglomérats sont isolés les uns des autres, la réponse de la suspension colloïdale correspond à celle d’un liquide, avec un module visqueux largement supérieur au module élastique. Une fois le réseau formé, la suspension a gélifié et le matériau présente un module élastique supérieur au module visqueux. Le point de gélification correspond au moment où les agglomérats percolent pour former le réseau. Winter et Chambon ont montré que le point de gélification est défini d’un point de vue rhéologique par une indépendance du facteur de perte à la fréquence de sollicitation de la structure [28]. Le module élastique et le module visqueux présentent alors la même dépendance en loi de puissance à la fréquence. D’après Wu *et al.*, le point de gélification peut également être déterminé d’après la cinétique d’évolution de la taille des agglomérats [29]. Ils définissent ainsi le point de gélification comme la transition entre une cinétique rapide d’agglomération induisant la croissance des agglomérats jusqu’à la percolation et une cinétique de croissance du rayon des agglomérats fortement ralentie. Au cours de cette deuxième étape, les agglomérats s’interconnectent.

Une fois le réseau formé, la microstructure des gels colloïdaux peut continuer à évoluer. Les particules, emprisonnées au sein du réseau formant le gel, peuvent se réarranger par des mouvements coopératifs induits par agitation thermique. Ainsi, le système occupe progressivement des états dont l’énergie moyenne est de plus en plus faible et la microstructure est renforcée. Ce phénomène est qualifié de “vieillesse physique” [30-34]. Les propriétés mécaniques du gel sont impactées par ce phénomène de vieillissement avec notamment une augmentation du module élastique au cours du temps. Ainsi, le module élastique présente une évolution temporelle qui peut être généralement décrite par une loi logarithmique telle que  $G' = a \log(t) + b$  avec  $a > 0$ .

## I.2.4 Du solide vers le liquide : propriétés non-linéaires et comportement sous écoulement

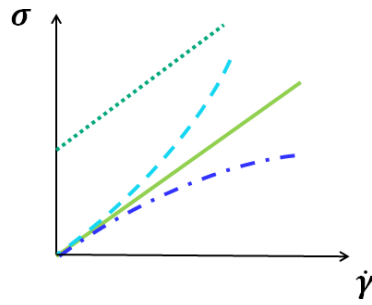


**Figure 8** – Exemple d'évolution des modules élastique (●) et visqueux (○) en fonction de l'amplitude de déformation. Les lignes noires indiquent les lois de puissance décrivant l'évolution des modules viscoélastiques avec l'amplitude. Les résultats présentés sont obtenus en géométrie de Couette lisse d'entrefer 1 mm avec un gel de boehmite formé après un taux de cisaillement de  $2 \text{ s}^{-1}$ . La concentration en boehmite est de  $123 \text{ g.L}^{-1}$  et la concentration en acide est de  $15 \text{ g.L}^{-1}$ . Les mesures oscillatoires sont réalisées à une fréquence de 1 Hz.

L'augmentation progressive de l'amplitude de déformation entraîne une réponse non-linéaire du matériau, caractérisée par l'apparition de composantes harmoniques. Plusieurs grandeurs caractéristiques de la microstructure du gel peuvent être définies par ce protocole. Pour des amplitudes de déformation faibles, les modules élastique et visqueux ne dépendent pas de l'amplitude de déformation (Fig. 8). Pour des valeurs de déformation plus importantes, le module élastique  $G'$  diminue et le module de perte  $G''$  augmente jusqu'à la déformation seuil  $\gamma_y$ , à partir de laquelle le module élastique  $G'$  devient inférieur au module visqueux  $G''$  : le matériau s'écoule alors comme un liquide. Deux valeurs de déformation sont caractéristiques du gel étudié. D'une part, la déformation critique  $\gamma_0$  détermine la limite entre le régime linéaire ( $\gamma < \gamma_0$ ) et le régime non linéaire ( $\gamma > \gamma_0$ ), elle est définie dans notre étude par  $G'(\gamma_0) = 0.95G'_0$  avec  $G'_0$  la valeur moyenne du module élastique pour des amplitudes inférieures à 0.5 % (voir pointillés - - de la figure 8). D'autre part, la déformation seuil  $\gamma_y$  correspond à la mise en écoulement de l'échantillon et est définie par  $G'(\gamma_y) = G''(\gamma_y)$  (voir pointillés -· de la figure 8). Les mesures de viscoélasticité non-linéaire permettent alors de compléter la caractérisation du gel [35-37] : la déformation critique  $\gamma_0$  correspond à la déformation nécessaire pour commencer à casser les liaisons interparticulaires, elle permet ainsi d'évaluer la force de ces dernières, tandis que la déformation seuil  $\gamma_y$  correspond à la perte du réseau continu formant le gel lorsqu'un nombre suffisant de liaisons a été cassé. Enfin, la diminution du module élastique et celle du module visqueux après la fluidification du gel peuvent être modélisées par une loi de puissance décroissante avec l'amplitude de la déformation :  $G' \sim \gamma^{-n_{G'}}$  et  $G'' \sim \gamma^{-n_{G''}}$  (voir lignes noires de la figure 8). Miyazaki *et al.* ont montré que les exposants  $n_{G'}$  et  $n_{G''}$  ainsi que le rapport  $n_{G'}/n_{G''}$  sont des grandeurs caractéristiques du gel [37]. Ainsi, le rapport  $n_{G'}/n_{G''}$  est caractéristique de la façon dont le temps de relaxation de l'échantillon change sous de grandes déformations. Ce rapport est proche de 2 tandis que la valeur de  $n_{G''}$  est comprise entre -0.7 et -0.6 pour un ensemble de fluides complexes tels que des gels et des verres colloïdaux [38].

Enfin, le matériau peut également être caractérisé sous écoulement continu grâce à l'application d'un cisaillement sur un temps suffisamment long pour qu'un régime permanent soit atteint. La relation entre la contrainte et le taux de cisaillement pour les fluides newtoniens est linéaire, avec une constante de proportionnalité  $\eta$ , la viscosité, indépendante de la sollicitation :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}. \quad (8)$$



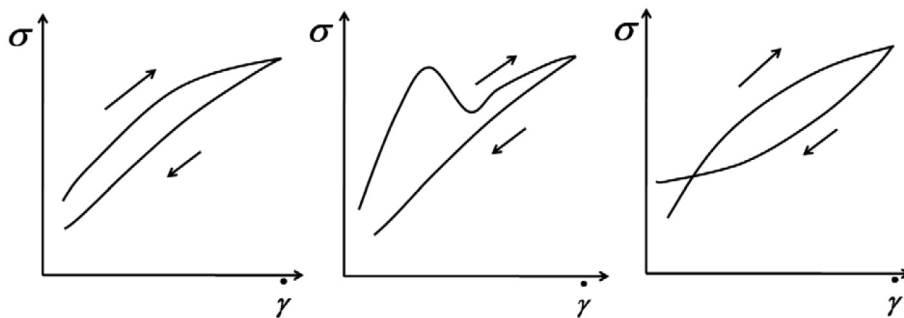
**Figure 9** – Courbes d’écoulement pour un fluide newtonien (- vert clair), à seuil (··· vert foncé), rhéofluidifiant (- - - bleu foncé) et rhéoépaississant (—- bleu clair).

Dans le cas des fluides complexes, le couplage entre l’écoulement et la microstructure peut induire une dépendance de la viscosité au taux de cisaillement :

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}. \tag{9}$$

L’allure de la courbe d’écoulement correspondant à l’évolution de la contrainte  $\sigma$  avec le taux de cisaillement  $\eta$ , permet alors de distinguer quatre grands types de comportement, illustrés par la figure 9 :

- Le comportement newtonien est caractérisé par une viscosité indépendante du taux de cisaillement et une courbe d’écoulement linéaire. Par exemple, l’eau et le miel sont deux fluides présentant un comportement newtonien.
- Le comportement rhéo-épaississant est défini par une augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement. Les suspensions concentrées de maïzena dans de l’eau sont un exemple bien connu de fluide présentant un tel comportement : lorsque celles-ci sont sollicitées lentement, elles s’écoulent facilement tandis qu’elles présentent une forte résistance à leur écoulement lors d’une sollicitation rapide [39].
- Le comportement rhéo-fluidifiant est caractérisé par une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement. Cette caractéristique est rencontrée avec des produits de la vie quotidienne. Ainsi, la mayonnaise s’écoule d’autant plus facilement qu’elle est cisailée rapidement [39].
- Le comportement de fluide à seuil est caractérisé par le fait qu’il est nécessaire d’imposer une contrainte minimale, qualifiée de contrainte seuil  $\sigma_y$ , pour induire un écoulement [40-42]. De tels fluides peuvent supporter leur propre poids sans s’écouler. De nombreux fluides, dont les gels colloïdaux, présentent cette caractéristique.



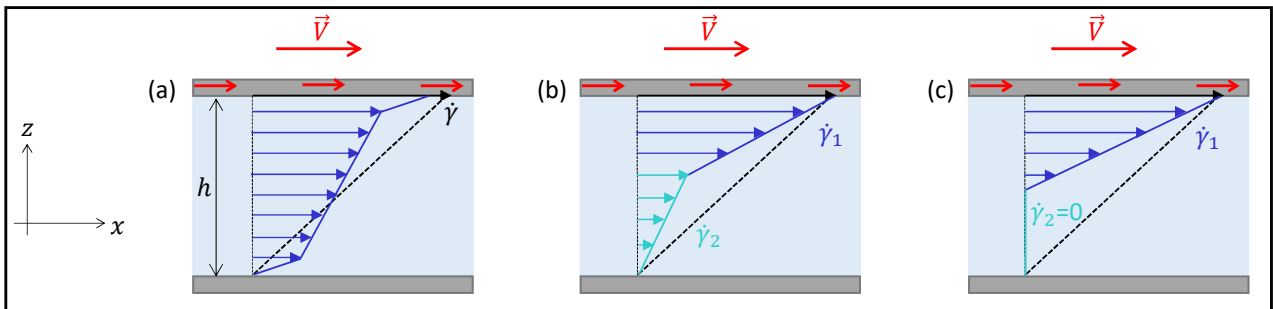
**Figure 10** – Exemples de boucles d’hystérésis d’après [43].



Enfin, les fluides thixotropes et antithixotropes présentent une viscosité évoluant au cours du temps lorsqu'ils sont soumis à un écoulement permanent. Deux éléments sont nécessaires pour définir la thixotropie : (i) la diminution continue de la viscosité au cours du temps lorsqu'un écoulement est appliqué à un échantillon qui a été précédemment au repos et (ii) la récupération ultérieure de la viscosité au cours du temps lorsque l'écoulement est interrompu [43]. Une manifestation du caractère thixotrope d'un matériau est l'apparition de boucle d'hystérésis entre une courbe d'écoulement montante (en partant d'un cisaillement nul et en augmentant le taux de cisaillement jusqu'à une valeur maximale) et une courbe descendante (en diminuant le cisaillement jusqu'à une valeur nulle). Comme le montre la figure 10 par trois exemples différents, les courbes d'écoulement obtenues en augmentant puis en diminuant le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ne se superposent pas. L'aire d'hystérésis dépend notamment de l'échantillonnage des taux de cisaillement et du temps passé à chaque taux de cisaillement [44]. Cette boucle d'hystérésis s'explique par la compétition entre les interactions attractives entre les particules induisant leur agglomération et donc l'augmentation de la viscosité du fluide et le cisaillement appliqué qui induit la rupture de ces agglomérats. Elle traduit donc la sensibilité du matériau à l'histoire du cisaillement, comme nous l'expliquons et discutons en partie I.3. Les fluides antithixotropes présentent quant à eux une augmentation de la viscosité avec la durée de sollicitation à un taux de cisaillement constant.

### I.2.5 Écoulements hétérogènes

Pour un fluide newtonien, l'écoulement est homogène, c'est-à-dire que le taux de cisaillement local est égal au taux de cisaillement moyen  $\dot{\gamma} = V/h$  et le champ de vitesse s'exprime alors comme  $\vec{v} = \dot{\gamma}z\vec{e}_x$ . Dans le cas du cisaillement d'un fluide complexe, le taux de cisaillement obtenu localement peut différer du taux de cisaillement global imposé par la vitesse de déplacement  $V$  de la paroi mobile par rapport à la paroi fixe. Trois exemples d'écoulements hétérogènes sont illustrés par la figure 11 : le glissement à la paroi, les bandes de cisaillement et la coexistence liquide-solide. On dit que le système glisse à la paroi lorsque l'extrapolation du profil de vitesse à la paroi ne correspond pas à la vitesse de la paroi, soit une vitesse nulle au stator ou la vitesse  $V$  au rotor [Fig. 11(a)]. Ce phénomène est attribué à la présence d'une couche de lubrification dont l'épaisseur est très nettement inférieure à la taille de l'entrefer et la viscosité très faible devant celle de l'échantillon. Le taux de cisaillement au sein de cette couche de lubrification est très grand devant  $\dot{\gamma} = V/h$  afin de raccorder le profil de vitesse en volume à la vitesse de la paroi et ainsi respecter la condition de non-glissement à la paroi [45]. Dans le cas des écoulements présentant des bandes de cisaillement [Fig. 11(b)], l'écoulement est divisé en plusieurs zones entre lesquelles le taux de cisaillement varie fortement [46-48].

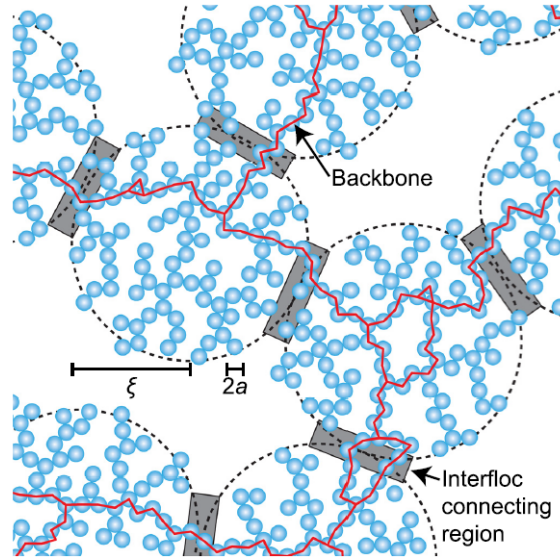


**Figure 11** – Représentation schématique d'un écoulement présentant (a) un glissement aux parois induisant la formation de trois zones cisillées à trois taux différents, (b) des bandes de cisaillement correspondant à la présence de deux zones cisillées à des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$  différents et (c) une coexistence liquide-solide caractérisée par une zone de cisaillement nul  $\dot{\gamma}_2 = 0$ . Le taux de cisaillement local correspond alors à la "pente" locale du profil de vitesse. Les pointillés noirs indiquent le profil de vitesse attendu pour un fluide newtonien cisillé à un taux de cisaillement constant dans l'entrefer  $\dot{\gamma} = V/h$ .

Enfin, dans le cas de certains fluides à seuil ne parvenant pas à s'écouler pour  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ , l'écoulement peut se séparer en deux zones : l'une cisailée à  $\dot{\gamma}_1$  et l'autre immobile avec  $\dot{\gamma}_2 = 0$ , le cisaillement moyen restant égal au cisaillement  $\dot{\gamma}$  imposé par le rhéomètre [Fig. 11(c)]. Cette configuration induisant la coexistence d'une région solide et d'une région liquide au sein de l'entrefer peut être considérée comme un cas limite des bandes de cisaillement où  $\dot{\gamma}_2 = 0$ . Pour des suspensions constituées de particules attractives, cette hétérogénéité est due à une compétition entre la formation d'agglomérats augmentant la viscosité locale de la suspension et le cisaillement qui induit leur rupture [49].

### I.2.6 Évolution des propriétés mécaniques avec la fraction volumique solide

Nous avons défini dans les parties précédentes un ensemble de grandeurs permettant de caractériser les propriétés mécaniques des gels colloïdaux. Ces propriétés dépendent notamment de la fraction volumique solide en particules  $\phi$  [50]. Plusieurs études se sont intéressées à l'évolution avec la fraction volumique solide de l'élasticité du gel et de la déformation critique déterminant la fin du régime linéaire [35, 51, 52]. Ces études ont montré que ces deux grandeurs dépendent de la fraction volumique solide selon des lois de puissance, dont peuvent être extraits des renseignements sur la microstructure du gel, en se donnant un modèle mécanique pour cette microstructure. Un premier modèle a ainsi été proposé par Shih *et al.* en 1990 [35]. La microstructure du gel, schématisée sur la figure 12, est décrite comme un ensemble d'agglomérats de dimension fractale  $d_f$  reliés entre eux au niveau de régions de connexion inter-agglomérats (représentées par des rectangles gris en Fig. 12). L'élasticité des liaisons au sein des agglomérats est définie en considérant l'élasticité d'une chaîne linéaire de  $N$  ressorts correspondant au nombre de particules participant à la transmission des contraintes au sein de l'agglomérat (représentée en rouge en Fig. 12). Le modèle de Shi *et al.* compare l'élasticité de ces liaisons entre particules à celles des liaisons formées dans les régions de connexion entre agglomérats. Il définit ainsi deux régimes.



**Figure 12** – Schéma d'un réseau percolant constitué d'agglomérats interconnectés de particules de rayon  $a$ . Les cercles en pointillés désignent les agglomérats de taille moyenne  $\xi$ . Les régions de connexion inter-agglomérats sont mises en évidence par les rectangles gris. Le réseau responsable de la transmission des contraintes au sein de la microstructure est indiqué en rouge. Alors que la plupart des zones de connexion entre agglomérats font partie du réseau transmettant les contraintes, seule une petite partie de l'ensemble des particules à l'intérieur d'un agglomérat contribue à ce réseau. Figure extraite de [53].

Dans le régime dit faiblement lié, les agglomérats, de petite taille, présentent des interactions internes plus fortes que les interactions à l'origine des liens entre les agglomérats et l'élasticité du système est alors déterminée par l'élasticité des liaisons entre les agglomérats. Dans le régime dit fortement lié, les agglomérats, de plus grande taille, sont caractérisés par des liaisons internes moins résistantes que les liens entre agglomérats. Dans ce cas, la rupture des liaisons lors de la déformation du gel intervient au sein des agglomérats, le comportement élastique du gel est alors dominé par l'élasticité des liaisons interparticulaires.

De plus, selon Shi *et al.*, la taille moyenne d'un agglomérat  $\xi$  dépend de la concentration en particules  $\phi$  comme  $\xi \sim \phi^{1/(d_f-d)}$ , avec  $d$  la dimension euclidienne de l'espace ( $d = 3$ ) et  $d_f$  la dimension fractale des agglomérats, inférieure à  $d$ . Les agglomérats de petite taille du régime faiblement lié sont donc obtenus à forte concentration et ceux de plus grande taille du régime fortement lié à faible concentration. La limite de linéarité  $\gamma_0$  est définie dans cette étude comme le point à partir duquel le module d'élasticité dévie de plus de 5 % de sa valeur maximale et marque la déformation limite à partir de laquelle les liens les plus faibles au sein du réseau du gel se cassent. L'élasticité  $K$  du gel et la limite de linéarité  $\gamma_0$  sont alors liées à la concentration en particules par les lois suivantes :

- pour le régime faiblement lié :  $K \sim \phi^{1/(3-d_f)}$  et  $\gamma_0 \sim \phi^{1/(3-d_f)}$
- pour le régime fortement lié :  $K \sim \phi^{(3+x)/(3-d_f)}$  et  $\gamma_0 \sim \phi^{-(1+x)/(3-d_f)}$ ,

avec  $x$  la dimension fractale du réseau transmettant les contraintes au sein du réseau percolé formant le gel ( $1 < x < d_f$ ). Ce réseau est qualifié de "squelette" ou "backbone" en anglais. Ces lois ont été validées par Shi *et al.* sur des gels de boehmite pour lesquels la taille moyenne des agglomérats est de l'ordre de  $0.1 \mu\text{m}$ . La dimension fractale caractéristique de ces gels est estimée à  $d_f = 2.04$  d'après des mesures de diffusion statique de lumière aux petits angles. Cette valeur est comparée à la dimension fractale calculée d'après les deux lois de puissance reliant respectivement le module élastique et la limite de linéarité, mesurés par rhéologie, à la fraction volumique solide. Les exposants obtenus indiquent que ces deux gels se situent dans le régime fortement lié et permettent d'estimer la dimension fractale du gel et la dimension fractale du réseau transmettant les contraintes à respectivement  $d_f = 1.95$  et  $x = 1.4$  pour les gels de boehmite formés à partir de la poudre Dispal et  $d_f = 2.0$  et  $x = 1.1$  pour les gels de boehmite formés à partir de la poudre Catapal, les particules formant la poudre de Dispal étant plus petites et sphériques que celles contenues dans la poudre Catapal.

Wu et Morbidelli ont complété ce modèle en introduisant un régime intermédiaire entre le régime faiblement lié et le régime fortement lié, qui prend en compte à la fois la contribution élastique des liens entre agglomérats et celle des liaisons internes à l'agglomérat [51]. Ils proposent les expressions suivantes pour l'élasticité  $K$  et la limite de linéarité  $\gamma_0$  :

$$\begin{aligned}
 K &\sim \phi^A \text{ et } \gamma_0 \sim \phi^B \\
 \text{avec } A &= \beta/(3-d_f), B = (3-\beta-1)/(3-d_f) \\
 \text{et } \beta &= 1 + (2+x)(1-\alpha).
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

Ce modèle introduit le paramètre supplémentaire  $\alpha$  qui quantifie l'importance relative des deux contributions à l'élasticité du système. Sa valeur varie entre 0 et 1. Pour  $\alpha = 0$ , on retrouve l'expression proposée par Shih *et al.* pour le régime fortement lié, et pour  $\alpha = 1$  celle du régime faiblement lié [35]. Ce modèle leur permet de décrire l'évolution de ces deux grandeurs avec la fraction volumique solide pour l'ensemble des douze gels utilisés pour valider ce modèle, les systèmes étudiés comprenant des gels de protéine (BSA, WPI,  $\beta$ -LG) et des gels de boehmite (poudres Catapal et Dispal).

Liberto *et al.* ont utilisé ce modèle pour décrire l'évolution des propriétés mécaniques d'une suspension dense de calcite [52]. Ils remarquent que l'évolution de la contrainte critique avec la fraction volumique  $\phi$  doit également respecter une loi de puissance car la contrainte critique correspond au produit du module élastique et de la déformation critique :

$$\sigma_0 \sim K\gamma_0 \sim \phi^C \text{ avec } C = A + B. \quad (11)$$

Ainsi, la comparaison des exposants  $A$ ,  $B$  et  $C$  obtenus pour les trois grandeurs permet de vérifier que le modèle s'applique bien au système étudié. Enfin, d'après l'équation (10), la valeur de la dimension fractale  $d_f$  respecte l'égalité suivante :

$$d_f = 3 - \frac{2}{A + B}. \quad (12)$$

L'expression du paramètre  $\alpha$  peut alors être déduite de l'équation (10) :

$$\alpha = 1 - (A - B) \frac{3 - d_f}{2(2 + x)}. \quad (13)$$

Les propriétés élastiques macroscopiques des gels colloïdaux peuvent être reliées aux paramètres de la structure microscopique des gels colloïdaux par un modèle dit "d'échelle". Ce modèle permet notamment d'estimer la dimension fractale à partir de l'évolution du module élastique et de la limite de linéarité avec la fraction volumique. Ainsi, il repose uniquement sur des mesures de rhéologie, ce qui en fait son intérêt principal.

### I.3 Mémoire des gels colloïdaux

La partie I.1 a montré que les propriétés des gels colloïdaux sont gouvernées par la fraction volumique de solide et par la nature des interactions entre particules. L'étude bibliographique présentée dans cette partie met en avant un autre paramètre de contrôle des propriétés mécaniques des gels colloïdaux. En effet, le "chemin" suivi pour arriver à l'état solide du matériau peut être contrôlé par l'histoire du cisaillement appliquée à l'échantillon durant la transition de l'état liquide à l'état solide. Le terme de "mémoire" est utilisé pour qualifier cette sensibilité à l'histoire du cisaillement. Cet effet a été décrit en premier lieu dans les verres mous. Ainsi, plusieurs études ont montré que l'application d'une déformation oscillante d'amplitude modérée peut être utilisée pour encoder mécaniquement une certaine mémoire dans le matériau par des déformations plastiques locales [54-56]. L'encodage du protocole de cisaillement peut ensuite être lu par un protocole dit de balayage en déformation qui consiste à appliquer une déformation oscillante d'amplitude faible puis à augmenter progressivement l'amplitude de la déformation appliquée [57].

#### I.3.1 Impact du cisaillement sur la cinétique de formation d'un gel

Tout d'abord, la cinétique de formation d'un gel colloïdal peut être modifiée par l'application d'un cisaillement externe. En fonction de l'intensité du cisaillement, ce dernier coopère ou rivalise avec les interactions attractives responsables de la formation d'un réseau percolé. Le cisaillement peut ainsi induire la formation, la rupture ou la restructuration des agglomérats en fonction de l'équilibre qui s'établit entre (i) les forces hydrodynamiques exercées par le fluide sur les particules, qui dépend de l'intensité du cisaillement, de la taille de la particule et de la viscosité du fluide, et (ii) la force de cohésion de l'agglomérat qui correspond à la somme

des forces attractives, telles que l'attraction de Van der Waals ou les forces électrostatiques, s'exerçant entre deux particules [58]. Le cisaillement, en augmentant le nombre de collisions entre particules, peut ainsi accélérer la cinétique d'agglomération. L'importance de l'agglomération induite par le cisaillement est alors comparée à l'agglomération induite par le mouvement brownien à l'aide du nombre de Péclet, défini de la manière suivante :

$$\text{Pe} = \frac{6\pi\eta R_c^3 \dot{\gamma}}{k_B T}. \quad (14)$$

Ce nombre sans dimension dépend du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , de la température  $T$  et du rayon  $R_c$  des particules s'agglomérant, soit les particules élémentaires au début de l'agglomération puis par la suite les agglomérats déjà formés.

Plusieurs études expérimentales sur des particules monodisperses de latex ont ainsi montré l'accélération de la cinétique d'agglomération sous cisaillement par rapport à une agglomération induite par le mouvement brownien [59-63]. La cinétique d'agglomération sous cisaillement peut alors être décrite comme un processus activé suivant une loi de type Arrhenius, l'augmentation du taux de cisaillement induisant la diminution de la barrière d'activation [64]. Mokhtari *et al.* ont ainsi montré que la gélification d'une suspension de particules de latex peut être accélérée par l'application d'un cisaillement pendant un court instant au cours de la formation du gel [65]. L'accélération est constatée si le cisaillement est appliqué une fois que le régime dit "dense" est atteint, soit lorsque les agglomérats sont devenus suffisamment grands pour que leur taille caractéristique soit comparable à la distance les séparant.

La cinétique d'agglomération est accélérée par l'application d'un cisaillement tel que le nombre de Péclet caractéristique est supérieur à l'unité.

### I.3.2 Impact du cisaillement sur la microstructure formée

La croissance des agglomérats augmente cependant les forces de cisaillement exercées par l'écoulement sur leur microstructure. Le cisaillement devient alors responsable de la rupture des agglomérats. Le nombre de Mason  $\text{Mn}$  compare ainsi les forces induites par le cisaillement sur l'agglomérat et la force d'attraction  $\mathcal{F}$  entre les particules formant l'agglomérat [66-68] :

$$\text{Mn} = \frac{6\pi\eta R_c^2 \dot{\gamma}}{\mathcal{F}}. \quad (15)$$

Un nombre de Mason supérieur à l'unité indique que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est a priori suffisamment important pour induire la rupture complète de l'agglomérat. La taille maximale des agglomérats sous cisaillement dépend donc du taux de cisaillement appliqué à l'échantillon [69, 70]. Pour une suspension en régime dilué au sein de laquelle les agglomérats sont isolés, Wessel et Ball proposent l'expression suivante [69] :

$$R_c \sim (\eta_0 \dot{\gamma})^{-1/3}, \quad (16)$$

avec  $\eta_0$  la viscosité du solvant.

La taille des agglomérats sous cisaillement peut également dépendre de la concentration. Ainsi Serrat *et al.* ont montré l'existence de trois régimes d'agglomération pour un système constitué de particules de latex [62]. A faible concentration en particules ( $\phi \lesssim 6 \times 10^{-5}$ ), le diamètre des agglomérats est indépendant de la concentration et ne dépend que du cisaillement. A haute concentration en particules ( $\phi \gtrsim 6 \times 10^{-5}$ ), le diamètre dépend du taux

de cisaillement et de la concentration en particules. Pour un cisaillement supérieur au cisaillement de transition d'un écoulement laminaire à un écoulement turbulent ( $\dot{\gamma}_c \sim 50 \text{ s}^{-1}$ ), le diamètre final des agglomérats ne dépend pas de la taille des particules primaires, il est contrôlé par l'échelle de Kolmogorov et diminue avec l'augmentation de la fraction volumique solide. En régime laminaire, le diamètre final diminue faiblement lorsque le diamètre des particules primaires augmente et il augmente avec la fraction volumique solide.

Des études expérimentales et numériques ont également montré que la diminution de taille des agglomérats lors du cisaillement peut s'accompagner d'une modification de la forme des agglomérats et plus particulièrement d'une augmentation de leur dimension fractale [60, 71-74]. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de l'augmentation de la dimension fractale en fonction de l'intensité du cisaillement ou de la taille des agglomérats. À haut taux de cisaillement ou pour de grandes tailles d'agglomérats, ces derniers subissent une alternance de rupture et de réagglomération, ce qui sélectionne leur taille et leur dimension fractale. Ainsi, Oles explique la densification des agglomérats sous cisaillement par le fait que lors de la fragmentation d'un agglomérat, la partie la plus faible de la structure qui casse préférentiellement est celle qui contient le moins de liaisons et qui est donc la plus poreuse [60]. À faible taux de cisaillement ou pour des agglomérats de petite taille, la contrainte appliquée sur les agglomérats n'est pas suffisante pour induire leur rupture et elle entraîne soit leur rotation soit leur compaction par restructuration [75]. De plus, Wang *et al.* ont montré que la restructuration induite par le cisaillement continue après que la taille moyenne des agglomérats a atteint un état stationnaire [74]. Ce phénomène de restructuration sous cisaillement a également fait l'objet d'études numériques. Ainsi, la méthode des éléments discrets (DEM) a été utilisée par Eggersdorfer *et al.* pour étudier la restructuration, la fragmentation et la relaxation d'un agglomérat soumis à un écoulement de cisaillement [76]. La figure 13 présente l'évolution temporelle obtenue pour un agglomérat de dimension fractale  $d_{f,P} = 1.8$  constitué de 1024 particules primaires. L'agglomérat est étiré en une structure quasiment linéaire, jusqu'à ce qu'il se fracture. Les fragments résultant de cette fracture sont plus compacts que l'agglomérat dont ils sont issus, leur dimension fractale  $d_{f,F}$  dépendant de celle de l'agglomérat parent.

Finalement, la réversibilité des modifications de structure induite par le cisaillement a été étudiée par visualisation directe d'une suspension modèle 2D [77]. À faible concentration en particules ou à haut taux de cisaillement, seuls des agglomérats isolés sont observés [Fig. 14(d) à Fig. 14(f)]. Pour des concentrations en particules plus importantes ou des taux de cisaillement plus faibles, un réseau transitoire est observé. À faible concentration en particules ( $\phi < 0.45$ ), les agglomérats sont étirés selon la direction d'élongation. Avec l'augmentation du taux de cisaillement, leur orientation moyenne tend vers la direction de l'écoulement, leur taille diminue et ils deviennent plus denses. À plus haute concentration en particules ( $\phi > 0.45$ ), le réseau présente une organisation anisotrope orientée selon la direction de compression.

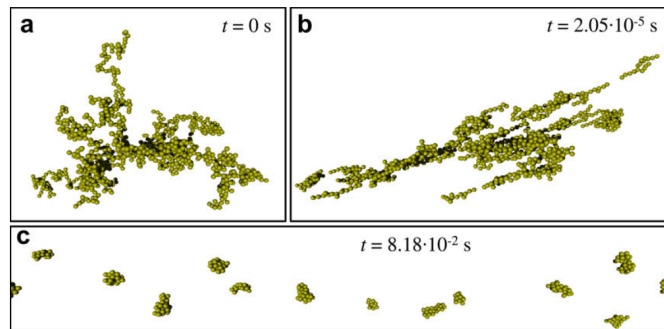
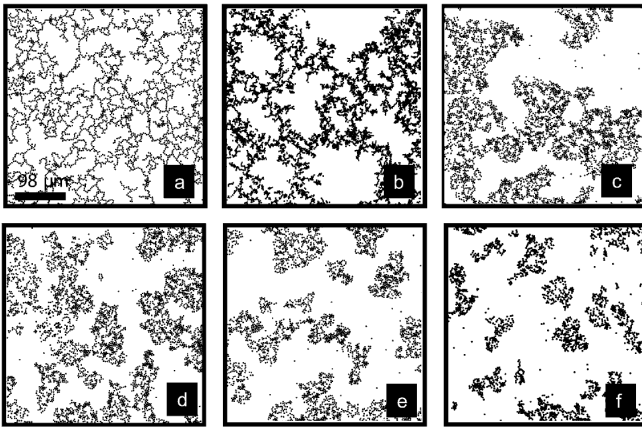
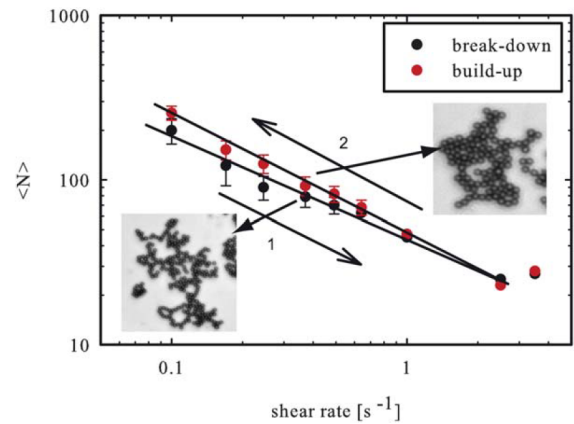


Figure 13 – Évolution d'un agglomérat soumis à un cisaillement uniforme. Figure extraite de [76].



**Figure 14** – Évolution de la structure du gel en fonction du taux de cisaillement auquel il est soumis : (a)  $0 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $0.015 \text{ s}^{-1}$ , (c)  $0.026 \text{ s}^{-1}$ , (d)  $0.16 \text{ s}^{-1}$ , (e)  $0.54 \text{ s}^{-1}$  et (f)  $2.03 \text{ s}^{-1}$ . Figure extraite de [77]



**Figure 15** – Nombre moyen de particules au sein d'un agglomérat en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , pour une augmentation et une diminution continues de  $\dot{\gamma}$ . Figure extraite de [77]

Afin d'étudier la réversibilité des différences observées entre les hauts et bas taux de cisaillement, Masschaele *et al.* ont mesuré le nombre moyen de particules dans un agglomérat en fonction du taux de cisaillement pour une rampe de cisaillement montante puis descendante (Fig. 15). Ils notent que les agglomérats de la courbe montante sont plus denses et composés de plus de particules que ceux de la courbe descendante. De plus, en réalisant à la suite une nouvelle rampe montante puis descendante, ils observent que les courbes se superposent toutes deux à la première courbe descendante. Ils en concluent que la taille des agglomérats durant l'écoulement dépend de l'histoire du cisaillement et plus particulièrement du plus fort taux de cisaillement imposé. L'étude de l'évolution du comportement du gel pour une variation continue du taux de cisaillement, en fonction du sens de variation, permet donc d'analyser la sensibilité des gels colloïdaux à l'histoire du cisaillement [44, 78, 79]. Jamali *et al.* ont notamment montré par une étude numérique que, pour une même valeur de taux cisaillement, une structure plus hétérogène est obtenue lors de l'augmentation du taux de cisaillement que la structure observée lors de la diminution du taux de cisaillement, ce qui induit une différence entre les valeurs de contrainte mesurées en ces deux points [79].

Le taux de cisaillement contrôle donc la microstructure formée sous cisaillement. D'une part, un taux de cisaillement élevé peut induire la fragmentation des agglomérats. Sous cisaillement, le rayon des agglomérats diminue alors avec le taux de cisaillement. D'autre part, l'organisation interne des agglomérats peut être modifiée par le cisaillement via leur restructuration et leur densification.

### I.3.3 Impact de l'histoire du cisaillement sur les propriétés mécaniques

L'histoire du cisaillement modifie également les propriétés viscoélastiques linéaires du gel obtenu après l'arrêt du cisaillement. Ainsi, Koumakis *et al.* ont montré dans leur étude sur un gel de déplétion que les hauts taux de cisaillement cassent complètement la microstructure des gels colloïdaux et conduisent après l'arrêt du cisaillement à des gels homogènes et forts [80]. Au contraire, des bas taux de cisaillement induisent la formation de gels fortement hétérogènes et des élasticités réduites. De plus, différentes études ont mis en évidence le fait qu'un arrêt rapide du cisaillement induisait des gels plus forts avec une microstructure fortement interconnectée alors que des arrêts lents forment des gels faibles, constitués d'agglomérats faiblement connectés [81, 82].

Enfin, l'histoire du cisaillement peut modifier la relaxation des contraintes lors de la transition liquide-solide ayant lieu à l'arrêt de l'écoulement. Contrairement à un fluide newtonien dont la contrainte diminue à l'arrêt du cisaillement jusqu'à une valeur nulle, la reformation de la microstructure du gel à l'arrêt du cisaillement induit une relaxation partielle des contraintes, qui suit généralement une décroissance monotone vers une contrainte résiduelle inférieure à la contrainte seuil [83]. La contrainte résiduelle encode alors la mémoire de l'échantillon de la déformation plastique accumulée avant et pendant l'arrêt de l'écoulement [84]. La contrainte résiduelle dépend en effet du taux de cisaillement appliqué avant l'arrêt de l'écoulement. Plusieurs études ont montré que  $\sigma_{\text{res}}(\dot{\gamma}_p)$  est une fonction décroissante, typiquement une loi de puissance avec un exposant inférieur à 1 [85, 86], ou un logarithme de  $\dot{\gamma}_p$  [87]. Les contraintes résiduelles sont alors négligeables pour des taux de cisaillement suffisamment élevés. Pour les gels colloïdaux, la présence de contraintes résiduelles à la fin de la relaxation est associée à une anisotropie structurelle figée dans la microstructure du gel. Une telle anisotropie n'émerge qu'après des taux de cisaillement suffisamment faibles, c'est-à-dire des nombres de Péclet suffisamment faibles, de sorte qu'à l'arrêt de l'écoulement, les particules ne se déplacent que sur de courtes distances par rapport à la portée de l'attraction interparticulaire, gelant ainsi leur dernière configuration [86]. Des contraintes internes sont alors piégées au sein de la microstructure formée lors de l'arrêt de l'écoulement.

En conclusion, la sensibilité des gels à l'histoire du cisaillement, phénomène qualifié de “mémoire” des gels colloïdaux, peut être utilisée pour contrôler le scénario de gélification et la microstructure du gel formé à la suite de l'arrêt du cisaillement.

## II Modélisation des gels colloïdaux sous cisaillement

La compréhension de l'impact du cisaillement sur la microstructure des gels a conduit au développement de différents types de modèles numériques permettant de prédire la réponse du gel sous écoulement. Après avoir présenté brièvement les approches utilisées dans différents modèles, nous nous concentrerons sur les modèles dits de “bilan de population”.

### II.1 Méthodes de modélisation

De nombreuses approches sont disponibles dans la littérature pour modéliser l'évolution temporelle des gels colloïdaux. Nous présentons ici trois catégories de modèles en partant des modèles macroscopiques jusqu'aux modèles calculant explicitement le mouvement des particules colloïdales.

Les modèles dits “lambda models” s'attachent à modéliser l'évolution temporelle de la contrainte et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement appliqué. Les équations constitutives de ces modèles relient le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  à la contrainte  $\sigma$  à l'aide de la contrainte seuil  $\sigma_y(\lambda)$  et de la viscosité plastique  $\eta(\lambda)$  qui caractérisent les propriétés mécaniques de la microstructure du gel à un instant  $t$  donné. La valeur de ces deux paramètres dépend d'un paramètre de structure  $\lambda$  décrivant le degré d'agglomération de la microstructure. Pour une partie de ces modèles,  $\lambda$  est borné entre 0 et 1 : pour  $\lambda = 0$ , les particules sont en suspension et isolées les unes des autres, tandis que pour  $\lambda = 1$ , les particules sont agglomérées au sein d'un réseau percolé [88]. L'évolution temporelle du paramètre  $\lambda$  est décrit par une équation différentielle du premier ordre permettant de prendre en compte la formation des agglomérats et leur rupture par cisaillement. Ces modèles phénoménologiques permettent de reproduire la réponse macroscopique mais ne fournissent aucune information sur la microstructure.



Les modèles de “bilan de population” reposent sur le calcul des fréquences d’agglomération et de fragmentation des agglomérats au sein des dispersions colloïdales. Ils permettent ainsi d’accéder à l’évolution temporelle de la distribution de taille des agglomérats en fonction du taux de cisaillement appliqué, de la taille des particules élémentaires et de leurs interactions attractives [89]. Il est alors possible de déduire l’évolution temporelle de la viscosité en sommant le volume occupé par l’ensemble des agglomérats. Les équations de bilan de population peuvent ainsi permettre de suivre les phénomènes de restructuration au cours du temps ou d’analyser quantitativement l’influence de la dimension fractale sur la cinétique d’agglomération et sur la distribution de la taille des agglomérats, avec un coût en temps de calcul raisonnable. Cependant, les interactions hydrodynamiques ne sont pas explicitement pris en compte et il n’existe donc pas d’expression universelle pour décrire la fréquence de fragmentation des agglomérats en fonction de leur taille et du taux de cisaillement : l’expression utilisée doit alors être adaptée au système étudié et validée par des comparaisons à des données expérimentales [17]. Les modèles de bilan de population sont décrits plus précisément en partie II.2.

Enfin, différents modèles numériques résolvent explicitement la trajectoire des particules au sein du solvant par simulation numérique directe. Ces simulations sont caractérisées par des temps de calcul importants. Par exemple, les simulations de dynamique dites “brownienne” et “stokesienne” fournissent une description complète du mouvement stochastique des particules dans le solvant en résolvant l’équation de Langevin, dans une forme pour laquelle l’inertie des particules est négligée. Le solvant est traité comme un continuum et pris en compte de manière implicite [90, 91]. Dans le cas de la dynamique stokesienne, les interactions hydrodynamiques entre les particules sont prises en compte rigoureusement. Ces simulations permettent d’accéder aux caractéristiques des agglomérats, telles que leur taille et leur dimension fractale. La dynamique moléculaire permet quant à elle de simuler le mouvement des particules colloïdales au sein du solvant par la résolution des lois du mouvement de Newton. Les interactions des particules avec les molécules du solvant sont alors directement prises en compte. Les simulations de dynamique moléculaires permettent de caractériser l’élasticité de la microstructure du gel en fonction des interactions entre les particules, telles que la nature des contacts entre les particules [92].

## II.2 Modélisation de l’évolution de gels colloïdaux par bilan de population

Les modèles basés sur les équations de bilan de population évaluent le taux de variation au cours du temps du nombre de particules ayant des propriétés définies (rayon, masse, volume, superficie...). Ils peuvent être appliqués à la modélisation de l’agglomération de particules colloïdales en suspension afin de représenter l’évolution temporelle de la distribution de taille des agglomérats [89]. La distribution en taille des agglomérats doit être discrétisée pour réaliser le calcul numérique du bilan de population. Des “classes” d’agglomérats sont alors définies : celles-ci contiennent l’ensemble des agglomérats constitués par l’agglomération de  $n_{\text{agg},i}$  particules. Les agglomérats contenus dans la classe  $i$  sont alors caractérisés par un rayon de giration  $R_{c,i}$  défini par l’équation (2).

L’équation générale proposée par Smoluchowski [93], exprime le taux d’agglomération irréversible entre un agglomérat composé de  $i$  particules et un agglomérat composé de  $j$  particules, qui donne lieu à la formation d’un agglomérat composé de  $m$  particules tel que  $m = i + j$  :

$$\frac{dN_m}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m-1} \alpha_{i,m-i} K_{i,m-i}^A N_i N_{m-i} - N_m \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{i,m} K_{im}^A N_i \quad (17)$$

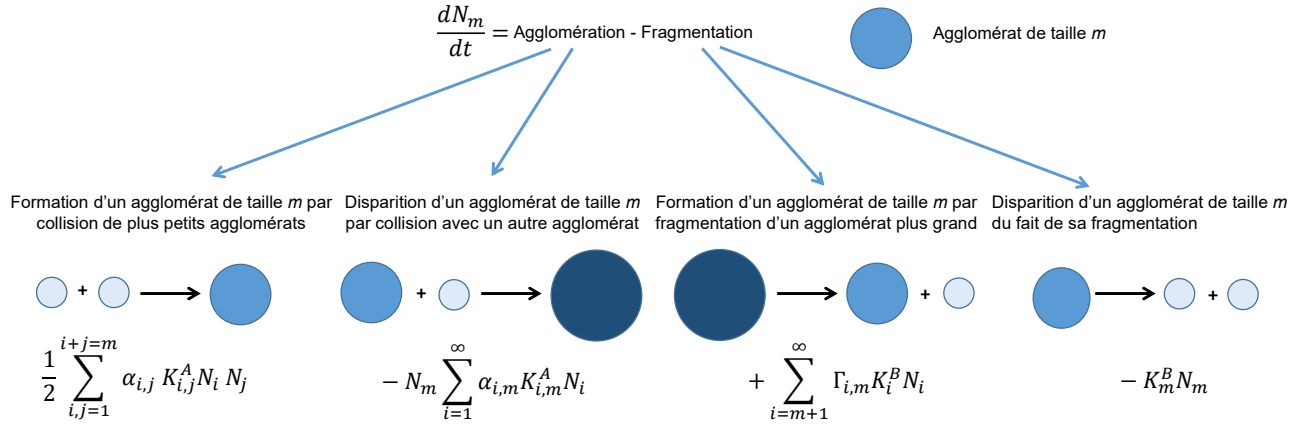
avec  $N_m$  la concentration d’agglomérats ( $\text{m}^{-3}$ ) contenant  $m$  particules élémentaires,  $\alpha_{ij}$  et  $K_{ij}^A$  respectivement l’efficacité et la fréquence de collision (en  $\text{s}^{-1}$ ) entre un agglomérat de taille  $i$  et un agglomérat de taille  $j$ . Le

terme de gauche de l'équation représente l'évolution du nombre d'agglomérats de taille  $m$  au cours du temps. Le premier terme du membre de droite correspond au gain d'agglomérats de taille  $m$  par l'agglomération d'un agglomérat de  $i$  particules et d'un agglomérat de  $j = m - i$  particules. Enfin, le deuxième terme du membre de droite correspond à la perte d'agglomérats de taille  $m$  par l'agglomération d'un agglomérat de taille  $m$  et d'un agglomérat de taille  $i$ .

Cette expression a ensuite été généralisée pour prendre en compte la fragmentation des agglomérats induite par l'application d'un cisaillement. L'équation générale s'écrit alors [94] :

$$\frac{dN_m}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{i+j=m} \alpha_{i,j} K_{i,j}^A N_i N_j - N_m \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{i,m} K_{i,m}^A N_i + \sum_{i=m+1}^{\infty} \Gamma_{i,m} K_i^B N_i - K_m^B N_m, \quad (18)$$

où  $K_i^B$  est le taux de fragmentation (en  $s^{-1}$ ) des agglomérats de la classe  $i$  et  $\Gamma_{i,m}$  la fonction de distribution déterminant le nombre de fragments de taille  $m$  formés par la fragmentation de la classe  $i$ . La figure 16 schématise le sens physique de chaque terme de l'équation (18).



**Figure 16** – Schématisation de l'évolution du bilan de population par agglomération et fragmentation des agglomérats. Adapté de [95].

Le premier terme de droite dans l'équation (18) correspond au gain d'agglomérats de taille  $m$  par l'agglomération d'agglomérats appartenant à des classes de plus petites tailles, le deuxième terme à la perte d'agglomérats de taille  $m$  par l'agglomération d'agglomérats de taille  $m$  donnant lieu à la formation d'agglomérats de plus grande taille. Le troisième terme correspond au gain d'agglomérats de taille  $m$  par la fragmentation d'agglomérats de plus grande taille et le dernier terme correspond à la perte d'agglomérats de taille  $m$  du fait de leur fragmentation.

Les phénomènes d'agglomération et de fragmentation des agglomérats sont donc décrits par quatre grandeurs : la fréquence de collision  $K_{ij}^A$ , l'efficacité de collision  $\alpha_{ij}$ , le taux de fragmentation  $K_i^B$  et la fonction de distribution  $\Gamma_{i,j}$ . Nous présentons dans la suite de cette partie les expressions couramment utilisées dans la littérature pour exprimer la dépendance de ces grandeurs à différents paramètres tels que le rayon des agglomérats ou le taux de cisaillement appliqué à la suspension.

## II.2.1 Expression de la fréquence de collision

La fréquence de collision  $K_{ij}^A$  représente le nombre de collisions entre particules et agglomérats, qu'elles mènent à la formation d'une liaison ou non. Deux mécanismes sont à l'origine des collisions : les collisions péricinétiques dues au mouvement brownien et les collisions orthocinétiques induites par le cisaillement. Dans le cas d'une diffusion purement brownienne et en l'absence d'interactions entre particules, Smoluchowski propose l'expression suivante pour la fréquence de collision péricinétique [93] :

$$K_{ij,\text{péri}}^A = \left( \frac{2k_B T}{3\eta} \right) \frac{(R_{c,i} + R_{c,j})^2}{R_{c,i} R_{c,j}}, \quad (19)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s),  $T$  la température (en K) et  $R_{c,i}$  et  $R_{c,j}$  les rayons de giration des agglomérats constitués respectivement de  $n_{\text{agg},i}$  et  $n_{\text{agg},j}$  particules, calculés d'après l'équation (2).

Afin de prendre en compte l'impact des interactions attractives ou répulsives, comme la répulsion électrostatique, et l'influence des interactions hydrodynamiques sur la fréquence de collision, des modèles utilisent le "rapport de stabilité"  $W$  [94, 96], introduit par Fuchs [97]. La fréquence de collision péricinétique s'exprime alors comme :

$$K_{ij,\text{péri}}^A = \frac{1}{W} \left( \frac{2k_B T}{3\eta} \right) \frac{(R_{c,i} + R_{c,j})^2}{R_{c,i} R_{c,j}}. \quad (20)$$

Le rapport de stabilité  $W$  est défini par l'équation suivante :

$$W = 2R_p \int_{2R_p}^{\infty} \frac{\exp(U(r)/k_B T)}{G(r)r^2} dr, \quad (21)$$

avec  $G(r)$  une fonction hydrodynamique qui traduit la résistance au mouvement qui apparaît lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre et  $U(r)$  l'énergie d'interaction entre une paire de particules séparées d'une distance  $r$ . Un rapport de stabilité égal à l'unité correspond à une suspension fortement instable dont la cinétique d'agglomération est donc très rapide. Le rapport de stabilité augmente avec la stabilité de la suspension de sorte que la fréquence de collision péricinétique  $K_{ij,\text{péri}}^A$  est plus faible pour une suspension plus stable. Sa valeur est très sensible au potentiel de surface et à la force ionique [voir partie I.1]. Elle peut être approximée par l'équation suivante [94] :

$$W \simeq \frac{1}{2\kappa R_p} \exp\left(\frac{U_{\text{max}}}{k_B T}\right), \quad (22)$$

avec  $U_{\text{max}}$  la profondeur du minimum d'énergie primaire (en J) et  $\kappa$  l'inverse de la longueur de Debye (en  $\text{m}^{-1}$ ).

Dans le cas d'un écoulement turbulent isotrope, la fréquence de collision orthocinétique a été déterminée par Saffman et Turner [98] :

$$K_{ij,\text{ortho}}^A = 1.294 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} (R_{c,i} + R_{c,j})^3, \quad (23)$$

avec  $\varepsilon$  le taux de dissipation d'énergie turbulente ( $\text{m}^2.\text{s}^{-3}$ ) et  $\nu$  la viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Par ailleurs, la fréquence de collision orthocinétique pour un écoulement laminaire a été exprimée par Baldyga *et al.* selon [99] :

$$K_{ij,\text{ortho}}^A = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (R_{c,i} + R_{c,j})^3, \quad (24)$$

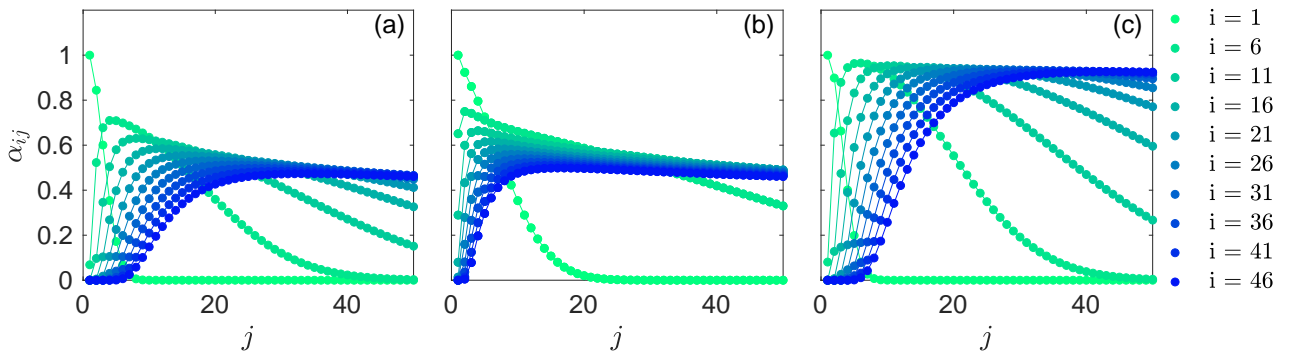
avec  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.

La fréquence de collision totale  $K_{ij}^A$  correspond à la somme des fréquences de collision péricinétique et orthocinétique. Lorsque ces modèles sont appliqués à des particules non colloïdales, dont la taille est supérieure au micromètre et qui ne sont donc plus soumises au mouvement brownien, seule la composante orthocinétique est prise en compte [100].

Cependant, les expressions précédentes ont été proposées en négligeant les forces hydrodynamiques s'appliquant sur les agglomérats. Veerapaneni et Wiesner proposent donc de modifier les expressions des fréquences de collision orthocinétique et péricinétique pour tenir compte de la traînée hydrodynamique subie par les agglomérats [101]. La fréquence de collision péricinétique est alors corrigée par un facteur correspondant au rapport entre la force exercée par le fluide sur un agglomérat perméable et la force exercée par le fluide sur une sphère imperméable de taille équivalente. La fréquence de collision orthocinétique est quant à elle corrigée par un facteur correspondant au rapport entre le flux à travers l'agglomérat et le flux total en direction de l'agglomérat. Les expressions de ces facteurs sont déduites de la loi de Brinkman [102] et sont détaillées en partie IV.3.1 du chapitre 1.

## II.2.2 Expression de l'efficacité de collision

L'efficacité de la collision  $\alpha_{ij}$  représente la probabilité que deux agglomérats restent liés lors de leur collision. Elle tient compte de l'influence des interactions hydrodynamiques et des forces à courte portée sur les collisions entre les agglomérats. Dans les modèles considérant une trajectoire des agglomérats rectiligne, les interactions colloïdales et les effets hydrodynamiques sont ignorés. L'efficacité de collision est alors égale à l'unité [100]. Cependant, ces approche surestiment généralement le taux d'agglomération [15]. En effet, deux agglomérats se rapprochant l'un de l'autre vont dévier de leur trajectoire rectiligne du fait des interactions existant entre eux. Certains modèles calculent alors une efficacité de collision en considérant les forces hydrodynamiques et d'attraction entre deux agglomérats supposés solides et sphériques [103]. Cependant, les agglomérats sont poreux. Leur porosité peut être modélisée en considérant un noyau imperméable et une coquille perméable [15]. La trajectoire d'approche d'agglomérats poreux représentés par ce modèle coquille-solide peut alors être prédite par l'analyse proposée par Adler [104]. Kusters déduit de ces trajectoires une fonction semi-empirique pour l'efficacité de collision [105]. Il montre que l'efficacité de la collision est alors sensiblement plus faible lorsque les tailles des agglomérats diffèrent d'un facteur 10 par rapport au cas où les agglomérats sont de taille similaire.



**Figure 17** – Valeur de l'efficacité de collision  $\alpha_{ij}$  d'un agglomérat de classe  $i$  avec un agglomérat de classe  $j$ , calculée avec l'expression de Selomulya et les valeurs de paramètre  $\alpha_{max} = 1$  (a)  $x = 0.1$  et  $y = 0.1$  (b)  $x = 0.01$  et  $y = 0.1$  et (c)  $x = 0.1$  et  $y = 0.01$ . La classe de l'agglomérat  $i$  est indiquée dans la légende.

Selomulya *et al.* proposent une expression pour l'efficacité de collision [106] analogue à celle de Kusters [105] :

$$\alpha_{ij} = \left[ \frac{\exp(-x(1 - \frac{i}{j})^2)}{(i \times j)^y} \right] \times \alpha_{\max}, \quad (25)$$

avec  $x$ ,  $y$  et  $\alpha_{\max}$  des paramètres d'ajustement. La diminution de  $x$  ou de  $y$  induit une augmentation de l'efficacité de collision [Fig. 17(b,c)] et donc une cinétique d'agglomération plus importante. Les valeurs couramment utilisées sont  $x = y = 0.1$  et  $\alpha_{\max} = 1$  [Fig. 17(a)].

### II.2.3 Expression du taux de fragmentation

Il n'existe pas d'équation théorique pour le taux de fragmentation. Des lois empiriques de type exponentielle ou puissance sont couramment utilisées. Ainsi, le taux de fragmentation peut être exprimé par l'équation semi-empirique proposée par Kusters [105] :

$$K_i^B = \left( \frac{4}{15\pi} \right)^{\frac{1}{2}} G \exp\left( \frac{-\varepsilon_{b,i}}{\varepsilon} \right), \quad (26)$$

où  $\varepsilon$  est le taux de dissipation d'énergie,  $G$  le taux de cisaillement moyen défini comme  $G = \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}}$  pour un cisaillement turbulent et  $G = \dot{\gamma}$  pour un cisaillement laminaire.  $\varepsilon_{b,i}$  correspond au taux de dissipation d'énergie minimal induisant la fragmentation de l'agglomérat. Des études expérimentale [107] et numérique [108] ont montré que le taux de dissipation d'énergie nécessaire pour casser un agglomérat est d'autant plus faible que l'agglomérat considéré est grand. Ainsi, la valeur de  $\varepsilon_{b,i}$  peut être reliée au rayon  $R_{c,i}$  de l'agglomérat considéré selon :

$$\varepsilon_{bi} = \frac{\beta}{R_{c,i}}. \quad (27)$$

$\beta$  est un paramètre d'ajustement du modèle. Sa valeur détermine la classe à partir de laquelle les agglomérats sont effectivement fragmentés.

Nous avons vu en partie I.3.2 que la résistance des agglomérats à la fragmentation induite par cisaillement peut être estimée par le nombre de Mason défini par l'équation (15). Ce nombre adimensionnel compare les forces induites par le cisaillement sur l'agglomérat, dépendant du rayon de l'agglomérat au carré, et la force d'attraction  $\mathcal{F}$  entre les particules formant l'agglomérat. De façon similaire, l'expression du taux de fragmentation proposée par Puisto *et al.* repose sur la comparaison de ces deux termes [109] :

$$K_i^B = \dot{\gamma} \exp\left( -\frac{2\mathcal{F}}{5\pi R_{c,i}^2 \eta \dot{\gamma}} \right). \quad (28)$$

D'autres études ont quant à elles proposé d'exprimer le taux de fragmentation selon une loi de puissance [94, 100, 110, 111]. Certains modèles prennent ainsi en compte la dépendance au rayon des agglomérats de façon explicite et utilisent deux paramètres  $k_1$  et  $k_2$  pour ajuster le taux de fragmentation aux conditions expérimentales [110] :

$$K_i^B = k_1 \left( \frac{R_{c,i}}{R_p} \right)^{k_2}. \quad (29)$$

L'expression du taux de fragmentation selon une loi de puissance a été validée par des simulations de dynamique stokesienne sur un ensemble de conditions de cisaillement et de dimension fractale [111].

Harshe et Lattuada expriment ainsi le taux de fragmentation selon une loi de puissance dépendant du rayon des agglomérats et de la contrainte  $\sigma$  induite par l'écoulement :

$$K_i^B = k_3 \langle R_{c,i} \rangle^{k_4} \sigma^{k_5}. \quad (30)$$

où  $k_3$ ,  $k_4$  et  $k_5$  sont des paramètres d'ajustement.

Enfin, Barthelmes *et al.* [100] proposent une loi adaptée à des suspensions concentrées pour des fractions volumiques en solide allant jusqu'à 20 %, qui dépend du taux de cisaillement, du rayon des agglomérats et de la viscosité de la suspension selon une loi de puissance :

$$K_i^B = k_b \left( \frac{\eta(\phi)\dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^q v_p^{1/3} \left( \frac{R_{c,i}}{R_p} \right)^{3/d_f}, \quad (31)$$

où  $k_b = 1 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta(\phi)$  est la viscosité dynamique du fluide fonction de la fraction volumique effective des agglomérats  $\phi$ ,  $v_p$  le volume des particules primaires,  $n_{\text{agg},i}$  le nombre des particules composant l'agglomérat de taille  $i$  et  $\tau^*$  la contrainte caractéristique des agglomérats.  $\tau^*$  quantifie la cohésion des agglomérats : plus sa valeur élevée, moins les agglomérats sont susceptibles de casser à un taux de cisaillement donné. Enfin,  $q$  est un paramètre d'ajustement.

## II.2.4 Expression de la fonction de distribution des fragments

Une fois le taux de fragmentation des agglomérats postulé, il est nécessaire d'établir la distribution de taille des fragments issue de la rupture d'un agglomérat. Différentes formulations mathématiques sont utilisées dans la littérature pour représenter la fonction de distribution des fragments. Tout d'abord, une fonction de distribution dite "binaire" traduit le fait qu'un agglomérat se fracture toujours en deux agglomérats ayant la même taille [112] :

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,m} &= 2 && \text{pour } n_{\text{agg},m} = 2n_{\text{agg},i}, \\ \Gamma_{i,m} &= 0 && \text{pour } n_{\text{agg},m} \neq 2n_{\text{agg},i}. \end{aligned} \quad (32)$$

Bien qu'il ne s'agisse pas de la description de la fragmentation la plus réaliste, la distribution binaire est la distribution la plus utilisée car elle est la plus facile à mettre en œuvre et ne comprend pas de paramètres ajustables [100, 106, 113].

Certains modèles plus élaborés utilisent des fonctions de distribution suivant une loi normale [114] :

$$\Gamma_{i,j} = \frac{v_j}{v_i} \int_{b_{i-1}}^{b_i} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_f} \exp\left(-\frac{v - v_{fa}}{2\sigma_f^2}\right) dv, \quad (33)$$

où  $v_{fa}$  est le volume moyen de la distribution,  $\sigma_f = v_j/\lambda$  est l'écart-type,  $v_j$  est le volume de l'agglomérat soumis à la fragmentation,  $v_i$  est le volume du fragment et  $\lambda$  est une variable qui, lorsqu'elle diminue, élargit la distribution.

Enfin, d'autres modèles [111] utilisent la fonction de distribution de Schultz-Zimm [115] afin d'obtenir une fonction de distribution  $f_{\text{fr}}$  indépendante de la masse initiale de l'agglomérat de classe  $m$  qui subit la fragmentation. La masse de cet agglomérat est définie par le nombre de particules élémentaires  $n_{\text{agg},m}$  le composant. Il est considéré que la fracture d'un agglomérat donne deux fragments de tailles différentes caractérisées par leur

fraction massique par rapport à l'agglomérat fracturé. En déterminant la fonction de distribution de la fraction massique du plus petit fragment  $M_{fr}^s = n_{agg,i}/n_{agg,m}$ , la fonction de distribution du plus grand fragment est connue par complémentarité.  $M_{fr}^s$  est modélisée par la distribution de Schultz-Zimm :

$$f_{fr} = a^{z+1} (M_{fr}^s)^z \exp[-(a \cdot M_{fr}^s)] \frac{1}{\Gamma(z+1)}. \quad (34)$$

$\langle M_{fr}^s \rangle = \langle n_{agg,i} \rangle / n_{agg,m}$  est la fraction massique moyenne du plus petit fragment.  $a = (z+1) / \langle M_{fr}^s \rangle$  et  $z$  sont des paramètres d'ajustement,  $z$  déterminant la largeur de la fonction de distribution. Pour tout nombre complexe  $z$  tel que  $\text{Re}(z) > 0$ , la fonction  $\Gamma$  est définie par :

$$\Gamma : z \mapsto \int_0^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt. \quad (35)$$

Finalement, la fonction de distribution  $\Gamma_{i,m}$  est déduite de  $f_{fr}$  en multipliant l'axe  $x$  sur lequel a été définie  $f_{fr}$  par la masse de l'agglomérat fracturé  $n_{agg,m}$ .

Spicer et Pratsinis ont cependant montré que la fonction de distribution de fragments utilisée ne modifie pas sensiblement la forme de la distribution de taille finale [116].

## II.2.5 Prise en compte de la restructuration

La partie I.3.2 a montré que le cisaillement induit une restructuration des agglomérats. Cet effet a également été observé par Selomulya *et al.* lors de l'agglomération de particules de latex sous cisaillement. Il se traduit par un maximum dans l'évolution temporelle de la taille des agglomérats [Fig. 18(a)] et par une densification des agglomérats sous cisaillement [71]. Afin de modéliser cet effet, Selomulya *et al.* expriment l'évolution temporelle de la dimension fractale selon l'équation suivante [106] :

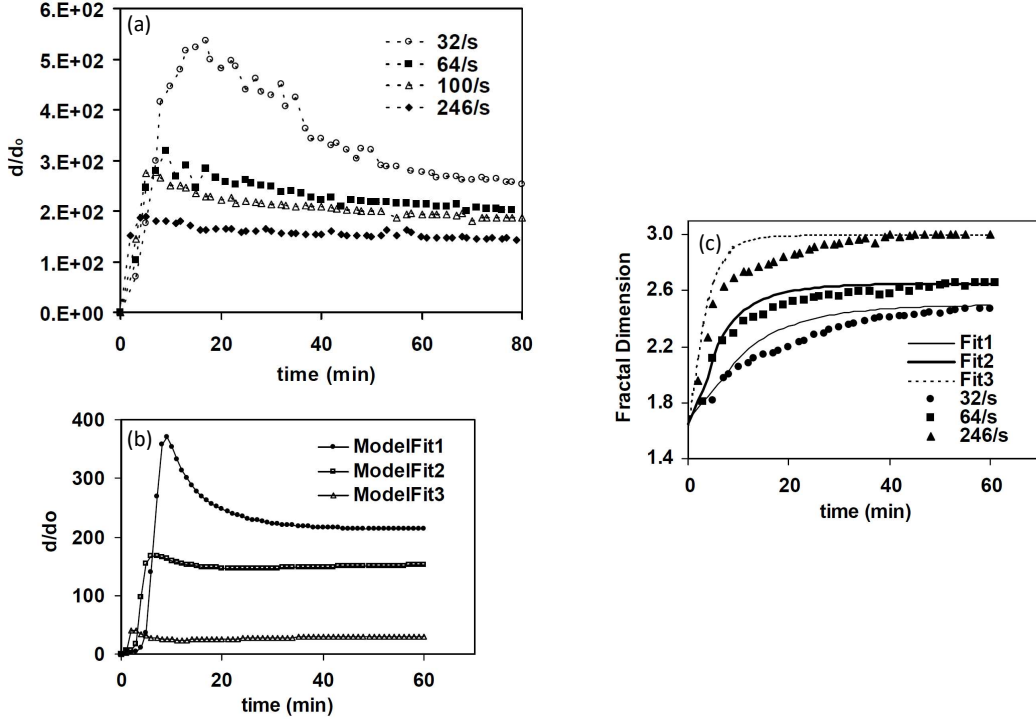
$$\frac{dd_f}{dt} = \left[ c_1 \left( \frac{R_c}{R_p} \right)^{c_2} + c_3 c_{AB} \right] \times (d_{f,\max} - d_f), \quad (36)$$

où  $c_1, c_2$  et  $c_3$  sont des paramètres d'ajustement et  $c_{AB}$  un coefficient modélisant l'effet de l'agglomération et de la fragmentation sur la taille des agglomérats :

$$c_{AB} = \sum_{i=1}^{i \max} |\text{termes d'agglomération } i| \times \sum_{i=1}^{i \max} |\text{termes de fragmentation } i|. \quad (37)$$

Les termes d'agglomération correspondent aux deux premiers termes du membre de droite dans l'équation (18) tandis que les termes de fragmentation correspondent aux deux derniers termes du membre de droite.

Pour ajuster leur modélisation aux courbes expérimentales [Fig. 18(c)], Selomulya *et al.* ont modifié, pour chaque valeur de cisaillement, les valeurs de  $c_1, c_2$  et  $c_3$ , et de  $d_{f,\max}$ , qui correspond à la valeur finale de la dimension fractale mesurée expérimentalement [106]. Les cisaillements à  $32 \text{ s}^{-1}$ ,  $64 \text{ s}^{-1}$  et  $246 \text{ s}^{-1}$  ont été réalisés sur des particules de 380 nm de diamètre et celui à  $100 \text{ s}^{-1}$  sur des particules de 810 nm. La valeur initiale de la dimension fractale proche de 1.6 est issue de leurs données expérimentales [71]. Ce modèle a permis à Selomulya *et al.* de modéliser le pic dans l'évolution temporelle de la taille des agglomérats [Fig. 18(a,b)] et de vérifier que sous l'effet d'un faible taux de cisaillement les agglomérats se densifient tandis qu'à fort taux de cisaillement les agglomérats alternent entre des phases de fragmentation et des phases d'agglomération [106].



**Figure 18** – (a) Observations expérimentales de l'évolution temporelle des tailles des agglomérats composés de particules de 380 nm de diamètre. (b) Évolution de la taille des agglomérats ( $d_0 = 380$  nm) vers l'état stationnaire estimé par le bilan de population prenant en compte la variation de  $d_f$ . ModelFit1 :  $\dot{\gamma} = 32$  s $^{-1}$ , ModelFit2 :  $\dot{\gamma} = 64$  s $^{-1}$ , ModelFit3 :  $\dot{\gamma} = 246$  s $^{-1}$ . (c) Variation de la dimension fractale issue du bilan de population (ligne) et des expériences (symboles). Les valeurs prises pour  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  sont récapitulées dans le tableau 1. Figures extraites de [106].

$\dot{\gamma}$ (s $^{-1}$ )	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$d_{f,\max}$
32	0.05	0.1	$10^{-10}$	2.4
64	0.08	0.1	$10^{-9}$	2.6
100	0.02	0.1	$10^{-9}$	2.5
246	0.2	0.1	$5 \times 10^{-13}$	2.9

**Table 1** – Paramètres du modèle utilisé par Selomulya *et al.* pour calculer l'évolution de la dimension fractale.

Cette expression de la restructuration des agglomérats sous cisaillement est le plus souvent utilisée dans la littérature sous sa forme simplifiée, proposée par Bonamomi *et al.* [117] :

$$\frac{dd_f}{dt} = \gamma(d_{f,\max} - d_f). \quad (38)$$

Cette simplification est justifiée par le fait que le terme  $c_3 c_{AB}$  est négligeable au vu des ordres de grandeur de  $c_3$  ( $10^{-9}$ ) et de  $c_{AB}$  ( $10^{-10}$ ) par rapport à  $c_1 (R_c/R_p)^{c_2}$  qui, avec  $(R_c/R_p)^{c_2}$  nécessairement supérieur à 1, est au minimum de l'ordre de  $c_1$ , compris entre 0.02 et 0.2. De plus, il est difficile de valider les valeurs de  $c_1$  et de  $c_2$  de façon indépendante. Pour une dispersion colloïdale fixée, avec  $d_0$  et  $\phi_0$  fixés,  $d_{f,\max}$  et  $\gamma$  ne dépendent alors que du taux de cisaillement. Bonamomi propose les lois suivantes, déterminées d'après un jeu de données sur des particules de polystyrène de 810 nm de diamètre en régime turbulent [71] :

$$\begin{aligned} \gamma &= 2.38 \times 10^{-5} \dot{\gamma}, \\ d_{f,\max} &= 2.74 - 0.94 \exp(-0.02 \dot{\gamma}). \end{aligned} \quad (39)$$



## II.2.6 Viscosité de la suspension

Une fois la distribution de taille connue, la viscosité de la suspension peut être calculée par une équation de type Krieger-Dougherty [118] :

$$\eta(\phi_{\text{eff}}) = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-k}, \quad (40)$$

avec  $\eta_0$  la viscosité du solvant,  $\phi_m$  la fraction volumique maximale,  $k$  une constante comprise entre 1.8 et 2.5 et  $\phi_{\text{eff}}$  la fraction volumique effective des agglomérats, calculée en sommant le volume de chaque classe :

$$\phi_{\text{eff}} = \frac{4}{3}\pi \sum_{i=1}^{\infty} N_i R_{c,i}^3 \quad (41)$$

Certains modèles utilisent l'équation (41) pour déterminer la viscosité de la suspension à chaque pas de temps du bilan de population puis calculent le taux de fragmentation, qui dépend alors explicitement de la viscosité, en utilisant la valeur de la viscosité de la suspension calculée au pas de temps précédent [100, 109, 119, 120]. Ils prennent ainsi en compte l'impact de l'augmentation de la viscosité de la suspension, du fait de l'agglomération des particules, sur les forces hydrodynamiques appliquées par l'écoulement sur l'agglomérat.

## II.2.7 Ajustement et validation des bilans de population

L'ensemble des modèles de bilan de population étudiés présentent un ou des paramètres d'ajustement, intervenant notamment dans l'expression du taux de fragmentation. La valeur de ces paramètres est fixée en comparant le diamètre moyen mesuré expérimentalement au diamètre moyen de la distribution en taille déterminée numériquement, défini le plus souvent par [106] :

$$d[4, 3] = \frac{\sum N_i D_i^4}{\sum N_i D_i^3}, \quad (42)$$

où  $D_i = 2R_{c,i}$  est le diamètre de l'agglomérat de la classe  $i$ .

Le diamètre moyen des agglomérats peut être déterminé expérimentalement par des analyses de microscopie [116] ou par des mesures de spectrométrie par diffraction laser [15]. Notons que ces analyses ne sont pas réalisées in-situ : elles nécessitent de prélever les agglomérats et le plus souvent de diluer le prélèvement de la suspension.

Pour conclure, les modèles de bilan de population permettent de déterminer l'évolution de la distribution en taille des agglomérats. Leur utilisation nécessite de fixer la valeur de plusieurs paramètres d'ajustement en se comparant à des mesures expérimentales. L'évolution temporelle de la viscosité associée peut ensuite être déduite de celle de la distribution de taille.

### III Propriétés des gels colloïdaux de boehmite

Cette dernière partie de l'introduction dresse un rapide état de l'art des propriétés des dispersions de boehmite et plus particulièrement de la formation de gels de boehmite en milieu acide dans le but de justifier le protocole de préparation qui sera utilisé dans la suite de notre étude [voir partie II.2 du chapitre 1].

#### III.1 Généralités sur la boehmite

La boehmite  $\gamma$ -AlO(OH) est un oxy-hydroxyde d'aluminium. Elle appartient à la famille des alumines. Le terme générique d'alumine couvre quatre classes de composés d'aluminium [121] :

- les trihydroxydes d'aluminium de formule  $\text{Al}(\text{OH})_3$  : la gibbsite  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> et la bayerite  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>,
- les oxy-hydroxydes d'aluminium de formule AlO(OH) : la boehmite  $\gamma$ -AlO(OH) et la diaspore  $\alpha$ -AlO(OH),
- les alumines de transition de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : les alumine  $\chi$  et  $\kappa$  sont formées par le processus Bayer à partir de la gibbsite tandis que l'alumine  $\eta$  est issue de la décomposition thermique de la bayerite. Les alumine  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$  sont obtenues par la calcination contrôlée de la boehmite selon le processus suivant [122] :  

$$\gamma\text{-AlO(OH)} \xrightarrow{300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}} \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}} \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{900\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}} \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1000\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$$
- l'alumine  $\alpha$  de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui est la phase thermodynamiquement stable de l'oxyde d'aluminium, comme le montre la figure 19.

La boehmite peut être produite via la précipitation sol-gel [123] ou par l'utilisation de techniques dites "hydrothermales/solvothermales" qui consistent à effectuer les réactions chimiques au sein de réacteurs fermés dans lesquels la température des solvants peut être amenée à proximité de leur point critique par chauffage et par pression autogène [124]. Les précurseurs classiques sont la gibbsite, la bayerite, des sels d'aluminium ou des gels d'aluminium amorphes [125]. La morphologie de la boehmite varie en fonction des conditions de synthèse et notamment du pH [125]. Ainsi, la boehmite produite en milieu acide a une morphologie 1D en forme de tige ou fibrillaire tandis qu'en milieu basique, la morphologie formée est soit 2D plaquettaire ou 3D presque cubique comme l'illustrent les figures 20 et 21. La morphologie la plus couramment rencontrée est la morphologie en forme de plaquette.

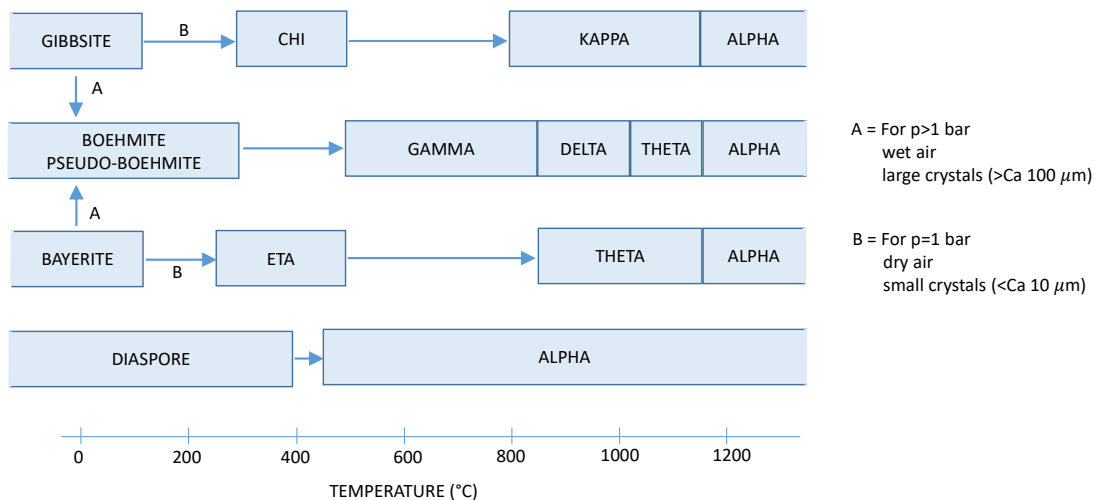


Figure 19 – Phases de l'alumine en fonction de la température. Figure reproduite d'après [126].

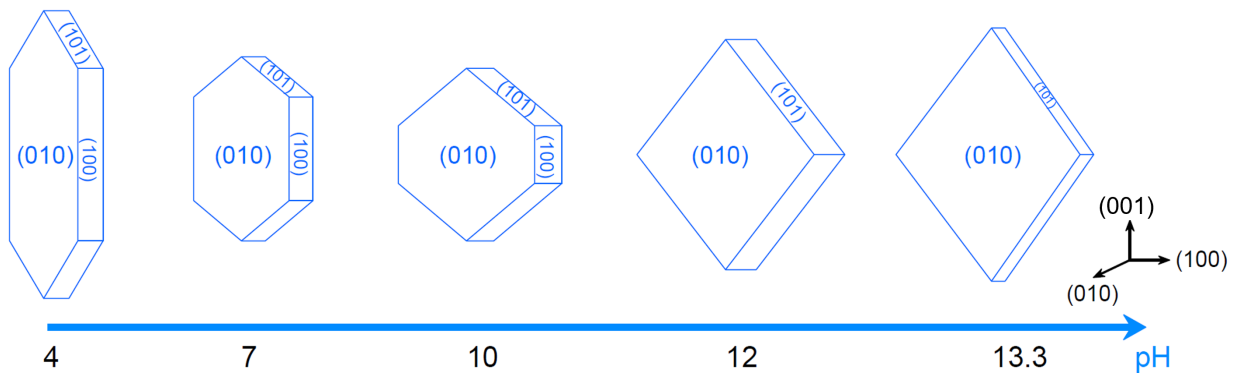


Figure 20 – Illustration de l'effet du pH sur la forme des nanocristaux de boehmite. Figure reproduite d'après [125].

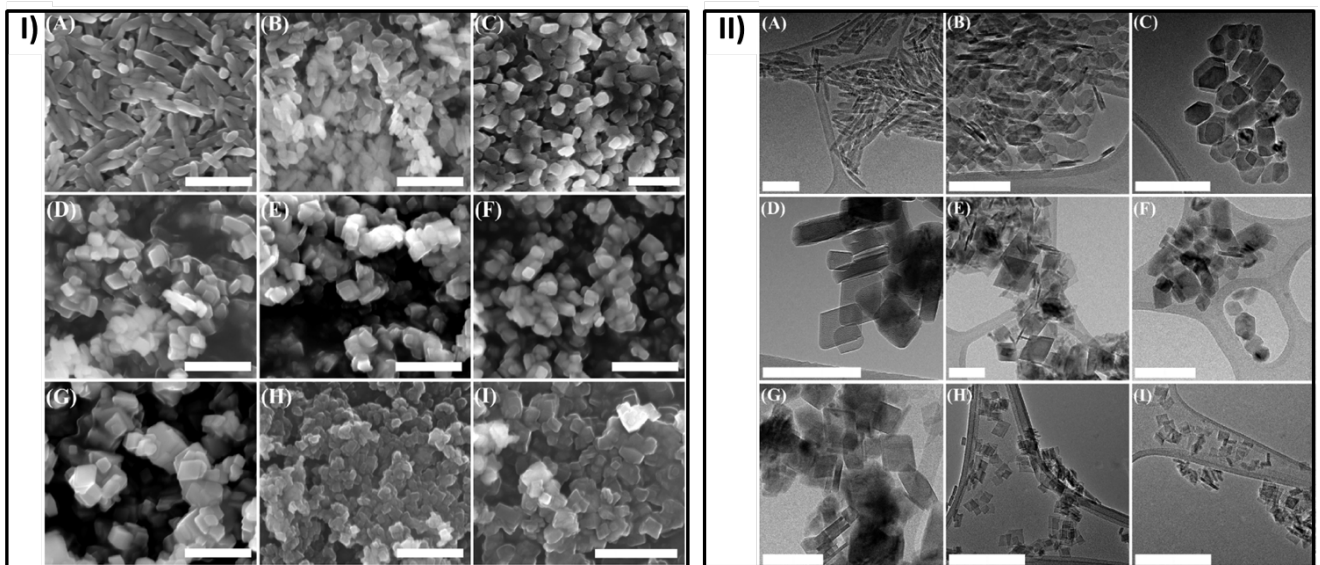


Figure 21 – (I) Images en Microscopie Électronique à Balayage et (II) en Microscopie Électronique en Transmission de boehmite synthétisée à différentes concentrations en précurseur et différents pH : (A) 0.5 M, pH 4 ; (B) 0.5 M, pH 7 ; (C) 0.5 M, pH 10 ; (D) 0.5 M, pH 12 ; (E) 0.5 M, pH 13.3 ; (F) 0.1 M, pH 10 ; (G) 0.1 M, pH 12 ; (H) 0.01 M, pH 10 ; (I) 0.01 M, pH 12. Le précurseur est un gel d'hydroxyde d'aluminium. La barre représente (I) 400 nm et (II) 200 nm. Figure extraite de [125].

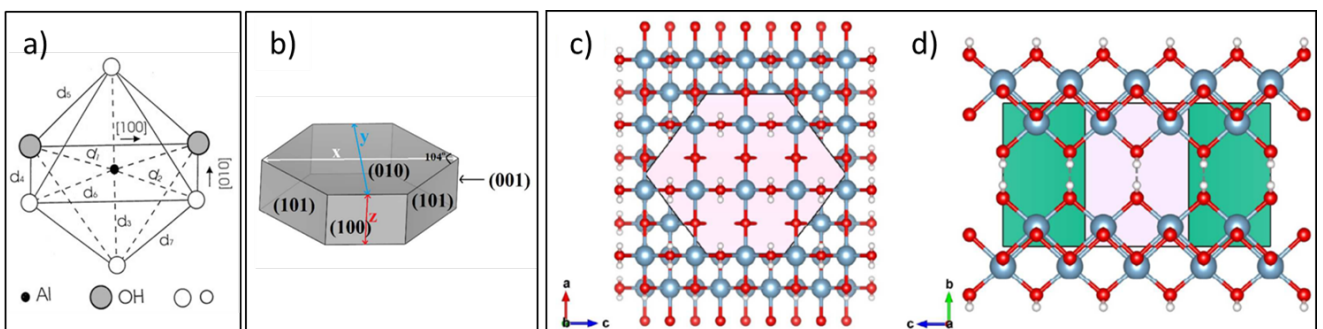
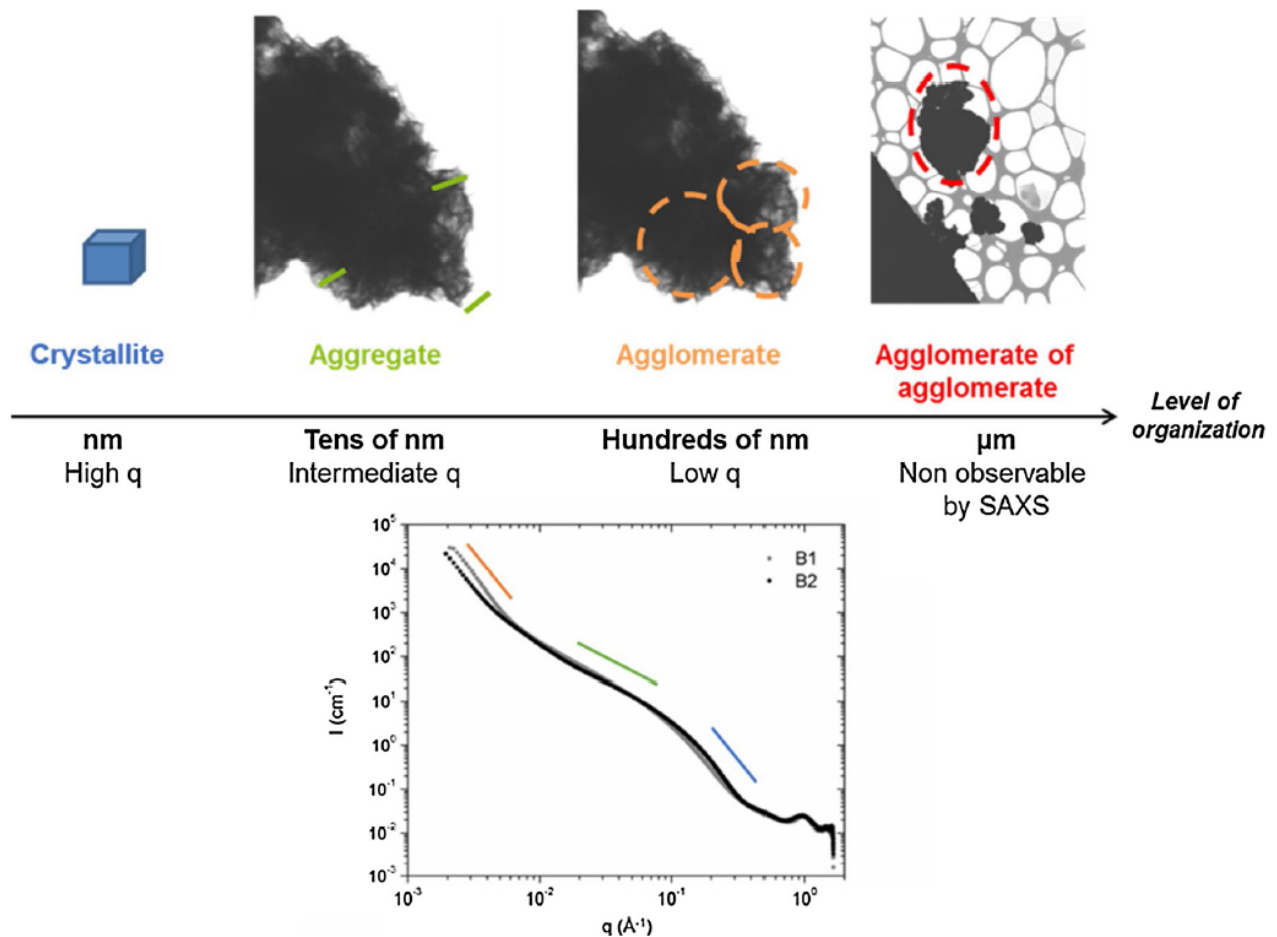


Figure 22 – (a) Représentation d'un octaèdre  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ . Figure issue de [127] (b) Schéma de la morphologie plaquettaire. Structure cristallographique de la boehmite  $\beta\text{-AlO}(\text{OH})$  (c) Vue de dessus selon (010) et (d) Vue de côté selon (100). Figures (b), (c) et (d) extraites des suppléments de [125].

La structure cristalline de la boehmite est orthorhombique. Elle est composée d’octaèdres  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  contenant un aluminium au centre, coordonné par deux hydroxyles et quatre atomes d’oxygène [Fig. 22(a)]. Les octaèdres ont une arête en commun et sont disposés en double chaînes droites appelées feuillets [Fig. 22(c) et Fig. 22(d)]. Les feuillets, alignés selon l’axe (b), sont faiblement liés par des liaisons hydrogènes [Fig. 22(d)]. La face (010) possède l’énergie de surface la plus basse : c’est la face dominante dite “basale”. Les faces (100) et (101) sont relativement stables tandis que la face (001) est moins stable car elle possède des atomes d’oxygène faiblement coordonnés qui peuvent réagir avec les ions hydroxyles et hydrogènes de l’électrolyte.

La stabilité des particules de boehmite en suspension dépend du pH de la suspension. Le point de charge nulle (pzc) est évalué par des mesures de charge de surface à 8.5 et le point isoélectrique (iep) est estimé par des mesures du potentiel zêta à 9.1 [128]. La différence observée entre ces deux valeurs a été attribuée par Wood *et al.* à une différence d’affinité de la surface avec les cations et les anions de l’électrolyte [128]. Ces valeurs nous indiquent que pour un pH inférieur à environ 9, les particules de boehmite sont chargées positivement tandis que pour un pH supérieur à environ 9, elles sont chargées négativement.

### III.2 Dispersions de boehmite : quels paramètres contrôlent la microstructure ?



**Figure 23** – Organisation de la microstructure de suspensions de boehmite obtenues par co-précipitation. Est identifiée sur le spectre d’intensité  $I(q)$  la signature de l’organisation de la microstructure à l’échelle de l’agglomérat pour  $q < 10^{-2}$  Å<sup>-1</sup> (trait orange), de l’agrégat pour  $10^{-2} < q < 10^{-1}$  Å<sup>-1</sup> (trait vert) et de la cristallite pour  $q > 10^{-1}$  Å<sup>-1</sup> (trait vert). Figure extraite de [129].

La boehmite est un matériau non toxique et peu cher, utilisé dans de nombreuses applications industrielles : adsorbants [130], revêtements [131], piles à combustible [132], LEDs [133] etc. Il est également utilisé dans d'autres domaines industriels, tels que la catalyse [129], la céramique [134] et la métallurgie pour produire de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  via une étape de calcination. De plus, la boehmite se retrouve dans un certain nombre de déchets, notamment des déchets nucléaires de deux sites aux États-Unis [73]. Les conditions expérimentales, telles que la concentration en boehmite, le pH ou la force ionique, varient fortement entre ces différentes applications et induisent donc une variété de dispersions de boehmite aux comportements distincts. Les dispersions de boehmite peuvent ainsi être classées en trois catégories. D'une part, les dispersions homogènes et stables présentant un comportement rhéologique essentiellement visqueux sont qualifiés de "sols". D'autre part, les gels sont constitués par un réseau d'agglomérats percolés. Ce sont également des dispersions homogènes et stables mais leur comportement rhéologique est caractérisé par une forte élasticité. Enfin, les mélanges solide-liquide peu stables et hétérogènes sont qualifiés de boues ou de pâtes, respectivement à faible ou à fort rapport solide/liquide [135].

Ainsi, dans certaines conditions expérimentales, les particules colloïdales de boehmite peuvent s'agglomérer, ce qui induit une modification des propriétés rhéologiques de la dispersion. La microstructure de la dispersion est alors organisée à différentes échelles, comme le montrent Speyer *et al.* par des analyses associant de la microscopie électronique en transmission à balayage et des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles sur des suspensions de boehmite obtenues par co-précipitation [129]. Dans cette étude, Speyer *et al.* identifient quatre niveaux de microstructure : (i) les cristallites dont la taille est de l'ordre du nanomètre, (ii) les agrégats de cristallites dont la taille est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, (iii) les agglomérats d'agrégats dont la taille est de l'ordre de la centaine de nanomètres et (iv) les agglomérats d'agglomérats dont la taille est de l'ordre du micromètre (Fig. 23).

Les propriétés structurales et mécaniques des dispersions de boehmite peuvent être tout d'abord contrôlées par leur formulation. Ainsi, la concentration en boehmite, la force ionique et le pH de la suspension sont trois paramètres influençant fortement les propriétés des dispersions de boehmite. Song et Chung ont notamment étudié l'évolution avec la concentration en boehmite du comportement rhéologique de dispersions de boehmite dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique [136]. Ils ont montré que l'augmentation de la concentration en boehmite fait évoluer le comportement rhéologique d'un fluide newtonien à un fluide rhéofluidifiant et thixotrope, pour lequel la viscosité, à un taux de cisaillement fixé, augmente avec la concentration en boehmite. De plus, comme prévu par les modèles présentés en partie I.2.6, le module élastique et la contrainte seuil des dispersions augmentent avec la concentration en boehmite. Buining *et al.* ont également mis en évidence une force ionique critique au-dessus de laquelle leur système, une dispersion de boehmite dans une solution d'acide chlorhydrique, s'agglomère [137]. Le pH de la suspension modifie les forces électrostatiques entre les particules de boehmite et impacte donc la dimension fractale des agglomérats, comme l'ont montré Weston *et al.* dans leur étude sur des dispersions de boehmite en milieu basique [73]. De plus, le vieillissement de la suspension peut induire une modification des propriétés de la microstructure des dispersions de boehmite, d'une part en entraînant la gélification au bout de plusieurs jours des suspensions au sein desquelles les cinétiques d'agglomération sont fortement ralenties [138], et d'autre part en augmentant le module élastique des suspensions ayant gélifiées rapidement [135]. Enfin, l'application d'une contrainte de cisaillement externe peut entraîner la rupture des agglomérats et modifier la microstructure de la suspension. Ainsi, Weston *et al.* ont mis en évidence une consolidation irréversible des agglomérats en agglomérats plus denses par l'exposition à des taux de cisaillement modérés [73].

### III.3 Préparation de gels de boehmite en milieu acide

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit est de décrire l'impact du cisaillement lors de la gélification des dispersions de boehmite utilisées dans le procédé de fabrication des supports de catalyseurs. Nous définissons le protocole de préparation des dispersions de boehmite d'après les travaux de la littérature réalisés sur des dispersions de poudre de boehmite en milieu acide qui gélifient. Trois thèses menées à l'IFPEN [139-141] ont été le point de départ de notre étude. Toutes trois utilisent la même poudre de boehmite que celle mise à notre disposition, la poudre "Pural SB3", qui sera présentée en partie II.2 du chapitre 1. L'étude de Cristiani *et al.* [138] est, quant à elle, réalisée avec de la poudre "Disperal", une poudre ayant une taille de cristallites quatre fois plus grande que dans la Pural SB3 [142, 143], ces deux poudres étant produites par la société Sasol. Shih *et al.* [35] utilisent d'une part de la poudre "Catapal" formée de cristallites élémentaires d'une taille comparable à celles de la Pural et d'autre part de la poudre "Dispal" dont les cristallites sont plus sphériques et plus petites que celles de la Catapal. Les deux poudres Dispal et Catapal sont produites par Vistal Chemical Co. Enfin, Islam *et al.* [144] utilisent une poudre de boehmite produite par BASF Chemical Company, sans que nous disposions des données sur la taille des cristallites. Les différentes poudres de boehmite ne présentent pas toutes la même dispersibilité en milieu acide : ainsi, pour certaines poudres, une partie de la poudre n'est pas mise en suspension et sédimente. Speyer *et al.* expliquent cette différence de dispersibilité des poudres par la densité des agglomérats formés lors de la dispersion de la poudre en milieu acide [129]. Ils mettent également en avant l'importance du rapport des concentrations en acide et en boehmite sur la taille des agglomérats formés.

Le tableau 2 résume les protocoles rencontrés dans la littérature. Cristiani observe un temps de gélification variant entre moins de 48h pour les suspensions les plus concentrées en boehmite ( $C_{\text{AlO(OH)}} > 326$  g/L) ou en acide ( $C_{\text{HNO}_3} > 13$  g/L) à près d'un mois pour les moins concentrées [138]. Fauchadour observe une gélification de son système après plusieurs semaines [139]. De plus, selon son étude, une concentration minimale de 4.4 g/L d'acide nitrique est nécessaire pour disperser totalement 6.67 g/L de Pural SB3. Il n'est cependant pas précisé si cette limite est fixée par le rapport des deux concentrations ou par la concentration d'acide nitrique. Shih détermine, pour les deux poudres utilisées, une concentration massique en boehmite minimale pour la gélification comprise entre 30 g/L et 60 g/L, une solution concentrée à 60 g/L mettant plusieurs jours à gélifier [35]. Nous déduisons des différents protocoles présentés que la fabrication d'un gel de boehmite nécessite de disperser la poudre de boehmite d'une part, par une action mécanique (agitation au barreau aimanté ou sonication) et d'autre part, par action chimique. La poudre de boehmite réagit en milieu acide selon les réactions chimiques :

- $\text{O-Al-OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{O-Al-OH}_2^+$  : soit une création de charges positives à la surface de la boehmite ce qui entraîne l'apparition de forces répulsives électrostatiques entre les particules de boehmite.
- $\text{AlO(OH)} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  : la dissolution partielle de la boehmite par attaque chimique entraîne la formation d'ions aluminium  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [145].

D'après la littérature, différents acides peuvent être utilisés comme agents dispersants. Est ainsi rapportée l'utilisation d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) [135, 138-141], d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) [136, 144] et d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) [146]. Les agglomérats de poudre sont brisés et dispersés jusqu'à l'échelle nanométrique par l'action conjuguée de l'acide et de l'agitation mécanique. Les particules en suspension sont alors des agrégats de cristallites élémentaires. La taille des cristallites est comprise entre 2 et 50 nm et celle des agrégats de cristallites élémentaires est estimée à plusieurs dizaines de nanomètres [139-141]. Pour des suspensions de force ionique suffisamment élevée, l'écrantage des charges de surface par les contre-ions en solution permet la formation par ces agrégats d'agglomérats liés les uns aux autres et constituant ainsi un réseau : la suspension gélifie. Le protocole utilisé dans notre étude pour préparer les dispersions de boehmite est détaillé en partie II.2 du chapitre 1.

Référence	Composition chimique	Étapes de préparation
Fauchadour [139]	AlO(OH) : 6.67 g/L HNO <sub>3</sub> : 6.3 g/L	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Introduction progressive (2-3 min) de la poudre de boehmite dans la solution d'acide nitrique</li> <li>2. Agitation au barreau aimanté</li> </ol>
Morin [140]	AlO(OH) : de 211 à 238 g/L HNO <sub>3</sub> : varie avec $C_{\text{AlO(OH)}}$ tel que $C_{\text{HNO}_3}/C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5\%$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Introduction progressive de la poudre de boehmite dans la solution d'acide nitrique sous agitation magnétique (2 min à 800 tr/min)</li> <li>2. Agitation magnétique (2 h à 300 tr/min)</li> <li>3. Centrifugation (2 h à 19000 g)</li> <li>4. Deux étapes de centrifugation (1 h à 172000 g) puis redispersion (5 min à 13500 tr/min)</li> </ol>
Gallois [141]	Suspension mère : AlO(OH) : 14 g/L HNO <sub>3</sub> : 4 g/L  Suspensions filles gélifiant : I : de $4.1 \cdot 10^{-5}$ à $1.0 \cdot 10^{-2}$ M  $\phi$ : de 0.7 à 7 %	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Préparation de la suspension mère</li> <li>2. Repos de 6 semaines (pH stabilisé à 3.5)</li> <li>3. Centrifugation (4 h à 20000 g)</li> <li>4. Surnageant dialysé contre une solution d'acide nitrique à pH = <math>5.5 \pm 0.5</math> (1 mois pour avoir le pH stabilisé à 5-6)</li> <li>5. Ajustement de la force ionique par ajout de KNO<sub>3</sub></li> <li>6. Variation de la fraction volumique par stress osmotique</li> </ol>
Cristiani [138]	AlO(OH) : de 205 à 405 g/L HNO <sub>3</sub> : de 6 à 15 g/L	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Préparation de la suspension</li> <li>2. Agitation au barreau aimanté pendant 48 h</li> </ol>
Islam [144]	AlO(OH) : de 50 à 300 g/L HCl : quantité variable afin d'obtenir un pH variant de 1.0 à 7.6	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mélange de la boehmite avec de l'eau déionisée</li> <li>2. Sonication de la suspension (2 min à 20 kHz, <math>P_{\text{max}} = 750</math> W)</li> <li>3. Agitation mécanique (20 min à 150 tr/min)</li> <li>4. Repos de 30 min</li> <li>5. Ajout de l'acide chlorhydrique</li> </ol>
Shih [35]	AlO(OH) (Catapal) : de 61 à 304 g/L HNO <sub>3</sub> : de 1.9 à 9.6 g/L en gardant un rapport molaire HNO <sub>3</sub> /AlO(OH) de 0.03 mol pour 1 mol NaOH pour ajuster le pH à 5.5	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mélange de la poudre, de l'eau distillée et de l'acide nitrique</li> <li>2. Agitation oscillante (48 h)</li> <li>3. Repos de 48 h (sédimentation)</li> <li>4. Prélèvement du surnageant</li> <li>5. Ajout de NaOH</li> </ol>
Shih [35]	AlO(OH) (Dispal) : de 61 à 334 g/L KCl : 18 g/L	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mélange de la poudre avec de l'eau distillée</li> <li>2. Ajustement de la force ionique par ajout de KCl</li> </ol>

Table 2 – Résumé de l'étude bibliographique sur la préparation de gels de boehmite.

## IV Stratégie d'étude et plan du manuscrit

Cette étude bibliographique a permis de définir les interactions gouvernant la formation d'un gel colloïdal et d'identifier différents paramètres déterminant ses propriétés mécaniques, tels que les forces interparticulaires et la fraction volumique de solide. L'influence de l'histoire du cisaillement sur la microstructure des gels colloïdaux a également été mise en évidence. Cette "mémoire des gels colloïdaux" peut être utilisée pour contrôler le scénario de gélification et la microstructure du gel formé à l'arrêt du cisaillement. La rhéologie apparaît alors comme une méthode de caractérisation pertinente pour étudier les propriétés mécaniques des gels colloïdaux de boehmite et leur dépendance à l'histoire du cisaillement. De plus, la modélisation par bilan de population a été identifiée comme une méthode numérique permettant de reproduire l'évolution temporelle de la viscosité d'une dispersion colloïdale soumise à un cisaillement. Les modèles de bilan de population présentent l'avantage de nécessiter un temps de calcul faible par rapport aux autres approches numériques. Ils doivent cependant être ajustés à l'aide de données expérimentales. Finalement, l'analyse des différents protocoles utilisés dans la littérature pour obtenir des gels de boehmite via la dispersion d'une poudre de boehmite en milieu acide a permis l'identification des différents paramètres à prendre en compte pour élaborer notre protocole de préparation de gels de boehmite. Ces éléments nous permettent de définir une stratégie d'étude afin de répondre à la question suivante :

"Quel est l'impact du cisaillement sur l'évolution de la microstructure et sur la rhéologie d'une dispersion aqueuse de poudre de boehmite en milieu acide?"

Le chapitre 1 de ce manuscrit présente le protocole de préparation des gels de boehmite, l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées pour caractériser la microstructure des gels de boehmite et leurs propriétés mécaniques, ainsi que le modèle numérique développé au cours de cette thèse.

Le chapitre 2 se concentre sur l'évolution de dispersions de particules colloïdales de boehmite au repos afin de caractériser par des mesures de rhéologie leur dynamique de gélification et les propriétés mécaniques du solide mou obtenu en fin de gélification. Nous caractérisons également la microstructure formée par microscopie et par des méthodes de diffusion de rayonnement aux petits angles. Nous analysons ensuite l'évolution temporelle de la viscosité de ces dispersions en présence d'un écoulement de cisaillement et nous proposons un modèle numérique basé sur les équations de bilan de population pour décrire cette évolution.

Le chapitre 3 étudie la modification des propriétés mécaniques et de la microstructure du gel par l'histoire du cisaillement. Nous déterminons tout d'abord l'impact du taux de cisaillement sur les propriétés mécaniques du gel qui se reforme à l'arrêt du cisaillement. Nous étudions ensuite l'impact de la déformation accumulée au cours de l'étape de cisaillement. Une étude couplant des mesures de rhéologie à des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles permet finalement d'identifier les modifications subies par la microstructure en fonction de l'histoire du cisaillement.





# Chapitre 1

## Matériels et Méthodes

Ce chapitre présente les différentes méthodes et protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail pour caractériser la microstructure et les propriétés mécaniques des gels de boehmite. Dans une dernière partie, nous décrivons le modèle de bilan de population que nous avons adapté pour reproduire l'évolution temporelle de la viscosité des suspensions de boehmite sous cisaillement.

### Sommaire

---

<b>I</b>	<b>Caractérisation de la microstructure par microscopie et diffusion de rayonnement . . .</b>	<b>49</b>
I.1	Méthodes de microscopie électronique . . . . .	50
I.2	Diffusion de rayonnement aux petits angles . . . . .	51
I.3	Diffraction des rayons X . . . . .	56
<b>II</b>	<b>Caractérisation de la poudre de boehmite et préparation des gels . . . . .</b>	<b>57</b>
II.1	Structure des cristallites de boehmite . . . . .	57
II.2	Protocole de préparation des gels de boehmite . . . . .	59
<b>III</b>	<b>Outils de caractérisation des gels colloïdaux . . . . .</b>	<b>60</b>
III.1	Caractérisation des propriétés mécaniques macroscopiques . . . . .	60
III.2	Caractérisation de l'écoulement à l'échelle mésoscopique par vélocimétrie ultrasonore . . . . .	66
III.3	Diffusion de rayons X résolue en temps couplée aux mesures de rhéologie . . . . .	68
<b>IV</b>	<b>Présentation du modèle de bilan de population . . . . .</b>	<b>69</b>
IV.1	Définition des classes d'agglomérats . . . . .	69
IV.2	Expression du bilan de population . . . . .	70
IV.3	Définition des termes d'agglomération et de rupture . . . . .	71

---

## I Caractérisation de la microstructure par microscopie et diffusion de rayonnement

Dans ce travail, la microstructure des gels de boehmite et des particules primaires les composant a été analysée en utilisant d'une part des dispositifs de microscopie électronique, qui nécessitent des étapes préalables de préparation des échantillons, et d'autre part des dispositifs de diffusion de rayonnement aux petits angles qui permettent de réaliser des analyses non-invasives.

## I.1 Méthodes de microscopie électronique

Les méthodes de microscopie électronique reposent sur l'interaction électron-matière et permettent d'imager des objets à l'échelle du nanomètre. Les électrons sont produits au sein d'un canon à électrons puis accélérés et focalisés sur l'échantillon. Les électrons issus de l'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons sont ensuite détectés pour former une image. Le faisceau transmis est utilisé pour former les images de Microscopie Électronique en Transmission (MET) tandis que les images de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) sont issues du rayonnement réémis par la surface de l'échantillon lors de l'interaction avec le faisceau électronique.

Dans le cadre de notre étude, des images de MET et de MEB ont été réalisées pour caractériser d'une part la poudre de boehmite et d'autre part le gel formé par la dispersion de la poudre dans l'acide nitrique :

- Les images de MEB de la poudre, présentées dans la partie II.1 de ce chapitre, ont été réalisées par Vincent Dolique, ingénieur de recherche au Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon, sur un MEB Supra 55 VP Zeiss. Deux distances de travail, définies comme la distance entre la dernière lentille et l'échantillon, ont été utilisées : 5.4 mm et 6.9 mm, avec des tensions d'accélération de 3.00 kV et de 4.00 kV respectivement.

- Les images de MET présentées en partie II.1 de ce chapitre et en partie I.3.1 du chapitre 2, ont été réalisées par Szilvia Karpati, ingénieur d'études au Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon. Les échantillons de poudre observés ont été préparés en suspendant 11.9 mg de poudre de boehmite dans 5 mL d'éthanol par l'application d'ultrasons à une puissance de 160 W pendant 15 min. La suspension est ensuite laissée au repos pendant une journée puis diluée d'un facteur 10 avant d'être à nouveau soniquée à 160 W pendant 15 min. Des observations ont également été réalisées sur des échantillons de suspensions de boehmite diluées pour une partie avant gélification et pour une autre partie après gélification. Ces échantillons sont préparés en diluant à l'eau distillée par un facteur 500 le gel ou la suspension à observer. L'homogénéisation est ensuite réalisée manuellement. Puis, pour l'ensemble des échantillons, un dépôt de 5  $\mu$ L de suspension est réalisé sur une grille de MET en cuivre recouverte d'une couche de carbone d'épaisseur d'environ 5 nm. Finalement, le dépôt sèche naturellement à l'air libre avant d'être observé.

- Les images de cryo-MET présentées en partie II.1 de ce chapitre ont été réalisées par Xavier Jaurand, directeur technique du Centre Technologique des Microstructures. La technique de cryo-MET repose sur l'observation de fines tranches de suspensions gelées, ce qui permet d'étudier la morphologie de particules dispersées en évitant la phase d'évaporation du solvant. Deux échantillons ont été observés : un gel de boehmite et une dilution d'un facteur 2 de ce gel. La dilution du gel est réalisée avec de l'eau distillée, au maximum 30 secondes avant la congélation. Pour les deux échantillons, un dépôt de 4  $\mu$ L est réalisé sur une grille composée d'une membrane carbone à trous. Afin de former un film ultramince sur la grille, l'excédent d'échantillon est ensuite absorbé avec un papier filtre, apposé pendant 1 seconde dans le cas des dilutions et pendant 3 cycles de 1 seconde dans le cas des gels purs. La congélation de l'échantillon au sein d'une glace amorphe est obtenue en le plongeant dans l'éthane liquide à une température de  $-170^{\circ}\text{C}$ , avec un appareil de congélation Thermo Fisher Vitrobot. Les grilles congelées sont ensuite transférées dans le porte-échantillon cryogénique du MET (modèle MET Cryo Holder Fischione 2550), lui-même maintenu à une température de  $-170^{\circ}\text{C}$ .

L'ensemble des observations de microscopie électronique ont été réalisées au Centre d'Imagerie Quantitative Lyon-Est, sur le microscope électronique en transmission JEOL 1400Flash, à une tension d'accélération de 120 kV. Les images de MET ont été obtenues avec une caméra Gatan Orius 600 et le logiciel Digital Micrograph, et les images de cryo-MET avec une Camera Gatan RIO 16 Mpx.

## I.2 Diffusion de rayonnement aux petits angles

### I.2.1 Principe général

La diffusion de rayonnement aux petits angles est une méthode de caractérisation de la microstructure des fluides complexes, non invasive et résolue en temps. Elle repose sur l'étude de l'intensité diffusée par les hétérogénéités d'un échantillon irradié par un rayonnement électromagnétique, en lumière visible ou rayons X, ou par une source de neutrons. Le rayonnement incident utilisé est un rayonnement monochromatique caractérisé par sa longueur d'onde  $\lambda$  (Fig. 1.1). Il peut être considéré comme une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  [147]. Dans le cas de la diffusion élastique, chaque hétérogénéité réémet le rayonnement incident sous la forme d'une onde sphérique divergente de même fréquence que le rayonnement incident. Le rayonnement diffusé est formé par la superposition et l'interférence de l'ensemble de ces ondes sphériques. Le retard avec lequel le rayonnement diffusé parvient en un point donné de l'espace dépend de la position des hétérogénéités. Il permet ainsi de caractériser la structure spatiale des hétérogénéités et de leurs interactions. Les détecteurs permettent d'enregistrer l'intensité du rayonnement dévié par l'échantillon, qui correspond à la somme de l'intensité transmise par l'échantillon, dirigée selon le vecteur d'onde  $\vec{k}_t = \vec{k}_i$  et la somme des intensités diffusées selon les vecteurs d'onde diffusés  $\vec{k}_d$  (Fig. 1.2). Pour une direction de diffusion caractérisée par un angle  $2\theta$  par rapport à la direction du faisceau transmis, on définit le vecteur d'onde de diffusion  $\vec{q}$  comme :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_t. \quad (1.1)$$

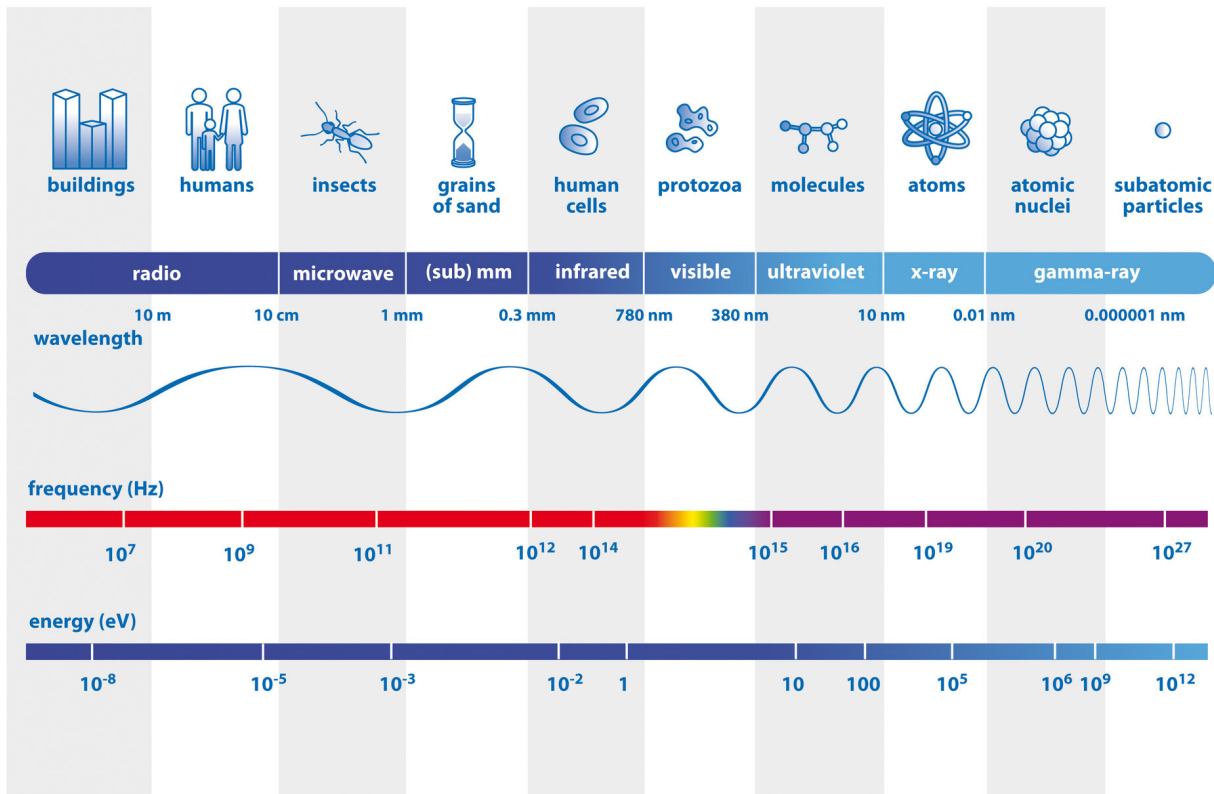


Figure 1.1 – Spectre électromagnétique, issu du site internet de l'ESA (<https://sci.esa.int/s/8OQPZpw>).

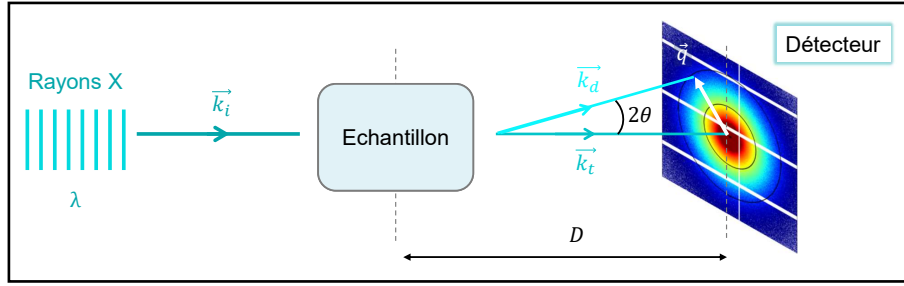


Figure 1.2 – Schéma de principe de la diffusion des rayons X aux petits angles.

L'amplitude du vecteur d'onde de diffusion  $q = |\vec{q}|$ , que nous appellerons “nombre d'onde” dans le reste du manuscrit, s'exprime alors en fonction de la longueur d'onde du rayonnement  $\lambda$  et de l'angle de diffusion  $2\theta$  :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta) \text{ dans le cas de la diffusion de la lumière,} \quad (1.2)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de l'échantillon, et

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \text{ dans le cas de la diffusion des rayons X.} \quad (1.3)$$

Il est possible de s'affranchir de l'intensité transmise, qui ne contient pas d'information sur la structure de l'échantillon étudié, en plaçant au centre de la figure de diffraction un objet réfléchissant (“beam stop”) devant le détecteur. L'intensité enregistrée correspond alors à l'intensité diffusée. Elle décrit la distribution spatio-temporelle des hétérogénéités de l'échantillon par une transformée de Fourier de la densité de longueur de diffusion  $\rho_{ld}$  :

$$I(\vec{q}, t) = \left| \int_V \rho_{ld} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \right|^2. \quad (1.4)$$

Dans le cas de la diffusion des rayons X, la densité de longueur de diffusion  $\rho_{ld}$  correspond au nombre d'électrons par unité de volume au voisinage du point  $x$  et à l'instant  $t$ , elle s'exprime en  $\text{nm}^{-2}$ . Le résultat d'une expérience de diffusion de rayonnement aux petits angles est donc une figure de diffraction à deux dimensions, centrée sur le faisceau transmis. Les intensités mesurées à une même distance du centre de cette figure de diffraction sont définies pour le même nombre d'onde  $q$ . Dans le cas de particules homogènes de densité de longueur de diffusion  $\rho_p$  dispersées dans un solvant  $\rho_s$ , le contraste de l'échantillon s'exprime comme  $\Delta\rho = \rho_p - \rho_s$ . Afin de s'affranchir de la contribution du solvant, l'intensité diffusée par le solvant seul est mesurée puis soustraite à la figure de diffraction obtenue pour l'échantillon.

L'échelle caractéristique  $L$  à laquelle l'hétérogénéité de l'échantillon est sondée par le rayonnement dépend du vecteur d'onde de diffusion selon l'expression :

$$L \sim \frac{2\pi}{q} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}. \quad (1.5)$$

Ainsi, la caractérisation des structures aux petites échelles de taille, correspondant à la taille des particules primaires, se fait aux nombres d'ondes élevés tandis que l'étude de l'organisation de la microstructure à plus grande échelle nécessite de travailler à des valeurs de nombre d'onde plus faibles. La gamme de tailles pouvant être étudiée sur un dispositif expérimental donné est fixée par l'angle  $\theta$  dont la valeur peut être modifiée en ajustant la distance  $D$  entre l'échantillon et le détecteur. Ainsi, pour observer des structures de grande taille,

il faut diminuer l'angle  $\theta$  et donc augmenter la distance échantillon-détecteur. La longueur d'onde du faisceau incident détermine également les tailles sondées lors des mesures de diffusion : l'augmentation de la longueur d'onde du rayonnement utilisé permet de réaliser des mesures à des échelles de taille plus importantes.

### I.2.2 Intensité diffusée et modèle de Teixeira pour une structure fractale

L'intensité diffusée par des systèmes constitués de particules élémentaires monodisperses peut s'exprimer comme :

$$I(q) \propto \phi V_p \delta \rho^2 P(q) S(q) \quad (1.6)$$

où  $\phi$  est la fraction volumique solide de boehmite au sein des dilutions,  $V_p = 4/3\pi R_p^3$  le volume des particules élémentaires de rayon  $R_p$ ,  $\Delta\rho = \rho_p - \rho_{\text{solvant}}$  le contraste de l'échantillon avec  $\rho_{\text{solvant}}$  et  $\rho_p$  respectivement la densité de longueur de diffusion du solvant et des particules élémentaires.  $P(q)$  est appelé facteur de forme et  $S(q)$  facteur de structure. Ces deux termes correspondent respectivement à l'intensité diffusée par les particules élémentaires en régime très dilué et aux interférences induites par l'organisation spatiale de ces particules en régime semi-dilué ou concentré.

Le modèle de Teixeira exprime  $P(q)$  et  $S(q)$  dans le cas d'agglomérats fractaux formés de particules élémentaires sphériques selon [148] :

$$P(q) = F(qR_p)^2 \quad \text{où la fonction } F(x) \text{ est définie par } F(x) = \frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3} \quad (1.7)$$

et

$$S(q) = 1 + \frac{d_f \Gamma(d_f - 1)}{[1 + 1/(q^2 \xi^2)]^{(d_f - 1)/2}} \frac{\sin[(d_f - 1) \arctan(q\xi)]}{(qR_0)^{d_f}}, \quad (1.8)$$

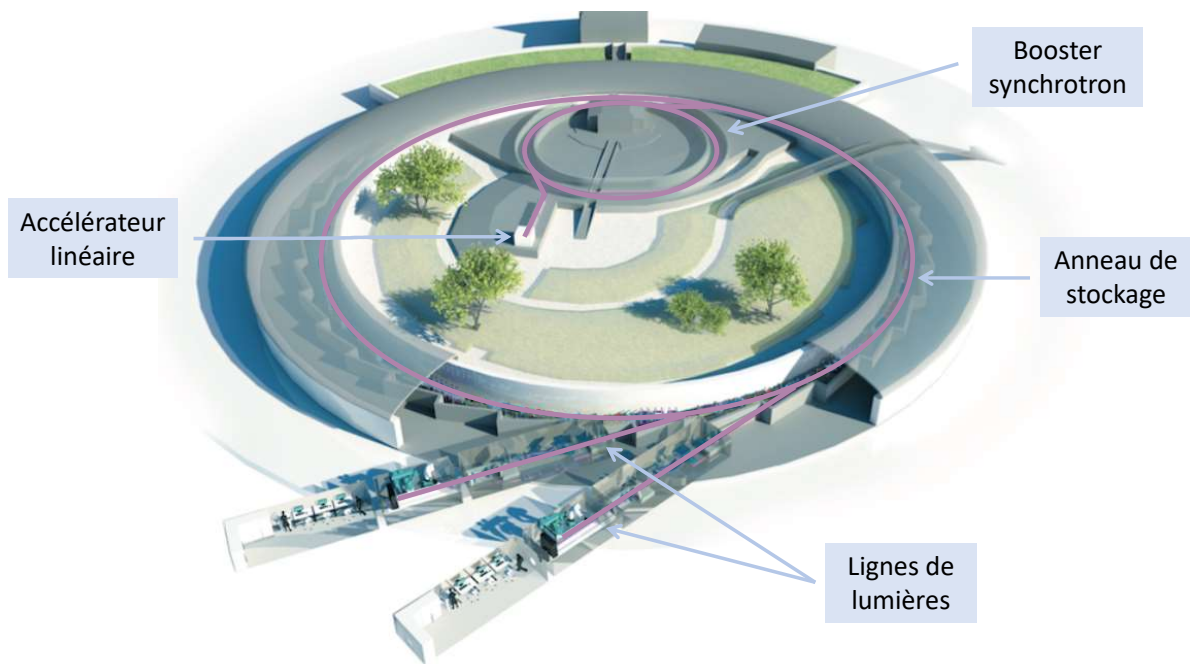
où  $d_f$  est la dimension fractale des agglomérats et  $\xi$  une longueur de coupure qui représente la distance caractéristique au-dessus de laquelle la distribution de masse n'est plus décrite par le modèle fractal. La distance  $\xi$  peut ainsi être assimilée à la taille maximale d'un agglomérat fractal.  $\Gamma$  désigne la fonction Gamma définie par :

$$\Gamma : z \rightarrow \int_0^{+\infty} t^z e^{-t} dt. \quad (1.9)$$

L'ajustement des données par la modèle de Teixeira est réalisé sur le logiciel SasView. Les paramètres d'ajustement sont la dimension fractale  $d_f$ , la longueur de corrélation  $\xi$  et le rayon  $R_p$  des particules élémentaires. La polydispersité des tailles  $R_p$  des particules élémentaires peut être prise en compte en calculant l'intensité moyenne induite par une population de particules dont la taille est décrite par une distribution. Dans nos analyses, nous utiliserons la distribution de Schulz [149], qui est le modèle de polydispersité recommandé dans la documentation du logiciel.

### I.2.3 Diffusion statique de rayons X sur la ligne ID02 de l'ESRF

Dans le cadre de notre étude, les structures à caractériser ont des tailles comprises entre une dizaine de nanomètres et une dizaine de micromètres. Ces gammes de taille sont accessibles en utilisant la diffusion du rayonnement X. Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde varie entre 0.01 et 10 nm, soit une gamme de taille de l'ordre de la distance entre les atomes dans la matière condensée. Les rayons X peuvent interagir avec les électrons des atomes et l'analyse du rayonnement diffusé par l'échantillon renseigne alors sur l'organisation de sa microstructure.



**Figure 1.3** – Schéma de l'European Synchrotron Radiation Facility, issu du site internet de l'ESRF (<https://www.esrf.fr/fr/home/about/synchrotron-science/synchrotron.html>).

La diffusion des rayons X aux petits angles repose sur les fluctuations de densité électronique comme source de contraste et nécessite l'utilisation de rayons X de très haute énergie, pouvant pénétrer profondément dans la matière sans être atténués, afin de récupérer une intensité diffusée satisfaisante. Ces “rayons X durs”, caractérisés par une énergie supérieure à 10 keV, sont émis par des électrons de haute énergie lors d'un changement de direction. La production de ces électrons de haute énergie n'est possible qu'au sein d'accélérateurs de particules, aussi appelé synchrotrons. Seulement une quinzaine de synchrotrons au monde sont capables de produire des rayons X possédant une telle énergie. L'un d'entre eux est l'European Synchrotron Radiation Facility, situé à Grenoble. Les différents éléments le constituant sont schématisés sur la figure 1.3. Les électrons sont émis par paquets au niveau de l'accélérateur linéaire puis sont progressivement accélérés par des ondes électromagnétiques jusqu'à atteindre une vitesse proche de celle de la lumière. Ils sont ensuite dirigés dans un anneau de 300 mètres de circonférence, le “booster synchrotron”, au sein duquel ils atteignent leur énergie finale de 6 MeV en 50 ms. Ils sont finalement envoyés dans l'anneau de stockage, un anneau de 844 mètres de circonférence à une pression de  $10^{-9}$  mbar. Les aimants placés au sein de l'anneau vont accélérer les électrons, qui perdent alors de l'énergie sous la forme de rayonnement électromagnétique : le faisceau de rayons X est formé. Ce faisceau est utilisé sur les 50 lignes de lumière situées tout autour de l'anneau de stockage. Une ligne de lumière est composée d'une cabine d'optique, où le faisceau est modifié pour obtenir la longueur d'onde désirée, d'une cabine d'expérience, dans laquelle est positionné l'échantillon de matière à étudier ainsi qu'un ou plusieurs détecteurs enregistrant l'intensité diffusée au moment de l'interaction des rayons X avec la matière, et d'une cabine de contrôle.

La ligne ID02 de l'ESRF permet de réaliser des mesures résolues en temps de diffusion de rayons X à petits et très petits angles. Ces mesures sont désignées par les acronymes “SAXS” et “USAX” (Small et Ultra Small X-ray Scattering en anglais). La longueur d'onde du rayonnement X utilisé est de 1 Å et la distance entre l'échantillon et le détecteur peut varier entre 0.8 m et 31 m, comme représenté sur le schéma de la figure 1.4, ce qui permet de couvrir une gamme de nombres d'onde s'étendant de  $0.002 \text{ nm}^{-1}$  à  $50 \text{ nm}^{-1}$  [150]. Les mesures peuvent être réalisées sur des échantillons chargés dans un capillaire ou au sein d'un rhéomètre [voir partie III.3].

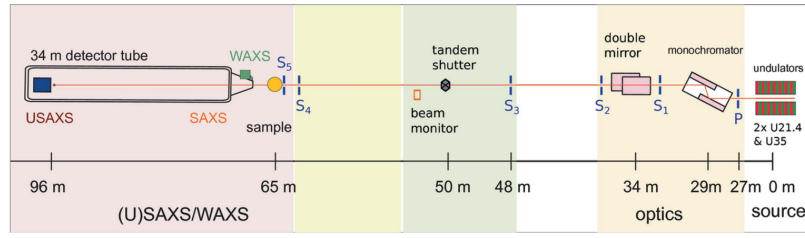


Figure 1.4 – Schéma de la ligne ID02, indiquant la position des principaux composants, extrait de la référence [150].

### I.2.4 Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière, ou “Dynamic Light Scattering (DLS)” en anglais, permet de déterminer la taille de particules en suspension à partir de la dépendance temporelle de l’intensité lumineuse diffusée par ces particules. L’intensité diffusée par l’ensemble des  $N$  particules en suspension s’exprime selon :

$$I_S(t) = I_{S,1}(t) \left[ N + 2 \sum_{j>i=1}^N \cos(\delta_i(t) - \delta_j(t)) \right] \quad (1.10)$$

avec  $I_{S,1}(t)$  l’intensité diffusée par une unique particule dont les dimensions sont petites devant la longueur d’onde du rayonnement  $\lambda$ ,  $\delta_i$  la phase associée au champ électrique réémis par une particule désignée par l’indice  $i$  et  $\delta_j$  la phase associée au champ électrique réémis par une autre particule désignée par l’indice  $j$ . Du fait de l’agitation thermique, les particules en suspension sont soumises à un mouvement thermique aléatoire appelé mouvement brownien. Les phases  $\delta_i$  évoluent donc au cours du temps : l’intensité diffusée peut ainsi varier entre zéro et deux fois sa valeur moyennée sur le temps  $\langle I_S \rangle = NI_{S,1}(t)$ . Le temps caractéristique sur lequel les valeurs de  $I_S(t)$  restent corrélées correspond au temps caractéristique des fluctuations de concentration au sein du volume sondé, soit le temps caractéristique pour qu’une distribution de particules “perde la mémoire” de son organisation spatiale sur le volume de taille caractéristique  $\sim 1/q$ . En faisant l’hypothèse que (i) les particules n’interagissent pas entre elles et (ii) la détection de l’intensité diffusée est homodyne, ce temps  $\tau_c$  dépend de l’angle  $2\theta$  entre le faisceau incident et le détecteur, de la taille des particules, de la température  $T$  et de la viscosité du solvant  $\eta_s$  :

$$\tau_c = \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{2Dq^2}, \quad (1.11)$$

où  $q$  correspond au nombre d’onde défini par l’équation (1.2) et  $D$  est le coefficient de diffusion des particules, relié par la relation de Stokes-Einstein au rayon hydrodynamique  $R_H$  des particules, assimilées à des sphères :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D}, \quad (1.12)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\eta_s = 1$  mPa.s la viscosité du solvant, ici celle de l’eau.  $\tau_c$  augmente donc avec la taille des particules : plus les particules sont petites, plus elles diffusent rapidement et la corrélation du signal est perdue plus rapidement.  $\tau_c$  varie ainsi entre quelques microsecondes pour des macromolécules et plusieurs millisecondes pour des objets de la taille d’une cellule.

Le dispositif de diffusion dynamique de la lumière Brookhaven utilisé pour acquérir les résultats de la partie I.3.1 du chapitre 2 est présenté en figure 1.5. Le faisceau lumineux est émis par un laser à diode de longueur d’onde 532 nm. Sa puissance et sa polarisation sont adaptées par un ensemble d’éléments optiques.



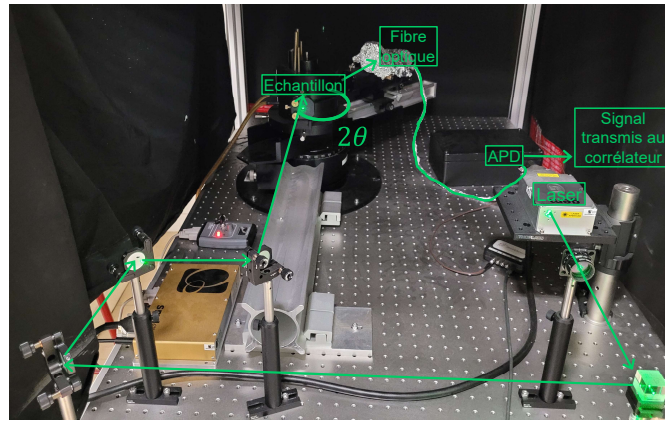


Figure 1.5 – Dispositif expérimental de diffusion dynamique de la lumière.

Une lentille convergente focalise le faisceau sur l'échantillon immergé dans un bain adaptateur d'indice dont la température est contrôlée. Un goniomètre permet de faire varier l'angle  $2\theta$  entre le faisceau incident et la fibre optique détectant les photons diffusés par l'échantillon dans cette direction. Les angles  $2\theta$  accessibles sont compris entre  $15^\circ$  et  $150^\circ$ . Un module photodiode à avalanche (module "APD") convertit ce signal lumineux en signal électronique et l'envoie au corrélateur, qui calcule la fonction d'autocorrélation  $\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle_t$  du signal pour un ensemble de retards  $\tau$ , sur une durée  $2T_{\text{acq}}$  de l'ordre de la minute :

$$G^{(2)}(q, \tau) = \frac{1}{2T_{\text{acq}}} \int_{-T_{\text{acq}}}^{T_{\text{acq}}} I(q, t)I(q, t + \tau) dt. \quad (1.13)$$

$G^{(2)}(q, \tau)$  caractérise la perte de corrélation du signal en fonction du temps. Elle peut être normalisée selon :

$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2}. \quad (1.14)$$

Dans le cas d'une suspension de particules browniennes monodisperses, la fonction  $g^{(2)}(q, \tau)$  s'exprime selon :

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + f \cdot e^{-\tau/\tau_c}, \quad (1.15)$$

où  $\tau_c$  est le temps caractéristique exprimé dans l'équation (1.11). Le facteur  $f$  est un paramètre qui peut varier entre 0 et 1. Il dépend du nombre d'aire de cohérence détectées sur la surface du détecteur.

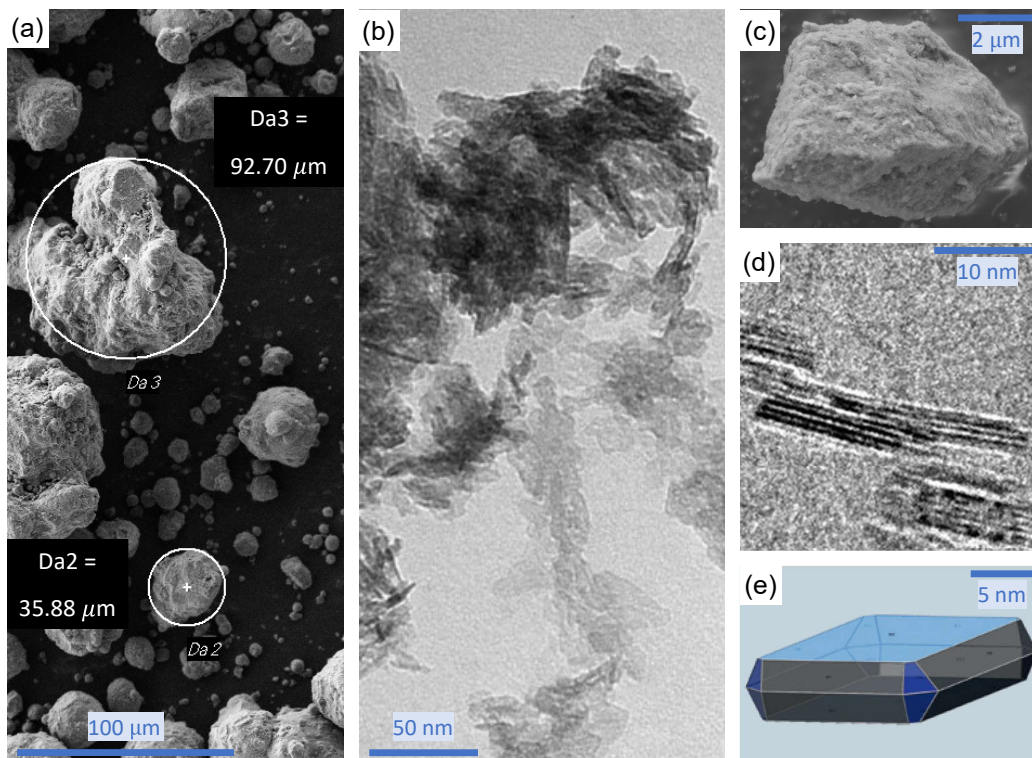
### I.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet la caractérisation des matériaux cristallins. Dans la partie II.1 ci-dessous, nous l'appliquons à la poudre de boehmite utilisée dans l'ensemble de ce travail. Cette analyse a été réalisée par Szilvia Karpati, sur le diffractomètre PANalytical X'Pert PRO dont le rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  est produit par une anticathode de cuivre fonctionnant à une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Cette méthode de caractérisation repose sur l'analyse du signal issu de l'interférence des rayons diffractés par les électrons des atomes de l'échantillon, tracé sous la forme d'un diffractogramme représentant l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Les angles auxquels sont observés les pics d'intensité sont reliés aux distances entre plans atomiques par la loi de Bragg. La position des pics permet l'identification des phases cristallines présentes et la largeur des pics caractérise la taille et la forme des cristallites.

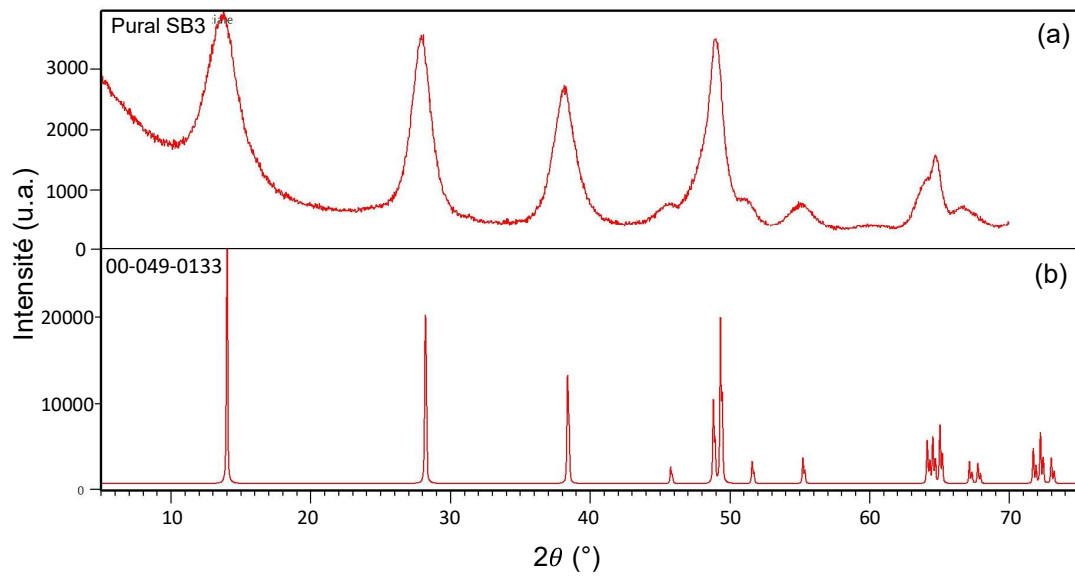
## II Caractérisation de la poudre de boehmite et préparation des gels

### II.1 Structure des cristallites de boehmite

Les suspensions colloïdales de boehmite sont préparées à partir de poudre de Pural SB3, produite par la société Sasol via l'hydrolyse d'alcoolate d'aluminium (procédé Ziegler). Le diamètre médian des agglomérats de poudre est annoncé à  $45 \mu\text{m}$  [142], ce qui est en accord avec les valeurs mesurées sur les images de MEB [Fig. 1.6(a,c)]. Ces agglomérats sont constitués de cristallites plaquettaires schématisées sur la figure 1.6(e), et observées en MET [Fig. 1.6(b)]. La structure en feuillet des cristallites de boehmite est clairement visible sur les images de cryo-MET [Fig. 1.6(d)]. Cependant pour une partie des observations réalisées en MET, nous ne distinguons pas la forme en plaquette des cristallites, il semble donc qu'une partie de la poudre soit amorphe. La largeur des pics dans le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de Pural SB3 [Fig. 1.7(a)] peut également indiquer que la poudre de boehmite n'est pas entièrement cristalline ou que la longueur de cristallisation est faible. En effet, des pics fins comme ceux observés dans le profil de référence de boehmite orthorhombique [Fig. 1.7(b)] sont attendus pour un système entièrement cristallin. De plus, la position des pics constitue une signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur du cristal, et notamment de la distance entre atomes et entre les plans intracristallins. La position des pics dans le signal obtenu pour la Pural SB3 coïncide parfaitement avec la position des pics dans un profil de référence de la boehmite, dont la structure cristalline est orthorhombique [voir partie III.1 de l'introduction]. La poudre de Pural SB3 est donc bien uniquement constituée de boehmite.

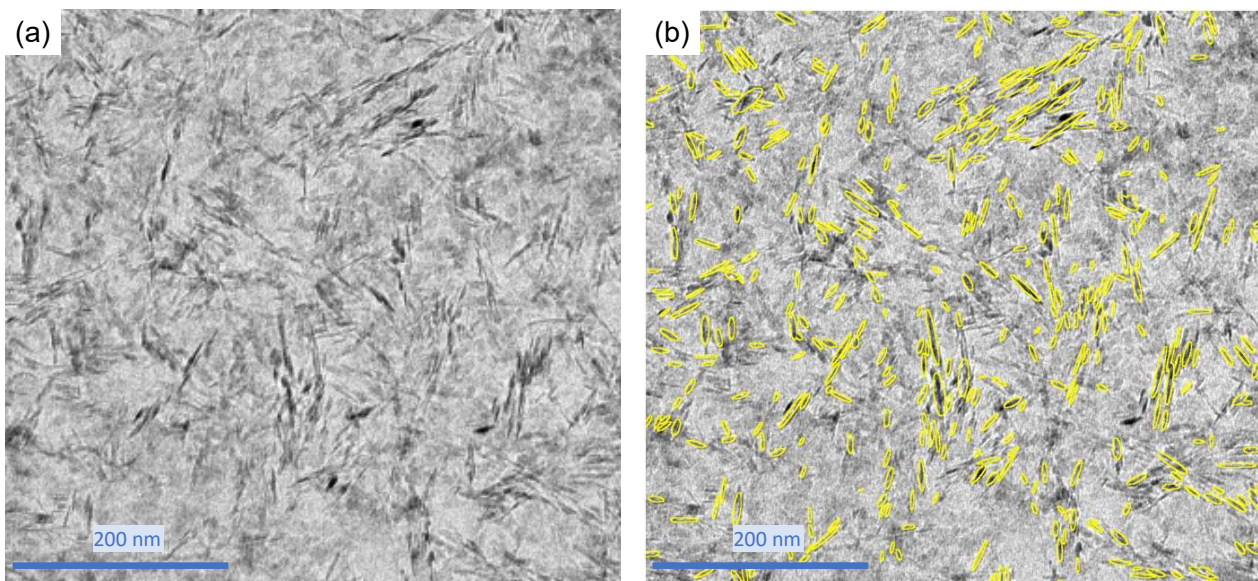


**Figure 1.6** – Poudre de Pural SB3 (a) observée au MEB, (b) dispersée dans de l'éthanol par ultrasons avant séchage et observée au MET. (c) Agglomérat de poudre de Pural SB3 observé au MEB, (d) Observation au cryo-MET de cristallites, constituées d'empilement de feuillets espacés de  $0.75 \text{ nm}$ , contenues dans un gel dilué d'un facteur 2 à l'eau (e) Schéma d'une cristallite de Pural SB3 [142].

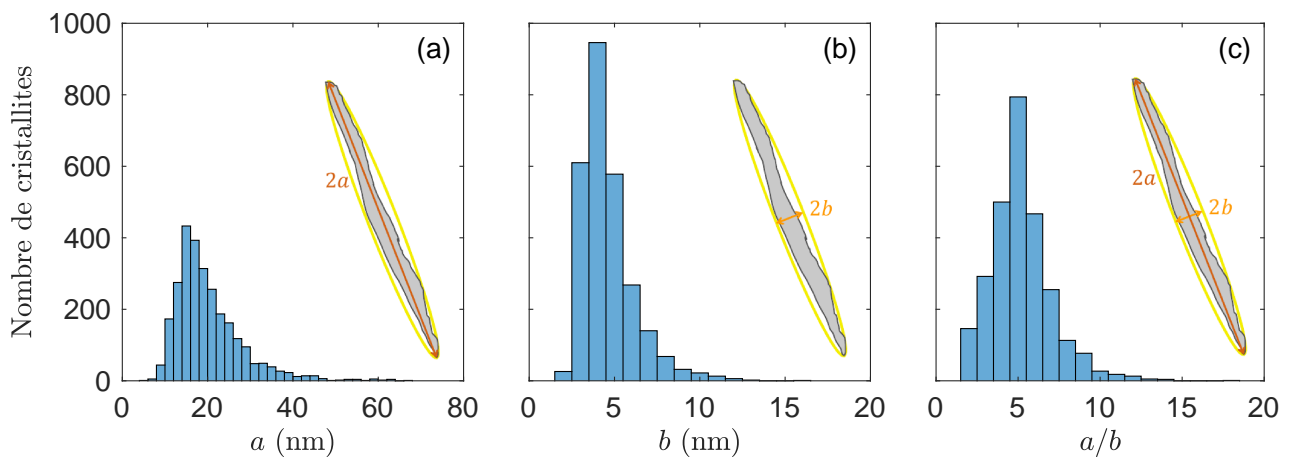


**Figure 1.7** – Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de (a) la poudre de Pural SB3 avec (b) un profil de référence de boehmite orthorhombique (Référence JCPDS 00-049-0133).

Une analyse par traitement d'images réalisées sur 5 images différentes de cryo-MET nous a permis de caractériser la dispersion des tailles des cristallites élémentaires. Sur la figure 1.8, les cristallites qui apparaissent foncées sont vues sur la tranche tandis que les cristallites qui apparaissent plus claires sont vues de face. L'analyse est réalisée en utilisant seulement les cristallites vues sur la tranche, plus facilement identifiables. Les cristallites sont assimilées à des ellipses dont l'axe principal  $a$  correspond à la largeur de la plaquette et l'axe secondaire  $b$  à son épaisseur. Les distributions des tailles  $a$  et  $b$  ainsi que du rapport d'aspect  $a/b$  sont représentées en figure 1.9. Leur axe principal mesure  $18 \pm 8$  nm, leur axe secondaire  $4 \pm 2$  nm et leur rapport d'aspect moyen vaut  $5 \pm 2$ . La polydispersité des tailles est importante : elle est caractérisée par un écart-type relatif de 40 %.



**Figure 1.8** – (a) Observation au cryo-MET de cristallites, contenues dans un gel de boehmite. (b) Ellipses équivalentes utilisées pour déterminer la taille des cristallites.



**Figure 1.9** – Distribution de taille de (a) l'axe principal  $a$  et (b) l'axe secondaire  $b$ , et (c) du rapport d'aspect  $a/b$  des ellipses représentant les cristallites primaires. Les statistiques sont obtenues par l'analyse de 2 712 cristallites.

## II.2 Protocole de préparation des gels de boehmite

La Pural SB3 a la particularité d'être une poudre de boehmite considérée comme 100% dispersible [139] : l'ensemble de la poudre peut être mise en suspension contrairement à d'autres types de boehmite (B7 [141], Versal 700, GSV 1097, Versal 250 [139]) pour lesquelles une partie de la poudre sédimente. Un protocole de préparation de gels de boehmite en milieu acide, rapide et facile à mettre en oeuvre, a été mis au point afin de pouvoir analyser de nombreux échantillons de gels. Ce protocole se base sur la dispersion totale de la poudre de boehmite Pural SB3 dans une suspension aqueuse d'acide nitrique. La nomenclature utilisée pour définir la composition du gel étudié est la suivante :  $[B = C_{\text{AlO}(\text{OH})}, A = C_{\text{HNO}_3}]$  g/L avec B la concentration massique en boehmite et A celle en acide nitrique, correspondant respectivement à la masse de poudre de boehmite et à la masse en acide nitrique par litre de suspension. Le protocole de préparation des gels de boehmite se compose alors des étapes suivantes :

- Une solution d'acide nitrique à la concentration A souhaitée est préparée.
- La masse de boehmite nécessaire à l'obtention d'une suspension de concentration B y est ajoutée sous forme de poudre.
- L'ensemble est mélangé au barreau aimanté à 600 rpm jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène à l'oeil, soit au moins 15 min.
- La suspension est ensuite mélangée à 1800 tours par minute pendant 15 min à l'aide d'un agitateur Turrax IKA RW20 équipé d'un disque dissolvant R1303.

Un ensemble de compositions ont été testées lors d'une étude préliminaire. Les suspensions présentant des concentrations inférieures à 30 g/L en boehmite et/ou 8 g/L en acide nitrique ne gélifient pas sur une durée d'une semaine. Ces deux valeurs, soit  $B = 30$  g/L et  $A = 8$  g/L, fixent les valeurs minimales utilisées dans notre étude. Nous avons également observé qu'une concentration en acide nitrique supérieure à 20 g/L amène la gélification d'une suspension concentrée à 123 g/L en boehmite avant l'arrêt de l'agitation. Nous fixons donc une valeur maximale en acide nitrique à 20 g/L pour notre étude. La gamme de compositions des gels étudiés dans ce travail est représentée en figure 1.10.

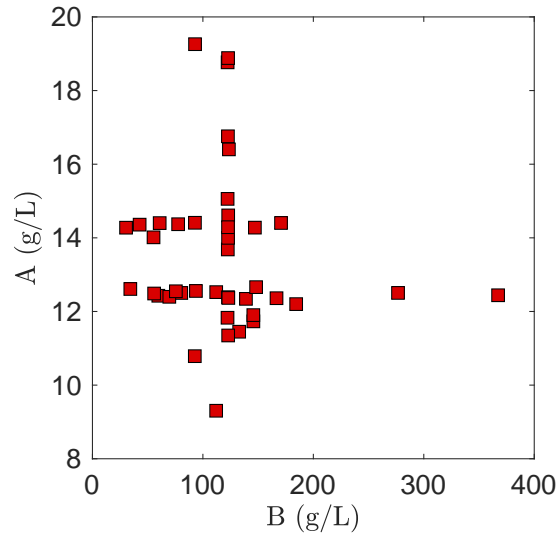


Figure 1.10 – Composition des gels étudiés.

Lors de notre étude préliminaire, nous avons fait varier la concentration en boehmite autour d’une concentration en acide nitrique d’environ 12 g/L puis nous avons fixé la concentration de référence en acide à 14 g/L, afin d’obtenir une gélification plus rapide [voir partie I.1 du chapitre 2]. La concentration de référence en boehmite a été fixée par des mesures de rhéologie réalisées dans la partie I.2.3 du chapitre 2.

La composition du gel de référence de notre étude est  $[B=123, A=14]$  g/L.

### III Outils de caractérisation des gels colloïdaux

#### III.1 Caractérisation des propriétés mécaniques macroscopiques

##### III.1.1 Dispositif rhéologique

La rhéologie consiste en l’étude de l’écoulement et de la déformation d’un matériau soumis à une force mécanique [151]. Dans le cas d’un gel colloïdal, une étude rhéologique permet de caractériser à l’échelle macroscopique la structure du réseau formé par les agglomérats, structure dépendant de multiples paramètres tels que la taille et la forme des agglomérats, leur concentration et les interactions interparticulaires [8].

Les mesures de rhéologie sont réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée ARG2 de TA Instruments [Fig. 1.11(a)], équipé d’une géométrie de Couette [Fig. 1.11(b,c)], immergée dans un bain d’eau maintenu à une température de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . La géométrie de Couette est constituée de deux cylindres coaxiaux de hauteur  $h = 58$  mm. Le rotor interne a un rayon  $R_1 = 24$  mm et le stator externe a un rayon  $R_2 = 25$  mm. L’entrefer  $e = R_2 - R_1$  est alors de 1 mm. La contrainte imposée est contrôlée par l’intermédiaire du couple  $\Gamma$  du moteur entraînant le rotor. Le cisaillement est déterminé à partir de la mesure de la vitesse de rotation du rotor  $\Omega$ . Dans l’approximation d’un entrefer petit, soit  $e \ll R_1$ , le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et la force tangentielle par unité de surface ou contrainte de cisaillement  $\sigma$  sont quasiment uniformes au sein de la cellule de Couette.

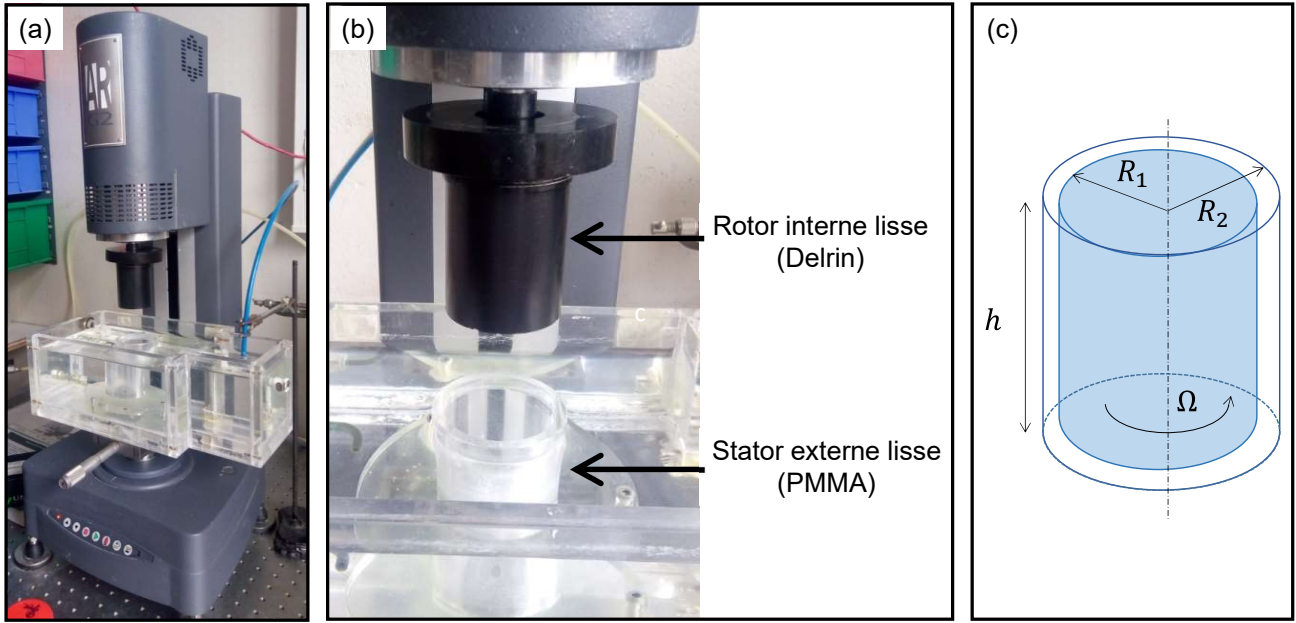


Figure 1.11 – (a) Rhéomètre ARG2, (b) Géométrie de Couette, (c) Schéma d'une géométrie de Couette.

En se plaçant dans un repère à coordonnées cylindriques  $(r, \theta, z)$ , et en considérant un écoulement stationnaire, axisymétrique et invariant par translation verticale au sein de la cellule de Couette, le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , soit la composante  $r\theta$  du tenseur des taux de déformation, et la contrainte de cisaillement  $\sigma$ , soit la composante  $r\theta$  du tenseur des contraintes, ont pour expression :

$$\dot{\gamma} = r \frac{\partial(v_\theta/r)}{\partial r} = \frac{R_1 \Omega}{e} = \frac{v_0}{e} \quad \text{avec } v_0 = R_1 \Omega \text{ la vitesse du rotor,} \quad (1.16)$$

$$\sigma = \frac{\Gamma}{2\pi R_1^2 h}. \quad (1.17)$$

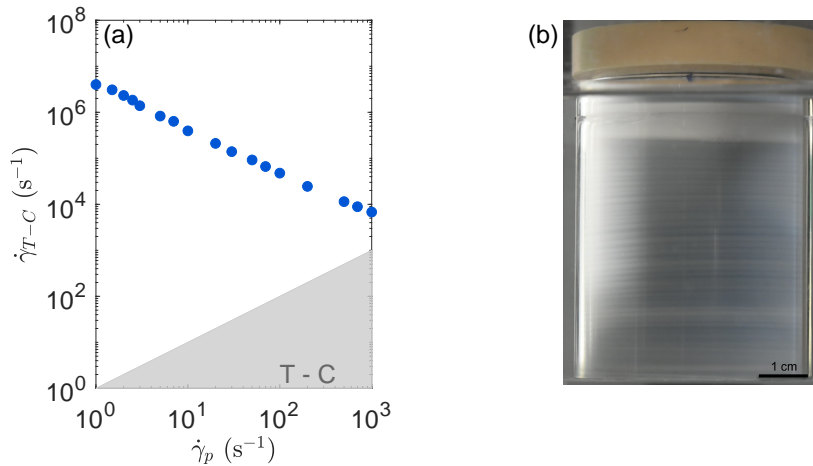
La viscosité est alors déduite par l'égalité  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ .

### III.1.2 Limites de l'hypothèse d'écoulement purement tangentiel

L'hypothèse d'un écoulement purement tangentiel, ne présentant pas de composante selon l'axe vertical de la cellule de Couette  $\vec{e}_z$ , n'est plus respectée à fort taux de cisaillement. Ainsi, l'écoulement au sein du rhéomètre peut être soumis à l'instabilité de Taylor-Couette [152]. Cette instabilité correspond à la transition d'un écoulement stationnaire, axisymétrique et invariant par translation verticale à un écoulement instable, au sein duquel s'étendent des rouleaux toriques contrarotatifs centrés autour de l'axe de rotation du rotor. La transition vers ce régime instable brise la symétrie de translation verticale, tout en gardant la stationnarité et l'axisymétrie de l'écoulement. Dans le cas d'un fluide newtonien, elle a lieu pour un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_{T-C}$  tel que le nombre de Taylor dépasse une valeur critique :

$$\text{Ta} = \frac{\Omega^2 R_1 e^3}{\nu^2} > 1708, \quad (1.18)$$

où  $\nu = \eta/\rho$  est la viscosité cinématique du fluide.



**Figure 1.12** – (a) Taux de cisaillement théorique critique  $\dot{\gamma}_{T-C}$  correspondant au seuil de l’instabilité de Taylor-Couette pour un fluide newtonien de viscosité égale à celle d’une suspension de boehmite de composition [B=123, A=14] g/L mesurée à  $\dot{\gamma}_p$ . La zone grise correspond aux taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_{T-C}$ . (b) Rouleaux, espacés d’environ 1.3 mm, observés à  $\dot{\gamma}_p = 200 \text{ s}^{-1}$  dans un gel de boehmite contenant des billes de verre utilisées comme traceurs.

A l’aide des équations (1.16) et (1.18), nous pouvons alors déterminer le taux de cisaillement théorique critique  $\dot{\gamma}_{T-C}$  pour un fluide newtonien de viscosité égale à celle d’une suspension de boehmite de composition [B=123, A=14] g/L. Nous montrerons dans la partie I.2.2 du chapitre 2 que la viscosité des suspensions de boehmite étudiées diminue avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  utilisé pour la mesure. Le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_{T-C}$  diminue alors avec  $\dot{\gamma}_p$ . Néanmoins, nous observons sur la figure 1.12 que le taux de cisaillement critique pour un fluide newtonien n’est pas atteint pour la gamme de cisaillements utilisée dans ce travail.

Cependant, l’écoulement de Taylor-Couette au sein de fluides non-newtoniens diffère de l’écoulement observé dans un fluide newtonien. La viscoélasticité et le caractère rhéofluidifiant modifient l’instabilité de Taylor-Couette ainsi que le seuil d’apparition de l’instabilité [153]. L’écoulement obtenu dépend alors fortement du fluide et des caractéristiques géométriques de la cellule de Couette. Ainsi, certains résultats montrent un effet stabilisant du caractère rhéofluidifiant sur l’écoulement [154], tandis que d’autres études pointent vers un effet déstabilisant [155]. Des rouleaux similaires à ceux formés par l’instabilité de Taylor-Couette, ont été observés et mis en évidence par des mesures de vélocimétrie ultrasonore, expliquées ci-dessous dans la partie III.2 et présentées en Annexe B, sur un gel de boehmite ensemencé de billes de verre, à partir du taux de cisaillement seuil de  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$ . Cette observation indique que l’hypothèse d’un écoulement au sein de la cellule de Couette stationnaire, axisymétrique et invariant par translation verticale n’est pas nécessairement vérifiée pour les taux de cisaillement supérieurs à  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Dans la suite, nous supposons généralement que l’écoulement de cisaillement reste homogène, tout en gardant à l’esprit que des phénomènes de glissement aux parois peuvent intervenir à des taux de cisaillement faibles et que des écoulements non-axisymétriques peuvent apparaître à fort taux de cisaillement [voir Annexe B].

### III.1.3 Protocoles rhéologiques

Trois types de gels peuvent être étudiés :

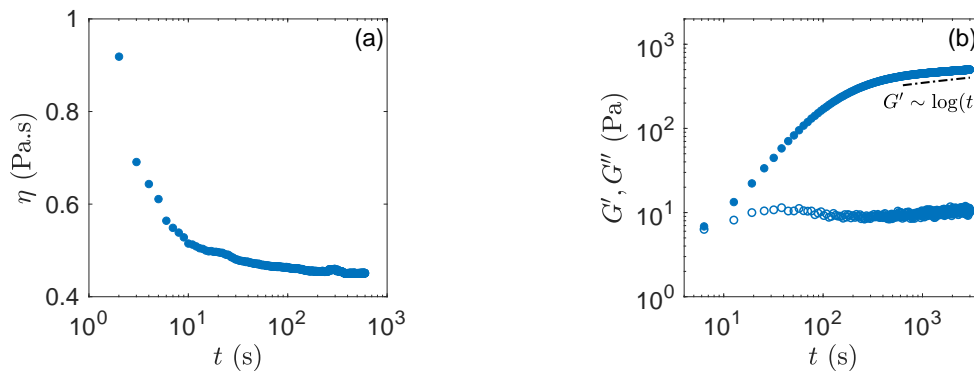
- **les gels issus d’une gélification primaire au repos** : une fois la poudre de boehmite dispersée dans la solution d’acide nitrique à l’aide du protocole présenté en partie II.2 de ce chapitre, la suspension de boehmite est introduite dans la géométrie de Couette. L’agglomération des agrégats de cristallites élémentaires au sein

de la suspension au repos induit la formation d'un réseau d'agglomérats et ainsi, la gélification primaire de la suspension. Un gel issu d'une gélification primaire au repos n'a subi aucun cisaillement après le chargement dans la cellule de Couette.

- **les gels issus d'une gélification primaire sous cisaillement** : un cisaillement à taux constant  $\dot{\gamma}_p$  est appliqué une fois la suspension introduite dans le rhéomètre jusqu'à obtenir une valeur de viscosité stationnaire. A l'arrêt du cisaillement, un gel est obtenu au bout d'un certain "temps de gélification".

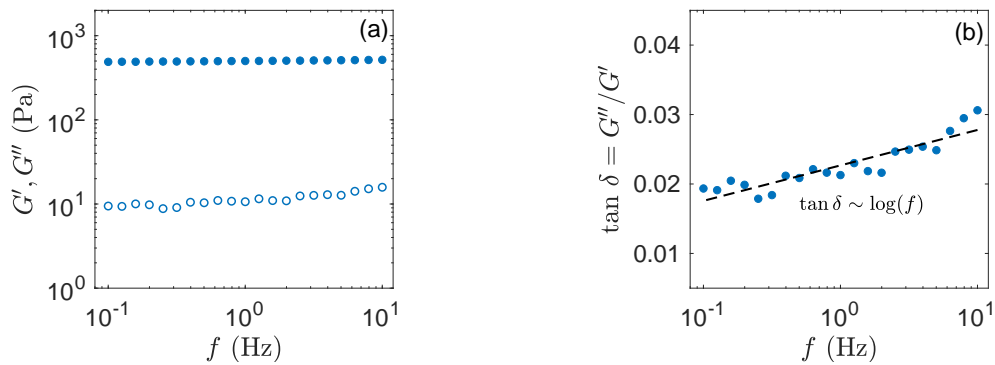
- **les gels issus d'une gélification secondaire** : La poudre de boehmite est dispersée dans la solution d'acide nitrique à l'aide du protocole présenté en partie II.2 de ce chapitre. La suspension est ensuite laissée au repos, en dehors du rhéomètre, et gélifie. Le gel ainsi formé est introduit dans la géométrie de Couette au bout d'un ou plusieurs jours de repos. Un précisaillement à  $1000 \text{ s}^{-1}$  est tout d'abord appliqué pendant 10 min afin de fluidifier entièrement l'échantillon et de l'homogénéiser en cassant complètement sa microstructure. L'échantillon est ensuite laissé au repos 50 min, durée pendant laquelle la microstructure du gel se reforme. Les gélifications secondaires sont alors étudiées en imposant à l'échantillon un cisaillement à taux constant  $\dot{\gamma}_p$  puis une étape de repos. Le gel reformé à la fin de l'étape de repos est qualifié de "secondaire". L'étape de cisaillement est caractérisée par l'évolution temporelle de la viscosité de l'échantillon dont un exemple est présenté sur la figure 1.13(a).

La gélification des échantillons peut être caractérisée par la mesure de l'évolution temporelle du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  à l'aide d'oscillations de faible amplitude (SAOS). Afin de ne pas perturber la structuration du gel, les mesures de nos expériences de gélification sont réalisées dans le domaine linéaire de déformation, à une fréquence d'oscillation de 1 Hz et une amplitude de déformation de 0.1 %. L'origine des temps est prise à l'arrêt du cisaillement. La figure 1.13(b) présente une évolution type des modules élastiques et visqueux à l'arrêt du cisaillement. Le module visqueux augmente faiblement au cours du temps tandis que le module élastique est multiplié par un facteur de l'ordre de 500 sur les 3000 s de repos. Cette forte augmentation du module élastique traduit une solidification du gel via la formation d'un réseau de particules percolées [156]. Nous qualifierons donc cette étape suivant l'arrêt du cisaillement de "reprise" du gel. A l'issue des 3000 s de repos, le module élastique est nettement supérieur au module visqueux : le gel a donc un comportement de type solide. La reprise du gel est considérée comme terminée lorsque le module visqueux oscille autour d'une valeur d'équilibre et que le module élastique augmente selon une loi en  $\log(t)$ , caractéristique d'un "vieillessement physique" du gel [30-32]. D'après l'exemple présenté en figure 1.13(b), la reprise d'un gel de composition [B=123, A=14] g/L après un cisaillement de 10 min à  $100 \text{ s}^{-1}$  dure environ 1000 s.

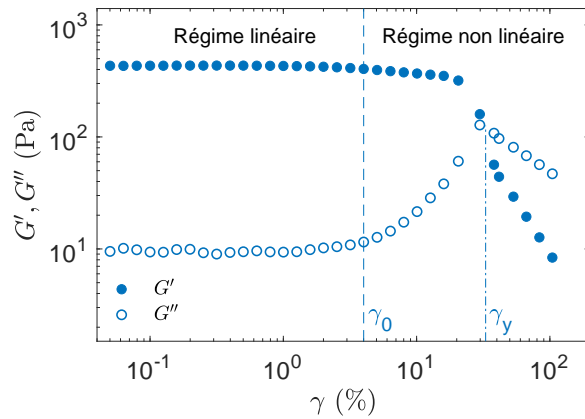


**Figure 1.13** – Évolution au cours du temps (a) de la viscosité lors d'un cisaillement de 10 min à  $100 \text{ s}^{-1}$  et (b) des modules élastique et visqueux à l'arrêt de ce cisaillement. La ligne en pointillés indique en (b) l'évolution du module élastique selon une loi en  $\log(t)$ . Les mesures ont été réalisées sur un gel de composition [B=123, A=14] g/L.





**Figure 1.14** – Évolution avec la fréquence (a) des modules élastique et visqueux et (b) du facteur de perte. La ligne en pointillés indique l'évolution du facteur de perte selon une loi en  $\log(f)$ . Les mesures ont été réalisées sur un gel de composition  $[B=123, A=14]$  g/L, formé 3000 s après un cisaillement de 10 min à  $100 \text{ s}^{-1}$ .



**Figure 1.15** – Exemple d'évolution des modules élastique et visqueux avec l'amplitude des oscillations à  $f = 1 \text{ Hz}$  pour un gel de composition  $[B=123, A=14]$  g/L formé 3000 s après un cisaillement de 10 min à  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Les propriétés viscoélastiques des gels sont ensuite caractérisées par trois types de mesures :

- Un balayage en fréquence est réalisé à la fin de la reprise du gel. La fréquence des oscillations à laquelle sont mesurés le module élastique  $G'$  et le module visqueux  $G''$  varie de 0.1 Hz à 10 Hz. L'amplitude des déformations est de 0.1 %. Il s'effectue en partant des fréquences élevées (10 Hz) vers les basses fréquences (0.1 Hz), comme présenté en figure 1.14(a). Pour les gels de boehmite étudiés, l'évolution du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence  $f$  sera caractérisée par la pente  $n$  de sa régression linéaire en fonction de  $\log(f)$  [Fig. 1.14(b)].
- Un balayage en amplitude, comme présenté en figure 1.15, permet d'étudier la viscoélasticité non-linéaire par l'augmentation progressive des amplitudes des oscillations, de 0.01 à 100 %, à une fréquence de 1 Hz. Ces mesures permettent de définir plusieurs grandeurs caractéristiques du comportement viscoélastique du matériau [voir partie I.2.4 de l'introduction]. D'une part, la déformation critique  $\gamma_0$  est définie dans notre étude par  $G'(\gamma_0) = 0.95G'_0$  avec  $G'_0$  la valeur moyenne du module élastique pour des amplitudes inférieures à 0.5 % : pour  $\gamma < \gamma_0$ ,  $G'_0 \geq G'(\gamma) > 0.95G'_0$  et pour  $\gamma > \gamma_0$ ,  $G'(\gamma) \leq 0.95G'_0$ . La contrainte critique  $\sigma_0$  correspond à la contrainte mesurée pour  $\gamma = \gamma_0$ . D'autre part, la déformation seuil  $\gamma_y$  est définie par  $G'(\gamma_y) = G''(\gamma_y)$  : pour  $\gamma < \gamma_y$ ,  $G'(\gamma) > G''(\gamma)$  et pour  $\gamma > \gamma_y$ ,  $G'(\gamma) < G''(\gamma)$ . La contrainte seuil  $\sigma_y$  correspond à la contrainte mesurée pour  $\gamma = \gamma_y$ . Nous vérifions que l'amplitude de 0.1 % choisie

pour les tests précédents se situe bien dans le régime linéaire. Ainsi, dans cet exemple la limite de linéarité  $\gamma_0$  est proche de 4 % et la déformation seuil  $\gamma_y$  est estimée à 31 % (Fig. 1.15). La diminution du module élastique et celle du module visqueux après la fluidification du gel peuvent être modélisées par une loi de puissance décroissante avec une augmentation de la déformation :  $G' \sim \gamma^{-n_{G'}}$  et  $G'' \sim \gamma^{-n_{G''}}$ . Les exposants  $n_{G'}$  et  $n_{G''}$  ainsi que le rapport  $n_{G'}/n_{G''}$  sont des grandeurs caractéristiques du gel [37].

- Les courbes d'écoulement sont réalisées en imposant une rampe de cisaillement descendante, de  $1000 \text{ s}^{-1}$  à  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , puis montante de  $0.1 \text{ s}^{-1}$  à  $1000 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 1.16]. Le nombre de points par décade  $N$  et le temps  $\delta t$  passé à chaque taux de cisaillement modifient l'allure des courbes d'écoulement [44]. Dans la suite, nous utiliserons généralement  $N = 15 \text{ pts/décade}$  et  $\delta t = 1.5 \text{ s/pt}$ .

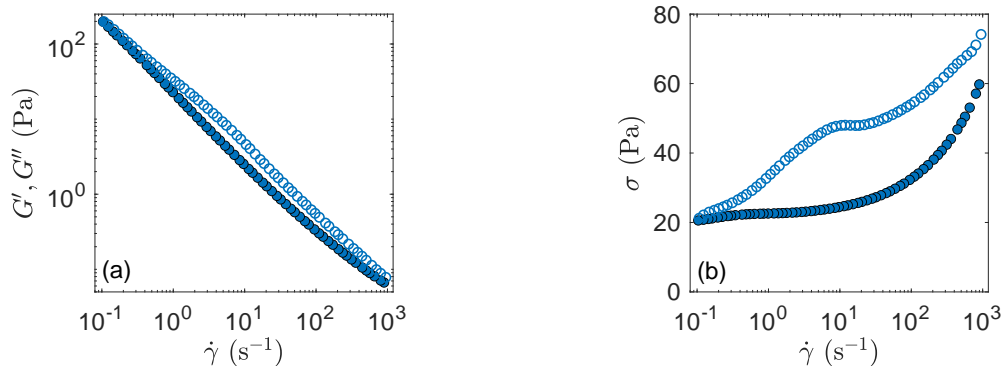


Figure 1.16 – Évolution (a) de la viscosité et (b) de la contrainte lors d'une courbe d'écoulement descendante (symboles pleins) puis montante (symboles vides) avec  $N = 15 \text{ pts/décade}$  et  $\delta t = 1.5 \text{ s/pt}$ . Les mesures ont été réalisées sur un gel de composition  $[B=123, A=14] \text{ g/L}$ .

Les protocoles de rhéologie résumés en figure 1.17 sont utilisés dans notre travail pour caractériser les propriétés viscoélastiques des gels de boehmite et leur modification par l'histoire du cisaillement.

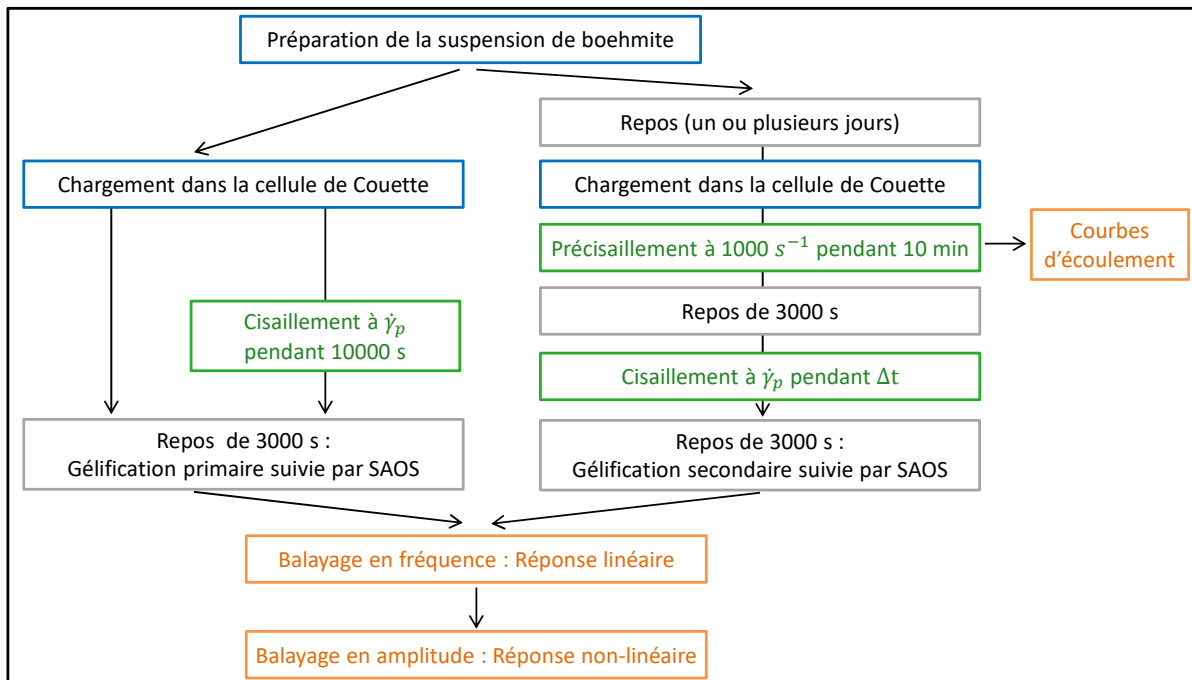


Figure 1.17 – Schéma résumant les différents protocoles de rhéologie.

### III.2 Caractérisation de l'écoulement à l'échelle mésoscopique par vélocimétrie ultrasonore

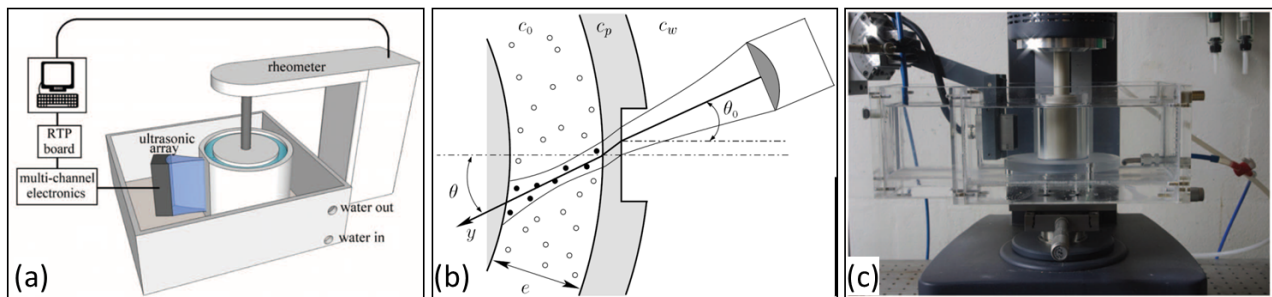
Dans ce travail, la vélocimétrie ultrasonore est utilisée pour visualiser localement l'écoulement lors des étapes de cisaillement. Les profils de vitesse mesurés au sein de la cellule de Couette nous permettent notamment de déterminer si l'écoulement présente des hétérogénéités couramment rencontrées lors du cisaillement de suspensions colloïdales, telles que des bandes de cisaillement ou du glissement à la paroi [voir partie I.2.5 de l'introduction]. Le dispositif expérimental schématisé sur la figure 1.18 est présenté par Manneville *et al.* dans les références [157, 158]. Un scanner à ultrasons constitué de 128 voies électroniques indépendantes, comprenant chacune un transducteur piézoélectrique, est utilisé pour émettre une onde plane ultrasonore et enregistrer l'onde réfléchi par le fluide complexe sous cisaillement. L'onde plane est émise par l'envoi simultané aux 128 émetteurs d'un signal constitué d'une seule impulsion. Les transducteurs fonctionnant à une fréquence centrale  $f = 15$  MHz, la longueur d'onde de l'onde plane dans l'eau est  $\lambda = c_w/f \simeq 100 \mu\text{m}$  avec  $c_w = 1480 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  la vitesse du son dans l'eau à  $20^\circ\text{C}$ . L'émission de l'onde plane pulsée est répétée  $N$  fois avec une fréquence de répétition  $f_{PRF}$ . Le signal ultrasonore réfléchi par le fluide complexe, désigné par le terme "speckle", est induit par la microstructure du fluide ou par des traceurs ensemencés dans le fluide. Ce signal résulte des interférences de l'ensemble des ondes réfléchies. En négligeant les échos dus aux réflexions multiples, il y a une correspondance directe entre le temps de parcours de l'onde ultrasonore et la position de l'élément réfléchissant.

Ainsi, le signal enregistré sur une voie donnée  $s_i(t, z)$  correspond à la somme des échos induits par des éléments réfléchissant à différentes positions dans le plan image. L'image ultrasonore  $S_i(y, z)$  est obtenue en sommant avec des lois de retard les signaux ultrasonores :

$$S_i(y, z) = \sum_{z_0} s_i(t(y, z, z_0), z) \quad (1.19)$$

avec  $y$  la distance axiale à la sonde ultrasonore le long de l'axe de propagation de l'onde ultrasonore et  $z$  la position verticale. Le temps de vol  $t(y, z, z_0)$  correspond au temps de vol ultrasonore entre la position  $(y, z)$  et le transducteur positionné à une altitude  $z_0$ . Il s'exprime, en utilisant  $c_0$  la vitesse du son dans le milieu, comme :

$$t(y, z, z_0) = \frac{y + \sqrt{y^2 + (z - z_0)^2}}{c_0} \quad (1.20)$$



**Figure 1.18** – (a) Schéma du dispositif expérimental. (b) Schéma, en vue de dessus, de la trajectoire des rayons US dans le dispositif expérimental,  $c_0$ ,  $c_p$  et  $c_w$  indiquant respectivement la vitesse du son dans le fluide complexe analysé, dans le Plexiglas et dans l'eau. (c) Photographie de face du dispositif expérimental. Les figures (a) et (c) sont extraites de [158] et la figure (b) de [157].

Le déplacement selon la direction  $y$ , en un point  $(y, z)$ , entre deux impulsions successives  $i$  et  $i + 1$ , est calculé en déterminant le maximum en fonction de  $\delta y$  de la fonction de corrélation suivante :

$$C_i(y, z, \delta y) = \sum_{y'=y-\Delta y/2}^{y'=y+\Delta y/2} S_i(y', z) S_{i+1}(y' + \delta y, z) \quad (1.21)$$

avec  $S_i(y, z)$  l'image ultrasonore issue du speckle et  $\Delta y = 2\lambda \sim 200 \mu\text{m}$  la largeur de la fenêtre de corrélation.

Le champ de vitesse axiale est facilement déduit du champ de déplacement par  $v_{y,i}(y, z) = \delta y_i(y, z)/\delta t$  où  $\delta t = 1/f_{PRF}$  correspond à l'intervalle de temps entre deux impulsions successives, la vitesse axiale  $v_y$  correspondant à la projection du vecteur de vitesse locale  $\vec{v} = (v_r, v_\theta, v_z)$  selon l'axe de propagation des ultrasons  $y$ . Une calibration réalisée sur un écoulement laminaire purement tangentiel, obtenu en cisillant un fluide newtonien à faible taux de cisaillement, permet de convertir la vitesse axiale  $v_y(y, z)$  en une vitesse tangentielle apparente  $v(r, z)$  qui, dans la limite des petits entrefers, s'exprime comme :

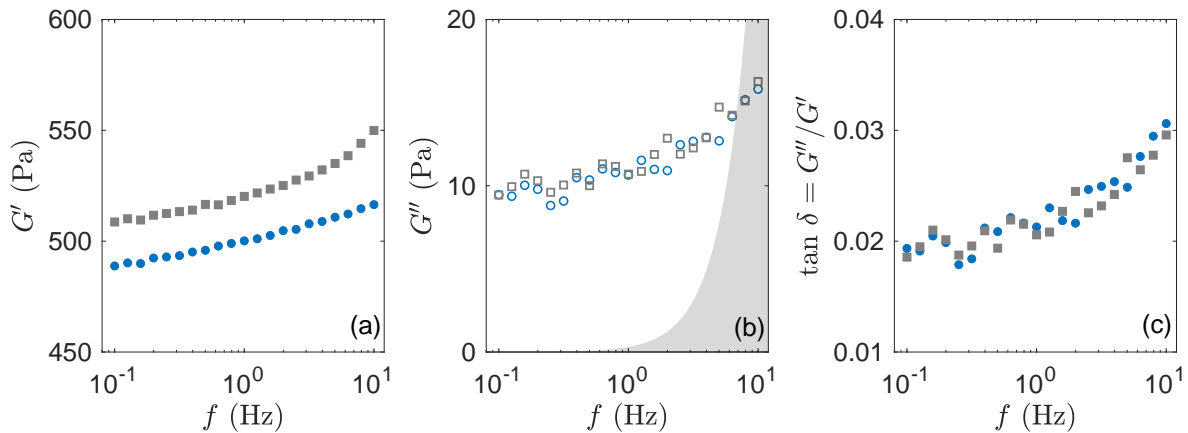
$$v(r, z) \simeq \frac{v_y(y, z)}{\sin \theta} \quad (1.22)$$

avec  $r = e - \sin \theta (y - y_0)$  la distance au rotor et  $\theta$  l'angle d'incidence de l'onde ultrasonore (différent de l'angle  $\theta$  introduit en partie I.2 pour les mesures de diffusion aux petits angles).

Dans le cas général d'un écoulement tridimensionnel avec des vitesses radiale  $v_r$  et verticale  $v_z$  non nulles, la vitesse  $v$  est insensible à la composante verticale  $v_z$  mais contient une contribution de la composante radiale  $v_r$ , potentiellement non négligeable en cas d'écoulement instable. La vitesse  $v$  correspond alors à la somme de la composante orthoradiale  $v_\theta$  du champ de vitesse et de la composante radiale  $v_r$  :

$$v(r, z) \simeq v_\theta(r, z) + \frac{v_r(r, z)}{\tan \theta} \quad (1.23)$$

Enfin, le gel de boehmite étant constitué d'agglomérats trop petits pour renvoyer les ultrasons, il est nécessaire d'ensemencer le gel à l'aide de traceurs. Des essais préliminaires ont permis de choisir des billes de verre creuses polydisperses (Potters Sphericul) de diamètre moyen  $6 \mu\text{m}$  et de masse volumique  $1.1 \text{ g.cm}^{-3}$ .



**Figure 1.19** – Évolution avec la fréquence d'oscillation  $f$  des modules (a) élastique  $G'$  et (b) visqueux  $G''$ , et (c) du facteur de perte  $\tan \delta$  pour un gel formé après un cisaillement de 10 min à  $500 \text{ s}^{-1}$  sans billes (●) et avec billes (■). La limite d'inertie du rhéomètre est délimitée par la zone colorée en gris en (b).

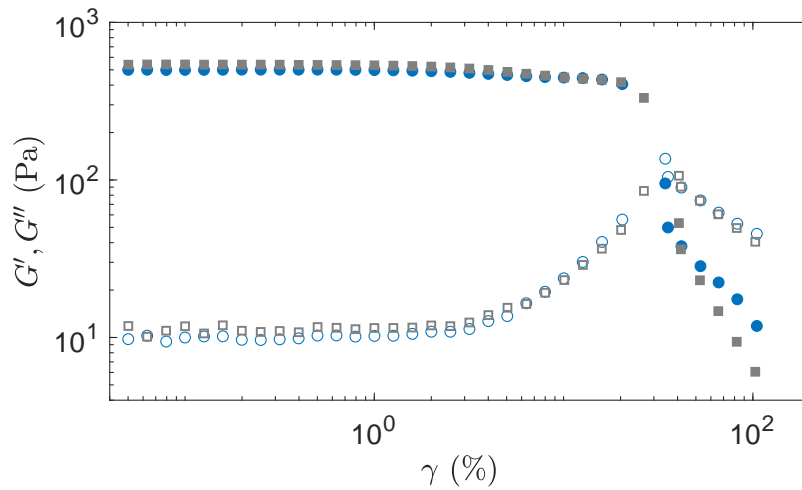


Figure 1.20 – Évolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  avec l'amplitude de déformation pour un gel formé après un cisaillement de 10 min à  $500 \text{ s}^{-1}$  sans billes (●) et avec billes (■).

Les billes sont incorporées à la solution d'acide nitrique utilisée lors de la préparation du gel. Elles sont ainsi présentes lors de la gélification de la suspension et sont réparties de façon homogène. La concentration en billes est comprise entre 1 et 2 % en masse, ce qui nous permet d'avoir un signal ultrasonore suffisamment important. Les résultats présentés en figure 1.19 et 1.20 permettent de vérifier que la rhéologie linéaire et non-linéaire du gel est peu impactée par l'introduction des traceurs, avec notamment une modification du module élastique  $G'$  mesurée à  $f = 1 \text{ Hz}$  et  $\gamma = 0.1\%$  de l'ordre de 4%.

### III.3 Diffusion de rayons X résolue en temps couplée aux mesures de rhéologie

La ligne de ID02 de l'ESRF dispose d'un rhéomètre Haake RS6000 (Thermo Scientific) équipé d'une cellule de Couette en polycarbonate composée d'un rotor de 10 mm de rayon et d'un stator de 11 mm de rayon, de 40 mm de haut [159].

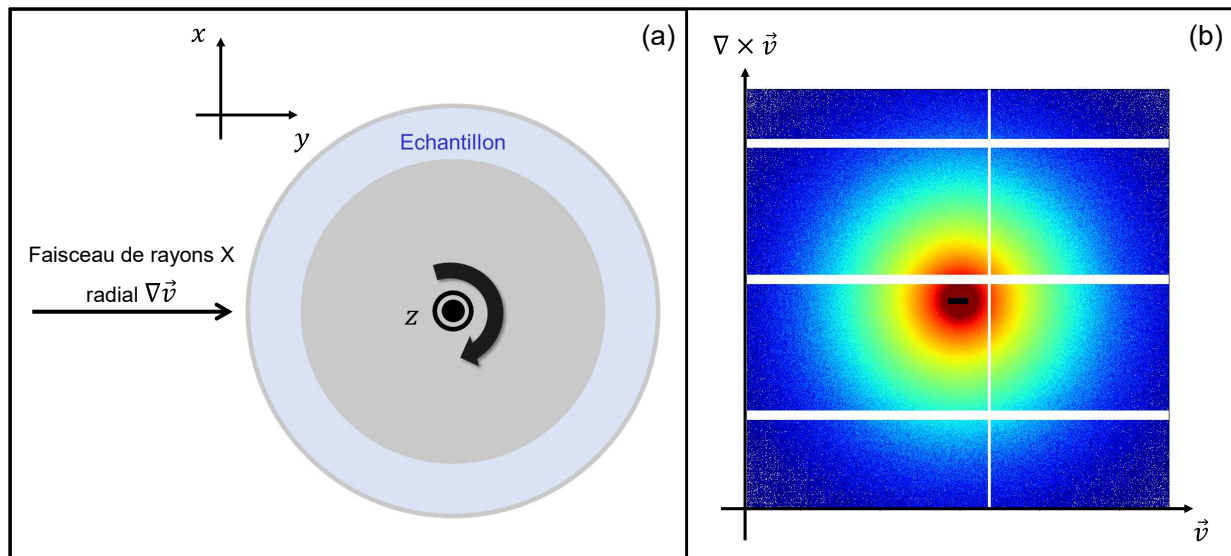


Figure 1.21 – (a) Schéma de la géométrie de Couette. (b) Exemple de motif de diffusion enregistré dans le plan vitesse  $\vec{v}$  - vorticité  $\nabla \times \vec{v}$ .

Ce dispositif de rhéo-SAXS permet de réaliser des mesures de diffusion de rayons X résolues en temps tout en appliquant un protocole de rhéologie à l'échantillon étudié. Le faisceau traverse la cellule de Couette selon la direction du gradient de vitesse ( $\nabla \vec{v}$ ) dite "radiale" et les motifs de diffusion sont enregistrés dans le plan  $(y, z)$  du schéma de la figure 1.21(a) qui correspond au plan vitesse  $\vec{v}$  - vorticité  $\nabla \times \vec{v}$  [Fig. 1.21(b)]. Afin de pouvoir isoler le signal induit par la structure du gel du signal de fond, une mesure de la diffusion induite par la cellule de Couette remplie d'eau est r alis e au préalable.

## IV Présentation du modèle de bilan de population

Les modèles de bilan de population introduits dans la partie II.2 de l'introduction permettent de représenter l'agglomération de particules colloïdales en suspension et la fragmentation sous cisaillement des agglomérats. L'évolution temporelle de la distribution en taille des agglomérats au sein d'une suspension colloïdale sous cisaillement peut ainsi être calculée. La viscosité de la suspension peut ensuite être déduite de la fraction volumique effective occup e par les agglomérats fractaux. Dans ce travail, nous utilisons cette approche de modélisation numérique afin de reproduire l'évolution temporelle de la viscosité sous cisaillement des suspensions de boehmite  tudi es. Le code utilisé a été adapté d'un code Fortran développé à l'IFPEN.

### IV.1 Définition des classes d'agglomérats

Les suspensions colloïdales de boehmite  tudi es sont compos es d'agrégats insécables par cisaillement [voir partie I.3.1 du chapitre 2]. Ces agrégats insécables constituent les particules primaires de notre modèle. Afin de représenter la distribution en taille des agglomérats issus de l'agglomération sous cisaillement de ces particules primaires, nous définissons un ensemble de  $n_{\text{classes}}$ . La classe  $i$  contient les agglomérats constitués de  $n_{\text{agg},i}$  particules primaires, avec  $n_{\text{agg},i}$  défini selon la loi suivante :

$$\begin{aligned} n_{\text{agg},i} &= 1 \text{ pour } i = 1 \\ n_{\text{agg},i} &= n_{\text{agg},i-1} + 2 + 1.1^i \text{ pour } 1 < i \leq n_{\text{classes}} \\ n_{\text{agg},i} &= 2 n_{\text{agg},i-1} \text{ pour } i = n_{\text{classes}} + 1 \end{aligned} \tag{1.24}$$

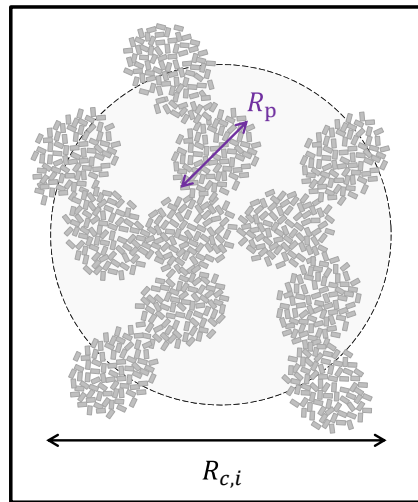


Figure 1.22 – Schéma d'un agglomérat de la classe  $i = 4$  constitué de 11 particules élémentaires de rayon  $R_p$ .

D'après l'équation (2) présentée en partie I.1 de l'introduction, le rayon  $R_{ci}$  d'un agglomérat de classe  $i$ , schématisé en figure 1.22, est calculé à partir du nombre de particules primaires  $n_{\text{agg},i}$  et de la dimension fractale  $d_f$  :

$$\begin{aligned} R_{c,i} &= R_p \text{ pour } i = 1, \\ R_{c,i} &= R_p \left( \frac{n_{\text{agg},i}}{k_c} \right)^{\frac{1}{d_f}} \text{ pour } 1 < i \leq n_{\text{classes}} + 1. \end{aligned} \quad (1.25)$$

La première classe correspond ainsi aux particules primaires, dont le rayon  $R_p$  est pris égal au rayon hydrodynamique des agrégats insécables. Nous choisissons de réaliser les calculs avec  $n_{\text{classes}} = 200$  afin que la taille maximale des agglomérats  $R_{c,n_{\text{classes}}}$  soit d'environ 1 mm, ce qui correspond à des agglomérats constitués au maximum de  $10^9$  particules primaires. Les  $n_{\text{classes}}$  classes sont ensuite réparties régulièrement selon une échelle logarithmique par les équations (1.24).

Le calcul de bilan de population détermine la concentration en agglomérats de la classe  $i$  pour chaque pas de temps, notée  $N_i(t)$ . La distribution en taille est initialisée en considérant que la suspension contient uniquement des particules primaires de rayon  $R_p$ . La concentration initiale des particules primaires en suspension  $N_1(t=0)$  est alors déterminée à partir de la fraction volumique solide  $\phi$  et du volume d'une particule primaire  $v_p$  :

$$N_1(t=0) = \frac{\phi}{v_p} = \frac{\phi}{\frac{4}{3}\pi R_p^3}. \quad (1.26)$$

## IV.2 Expression du bilan de population

Les itérations du calcul de bilan de population permettent de déterminer la variation au cours du temps de la concentration en agglomérats au sein des différentes classes. D'après la partie II.2 de l'introduction, 4 mécanismes induisent une variation du nombre d'agglomérats au sein de la classe  $i$  :

- l'agglomération de deux agglomérats des classes  $j$  et  $l$ , telles que  $n_{\text{agg},i} = n_{\text{agg},j} + n_{\text{agg},l}$ , entraîne le gain d'un agglomérat dans la classe  $i$ ,
- l'agglomération d'un agglomérat de la classe  $i$  avec un agglomérat de la classe  $j$  induit la perte d'un agglomérat dans la classe  $i$ ,
- la fracture d'un agglomérat de la classe  $i$  induit la perte d'un agglomérat dans cette classe,
- en faisant l'hypothèse d'une fracture symétrique, la fracture d'un agglomérat de la classe  $j$ , telle que  $n_{\text{agg},j} = 2 n_{\text{agg},i}$ , entraîne le gain de deux agglomérats dans la classe  $i$ .

Le bilan de population détermine le nombre d'agglomérats dans la classe  $i$  suite à ces variations :

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{j+l=i} \alpha_{j,l} K_{j,l}^A N_j N_l - N_i \sum_{j=1}^{n_{\text{classes}}} \alpha_{i,j} K_{i,j}^A N_j - K_i^B N_i + \sum_{j=i+1}^{n_{\text{classes}}} \Gamma_{j,i} K_j^B N_j, \quad (1.27)$$

où  $N_i$  est la concentration en agglomérats de la classe  $i$ ,  $\alpha_{j,l}$  l'efficacité de collision et  $K_{j,l}^A$  la fréquence de collision (en  $\text{s}^{-1}$ ) entre un agglomérat de la classe  $j$  et un agglomérat de la classe  $l$ ,  $K_i^B$  le taux de fragmentation (en  $\text{s}^{-1}$ ) des agglomérats de la classe  $i$  et  $\Gamma_{i,j}$  la fonction de distribution déterminant le nombre de fragments de taille  $i$  formés par la fragmentation supposée symétrique d'un agglomérat de la classe  $j$  :

$$\begin{aligned} \Gamma_{i,j} &= 2 \text{ pour } n_{\text{agg},j} = 2 n_{\text{agg},i}, \\ \Gamma_{i,j} &= 0 \text{ pour } n_{\text{agg},j} \neq 2 n_{\text{agg},i}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

### IV.3 Définition des termes d'agglomération et de rupture

Le calcul du bilan de population exprimé par l'équation (1.27) nécessite d'explicitier l'expression de la fréquence de collision, de l'efficacité de collision et du taux de fragmentation en fonction de la taille des agglomérats et du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  considéré.

#### IV.3.1 Expression de la fréquence de collision

La fréquence de collision  $K_{j,l}^A$  est calculée en considérant la somme des collisions dues au mouvement brownien et des collisions induites par le cisaillement. Ces deux termes sont pondérés chacun par un facteur prenant en compte l'impact de la porosité des agglomérats sur leur mouvement. Les expressions utilisées ont été proposées par Veerapaneni et Wiesner [101], en considérant un écoulement laminaire cisailé à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  :

$$K_{j,l}^A = \left( \frac{2k_B T}{3\eta} \right) \left( \frac{1}{\Omega_j R_{c,j}} + \frac{1}{\Omega_l R_{c,l}} \right) (R_{c,j} + R_{c,l}) + \frac{4}{3} \dot{\gamma} (\sqrt{H_j} R_{c,j} + \sqrt{H_l} R_{c,l})^3, \quad (1.29)$$

où  $\eta$  correspond à la viscosité du milieu. Notre étude considérera deux valeurs possibles pour cette viscosité : la viscosité du solvant, dans notre cas  $\eta_{\text{eau}} = 1$  mPa.s, ou la viscosité de la suspension colloïdale  $\eta_{\text{susp}}(t)$ . La valeur  $\eta_{\text{susp}}(t)$  est calculée à chaque itération du bilan de population à partir de la fraction volumique effective des agglomérats  $\phi_{\text{eff}}(t)$ , qui correspond à la somme du volume occupé par les agglomérats de chaque classe :

$$\phi_{\text{eff}}(t) = \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^{n_{\text{classes}}} N_i(t) R_{c,i}^3. \quad (1.30)$$

Une équation de type Krieger-Dougherty est utilisée pour en déduire la viscosité de la suspension [118] :

$$\eta_{\text{susp}}(t) = \eta_0 \left( 1 - \frac{\phi_{\text{eff}}(t)}{\phi_{\text{max}}} \right)^{-2}, \quad (1.31)$$

avec  $\eta_0 = 1$  mPa.s la viscosité de l'eau et  $\phi_{\text{max}} = 0.64$  la fraction volumique maximale.

$\Omega_j$  correspond au rapport entre la force exercée par le fluide sur un agglomérat perméable de la classe  $j$  et la force exercée par le fluide sur une sphère imperméable de taille équivalente :

$$\Omega_j = \frac{2 \xi_j^2 \left( 1 - \frac{\tanh \xi_j}{\xi_j} \right)}{2 \xi_j^2 + 3 \left( 1 - \frac{\tanh \xi_j}{\xi_j} \right)}, \quad (1.32)$$

et  $H_j$  correspond au rapport entre le flux à travers l'agglomérat de la classe  $j$  et le flux total en direction de l'agglomérat [113] :

$$H_j = 1 - \frac{d_j}{\xi_j} - \frac{c_j}{\xi_j^3}, \quad (1.33)$$

$$\text{où } \xi_j = \frac{R_{c,j}}{\sqrt{K_j}}, d_j = \frac{3}{J_j} \xi_j^3 \left( 1 - \frac{\tanh \xi_j}{\xi_j} \right), c_j = -\frac{1}{J_j} \left[ \xi_j^5 + 6\xi_j^3 - \frac{\tanh \xi_j}{\xi_j} (3\xi_j^5 + 6\xi_j^3) \right], J_j = 2\xi_j^2 + 3 - 3 \frac{\tanh \xi_j}{\xi_j}. \quad (1.34)$$



$K_j$  correspond à la perméabilité des agglomérats de la classe  $j$  et  $\varphi_j$  la porosité des agglomérats de la classe  $j$  :

$$K_j = \frac{R_p^2}{18} \left[ 3 + \frac{3}{1 - \varphi_j} - \left( \frac{8}{1 - \varphi_j} - 3 \right)^{\frac{1}{3}} \right], \quad (1.35)$$

$$\varphi_j = 1 - \left( \frac{R_{c,j}}{R_p} \right)^{d_f - 3}. \quad (1.36)$$

La figure 1.23 permet de visualiser l'évolution des coefficients  $1/\Omega$  et  $\sqrt{H}$  avec le rayon des agglomérats  $R_c$ .

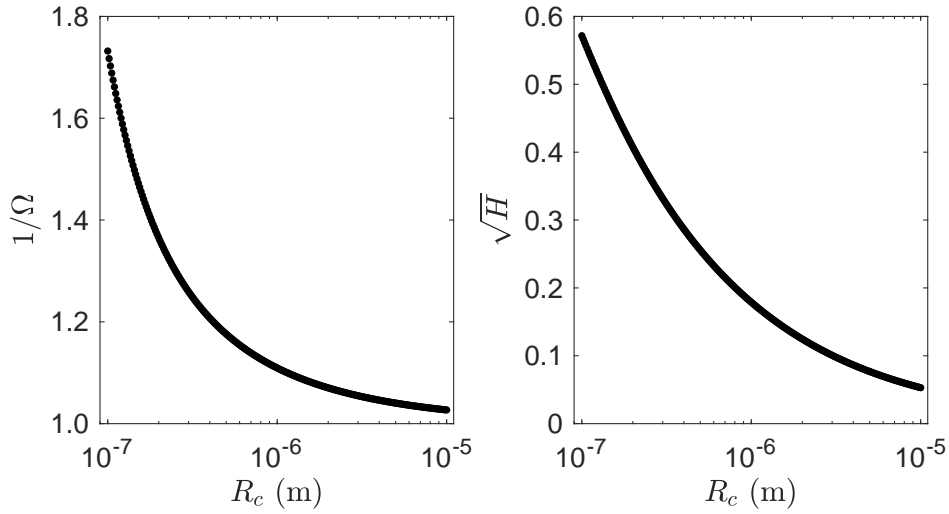


Figure 1.23 – Évolution avec le rayon  $R_c$  des agglomérats des coefficients  $1/\Omega$  et  $\sqrt{H}$ .

Pour conclure, l'expression de la fréquence de collision dépend du rayon des agglomérats et du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et ne contient aucun paramètre d'ajustement. Cependant, une étude sera nécessaire pour choisir la valeur de viscosité intervenant dans le calcul de la fréquence des collisions induites par mouvement brownien.

### IV.3.2 Expression de l'efficacité de collision

L'efficacité de collision représente la probabilité que deux agrégats restent liés lors de leur collision. Elle correspond au rapport entre le nombre de collisions menant à l'agglomération et le nombre total de collisions. Nous utilisons l'expression proposée par Selomulya *et al.* [106] :

$$\alpha_{i,j} = \alpha_{\max} \times \left[ \frac{\exp \left( -x \left( 1 - \frac{R_{ci}}{R_{cj}} \right)^2 \right)}{\left( \frac{R_{ci} \times R_{cj}}{R_p^2} \right)^y} \right] \quad (1.37)$$

$x, y$  et  $\alpha_{\max}$  sont des paramètres d'ajustement du modèle. Les valeurs de ces paramètres varient dans la littérature entre 0.1 et 1 [106].

### IV.3.3 Expression du taux de fragmentation

L'étude des modèles de la littérature a permis de proposer une expression générique pour le taux de fragmentation, qui dépend de la taille de l'agglomérat considéré et de la viscosité du fluide [voir la partie II.2.3 de l'introduction]. Elle comprend également un paramètre d'ajustement  $\beta(\dot{\gamma})$  représentant la force de cohésion des agglomérats et dépendant du taux de cisaillement :

$$K_i^B = A \dot{\gamma} \exp\left(-\frac{\beta(\dot{\gamma})}{R_{c,i}^n \eta}\right), \quad (1.38)$$

où  $A$  est une constante, égale à  $(4/15\pi)^{1/2}$  pour le modèle de Selomulya *et al.* [106] et  $A = 1$  sinon. La dépendance au rayon est ajustée par l'exposant  $n$  avec  $n$  un nombre entier supérieur ou égal à 1.  $\beta$  est un paramètre ajustable dépendant du taux de cisaillement.  $\eta$  correspond à la viscosité du milieu. De même que pour la fréquence des collisions induites par mouvement brownien, notre étude considérera deux valeurs possibles pour cette grandeur : la viscosité de l'eau  $\eta_{\text{eau}} = 1$  mPa.s ou la viscosité de la suspension colloïdale  $\eta_{\text{susp}}(t)$ .

L'expression du taux de fragmentation contient le paramètre d'ajustement  $\beta(\dot{\gamma})$ . Une étude sera nécessaire pour choisir d'une part la valeur de viscosité et d'autre part la valeur de l'exposant  $n$ .

### IV.3.4 Prise en compte de la restructuration induite par cisaillement

Des études de la littérature ont mis en avant une augmentation de la dimension fractale des agglomérats sous l'effet du cisaillement [voir la partie I.3.2 de l'introduction]. L'évolution de la dimension fractale vers sa valeur finale  $d_{f,\text{max}}$  est alors modélisée par une équation différentielle du premier ordre [106, 113, 117] :

$$\frac{dd_f}{dt} = c n_r (d_{f,\text{max}} - d_f), \quad (1.39)$$

où  $d_{f,\text{max}}$  est un paramètre d'ajustement du modèle dépendant du taux de cisaillement. Le taux de restructuration s'exprime comme  $c \times n_r$  avec  $c$  un paramètre d'ajustement indépendant du taux de cisaillement et  $n_r$  la somme du nombre d'agglomérats formés et du nombre d'agglomérats cassés, qui dépend du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  via la dépendance de la fréquence de collision et du taux de rupture au taux de cisaillement :

$$n_r = \sum_{i=1}^{n_{\text{classes}}} \left( \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{j+l=i} \alpha_{j,l} K_{j,l}^A N_j N_l + K_i^B N_i \right). \quad (1.40)$$

La dimension fractale initiale  $d_{f,i} = d_f(t=0)$  est prise égale à 2.1, qui constitue la valeur de référence pour une agglomération dans le régime RLCA [18].

L'expression de la restructuration induite par cisaillement contient deux paramètres d'ajustement :  $c$  et  $d_{f,\text{max}}(\dot{\gamma})$ .

En conclusion, les données d'entrée de ce modèle sont :

- le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ ,
- la taille des particules primaires  $R_p$ ,
- la concentration initiale des particules primaires en suspension  $N_1(t = 0)$ ,
- la dimension fractale des agglomérats avant restructuration par le cisaillement  $d_{f,i}$ .

Les données de sortie sont, pour chaque pas de temps :

- la concentration en agglomérats dans chaque classe  $N_i(t)$ ,
- la dimension fractale des agglomérats  $d_f(t)$ ,
- la viscosité  $\eta_{\text{susp}}(t)$ .

Les paramètres d'ajustement sont :

- $x, y, \alpha_{\text{max}}$  intervenant dans le calcul de l'efficacité de collision,
- $\beta(\dot{\gamma}_p)$  intervenant dans le calcul du taux de fragmentation des agglomérats,
- $c$  et  $d_{f,\text{max}}(\dot{\gamma}_p)$  intervenant dans le calcul de la dimension fractale  $d_f(t)$ .

Une étude du modèle numérique permettra de définir :

- la valeur de viscosité intervenant dans le calcul de la fréquence de collision par mouvement brownien,
- la valeur de viscosité à utiliser dans le calcul du taux de fragmentation,
- l'exposant  $n$  fixant la dépendance du taux de fragmentation au rayon des agglomérats.

# Chapitre 2

## Étude de la gélification primaire

Ce chapitre décrit l'évolution rhéologique et structurale d'une suspension colloïdale de boehmite au cours de sa gélification. Dans un premier temps, nous nous intéressons à la gélification primaire d'une suspension de boehmite au repos et aux caractéristiques du gel obtenu puis nous étudions l'impact du cisaillement sur la dynamique de gélification primaire et sur les propriétés rhéologiques du gel de boehmite formé.

### Sommaire

---

<b>I</b>	<b>Gélification primaire au repos</b>	<b>75</b>
I.1	Suivi rhéologique de la gélification primaire	75
I.2	Propriétés rhéologiques du gel de boehmite	79
I.3	Caractérisation de la microstructure du gel	85
<b>II</b>	<b>Impact d'un cisaillement sur la gélification primaire</b>	<b>93</b>
II.1	Influence du cisaillement sur l'évolution de la suspension primaire	93
II.2	Modélisation numérique de l'évolution temporelle de la viscosité	95
II.3	Influence du cisaillement sur les propriétés viscoélastiques des gels formés	110

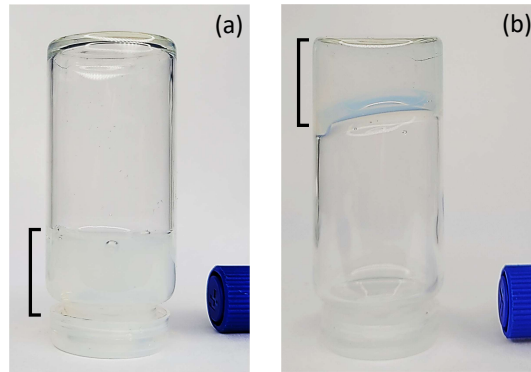
---

## I Gélification primaire au repos

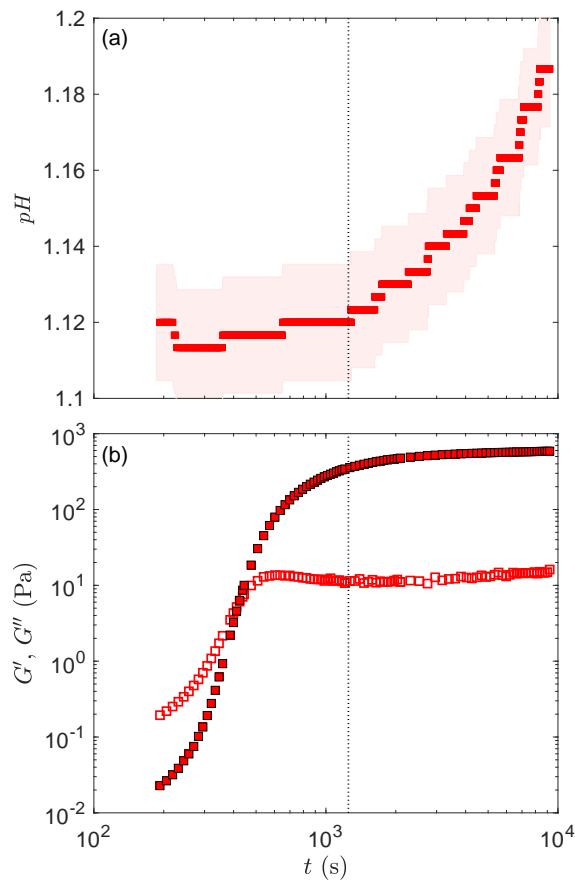
Les suspensions de boehmite préparées suivant le protocole présenté en partie II.2 du chapitre 1 sont des liquides viscoélastiques qui laissés au repos gélifient spontanément. Cette partie présente un suivi rhéologique de la gélification primaire des suspensions de boehmite au repos et la caractérisation des propriétés rhéologiques et structurales des gels ainsi obtenus.

### I.1 Suivi rhéologique de la gélification primaire

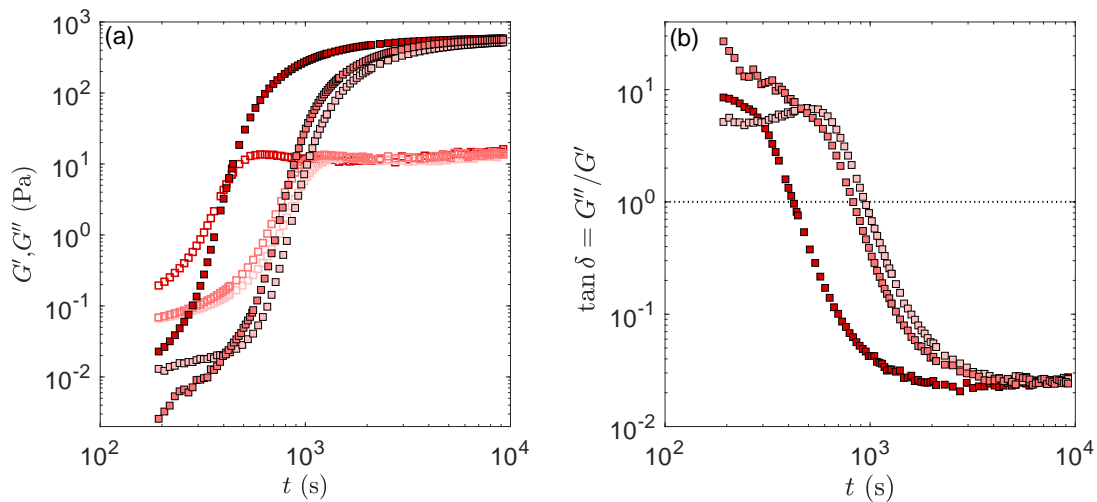
Les propriétés mécaniques des suspensions de boehmite, laissées au repos après les 35 min de mélange de la poudre de boehmite dans l'acide nitrique, évoluent spontanément depuis celle d'un liquide viscoélastique [Fig. 2.1(a)] à celle d'un gel supportant son propre poids [Fig. 2.1(b)]. L'évolution des propriétés viscoélastiques de la suspension colloïdale de boehmite est suivie en appliquant des oscillations de faible amplitude  $\gamma = 0.1\%$ , à une fréquence  $f = 1$  Hz. Ces oscillations sont réalisées dans le domaine linéaire de déformation [voir partie III.1.3 du chapitre 1] et nous pouvons ainsi considérer que la gélification primaire est réalisée au repos.



**Figure 2.1** – Photographies d'une suspension de boehmite de composition  $[B=123, A=14]$  g/L (a) à la fin du protocole de préparation et (b) gélifiée après 20 min de repos.



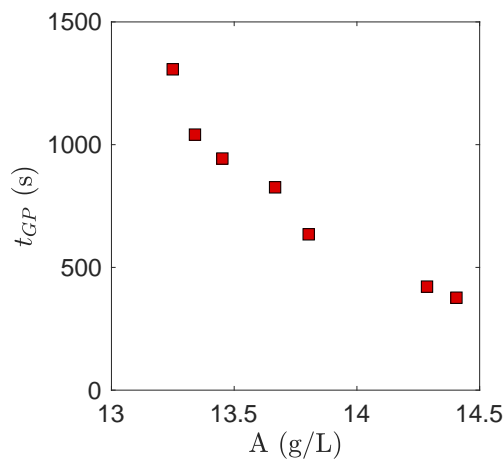
**Figure 2.2** – Évolution temporelle (a) du pH et (b) des modules élastique (■) et visqueux (□) au cours de la gélification primaire d'une suspension  $[B = 123, A = 14.3]$  g/L. Les mesures de rhéologie sont réalisées à  $\gamma = 0.1\%$  et  $f = 1$  Hz. L'incertitude sur les mesures de pH, évaluée en répétant les mesures sur 3 gélifications primaires indépendantes, est indiquée en rose clair. Les pointillés délimitent le régime transitoire, pour  $t \leq 1000$  s, et le régime quasi-stationnaire, pour  $t \geq 1000$  s, dans l'évolution des propriétés viscoélastiques. L'origine des temps  $t = 0$  s correspond à l'arrêt de l'agitation utilisée pour disperser la poudre de boehmite dans la solution d'acide nitrique et le délai de 90 secondes avant la première mesure correspond au temps de chargement dans le rhéomètre.



**Figure 2.3** – Évolution temporelle lors de la gélification primaire (a) du module élastique  $G'$  (symboles pleins) et du module visqueux  $G''$  (symboles vides) et (b) du facteur de perte  $\tan \delta = G''/G'$ . Les mesures sont réalisées à  $\gamma = 0.1\%$  et  $f = 1$  Hz. Les trois gels étudiés diffèrent par leur concentration en acide nitrique  $A$  :  $[B = 123, A = 14.3]$  g/L (■),  $[B = 123, A = 13.7]$  g/L (■) et  $[B = 123, A = 13.5]$  g/L (■).

Les évolutions du pH et des modules élastique et visqueux (Fig. 2.2) sont suivies en parallèle lors de la prise au repos d'une suspension de boehmite  $[B=123, A=14.3]$  g/l, chargée dans la cellule de Couette à la fin des 35 minutes d'agitation nécessaire à sa fabrication. Les modules viscoélastiques du gel augmentent fortement au cours des 1000 premières secondes puis ils atteignent un régime stationnaire, pour lequel le module élastique est supérieur au module visqueux. La valeur du pH mesurée entre 200 et 1000 s est constante et égale à  $1.12 \pm 0.02$ . À partir de  $t = 1000$  s, le pH augmente de façon monotone. La comparaison des évolutions temporelles du pH et des modules viscoélastiques nous permet de conclure que la gélification de la suspension de boehmite se fait à pH constant.

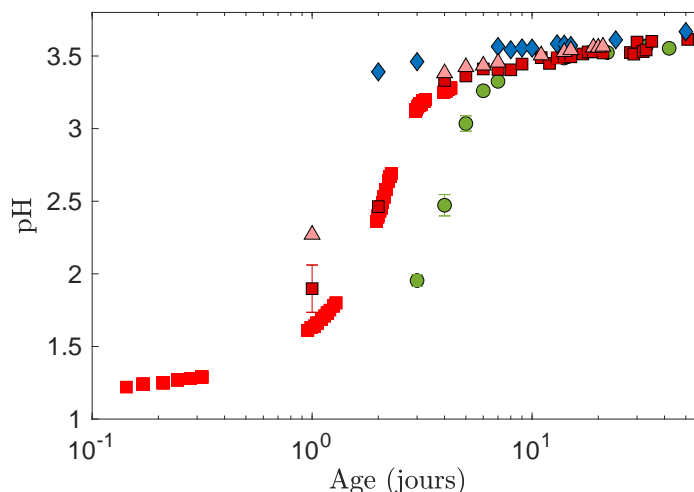
La comparaison de l'évolution des modules viscoélastiques lors de la prise au repos de trois gels dont la composition diffère par la concentration en acide nitrique met en avant l'impact de cette dernière sur la cinétique de prise des gels de boehmite. Ainsi, nous observons que l'augmentation des modules élastique et visqueux est d'autant plus rapide que la concentration en acide nitrique est élevée [Fig. 2.3(a)].



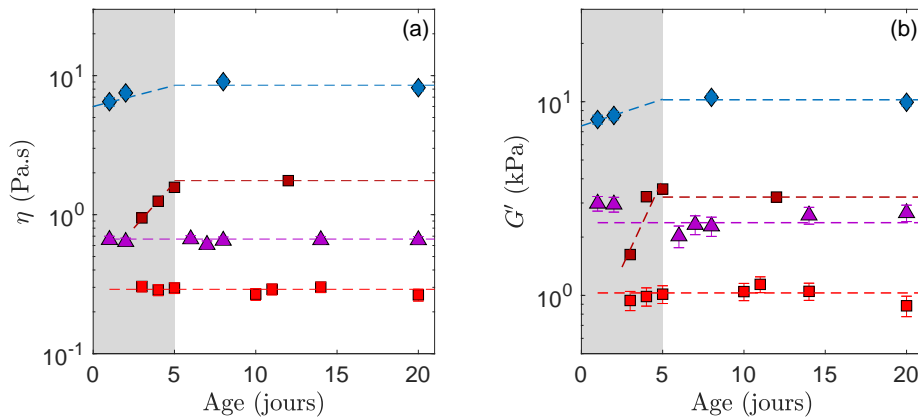
**Figure 2.4** – Évolution du temps de croisement du module élastique et du module visqueux  $t_{GP}$  en fonction de la concentration en acide nitrique  $A$ , pour une concentration en boehmite constante  $B = 123$  g/L.

Le point de croisement du module élastique et du module visqueux, correspondant à un facteur de perte  $\tan \delta$  égal à l'unité, est ainsi atteint d'autant plus rapidement que la concentration en acide nitrique est élevée [Fig. 2.3(b)]. Nous choisissons alors de caractériser la cinétique de gélification par la durée  $t_{GP}$  nécessaire pour atteindre le point de croisement du module élastique et du module visqueux. Cette définition a été sélectionnée pour sa facilité de mise en oeuvre car elle permet de réaliser le suivi temporel des modules viscoélastiques à une seule fréquence d'oscillation, contrairement au protocole à mettre en oeuvre pour définir le point de gélification selon la définition de Winter et Chambon [voir partie I.2.3 de l'introduction]. La figure 2.4 montre le fort impact de la concentration en acide nitrique sur le temps de croisement du module élastique et du module visqueux, qui est divisé par un facteur 3 lorsque la concentration en acide nitrique augmente de 13 à 14 g/L, pour une concentration en boehmite fixe à 123 g/L. Nous pouvons également noter que la valeur finale des modules viscoélastiques dépend peu de la concentration en acide nitrique [Fig. 2.3(a)]. Cette dépendance sera étudiée plus en détails dans la partie I.2.3 de ce chapitre.

L'augmentation du pH observée sur la figure 2.2 a été mesurée sur plusieurs jours jusqu'à atteindre une valeur de pH stationnaire (Fig. 2.5). Nous considérons trois gels dont la concentration en acide nitrique est égale à 14 g/L et différant par leur concentration en boehmite. Nous étudions ainsi les concentrations en boehmite de 93 g/L, 123 g/L et 170 g/L. Nous montrerons en partie I.2.3 que le module élastique varie d'un facteur 4 entre le gel le plus concentré en boehmite et le gel le moins concentré en boehmite de cette série. De plus, nous avons montré que la baisse de 1 g/L de la concentration en acide nitrique modifie fortement la cinétique de gélification de la suspension. Nous étudions donc l'impact d'une telle baisse sur la cinétique d'évolution du pH, pour un gel dont la concentration en boehmite est égale à la valeur intermédiaire de 123 g/L. La cinétique d'évolution du pH est d'autant plus rapide que la solution est concentrée en boehmite. La variation de concentration d'acide nitrique de 1 g/L modifie peu la cinétique. Les quatre gels présentent, sept jours après leur fabrication, un pH stabilisé autour de 3.5. Cette valeur de pH est nettement inférieure au pH de point de charge nulle, proche de 9 [128]. La surface est donc chargée positivement. De plus, un pH stabilisé à 3.5-4 est caractéristique des gels de boehmite dont la dispersion fait intervenir le chargement de surface des particules de boehmite et leur dissolution partielle [138, 140, 141, 145].



**Figure 2.5** – Évolution du pH avec l'âge du gel. Les gels étudiés ont pour composition : [B = 93, A = 14] g/L (●), [B = 123, A = 14] g/L (■), [B = 170, A = 14] g/L (◆) et [B = 123, A = 13] g/L (▲). Des mesures plus régulières ont été effectuées pour un gel de composition [B = 123, A = 14] g/L (■).



**Figure 2.6** – Évolution avec l'âge du gel (a) de la viscosité et (b) du module élastique. Les gels ont pour composition :  $[B = 123, A = 12]$  g/L (■),  $[B = 167, A = 12]$  g/L (▲),  $[B = 123, A = 24]$  g/L (■) et  $[B = 367, A = 12]$  g/L (◆). Les mesures sont réalisées à  $\gamma = 0.1\%$  et  $f = 1$  Hz avec une géométrie cône-plan, de diamètre 40 mm, d'angle=2.022° et de tronçure 0.170 mm. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux.

Pour analyser l'impact de l'évolution du pH au cours du vieillissement des gels, nous étudions leur gélification secondaire (Fig. 1.17) en mesurant la viscosité (après 10 min de cisaillement à  $100 \text{ s}^{-1}$ ) et le module élastique (après 2h00 de reprise). Les mesures de la figure 2.6 ont été réalisées exceptionnellement avec une géométrie cône-plan. Les propriétés rhéologiques des gels de concentration plus faible en boehmite et en acide (■ et ▲) ne dépendent pas de l'âge du gel, et donc de l'évolution du pH. Au contraire, celles des gels fortement concentrés en boehmite (◆) ou en acide (■) évoluent fortement sur les cinq premiers jours puis se stabilisent.

Pour conclure, la gélification de la suspension de boehmite se fait à pH constant puis le pH augmente sur plusieurs jours avant de stabiliser autour de 3.5. La caractérisation des propriétés viscoélastiques stationnaires des gels se fera donc par la suite sur des gels âgés de plus de sept jours afin que les mesures ne soient pas impactées par l'évolution de la chimie du gel.

## I.2 Propriétés rhéologiques du gel de boehmite

Nous choisissons  $[B = 123, A = 14]$  g/L comme composition de référence car (i) une concentration en acide nitrique de 14 g/L permet d'obtenir une gélification primaire rapide, moins de 10 min après l'arrêt de l'agitation et (ii) une concentration de 123 g/L en boehmite conduit à un gel avec une forte élasticité mais qui ne fracture pas lors du protocole de mesures rhéologiques. Cette partie présente les propriétés viscoélastiques de ce gel, dans les régimes linéaire et non-linéaire, et ses propriétés d'écoulement. Nous étudions ensuite la dépendance de ces propriétés rhéologiques à la composition du gel.

### I.2.1 Caractérisation des propriétés viscoélastiques du gel

Nous avons réalisé deux groupes de mesures : un premier à l'issue d'une gélification primaire de 3000 s effectuée directement dans le rhéomètre et un deuxième sur un gel âgé de plus de 7 jours, conditionné dans un contenant hermétique pour éviter une perte d'eau par évaporation. Ce deuxième gel est chargé a posteriori dans le rhéomètre, au moment de réaliser les mesures. Il est alors nécessaire de le cisailier 10 min à  $1000 \text{ s}^{-1}$  pour homogénéiser le chargement dans la cellule de Couette, le gel reprend ensuite au repos pendant 3000 s avant d'être caractérisé (Fig. 1.17).



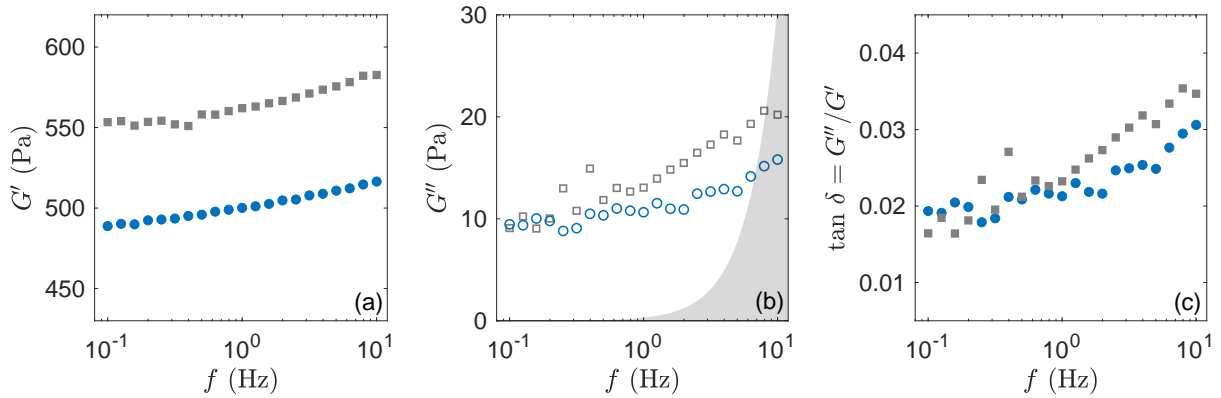


Figure 2.7 – Évolution avec la fréquence (a) du module élastique  $G'$ , (b) du module visqueux  $G''$  et (c) du facteur de perte d'un gel primaire âgé de 3000 s (■) et d'un gel "rajeuni" (●). Les mesures sont réalisées à  $\gamma = 0.1\%$  et moyennées sur 3 cycles d'oscillation. La limite d'inertie du rhéomètre [160] est délimitée par la zone colorée en gris en (b).

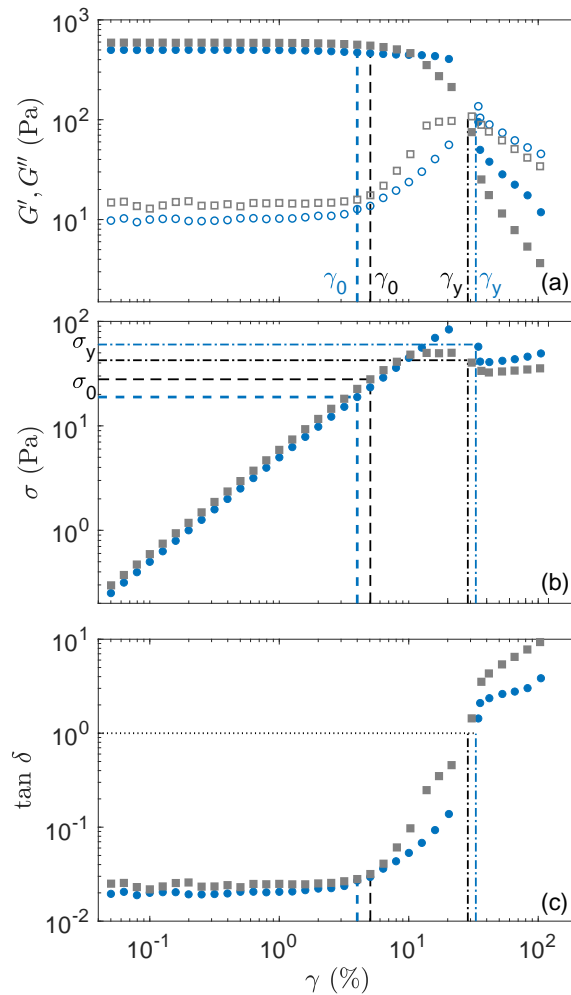


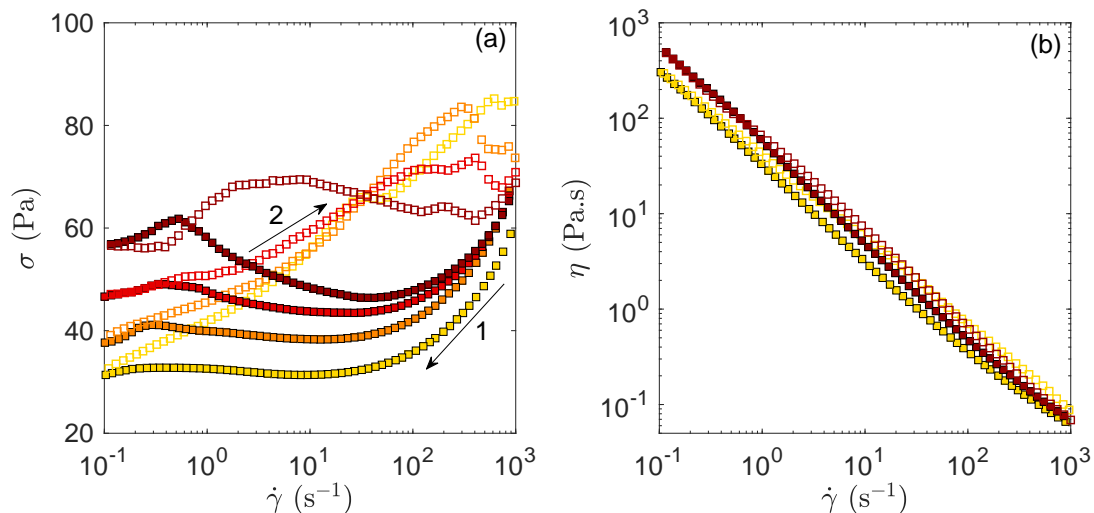
Figure 2.8 – Évolution avec l'amplitude de déformation (a) des modules élastique  $G'$  (symboles pleins) et visqueux  $G''$  (symboles vides), (b) de la contrainte  $\sigma$  et (c) du facteur de perte  $\tan \delta$  d'un gel primaire âgé de 3000 s (■) et d'un gel "rajeuni" (●). Les lignes verticales marquent la déformation critique  $\gamma_0$  (-) et la déformation seuil  $\gamma_y$  (-).

Or, d'après l'étude bibliographique présentée en partie I.3.2 de l'introduction, la microstructure du gel et donc ses propriétés mécaniques peuvent être modifiées par l'histoire du cisaillement. Nous allons montrer que le protocole de "rajeunissement" par un cisaillement à  $1000 \text{ s}^{-1}$  conduit à un gel dit "secondaire" qui possède les mêmes propriétés rhéologiques que le gel dit "primaire". D'après la figure 2.7, les propriétés linéaires, mesurées dans les deux cas par un balayage en fréquence, sont similaires. Les modules élastique et visqueux augmentent légèrement avec la fréquence de mesure, tout comme le facteur de perte, ce qui est caractéristique de la relaxation d'une structure gélifiée, comme nous l'avons expliqué en partie I.2.2 de l'introduction. Les valeurs caractéristiques à 1Hz sont de 560 Pa pour le module élastique d'un gel primaire âgé de 3000 s et 13 Pa pour son module visqueux et de 500 Pa pour le module élastique d'un gel rajeuni et 11 Pa pour son module visqueux. La répétition des mesures sur plusieurs chargements a permis d'estimer l'incertitude de mesure à 40 Pa pour le module élastique et 5 Pa pour le module visqueux. De plus, comme le montre la figure 2.7, l'évolution des propriétés viscoélastiques dans le domaine de déformation non-linéaire est similaire entre les deux gels. La sortie du régime non-linéaire est caractérisée par une déformation critique  $\gamma_0 = 5\%$  et une contrainte critique  $\sigma_0 = 28 \text{ Pa}$  dans le cas du gel primaire âgé de 3000 s et par  $\gamma_0 = 4\%$  et  $\sigma_0 = 19 \text{ Pa}$  dans le cas du gel rajeuni. La mise en écoulement du gel a lieu pour une déformation seuil  $\gamma_y = 29\%$  et une contrainte critique de  $\sigma_y = 43 \text{ Pa}$  dans le cas du gel primaire âgé de 3000 s et pour  $\gamma_y = 33\%$  et  $\sigma_y = 60 \text{ Pa}$  dans le cas du gel rajeuni. L'incertitude sur ces grandeurs est évaluée par la répétition des mesures à 0.5% pour  $\gamma_0$ , 3% pour  $\gamma_y$ , 3 Pa pour  $\sigma_0$  et 10 Pa pour  $\sigma_y$ .

Les propriétés viscoélastiques du gel primaire âgé de 3000 s et du gel "rajeuni" après 7 jours sont similaires, dans les régimes linéaire et non-linéaire. L'étude d'un gel rajeuni après 7 jours de vieillissement, que nous qualifierons de gel secondaire, permet donc de caractériser les propriétés d'un gel dit primaire sans qu'il ne soit nécessaire de réaliser la gélification dans la cellule de cisaillement.

### I.2.2 Caractérisation de l'écoulement du gel

Les propriétés d'écoulement du gel secondaire sont caractérisées par l'évolution de la contrainte en réponse à une rampe de taux de cisaillement [Fig. 2.9(a)] et par l'évolution de la viscosité correspondante [Fig. 2.9(b)].



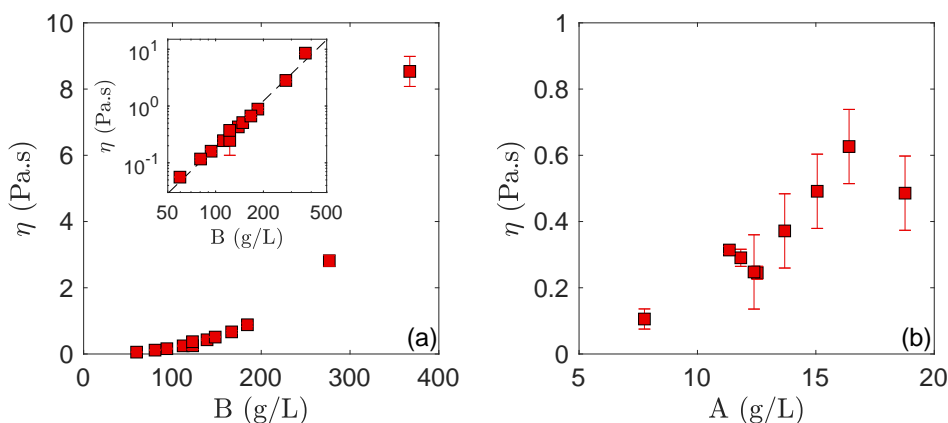
**Figure 2.9** – (a) Courbe d'écoulement à cisaillement imposé : (1) descendante (symboles pleins) et (2) montante (symboles vides). Le temps d'attente par point est indiqué par la couleur des symboles :  $\delta t = 3 \text{ s/pt}$  (■),  $\delta t = 7.5 \text{ s/pt}$  (■),  $\delta t = 15 \text{ s/pt}$  (■) et  $\delta t = 150 \text{ s/pt}$  (■). (b) Évolution de la viscosité pour les courbes d'écoulement réalisées avec  $\delta t = 3 \text{ s/pt}$  et  $\delta t = 150 \text{ s/pt}$ . Le gel étudié a pour composition [B=123, A=14.4] g/L.

Les gels sont étudiés après un précisaillement de 10 min à  $1000 \text{ s}^{-1}$  (Fig. 1.17) : le taux de cisaillement est progressivement diminué de  $1000 \text{ s}^{-1}$  jusqu'à  $0.1 \text{ s}^{-1}$  puis augmenté jusqu'à  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs prises par le taux de cisaillement sont échantillonnées en échelle logarithmique en prenant 15 points par décade. Le temps d'attente par point  $\delta t$  est une variable comprise entre 3 s/pt et 150 s/pt. La figure 2.9(b) illustre le comportement rhéofluidifiant du gel, caractérisé par une forte diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement appliqué. De plus, le gel de boehmite présente un comportement de fluide à seuil : la contrainte présente un plateau aux faibles taux de cisaillement [Fig. 2.9(a)]. La contrainte seuil dynamique du gel définie par ce plateau est d'autant plus élevée que le temps d'attente par point  $\delta t$  est important. La figure 2.9(a) présente également des boucles d'hystérésis qui illustrent le comportement thixotrope du gel. L'allure de ces courbes d'écoulement s'explique en considérant une compétition entre la formation de liaisons interparticulaires et la rupture de celles-ci par le cisaillement [voir partie I.3.2 de l'introduction]. Les liaisons interparticulaires et donc la microstructure du gel sont cassées à fort taux de cisaillement, ce qui entraîne une diminution de la viscosité du gel. Lorsque le taux de cisaillement est suffisamment faible, la formation de liaisons interparticulaires domine et la microstructure du gel, à l'origine de la contrainte seuil, se reforme. Ainsi plus le temps d'attente par point est important plus la microstructure a le temps de se reformer, ce qui explique l'augmentation de la contrainte seuil avec le temps d'attente par point.

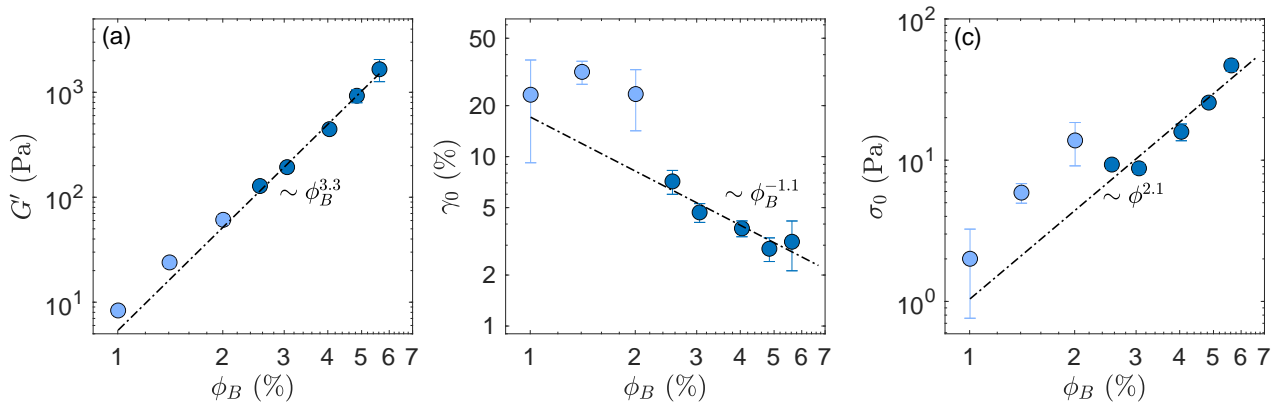
Ces courbes d'écoulement indiquent qu'il existe une forte interaction entre l'histoire de l'écoulement et les propriétés rhéologiques du gel.

### I.2.3 Impact de la composition du gel sur ses propriétés rhéologiques

Nous avons étudié la dépendance des propriétés rhéologiques à la composition du gel pour l'ensemble des compositions utilisées dans ce manuscrit et représentées en figure 1.10. Les mesures rhéologiques de la figure 2.10 ont été exceptionnellement réalisées avec une géométrie cône-plan. La viscosité est mesurée sur un gel secondaire à la fin de 10 min de cisaillement à  $100 \text{ s}^{-1}$ . Comme le montre la figure 2.10(a), une augmentation de la concentration de boehmite de 60 g/L à 367 g/L, à concentration en acide nitrique constante, induit une forte augmentation de la viscosité de 60 mPa.s à 9 Pa.s, soit une multiplication par un facteur 150.



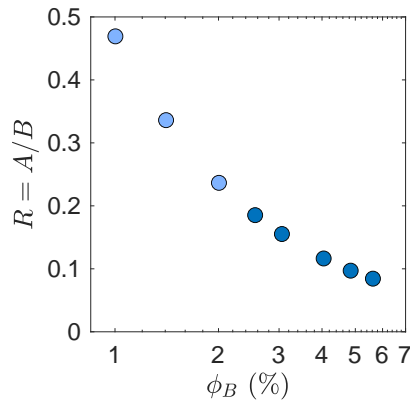
**Figure 2.10** – Évolution de la viscosité  $\eta$  mesurée à  $100 \text{ s}^{-1}$  après 10 min de cisaillement avec (a) la concentration en boehmite  $B$  (en échelle log-log dans l'insert) pour  $A = 13 \pm 1 \text{ g/L}$  et (b) la concentration en acide  $A$  pour  $B = 120 \pm 10 \text{ g/L}$ . La droite en pointillés dans l'insert indique la loi de puissance ajustée aux données :  $\eta \sim B^{2.7}$ . Les mesures sont réalisées avec une géométrie cône-plan, de 40 mm, d'angle= $2.022^\circ$  et de troncature 0.170 mm.



**Figure 2.11** – Évolution (a) du module élastique  $G'$ , (b) de la déformation critique  $\gamma_0$  et (c) de la contrainte critique  $\sigma_0$  avec la fraction volumique de solide  $\phi_B$ . Les données utilisées pour calculer les lois de puissance sont colorées en bleu foncé (●).

D'après l'insert de la figure 2.10(a), la dépendance de la viscosité avec la concentration en boehmite peut être exprimée par une loi puissance d'exposant 2.7. Nous retrouvons bien la forte dépendance de la viscosité à la concentration en boehmite mise en évidence par Song et Chung [136] (voir partie III.2 de l'introduction). De plus, la figure 2.10(b) indique que l'augmentation de la concentration en acide de 8 g/L à 19 g/L, à concentration en boehmite constante, induit une légère augmentation de la viscosité du gel, avec une multiplication de la viscosité par un facteur 6. Cette évolution peut s'expliquer par une augmentation de la force ionique avec la concentration en acide nitrique qui accentue l'écrantage des charges de surface et donc l'agglomération des particules.

Les études présentées en partie I.2.6 de l'introduction ont montré que l'élasticité d'un gel colloïdal et la déformation critique déterminant la fin du régime linéaire dépendent de la fraction volumique solide en particules selon des lois de puissance, dont peuvent être extraits des renseignements sur la microstructure du gel. Nous mesurons donc ces propriétés pour des gels secondaires, formés à la suite d'un cisaillement de 10 min à  $100 \text{ s}^{-1}$ , dont les fractions volumiques en boehmite  $\phi_B$  varient entre 1 et 7 %, la fraction volumique solide de boehmite  $\phi_B$  étant reliée à la concentration en boehmite B via la masse volumique de la boehmite  $\rho_{\text{AlO(OH)}} = 3035 \text{ g/L}$  par la relation  $\phi_B = B/\rho_{\text{AlO(OH)}}$ . Nous traçons en figure 2.11 l'évolution du module élastique  $G'$ , de la déformation critique  $\gamma_0$  et de la contrainte critique  $\sigma_0$  en fonction de la fraction volumique solide de boehmite  $\phi_B$ . Pour des fractions volumiques solides  $\phi_B$  comprises entre 2 et 6 %, les trois grandeurs dépendent selon une loi puissance de la fraction volumique de boehmite, avec un exposant  $A_2 = 3.3 \pm 0.3$  et un préfacteur  $A_1$  estimé à  $2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  pour le module élastique, un exposant  $B_2 = -1.1 \pm 0.3$  et un préfacteur  $B_1$  estimé à 0.1 % pour la déformation critique et un exposant  $C_2 = 2.1 \pm 0.1$  et un préfacteur  $C_1$  estimé à  $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  pour la contrainte critique. Nous observons que pour des fractions volumiques solides  $\phi_B$  inférieures à 2 %, les trois grandeurs ne suivent plus ces lois de puissance. Ce changement de comportement peut s'expliquer par le fait que la concentration en acide nitrique étant la même pour les différents gels, le rapport  $R$  des concentrations massiques en acide nitrique et en boehmite augmente lorsque la fraction volumique de boehmite diminue, comme représenté en figure 2.12. Nous pouvons supposer que, pour des valeurs du rapport  $R$  supérieures à 20 %, la dissolution de la boehmite par l'acide nitrique est importante et peut modifier la microstructure des gels formés, notamment la morphologie des cristallites [161].



**Figure 2.12** – Évolution avec la fraction volumique de solide  $\phi_B$  du rapport  $R$  des concentrations massiques en acide nitrique et en boehmite.

D'après les modèles de la littérature [51, 52], les exposants des lois de puissance reliant le module élastique, la déformation et la contrainte critiques à la fraction volumique en solide  $\phi$  s'expriment en fonction de la dimension fractale des agglomérats  $d_f$ , de la dimension fractale du réseau transmettant les contraintes  $x$  et du paramètre  $\alpha$  qui indique la contribution relative à l'élasticité du système des liaisons entre agglomérats et des liaisons au sein des agglomérats :

$$\begin{aligned}
 G' &\sim \phi^{A_2}, \quad \gamma_0 \sim \phi^{B_2} \text{ et } \sigma_0 \sim G' \gamma_0 \sim \phi^{C_2}, \\
 \text{avec } A_2 &= \beta/(3 - d_f), B_2 = (2 - \beta)/(3 - d_f) \text{ et } C_2 = A_2 + B_2, \\
 \text{avec } \beta &= 1 + (2 + x)(1 - \alpha).
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

D'après les données présentées en figure 2.11, les égalités  $C_1 = A_1 \times B_1$  et  $C_2 = A_2 + B_2$  sont bien vérifiées pour les gels de boehmite étudiés. La valeur de la dimension fractale  $d_f$  est alors déduite de l'expression suivante :

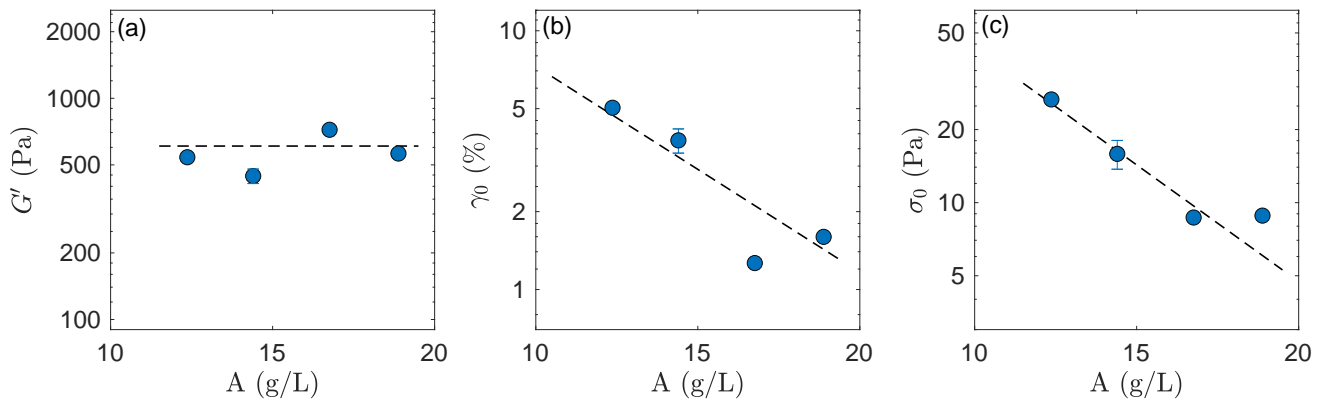
$$d_f = 3 - \frac{2}{A_2 + B_2}. \tag{2.2}$$

La dimension fractale de notre système est ainsi évaluée à  $2.1 \pm 0.15$ , ce qui correspond à la dimension fractale d'un système formé en régime limité par réaction [18]. Enfin, le paramètre  $\alpha$  s'exprime comme :

$$\alpha = 1 - (A_2 - B_2) \frac{3 - d_f}{2(2 + x)}. \tag{2.3}$$

D'après la littérature [51, 52],  $x$  varie entre 1.0 et 1.3, ce qui nous donne une valeur de  $\alpha$  comprise entre 0.42 et 0.7. L'élasticité du gel est donc due à la fois à l'élasticité des liaisons internes à l'agglomérat et à celle des liens entre agglomérats.

La figure 2.13 présente l'évolution du module élastique  $G'$ , de la déformation critique  $\gamma_0$  et de la contrainte critique  $\sigma_0$  en fonction de la concentration massique en acide nitrique, pour des gels formés par gélification secondaire à la suite d'un cisaillement de 10 min à  $100 \text{ s}^{-1}$ . Le module élastique dépend peu de la concentration massique en acide nitrique. La déformation critique diminue quant à elle de façon quasi continue avec l'augmentation de la concentration massique en acide nitrique : le gel casse pour des plus petites valeurs d'amplitude de déformation lorsqu'il est plus concentré en acide nitrique. La contrainte critique, correspondant au produit du module élastique par la déformation critique, décroît donc.



**Figure 2.13** – Évolution avec la concentration d’acide nitrique A du (a) module élastique  $G'$ , de (b) la déformation critique  $\gamma_0$  et de (c) la contrainte critique  $\sigma_0$ . Les lignes en pointillé indiquent en (a) la valeur moyenne du module élastique sur les 4 concentrations et en (b) et (c) les lois exponentielles décroissantes ajustées à l’évolution de la déformation et de la contrainte critiques en fonction de la concentration en acide nitrique.

Ces données suggèrent que l’élasticité des liaisons internes à l’agglomérat et entre les agglomérats n’est pas modifiée par la concentration en acide nitrique. Ces liaisons semblent cependant être fragilisées par l’augmentation de la concentration en acide nitrique car elles commencent à casser pour des déformations plus faibles.

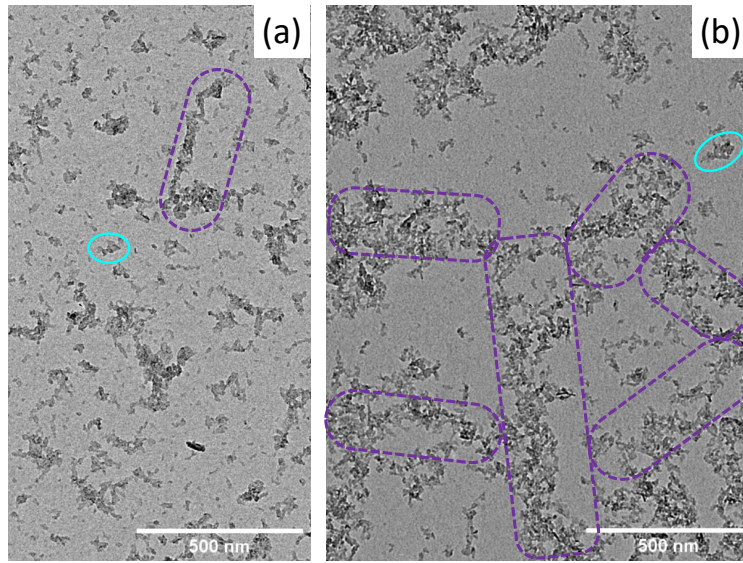
### I.3 Caractérisation de la microstructure du gel

Des analyses de microscopie et de diffusion de rayonnement ont été réalisées afin de caractériser la microstructure associée aux propriétés rhéologiques mesurées en partie I.2 de ce chapitre. D’après l’étude bibliographique présentée en partie III.3 de l’introduction, la microstructure du gel est formée d’agglomérats fractaux. Les particules élémentaires formant ces agglomérats sont des agrégats de cristallites. La taille de ces agrégats est estimée, dans la littérature [139-141, 162, 163], à plusieurs dizaines de nanomètres. Nous caractérisons dans un premier temps ces agrégats insécables en étudiant des dilutions du gel primaire, et déterminons dans un second temps la structure des agglomérats dont la percolation donne sa structure au gel.

#### I.3.1 Caractérisation des agrégats insécables

##### Étude par microscopie électronique en transmission

Une première caractérisation des agrégats insécables a été effectuée grâce au dispositif expérimental de microscopie électronique en transmission, présenté en partie I du chapitre 1. Nous comparons dans la figure 2.14, les images d’une suspension primaire diluée avant qu’elle ne gélifie et sur un gel primaire âgé de 7 jours. Les agrégats insécables sont observés dès la fin de la fabrication de la suspension primaire. Leur forme peut être assimilée à une ellipse, dont le rapport d’aspect est proche de 0.5, et leur diamètre est estimé à une centaine de nanomètres. Sur la figure 2.14(a), plusieurs agglomérats d’agrégats sont identifiables : ils peuvent avoir été présents dans la suspension primaire et ne pas avoir été cassés par le protocole de dilution, ou bien ils peuvent s’être formés dans le délai entre la fabrication de la dilution et la préparation de l’échantillon observé au MET, voire avoir été induits par le procédé de séchage utilisé lors de la préparation de l’échantillon. En figure 2.14(b), nous observons des agglomérats reliés entre eux au sein d’un réseau : la structure du gel n’a pas été complètement cassée par le protocole de dilution.



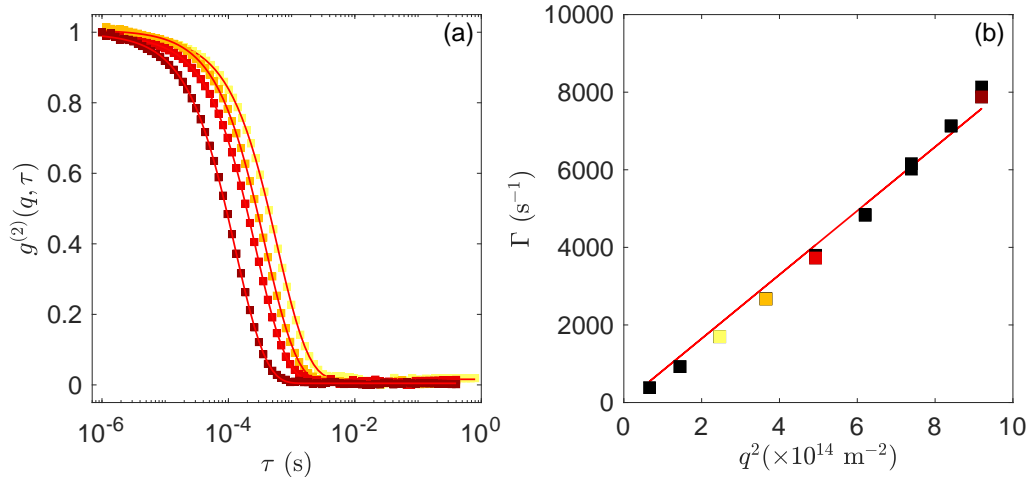
**Figure 2.14** – Analyse en microscopie électronique en transmission de (a) une suspension primaire diluée avant qu’elle ne gélifie et (b) un gel primaire dilué 7 jours après sa fabrication. Dans les deux cas, les échantillons ont été dilués 500 fois avec de l’eau distillée. Les barres d’échelle correspondent à 500 nm. Des agrégats insécables sont entourés en cyan. Les zones délimitées par des tirets violets identifient des agglomérats, chacun formés de plusieurs agrégats.

### Étude par diffusion dynamique de la lumière

Nous avons ensuite caractérisé la taille des agrégats insécables par une étude des dilutions en diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les mesures ont été effectuées avec le dispositif expérimental présenté dans la partie I.2.4 du chapitre 1 en diluant un gel à des taux variants entre 14 et 643 avec de l’eau distillée. Trois protocoles de préparation des dilutions ont été utilisés : une partie des échantillons a été préparée en homogénéisant la dilution par un mélange manuel, une autre partie des dilutions a été homogénéisée en cisailant l’échantillon au sein du rhéomètre, à un taux de  $1000 \text{ s}^{-1}$  pendant 10 min et une dernière partie a été dispersée en appliquant des ultrasons pendant 1 min à une puissance de 200 W à l’aide d’une sonotrode. Pour chaque dilution, nous déterminons la fonction d’autocorrélation normalisée de l’intensité diffusée par l’échantillon  $g^{(2)}(q, \tau)$ , pour des angles de diffusion  $2\theta$  variant de  $15^\circ$  à  $150^\circ$ . Des exemples de fonction d’autocorrélation mesurées sur un même gel et à différents angles sont présentés sur la figure 2.15(a). Pour prendre en compte la polydispersité des agrégats, ces fonctions sont modélisées en utilisant la méthode des cumulants [164]. La fonction d’ajustement est représentée en rouge sur la figure 2.15(a) et a pour expression :

$$g^{(2)}(q, \tau) = \exp(-\Gamma\tau) \left(1 + \frac{\mu_2}{2}\tau^2\right). \quad (2.4)$$

Les paramètres d’ajustement sont le taux de décroissance moyen  $\Gamma$  et la variance des taux de décroissance  $\mu_2$ . En supposant que la distribution de tailles des agrégats est une distribution gaussienne, la polydispersité des tailles des agrégats peut être estimée par la variance de la distribution  $\sigma^2 = \mu_2/\Gamma^2$ . Les valeurs utilisées pour ajuster les 4 courbes expérimentales présentées sur la figure 2.15(a) sont indiqués dans le tableau 2.1. Les distributions de tailles analysées pour cet échantillon présentent un écart-type proche de 40%. Les tailles des agrégats sont donc fortement polydisperses. La polydispersité estimée pour l’ensemble des échantillons analysés dans le tableau 2.2 varie entre 30% et 60%. Cependant, la polydispersité d’un échantillon est difficile à estimer précisément. En effet, la polydispersité estimée d’après deux fonctions d’autocorrélation obtenues pour le même échantillon placé dans les mêmes conditions expérimentales peut varier de plus de 20 %.



**Figure 2.15** – (a) Fonction d'autocorrélation normalisée  $g^{(2)}(q, \tau)$  (symboles), modélisée par la fonction d'ajustement donnée par l'équation (2.4) (ligne rouge), mesurée à  $2\theta = 60^\circ$  (■),  $2\theta = 75^\circ$  (■),  $2\theta = 90^\circ$  (■) et  $2\theta = 150^\circ$  (■), sur un gel primaire dilué d'un facteur 217 dans de l'eau distillée, avec une homogénéisation manuelle. (b) Taux de décroissance  $\Gamma$  en fonction de  $q^2$  (symboles), modélisé par la fonction d'ajustement donnée par l'équation (2.5) (ligne rouge).

**Table 2.1** – Valeurs des paramètres utilisés pour ajuster les courbes expérimentales de la figure 2.15

Angle	$\Gamma$ (s $^{-1}$ )	$\mu_2$ (s $^{-2}$ )	$\sigma$ (%)
$60^\circ$	$1.5 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^5$	41
$75^\circ$	$2.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^6$	44
$90^\circ$	$3.5 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^6$	36
$150^\circ$	$7.5 \cdot 10^3$	$9.2 \cdot 10^6$	40

Dans le cas d'une diffusion brownienne des agrégats, le taux de décroissance  $\Gamma$  dépend de la norme du vecteur de diffusion  $q$  et du coefficient de diffusion effectif  $D$  des agrégats selon l'expression suivante :

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_c} = 2Dq^2 \quad \text{avec} \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.5)$$

où  $\tau_c$  est le temps caractéristique de corrélation du signal introduit par l'équation (1.11),  $n = 1.33$  est l'indice de réfraction du milieu et  $\lambda = 532$  nm est la longueur d'onde du faisceau laser incident. La pente de la régression linéaire de  $\Gamma$  en fonction de  $q^2$ , dont un exemple est présenté en figure 2.15(b), permet ainsi d'estimer le coefficient de diffusion  $D$  [165-167] et, en assimilant les agrégats à des sphères, de déterminer leur rayon hydrodynamique moyen  $R_H$  à partir de la relation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D}, \quad (2.6)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\eta_s = 1$  mPa.s la viscosité du solvant, ici celle de l'eau.

Le tableau 2.2 rassemble les valeurs du rayon hydrodynamique moyen  $R_H$  déterminées dans chacun des cas. Dans le cas des dilutions dans de l'eau distillée, homogénéisées à la main, le rayon moyen des agrégats primaires diminue de  $R_H = (70 \pm 2)$  nm à  $R_H = (52 \pm 2)$  nm avec une augmentation du rapport de dilution.

Une étape de cisaillement de la dilution permet d'obtenir une valeur indépendante du rapport de dilution,



Table 2.2 – Dilutions réalisées avec de l'eau distillée.

Échantillon	Rapport de dilution	Homogénéisation	Rayon moyen (nm)
Gel	14	Manuelle	$70 \pm 2$
Gel	30	Manuelle	$62 \pm 2$
Gel	217	Manuelle	$52 \pm 2$
Gel	643	Manuelle	$51 \pm 2$
Gel	30	Cisaillement	$57 \pm 3$
Gel	217	Cisaillement	$54 \pm 2$
Gel	643	Cisaillement	$56 \pm 3$
Gel	14	Sonication	$21 \pm 1$
Gel	30	Sonication	$22 \pm 1$
Gel	217	Sonication	$25 \pm 1$
Gel	643	Sonication	$28 \pm 2$

égale à  $R_H = (55 \pm 5)$  nm. Ces résultats suggèrent que pour les faibles rapports de dilution les agglomérats n'ont pas été entièrement cassés lors de de l'homogénéisation manuelle. Pour les dilutions soumises à une étape de sonication, le rayon mesuré est de  $R_H = (25 \pm 5)$  nm, soit une valeur deux fois plus faible que pour les dilutions non soniquées. Cette valeur suggère que les agrégats seraient sécables en deux par sonication.

Nous en concluons que les agrégats sont caractérisés par un rayon hydrodynamique de  $R_H = (55 \pm 5)$  nm et sont insécables par un cisaillement de  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

### Étude par diffusion de rayons X aux petits angles

Afin de caractériser l'organisation de la microstructure des agrégats primaires, nous avons étudié par diffusion de rayons X aux petits angles des dilutions préparées avec de l'eau distillée et homogénéisées manuellement.

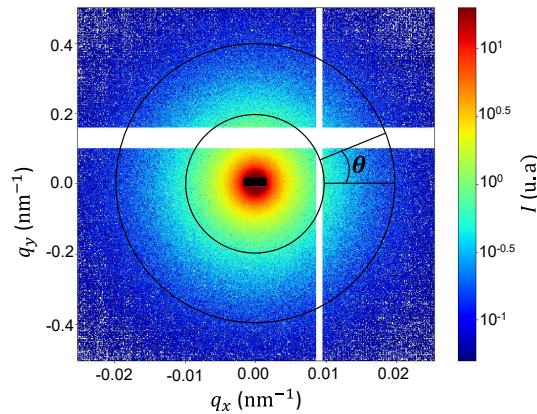
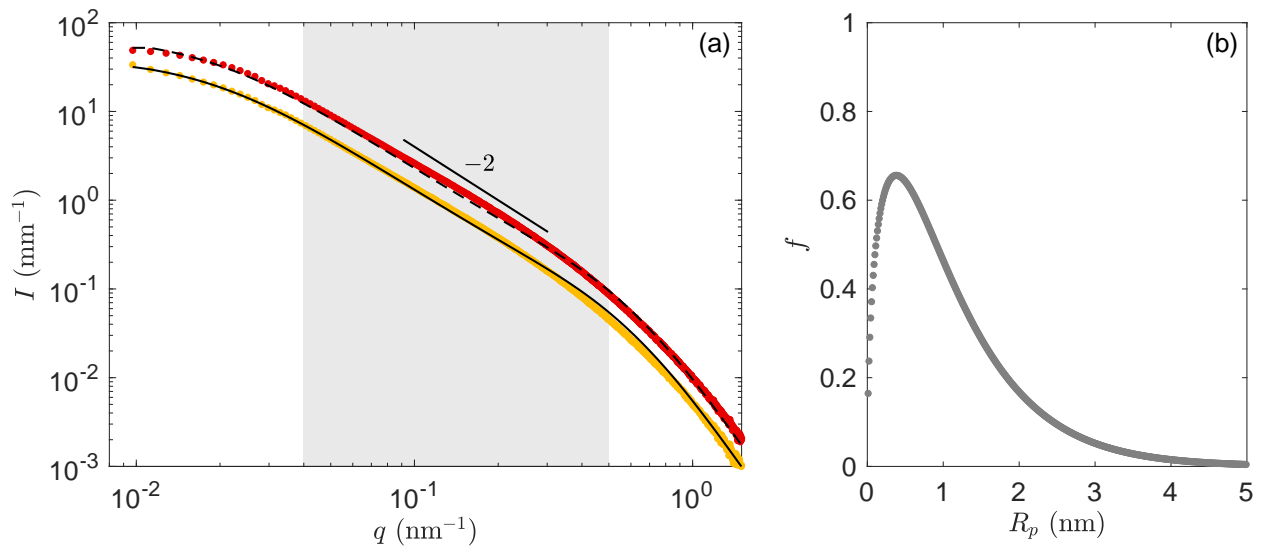


Figure 2.16 – Figure de diffraction d'une dilution à l'eau distillée d'un facteur 51 d'un gel primaire, à laquelle a été soustraite l'intensité diffusée par de l'eau distillée pure. Les mesures ont été réalisées sur des capillaires de diamètre 1 mm situés à 3 m du détecteur. L'intensité diffusée est représentée en fonction du nombre d'onde  $q$  et codée par l'échelle de couleur représentée à droite de la figure. Les cercles concentriques ont été ajoutés *a posteriori*, à  $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$  et  $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ . Les barres blanches correspondent à la frontière entre les capteurs utilisés dans le montage et le rectangle noir correspond au "beam stop" positionné au centre du détecteur pour supprimer le faisceau transmis.

Le dispositif expérimental utilisé et le protocole d'analyse sont présentés en partie I.2.3 et I.2.1 du chapitre 1 respectivement et les données sont traitées avec le logiciel SAXSutilities2. La figure de diffraction présentée en figure 2.16 correspond à l'intensité mesurée pour une dilution à l'eau distillée d'un facteur 51 d'un gel primaire, à laquelle a été soustraite l'intensité diffusée par de l'eau distillée pure. Les mesures ont été réalisées sur des tubes capillaires de diamètre 1 mm et à une distance échantillon - détecteur de 3 m. Nous observons que la figure de diffraction est isotrope, ce qui permet d'intégrer l'intensité sur l'ensemble de la gamme d'angle  $\theta$  soit sur  $[0^\circ, 360^\circ]$ , pour chaque nombre d'onde  $q$ . L'intensité est divisée par le diamètre des tubes capillaires pour obtenir le spectre d'intensité  $I(q)$  caractéristique de la microstructure de l'échantillon.

Les spectres d'intensité  $I(q)$  mesurés pour les rapports de dilution de 51 et de 101 présentent une allure similaire [Fig. 2.17(a)]. Ils sont caractérisés par une décroissance en loi de puissance d'exposant  $\alpha = -2$  sur une partie de la gamme de nombres d'onde étudiée. Cet exposant permet de caractériser l'organisation de la microstructure. Ainsi le spectre  $I(q)$  d'une microstructure formée d'agrégats fractaux est caractérisée par une loi de puissance  $I(q) \sim q^{-d_f}$  pour des nombres d'onde compris entre  $2\pi/\xi$  et  $2\pi/R_p$  avec  $\xi$  la taille des agrégats et  $R_p$  la taille des particules élémentaire. D'autre part, une microstructure formée d'agrégats en forme de plaquette est elle aussi caractérisée par une intensité diminuant avec le nombre d'onde selon une loi de puissance d'exposant  $\alpha = -2$  [168]. Les agrégats étudiés sont donc soit des agrégats fractaux de dimension fractale  $d_f = 2$  soit des agrégats en forme de plaquette. D'après la littérature [141, 169], les agrégats de boehmite, formés par l'agrégation de cristallites élémentaires, sont des structures fractales de dimension fractale proche de 2. Nous modélisons donc les spectres  $I(q)$  par le modèle fractal de Teixeira [148], présenté en partie I.2.2 du chapitre 1. Trois paramètres d'ajustement sont définis dans ce modèle : la dimension fractale  $d_f$ , la taille des agrégats insécables  $\xi$  et la taille moyenne des cristallites élémentaires  $R_0$ . Les valeurs permettant l'ajustement du modèle aux valeurs expérimentales pour les deux dilutions sont  $d_f = 2.05 \pm 0.05$ ,  $\xi = (53 \pm 5)$  nm et  $R_0 = (1.1 \pm 0.1)$  nm dont la polydispersité est représentée par une distribution de Schulz d'écart-type  $\sigma = 0.8$  nm.



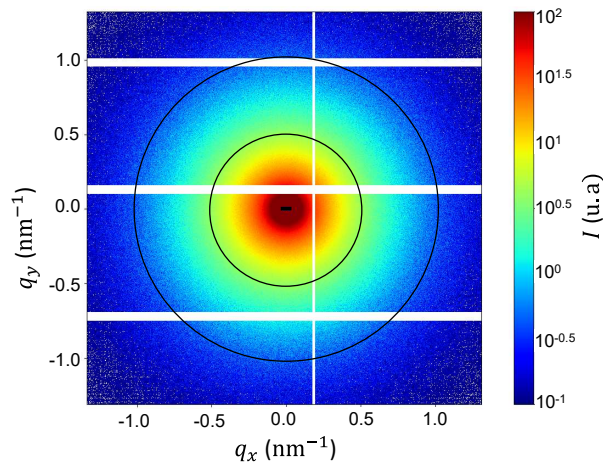
**Figure 2.17** – (a) Spectres d'intensité  $I$  en fonction du nombre d'onde  $q$ , mesurés à une distance capillaire-détecteur de 3 m, pour un taux de dilution de 51 ( $\bullet$ ) et de 101 ( $\circ$ ). La fonction d'ajustement donnée par les équations (1.6) à (1.8) est indiquée en pointillés (---) pour la dilution 51 et en trait plein (—) pour la dilution 101. Une loi de puissance  $-2$  est mise en évidence dans le domaine  $q \in [0.04, 0.5]$  nm $^{-1}$  défini par la zone colorée en gris. (b) Densité de probabilité  $f$  de la distribution de tailles  $R_p$  modélisant par une distribution de Schulz la polydispersité des tailles des cristallites élémentaires dans la fonction d'ajustement donnée par les équations (1.6) à (1.8).

La taille moyenne des cristallites élémentaires  $R_0 = 1.1$  nm ainsi déterminée est plus faible que la taille déterminée par analyse d'images qui a été estimée à  $9 \pm 4$  nm pour le demi-axe principal et  $2 \pm 1$  nm pour le demi-axe secondaire, en considérant des ellipses [voir partie II.1 du chapitre 1]. Notons cependant que le modèle utilisé pour analyser les données de SAXS prend l'hypothèse de particules élémentaires sphériques, fortement polydisperses, alors que les cristallites observées en microscopie sont plaquettaires.

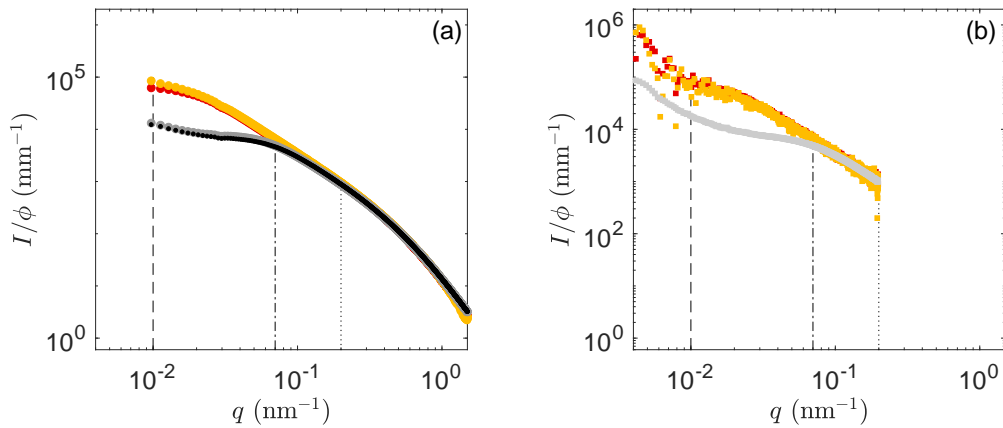
Les agrégats insécables sont caractérisés par une taille extraite de l'analyse des données SAXS de  $53 \pm 5$  nm cohérente avec le rayon hydrodynamique mesuré en DLS de  $55 \pm 5$  nm. La dimension fractale  $d_f = 2.05 \pm 0.05$  issue des données SAXS est également cohérente avec la valeur de  $2.1 \pm 0.15$  estimée en partie I.2.3 de ce chapitre.

### I.3.2 Caractérisation de la microstructure du gel primaire

Dans cette partie, nous caractérisons par diffusion de rayons X aux petits angles la microstructure du gel primaire formé par l'agglomération des agrégats insécables. Le spectre 2D, présenté en figure 2.18 est isotrope, les données sont donc intégrées sur l'ensemble de la gamme d'angles afin d'obtenir le spectre d'intensité  $I(q)$  du gel. La figure 2.19(a) compare le spectre  $I(q)$  d'un gel âgé de 7 jours et d'un autre gel âgé de 7 h aux spectres des gels dilués pour des nombres d'onde compris entre  $0.02$  nm<sup>-1</sup> et  $1.0$  nm<sup>-1</sup>. Les mesures ont été réalisées sur des tubes capillaires de diamètre 1 mm, situés à 3 m du détecteur. Des mesures supplémentaires ont été réalisées pour les gels dilués et le gel âgé de 7 jours, en plaçant le détecteur à une distance de 30 m de l'échantillon chargé dans le rhéomètre afin de comparer les spectres pour des nombres d'onde compris entre  $0.004$  nm<sup>-1</sup> et  $0.2$  nm<sup>-1</sup> [Fig. 2.19(b)]. Une fois normalisés par la fraction volumique en boehmite  $\phi$ , les spectres  $I(q)$  des gels et des gels dilués se superposent de  $0.2$  à  $1.0$  nm<sup>-1</sup>, soit sur une gamme de taille allant de 6 à 30 nm. L'étude des gels dilués présentés dans la partie I.3.1 de ce chapitre a montré que la microstructure sondée sur ces gammes de tailles correspond à la microstructure interne des agrégats insécables dont la taille est évaluée à  $53 \pm 5$  nm. La microstructure des agrégats insécables au sein des gels est donc similaire celle des agrégats insécables présents au sein des gels dilués.

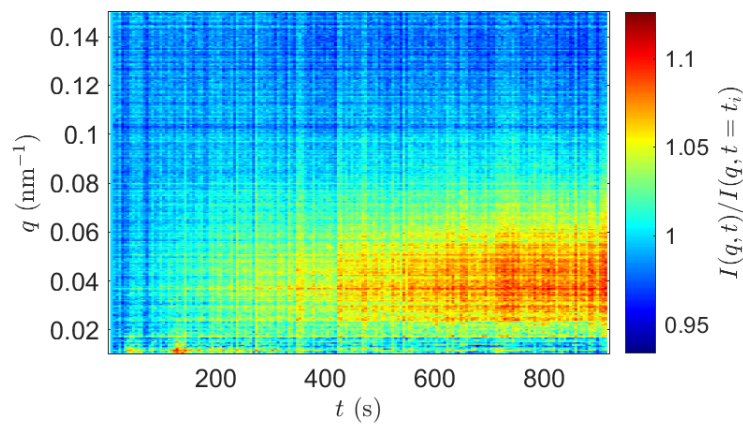


**Figure 2.18** – Figure de diffraction d'un gel primaire, à laquelle a été soustraite l'intensité diffusée par de l'eau distillée pure. Les mesures ont été réalisées sur un capillaire de diamètre 1 mm situé à 3 m du détecteur. L'intensité diffusée est représentée en fonction du nombre d'onde  $q$  et codée par l'échelle de couleur représentée à droite de la figure. Les cercles concentriques ont été ajoutés *a posteriori*, à  $q = 0.5$  nm<sup>-1</sup> et  $q = 1.0$  nm<sup>-1</sup>. Les barres blanches correspondent à la frontière entre les capteurs utilisés dans le montage et le rectangle noir correspond au "beam stop" positionné au centre du détecteur pour supprimer le faisceau transmis.



**Figure 2.19** – (a) Spectres d'intensité en fonction du nombre d'onde  $q$ , mesurés à une distance capillaire-détecteur de 3 m, pour un taux de dilution de 51 (●) et de 101 (◐), pour un gel primaire âgé de 7 jours (◑) et un autre âgé de 7 h (◒). L'intensité est normalisée par la fraction volumique en boehmite  $\phi$ . (b) Spectres d'intensité en fonction du nombre d'onde  $q$ , mesurés avec une distance rhéomètre-détecteur de 30 m, sur les dilutions de taux 51 (■) et 101 (◼) et sur le gel formé après 15 min de prise au repos dans le rhéomètre (◻). Les lignes verticales marquent les nombres d'onde  $q = 0.01 \text{ nm}^{-1}$  (- -),  $q = 0.07 \text{ nm}^{-1}$  (-) et  $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ (..).

Pour des tailles supérieures à 90 nm, correspondant à des nombres d'onde inférieurs à  $0.07 \text{ nm}^{-1}$ , l'intensité diffusée par les gels présente un plateau, dont la valeur normalisée par la fraction volumique de boehmite est inférieure à l'intensité diffusée par les gels dilués. Pour des tailles supérieures à 630 nm, soit un nombre d'onde inférieur à  $0.01 \text{ nm}^{-1}$ , l'intensité mesurée pour les dilutions et les gels augmente à nouveau. Ce spectre définit la structure de référence du gel primaire de boehmite, à laquelle seront comparées, dans la partie III du chapitre 3, les structures des gels obtenus après cisaillement. Les modèles disponibles sur le logiciel SASView ne nous permettent cependant pas de modéliser le spectre  $I(q)$  du gel primaire et d'en déduire la taille des agglomérats composant le gel. Nous nous proposons d'analyser l'évolution temporelle du spectre au cours de la formation du gel primaire. L'échantillon est analysé au sein du rhéomètre de la ligne ID02, à une distance rhéomètre-détecteur de 30 m. La figure 2.20 présente l'évolution temporelle du rapport de l'intensité diffusée par la microstructure au cours de la gélification et de l'intensité diffusée à l'instant initial  $t_i = 0 \text{ s}$  correspondant au chargement de la dispersion dans le rhéomètre, pour des nombres d'onde compris entre  $[0.01, 0.15] \text{ nm}^{-1}$ .



**Figure 2.20** – Diagramme spatio-temporel de l'évolution relative de l'intensité en fonction du nombre d'onde  $I(q,t)/I(q,t = t_i)$  au cours de la gélification primaire, l'instant initial  $t_i$  correspondant au chargement de la dispersion dans le rhéomètre. Les spectres d'intensité sont mesurés avec une distance rhéomètre-détecteur de 30 m.

Nous observons une augmentation de l'intensité diffusée pour des nombres d'onde compris entre  $0.02 \text{ nm}^{-1}$  et  $0.08 \text{ nm}^{-1}$  correspondant à des tailles comprises entre 80 et 315 nm. Cette augmentation de l'intensité correspond à l'augmentation de la longueur de corrélation au sein de la microstructure, qui traduit l'augmentation de la taille des agglomérats au cours de la gélification primaire [170, 171]. Le maximum de variation d'intensité étant proche de  $0.04 \text{ nm}^{-1}$ , nous pouvons supposer que le rayon des agglomérats est compris entre 100 et 200 nm.

Les suspensions primaires de boehmite laissées au repos gélifient selon une cinétique qui augmente avec la concentration en acide nitrique. La concentration en acide impacte également les propriétés non-linéaires du gel ainsi formé mais modifie peu ses propriétés élastiques. Une concentration de référence en acide nitrique de 14 g/L induit une gélification primaire moins de 10 min après l'arrêt de l'agitation. Un temps d'attente minimal de 7 jours permet d'atteindre une stabilisation complète de la chimie et des propriétés rhéologiques des gels.

La concentration en boehmite modifie principalement les propriétés élastiques du gel. La concentration de 123 g/L en boehmite, soit une fraction volumique  $\phi = 4\%$ , est définie comme étant notre concentration de référence afin d'avoir un gel avec une forte élasticité mais qui ne fracture pas lors du protocole de mesures rhéologiques.

Ce gel de boehmite est un fluide à seuil fortement rhéofluidifiant et thixotrope, dont la microstructure schématisée sur la figure 2.21 peut être décomposée en trois niveaux :

- Les cristallites élémentaires sont polydisperses en taille. Elles présentent en moyenne un axe principal de 18 nm, un axe secondaire de 4 nm et un rapport d'aspect moyen de 5.
- Ces cristallites sont agrégées au sein d'agrégats fractaux insécables par cisaillement, de dimension fractale  $d_f = 2.1$  et de rayon hydrodynamique moyen  $R_H = 55 \text{ nm}$ .
- Ces agrégats s'agglomèrent au sein d'agglomérats sécables par cisaillement, qui donnent son élasticité au gel, en percolant au sein d'un réseau. La taille de ces agglomérats est évaluée à quelques centaines de nanomètres.

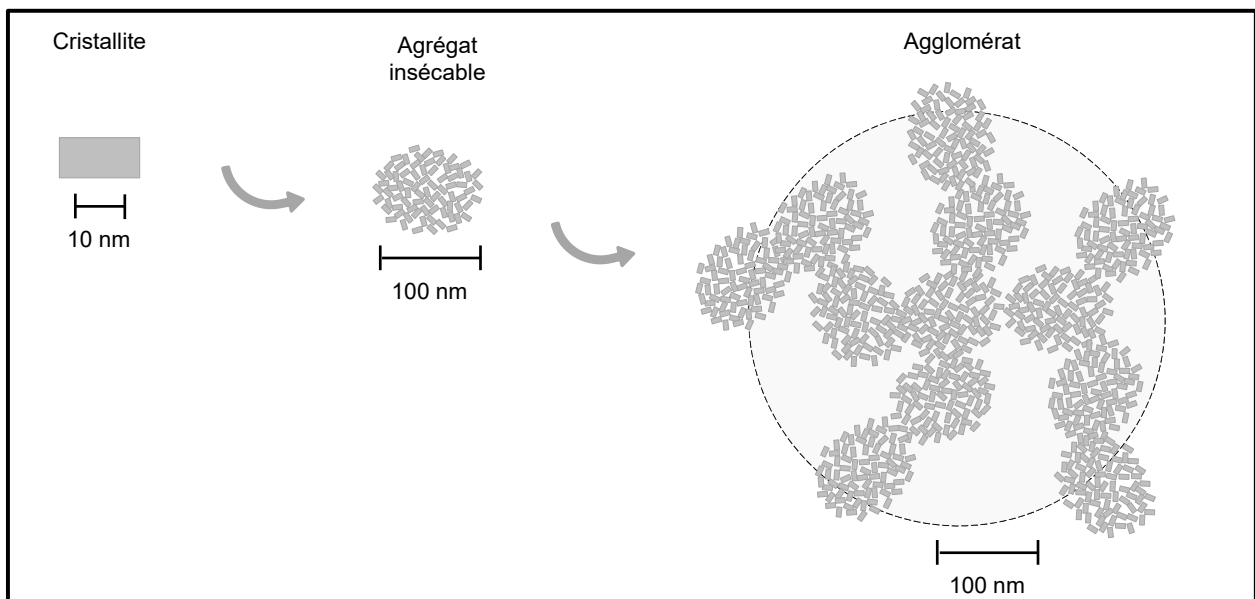


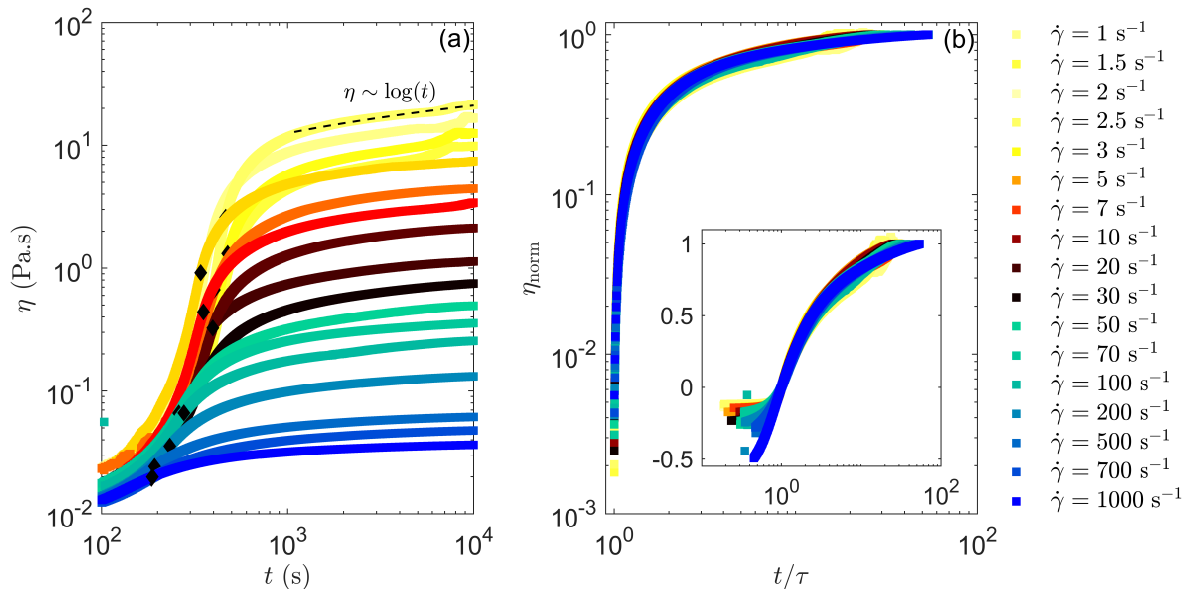
Figure 2.21 – Représentation schématique de la microstructure d'un agglomérat (mis en évidence par un cercle en pointillés) formé pendant la gélification primaire et composé de plusieurs agrégats insécables de cristallites.

## II Impact d'un cisaillement sur la gélification primaire

La partie I de ce chapitre a présenté les propriétés d'un gel formé au repos. Or, le procédé industriel de fabrication du gel est réalisé en cuve agitée, au sein de laquelle le gel est soumis à un champ de cisaillement afin de maintenir la viscosité en-dessous d'une valeur critique pour l'installation. Dans l'étude qui suit, nous nous intéressons à l'impact du cisaillement sur la dynamique de structuration de la suspension primaire et proposons une modélisation numérique de l'évolution temporelle de la viscosité. La dépendance des propriétés rhéologiques du gel au taux de cisaillement appliqué durant la structuration de la suspension est ensuite caractérisée.

### II.1 Influence du cisaillement sur l'évolution de la suspension primaire

La suspension de boehmite obtenue après les 35 min de mélange de la poudre de boehmite dans l'acide nitrique, est chargée dans le rhéomètre et soumise à un taux de cisaillement constant  $\dot{\gamma}_p$ . Le gel pouvant être soumis à l'évaporation de sa phase aqueuse, les mesures ont été réalisées sur une durée limitée à 10000 s. L'évolution de la suspension primaire est caractérisée par l'augmentation de sa viscosité [Fig. 2.22(a)]. Les taux de cisaillement étudiés varient de  $\dot{\gamma}_p = 1 \text{ s}^{-1}$  à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . La viscosité  $\eta(t)$  présente une dynamique d'évolution similaire pour les différents taux de cisaillement. Sur les premières dizaines de secondes de cisaillement, la viscosité augmente lentement et dépend très faiblement du taux de cisaillement [Fig. 2.23(b)]. Les agrégats insécables sont isolés les uns des autres et sont très peu impactés par le cisaillement. Ainsi, la suspension initiale de boehmite peut être assimilée à un fluide newtonien de viscosité  $\eta \simeq 20 \text{ mPa.s}$ . La viscosité présente ensuite une brusque augmentation pour des temps compris entre 100 s et 1000 s. Le cisaillement appliqué à la suspension augmente la probabilité de rencontre des agrégats et ceux-ci s'agglomèrent au sein de structures fractales d'autant plus vite que le taux de cisaillement est élevé. La formation des agglomérats induit l'augmentation de la fraction volumique effective au sein de la suspension et ainsi l'augmentation de sa viscosité.

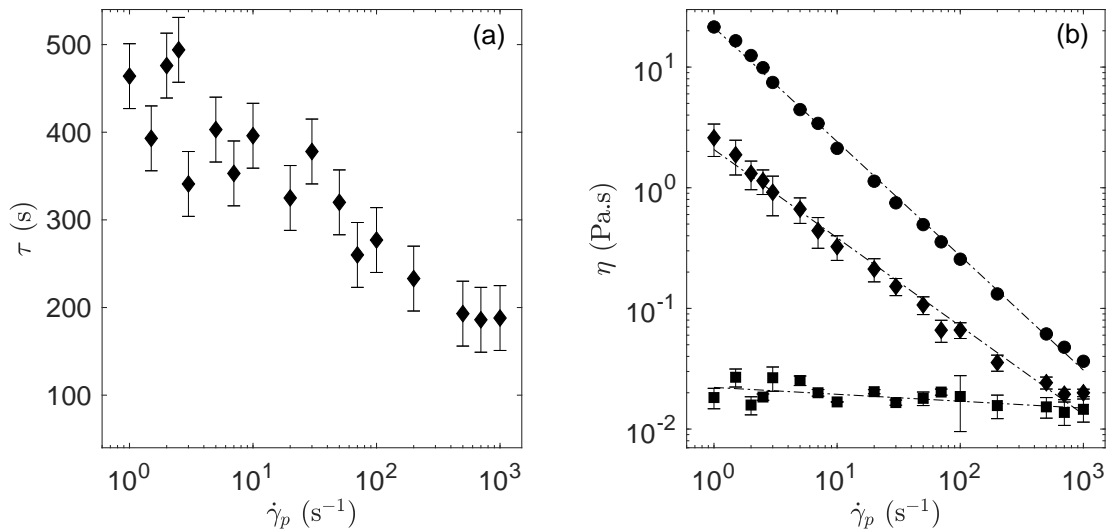


**Figure 2.22** – (a) Évolution temporelle de la viscosité d'une suspension primaire sous cisaillement. Le temps d'inflexion  $\tau$  de chaque courbe est repéré par ( $\blacklozenge$ ). Le temps de chargement moyen  $t_{\text{chargement}}$  est de 90 s. Il fixe le début des mesures de viscosité et peut varier de  $\pm 40$  s entre les essais. La ligne pointillé indique l'évolution en  $\log(t)$  de la viscosité mesurée à  $\dot{\gamma}_p = 1 \text{ s}^{-1}$  pour  $t > 1000$  s. (b) Évolution temporelle de la viscosité normalisée  $\eta_{\text{norm}}$  définie par l'équation 2.7. Les taux de cisaillement étudiés varient de  $\dot{\gamma}_p = 1 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ) à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ). L'insert représente les mêmes données en échelle log-lin.

Finalement, l'évolution temporelle de la viscosité s'infléchit et atteint un régime stationnaire qui peut être décrit par une très légère augmentation de la viscosité en  $\log(t)$ . Le temps d'inflexion  $\tau$  est défini par le point d'inflexion de la courbe de viscosité pour  $t > 190$  s. Il diminue de 464 s pour un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p = 1 \text{ s}^{-1}$  à 188 s pour  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 2.23(a)] et la viscosité au point d'inflexion diminue avec le taux de cisaillement selon la loi puissance  $\eta(\tau) \sim \dot{\gamma}_p^{-0.73}$  [Fig. 2.23(b)]. Notons que le temps de chargement varie entre les essais d'une quarantaine de secondes et induit donc une variabilité sur le temps d'inflexion d'une durée égale à cette variabilité. La viscosité finale  $\eta(t_f)$  diminue de 22 Pa.s pour  $\dot{\gamma}_p = 1 \text{ s}^{-1}$  à 36 mPa.s pour  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  selon une loi de puissance  $\eta(t_f) \sim \dot{\gamma}_p^{-0.95}$  [Fig. 2.23(b)]. L'augmentation de la viscosité est limitée par la rupture des agglomérats induite par le cisaillement. Le point d'inflexion peut alors être considéré comme une estimation de l'instant où la rupture des agglomérats par le cisaillement entre en compétition avec l'agglomération induite par le cisaillement. Un état stationnaire est atteint lorsque le taux d'agglomération et de rupture s'équilibrent. D'après la littérature [60, 62], plus le taux de cisaillement est élevé, plus cet équilibre serait atteint pour des tailles d'agglomérats faibles, ce qui induirait la diminution de la valeur finale de viscosité observée. Afin de comparer pour les différents taux de cisaillement l'évolution temporelle de la viscosité entre le point d'inflexion et 10000 s nous calculons une viscosité normalisée  $\eta_{\text{norm}}$  :

$$\eta_{\text{norm}} = \frac{\eta(t) - \eta(\tau)}{\eta(t_f) - \eta(\tau)} \quad (2.7)$$

avec  $\eta(\tau)$  la viscosité au point d'inflexion et  $\eta(t_f)$  la viscosité à  $t_f = 10000$  s. La viscosité ainsi normalisée décrit une courbe maîtresse regroupant l'ensemble des taux de cisaillement [Fig. 2.22(b)]. L'évolution de la viscosité entre le temps d'inflexion  $\tau$  et l'état final est donc caractérisée par une dynamique similaire entre les différents taux de cisaillement.



**Figure 2.23** – Évolution (a) du temps d'inflexion  $\tau$  et (b) de la viscosité initiale (■), au point d'inflexion (◆) et à la fin des 10000 s (●), en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Sont représentées en pointillés, les lois de puissance d'exposant  $\alpha_i = -0.06 \pm 0.04$ ,  $\alpha_\tau = -0.73 \pm 0.05$  et  $\alpha_f = -0.95 \pm 0.03$  suivies respectivement par la viscosité initiale, au point d'inflexion, et à la fin des 10000 s. La barre d'erreur sur le temps d'inflexion correspond à la variabilité du temps de chargement entre les essais et vaut  $\pm 40$  s. Les barres d'erreur sur les mesures de viscosité correspondent à l'écart-type des mesures réalisées entre  $t_{\text{chargement}}$  et 120 s pour la viscosité initiale, entre  $\tau \pm 40$  s pour la viscosité au point d'inflexion, et entre 2000 et 10000 s pour la viscosité à la fin des 10000 s.

## II.2 Modélisation numérique de l'évolution temporelle de la viscosité

Cette partie vise à évaluer la pertinence du modèle de bilan de population pour déterminer l'évolution temporelle de la viscosité d'une suspension de boehmite de fraction volumique  $\phi = 4\%$  sous cisaillement. Ce modèle a été introduit dans la partie IV du chapitre 1. L'objectif associé au développement de ce modèle est de pouvoir sélectionner le taux de cisaillement à appliquer afin de contrôler la viscosité au cours du procédé industriel en la maintenant en-dessous d'une valeur critique pour l'installation. De ce fait, les critères de validation de ce modèle sont la prédiction, par ordre d'importance, de la viscosité finale, du point d'inflexion et de la cinétique de la viscosité avant le point d'inflexion. Nous procédons en ajustant les différents noyaux - d'agglomération brownienne, d'agglomération induite par cisaillement, de rupture - pour un taux de cisaillement faible puis nous étudions la modélisation de la cinétique de restructuration pour un taux de cisaillement élevé. L'ajustement du modèle est ensuite réalisé pour une dizaine de taux de cisaillement afin d'évaluer l'évolution des paramètres d'ajustement avec le taux de cisaillement. Pour des questions de temps de calcul, nous ne modélisons que les 2000 premières secondes des 10000 secondes étudiées expérimentalement, l'augmentation de la viscosité expérimentale de 2000 s à 10000 s étant au maximum de 7%.

### II.2.1 Étude du noyau d'agglomération à bas taux de cisaillement

Le noyau d'agglomération est ajusté à bas taux de cisaillement, ce qui nous permet de négliger la rupture des agglomérats ainsi que l'évolution de la dimension fractale induite par le cisaillement. La valeur de la dimension fractale est alors constante et égale à  $d_{f,i} = 2.1$ , qui constitue la valeur de référence pour une agglomération dans le régime RLCA [18]. Le noyau d'agglomération se décompose en un noyau d'agglomération brownienne, correspondant aux collisions péricinétiques, et un noyau d'agglomération induite par cisaillement, correspondant aux collisions orthocinétiques. Leurs expressions ne contiennent pas de paramètre ajustable. Ces deux noyaux sont multipliés par l'efficacité de collision  $\alpha$ , dont le calcul fait intervenir trois paramètres à ajuster  $x, y$  et  $\alpha_{\max}$  :

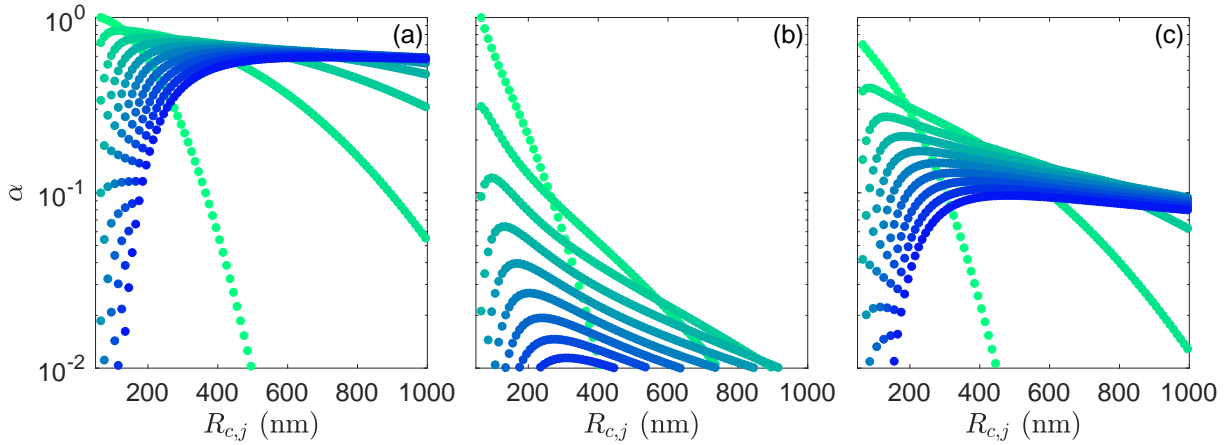
$$\alpha_{i,j} = \alpha_{\max} \times \left[ \frac{\exp\left(-x \left(1 - \frac{R_{ci}}{R_{cj}}\right)^2\right)}{\left(\frac{R_{ci} \times R_{cj}}{R_p^2}\right)^y} \right] \quad (2.8)$$

#### Ajustement de l'efficacité de collision pour une aggrégation induite par mouvement brownien

Le temps de chargement de 90 s présent dans le protocole expérimental, durant lequel la suspension est au repos, est pris en compte dans la simulation numérique en fixant le taux de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  pendant les 90 premières secondes du calcul de bilan de population. Nous avons vu dans la partie II.1 de ce chapitre que la première valeur de viscosité mesurée à la suite du chargement ne dépend pas du taux de cisaillement [Fig. 2.23(b)]. Nous simulons donc l'évolution de la viscosité à  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  et comparons les valeurs expérimentale et numérique à  $t = 90 \text{ s}$ , le seul noyau intervenant alors dans le calcul étant le noyau d'agglomération brownienne. L'ajustement du modèle aux données expérimentales est réalisé grâce aux trois paramètres  $x, y$  et  $\alpha_{\max}$ , ce qui nous permet de fixer les valeurs de ces trois paramètres pour le reste de l'étude numérique.

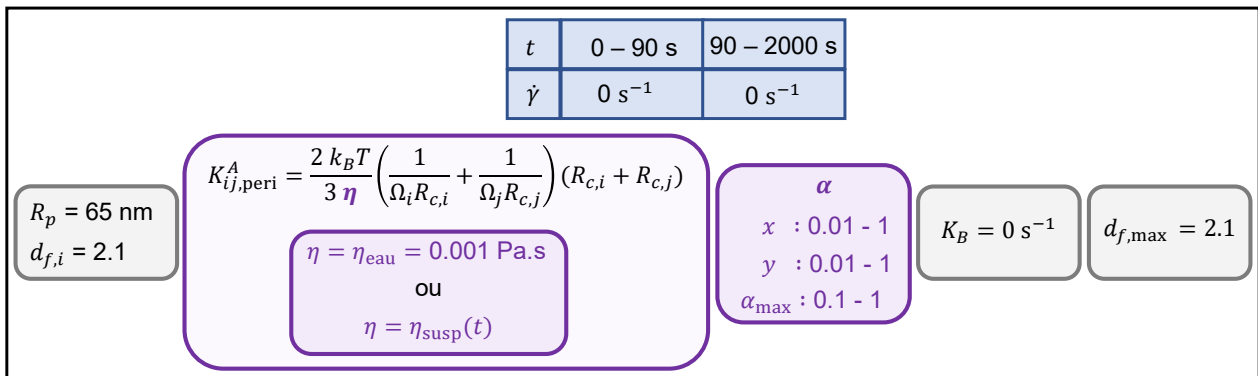
De plus, la valeur du rayon des particules primaires  $R_p$  est fixée pour l'ensemble des modélisations à  $R_p = 65 \text{ nm}$ . Cette valeur correspond à la valeur du rayon hydrodynamique des agrégats insécables déterminée par une exploitation des données de la partie I.3.1 de ce chapitre considérant une distribution de taille monodisperse. Nous présentons en Annexe C une étude de sensibilité du modèle aux valeurs prises pour le rayon des particules primaires  $R_p$  et pour la dimension fractale initiale  $d_{f,i} = 2.1$ .



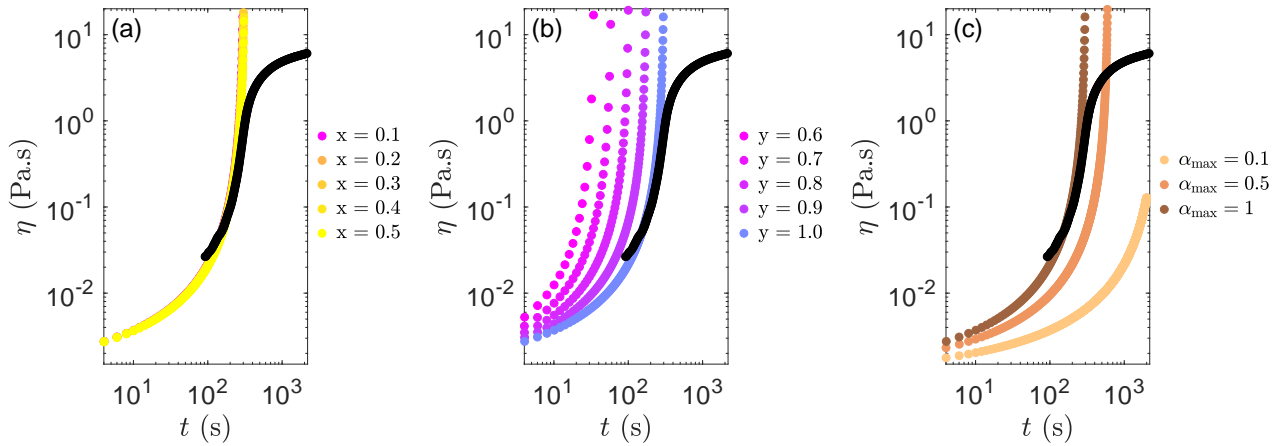


**Figure 2.24** – Efficacité de collision d'une particule de rayon  $R_{c,i}$  avec une particule de rayon  $R_{c,j}$  évaluée avec (a) les valeurs de référence de la littérature ( $x = 0.1$ ,  $y = 0.1$  et  $\alpha_{\max} = 1$ ), (b) les valeurs ajustées dans le cas d'une fréquence de collision calculée avec la viscosité de l'eau ( $x = 0.1$ ,  $y = 1$  et  $\alpha_{\max} = 1$ ), (c) les valeurs ajustées dans le cas d'une fréquence de collision calculée avec la viscosité de la suspension ( $x = 0.1$ ,  $y = 0.4$  et  $\alpha_{\max} = 0.7$ ). Le rayon de la particule de la classe  $i$  varie entre  $R_{c,i} = 65$  nm (●) et  $R_{c,i} = 1000$  nm (●).

D'après la littérature [106, 113, 117],  $x$  et  $y$  peuvent varier entre 0.01 et 1 et  $\alpha_{\max}$  entre 0.1 et 1. La dépendance de l'efficacité de collision aux rayons des particules entrant en collision, calculée avec les valeurs de référence  $x = 0.1$ ,  $y = 0.1$  et  $\alpha_{\max} = 1$ , est illustrée en figure 2.24(a). Nous choisissons de déterminer dans l'ordre, la valeur de  $x$  puis  $y$  et enfin  $\alpha_{\max}$ . Cette étude est schématisée en figure 2.25. La fréquence des collisions induites par mouvement brownien dépend de la viscosité, la viscosité couramment utilisée est celle du solvant, dans notre cas celle de l'eau. Nous réalisons donc un premier ajustement de ces trois paramètres en calculant la fréquence de collision avec la viscosité de l'eau. Les résultats obtenus sont présentés en figure 2.26. Pour ajuster la valeur de  $x$ , nous faisons tout d'abord varier  $x$  entre 0.01 et 1, en conservant les valeurs les plus courantes de la littérature pour  $y$  et  $\alpha_{\max}$ , respectivement 0.1 et 1. Pour l'ensemble de ces essais, la viscosité devient supérieure à 10 Pa.s en quelques secondes, nous ne parvenons donc pas à ajuster la valeur du paramètre  $x$ . Nous fixons alors la valeur de  $y$  à 1, nous gardons  $\alpha_{\max} = 1$  et faisons à nouveau varier  $x$ . Les résultats de la figure 2.26(a) montrent que les valeurs calculées pour la viscosité sont peu sensibles à la valeur de  $x$ . Nous choisissons donc la valeur couramment utilisée dans la littérature soit  $x = 0.1$ .

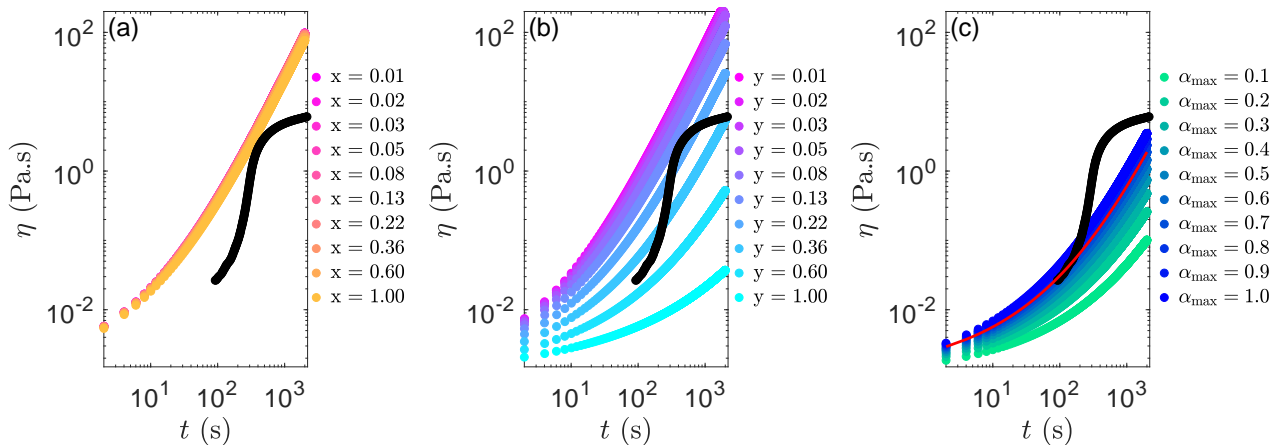


**Figure 2.25** – Représentation schématique de l'étude d'ajustement de  $x$ ,  $y$  et  $\alpha_{\max}$ . La fréquence des collisions induites par mouvement brownien est calculée soit avec la viscosité de l'eau  $\eta_{\text{eau}}$  soit avec la viscosité de la suspension calculée par le modèle  $\eta_{\text{susp}}$ .



**Figure 2.26** – Évolution temporelle de la viscosité calculée pour  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 0 \text{ s}$  à  $t = 2000 \text{ s}$  avec les paramètres d’ajustement (a)  $y = 1$ ,  $\alpha_{\max} = 1$ ,  $x$  variant entre 0.1 (●) et 0.5 (●), (b)  $x = 0.1$ ,  $\alpha_{\max} = 1$ ,  $y$  variant entre 0.6 (●) et 1.0 (●), (c)  $x = 0.1$ ,  $y = 1.0$ ,  $\alpha_{\max}$  variant entre 0.1 (●) et 1.0 (●). La courbe noire correspond aux mesures expérimentales pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ . Le calcul de la fréquence de collisions induites par mouvement brownien est réalisé avec la viscosité de l’eau.

La figure 2.26(b) présente les résultats de 5 calculs réalisés pour différentes valeurs de  $y$ , avec  $x = 0.1$  et  $\alpha_{\max} = 1$ . Les valeurs calculées pour la viscosité sont très sensibles à la valeur de  $y$ . Sur ces 5 essais,  $y = 1.0$  permet le meilleur ajustement à la valeur expérimentale à  $t = 90 \text{ s}$ . Enfin, les calculs réalisés pour  $x = 0.1$  et  $y = 1.0$  et  $\alpha_{\max}$  variable permettent de vérifier que l’efficacité de collision et donc la viscosité calculée augmentent bien avec  $\alpha_{\max}$  [Fig 2.26(c)], nous sélectionnons donc la valeur  $\alpha_{\max} = 1$ . La dépendance de l’efficacité de collision aux rayons des particules entrant en collision calculée avec les trois valeurs ainsi sélectionnées,  $x = 0.1$ ,  $y = 1$  et  $\alpha_{\max} = 1$ , est illustrée en figure 2.24(b). Nous obtenons des valeurs d’efficacité de collision presque 100 fois plus faibles que les valeurs calculées avec les paramètres de référence de la littérature. Il nous semble difficile de justifier que l’efficacité de collision soit si faible pour notre système et cela suggère donc que la fréquence de collisions induites par mouvement brownien est surestimée.



**Figure 2.27** – Évolution temporelle de la viscosité calculée pour  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 0 \text{ s}$  à  $t = 2000 \text{ s}$  avec les paramètres d’ajustement (a)  $y = 0.1$ ,  $\alpha_{\max} = 1$ ,  $x$  variant entre 0.01 (●) et 1.00 (●), (b)  $x = 0.1$ ,  $\alpha_{\max} = 1$ ,  $y$  variant entre 0.01 (●) et 1.00 (●), (c)  $x = 0.1$ ,  $y = 0.4$ ,  $\alpha_{\max}$  variant entre 0.1 (●) et 1.0 (●). La ligne rouge correspond au calcul réalisé avec les valeurs d’ajustement  $x = 0.1$ ,  $y = 0.4$ ,  $\alpha_{\max} = 0.7$ . La courbe noire correspond aux mesures expérimentales pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ . Le calcul de la fréquence des collisions induites par mouvement brownien est réalisé avec la viscosité de la suspension.

Nous faisons donc l'hypothèse que l'augmentation de la viscosité effective de la suspension peut limiter le mouvement brownien des particules. La fréquence des collisions induites par le mouvement brownien est alors déterminée en prenant en compte la viscosité effective de la suspension calculée par le modèle à chaque pas de temps à partir de la fraction volumique effective des agglomérats [voir Eq.(1.31)]. Pour ajuster la valeur de  $x$ , 10 calculs différents sont réalisés, en conservant les valeurs les plus courantes de la littérature pour  $y$  et  $\alpha_{\max}$ , respectivement 0.1 et 1. Les valeurs calculées pour la viscosité sont peu sensibles à la valeur de  $x$  [Fig. 2.27(a)]. Nous choisissons donc la valeur couramment utilisée dans la littérature soit  $x = 0.1$ . Les valeurs calculées pour la viscosité sont très sensibles à la valeur de  $y$ , à  $t = 90$  s, elles varient d'un facteur 147 quand  $y$  varie de 0.01 à 1 [Fig. 2.27(b)]. De plus, les valeurs calculées pour la viscosité, à  $t = 90$  s, varient d'un facteur 6 quand  $\alpha_{\max}$  varie de 0.1 à 1 [Fig. 2.27(c)]. Des itérations successives nous ont permis d'ajuster la valeur de viscosité calculée à  $t = 90$  s à la valeur expérimentale et de sélectionner ainsi les valeurs de paramètre  $x = 0.1$ ,  $y = 0.4$  et  $\alpha_{\max} = 0.7$ . Les efficacités de collision calculées avec ces trois paramètres sont dans l'ensemble cinq fois plus petites que les valeurs obtenues pour  $x = 0.1$ ,  $y = 0.1$  et  $\alpha_{\max} = 1$ . De plus, leur dépendance aux rayons des particules entrant en collision présente une évolution similaire à celle obtenue pour ces paramètres de référence, l'efficacité de collision présentant notamment une valeur plateau pour les rayons de particules élevées (Fig. 2.24).

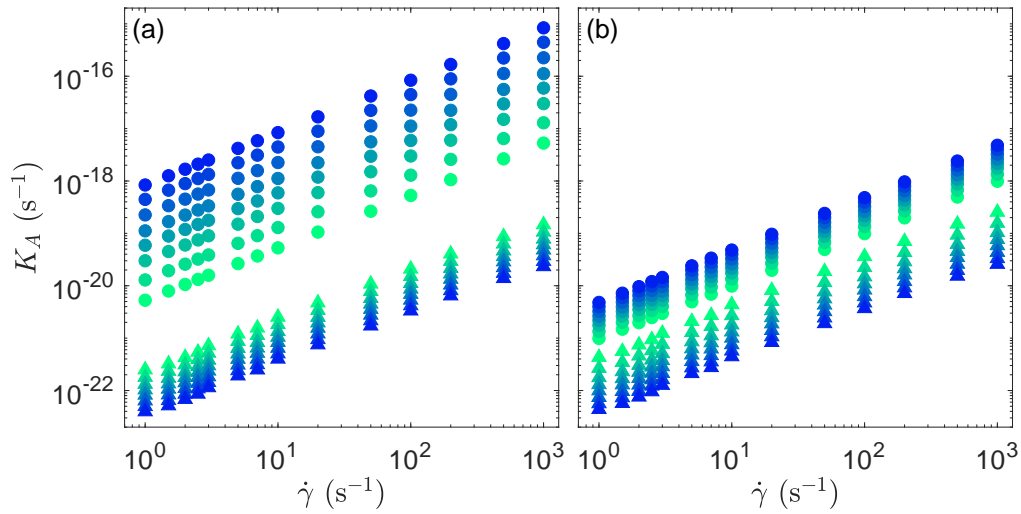
A la suite de cette première étude, nous décidons de calculer la fréquence des collisions péricinétiques, induites par mouvement brownien, en prenant en compte la viscosité de la suspension calculée par le modèle à chaque pas de temps. Nous sélectionnons également les paramètres  $x = 0.1$ ,  $y = 0.4$  et  $\alpha_{\max} = 1$  pour calculer l'efficacité de collision.

### Impact de la porosité sur les fréquences des collisions péricinétiques et orthocinétiques

Le modèle étudié jusqu'ici prend en compte uniquement l'agglomération induite par le mouvement brownien. Nous remarquons qu'une fois ajusté pour prédire la valeur de viscosité à  $t = 90$  s, ce modèle prédit bien la viscosité mesurée à  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  jusqu'à environ 175 s [voir la ligne rouge dans Fig. 2.27(c)]. Il est cependant nécessaire de prendre en compte les collisions orthocinétiques induites par le cisaillement pour modéliser la brusque augmentation de viscosité observée expérimentalement à partir de  $t = 200$  s. Les calculs sont donc maintenant réalisés en imposant  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  pendant 90 s puis  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 90$  s à  $t = 200$  s. Avant de continuer l'ajustement de notre modèle, il nous faut valider l'utilisation des expressions des fréquences des collisions péricinétiques et orthocinétiques proposées par Veerapaneni et Wiesner [101], rappelées en équation (2.9). Ces expressions ont été adaptées des expressions couramment utilisées dans la littérature [106, 117], rappelées en équation (2.10), pour prendre en compte l'impact de la porosité des agglomérats sur les mécanismes de collision.

$$\begin{aligned} K_{ij,\text{péri}}^A &= \left( \frac{2k_B T}{3\eta_{\text{susp}}} \right) \left( \frac{1}{\Omega_i R_{c,i}} + \frac{1}{\Omega_j R_{c,j}} \right) (R_{c,i} + R_{c,j}) \\ K_{ij,\text{ortho}}^A &= \frac{4}{3} \dot{\gamma} \left( \sqrt{H_i} R_{c,i} + \sqrt{H_j} R_{c,j} \right)^3 \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} K_{ij,\text{péri}}^{A'} &= \left( \frac{2k_B T}{3\eta_{\text{susp}}} \right) \left( \frac{1}{R_{c,i}} + \frac{1}{R_{c,j}} \right) (R_{c,i} + R_{c,j}) \\ K_{ij,\text{ortho}}^{A'} &= \frac{4}{3} \dot{\gamma} (R_{c,i} + R_{c,j})^3 \end{aligned} \quad (2.10)$$

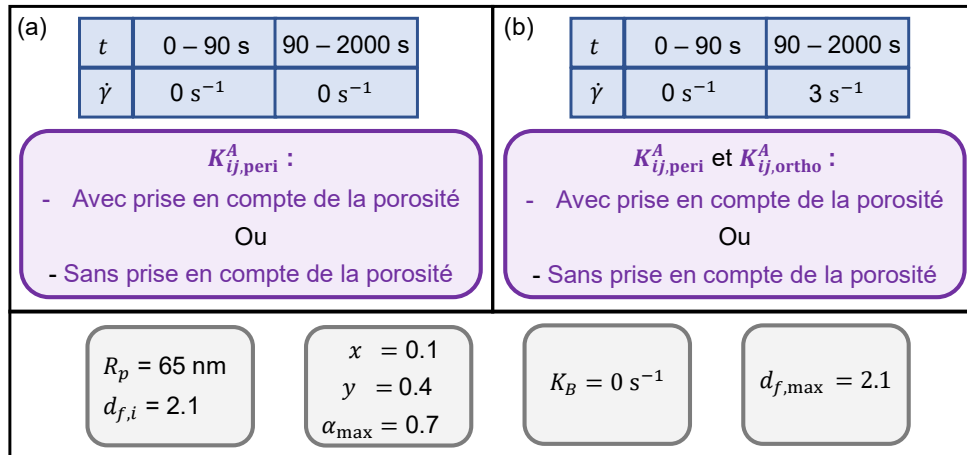


**Figure 2.28** – Fréquence des collisions péricinétiques ( $\blacktriangle$ ) et orthocinétiques ( $\bullet$ ) calculées (a) sans prise en compte de la porosité (Eq. 2.10) et (b) avec prise en compte de la porosité (Eq. 2.9). La couleur code la variation du rayon  $R_{c,i}$  de 100 nm ( $\bullet$ ) à 1000 nm ( $\bullet$ ).

Nous comparons les fréquences des collisions obtenues avec les équations (2.9) et (2.10) pour différentes tailles de particules, dans le cas simple où les deux particules qui s’agglomèrent font partie de la même classe et ont donc la même taille  $R_{c,i}$  (Fig. 2.28). Nous choisissons d’estimer la valeur de viscosité  $\eta_{\text{susp}}$  par la valeur expérimentale mesurée à la fin des 10000 s pour chaque taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Le caractère rhéofluidifiant du gel (Fig. 2.23) induit la diminution de la viscosité de la suspension et donc l’augmentation de la fréquence des collisions péricinétiques avec le taux de cisaillement. La prise en compte de la porosité modifie peu la fréquence des collisions péricinétiques avec une multiplication au maximum par un facteur 1.7. De plus, sa valeur dépend relativement faiblement du rayon des particules qui s’agglomèrent : elle est multipliée par moins d’un facteur 10 quand le rayon varie de 100 à 1000 nm. Dans le cas où la porosité des agglomérats n’est pas prise en compte, la fréquence des collisions orthocinétiques augmente fortement avec le rayon des particules considérées : elle est multipliée par un facteur 158 lorsque le rayon considéré passe de 100 à 1000 nm [Fig. 2.28(a)]. La prise en compte de la porosité atténue nettement cette dépendance, le facteur passant alors à 5 [Fig. 2.28(b)]. Du fait de la force de traînée visqueuse, qui augmente avec le rayon, les agglomérats poreux ont une fréquence de collision plus faible que des agglomérats imperméables de même taille [172].

La prise en compte de la porosité des agglomérats modifie donc fortement la fréquence des collisions orthocinétiques tandis qu’elle modifie peu la fréquence des collisions péricinétiques.

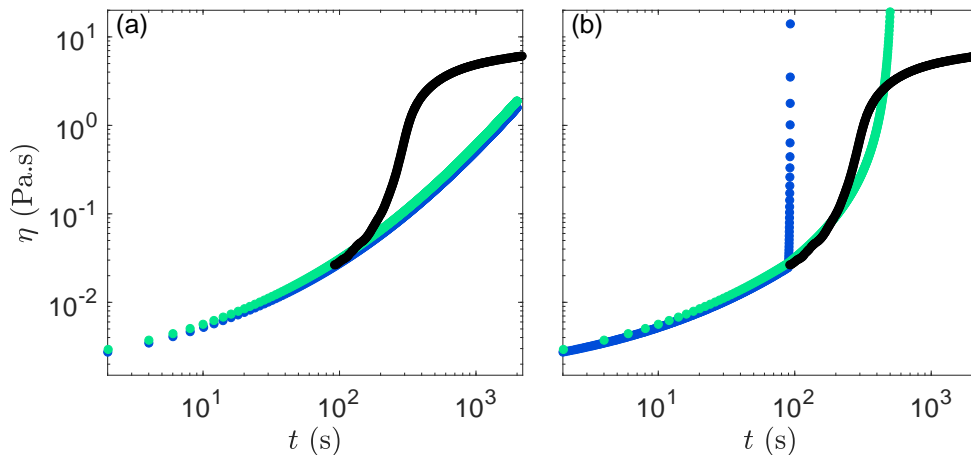
Dans l’étude numérique schématisée sur la figure 2.29, nous analysons comment la modification des fréquences des collisions péricinétiques et orthocinétiques par la prise en compte de la porosité impacte l’évolution de la viscosité. Deux cas sont calculés : dans le premier, un taux de cisaillement nul  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  est appliqué sur l’ensemble des 2000 s calculées afin d’étudier uniquement la sensibilité à la fréquence de collisions péricinétiques et dans le deuxième cas, un cisaillement nul  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  est imposé pendant les 90 premières secondes, pour modéliser le temps de chargement, puis un cisaillement au taux de  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  est appliqué de 90 s à 2000 s. Pour rappel, nous négligeons dans cette partie de l’étude la rupture des agglomérats induite par cisaillement. Nous vérifions sur la figure 2.30(a) que la faible sensibilité de la fréquence des collisions péricinétiques à la porosité se traduit bien par une très faible sensibilité à la porosité de la viscosité calculée en agglomération brownienne.



**Figure 2.29** – Représentation schématique de l'étude de l'impact de la porosité sur l'agglomération (a) au repos et (b) sous cisaillement.

Au contraire, la forte sensibilité de la fréquence des collisions orthocinétiques, c'est-à-dire induites par cisaillement, à la prise en compte de la porosité induit une différence d'évolution de la viscosité notable entre les deux simulations : la viscosité calculée sans prendre en compte la porosité diverge dès l'application du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 2.30(b) (•)] tandis que la viscosité calculée en prenant en compte la porosité suit la courbe expérimentale de  $t = 90 \text{ s}$  à environ  $300 \text{ s}$  [Fig. 2.30(b) (•)]. Cette différence d'évolution s'explique par la forte augmentation de la fréquence des collisions orthocinétiques avec la taille des agglomérats, quant ceux-ci sont considérés comme étant imperméables, tandis que cette augmentation est beaucoup plus faible dans le cas d'agglomérats poreux (Fig. 2.28).

Cette étude nous permet de valider le choix de prendre en compte la porosité des agglomérats dans le calcul de la fréquence des collisions péricinétiques et orthocinétiques.



**Figure 2.30** – Évolution temporelle de la viscosité calculée avec (•) et sans (•) prise en compte de la porosité, pour un taux de cisaillement (a)  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 0 \text{ s}$  à  $t = 2000 \text{ s}$  et (b)  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 0 \text{ s}$  à  $t = 90 \text{ s}$  puis  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 90 \text{ s}$  à  $t = 2000 \text{ s}$ . La courbe noire correspond aux mesures expérimentales pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ .

## II.2.2 Étude du taux de fragmentation à bas taux de cisaillement

Le modèle d'agglomération sous cisaillement permet de reproduire la courbe de la viscosité mesurée expérimentalement à  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  sur les 300 premières secondes. Cependant, la modélisation de la fragmentation induite par cisaillement apparaît nécessaire pour obtenir une inflexion de la viscosité vers une valeur stationnaire [Fig. 2.30(b) (•)]. Nous considérons donc désormais la rupture des agglomérats à  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  mais continuons de négliger l'évolution de la dimension fractale induite par le cisaillement : la valeur de la dimension fractale reste constante et égale à  $d_{f,i} = 2.1$ . L'étude des modèles de la littérature a permis de proposer une expression générique pour le taux de fragmentation en partie IV.3.3 du chapitre 1. Selon cette expression, le taux de fragmentation dépend de la taille de l'agglomérat considéré et de la viscosité du fluide. Elle comprend également un paramètre ajustable  $\beta(\dot{\gamma})$  dépendant du taux de cisaillement :

$$K_i^B = A \dot{\gamma} \exp\left(-\frac{\beta(\dot{\gamma})}{R_{c,i}^n \eta}\right), \quad (2.11)$$

où  $A$  est une constante, égale à  $(4/15\pi)^{1/2}$  pour le modèle de Selomulya *et al.* [106] et  $A = 1$  sinon. La dépendance au rayon est ajustée par l'exposant  $n$  avec  $n$  un nombre entier supérieur ou égal à 1. Au vu de l'équation (2.11), deux études doivent être réalisées pour déterminer l'expression explicite du taux de fragmentation à implémenter dans notre modèle. D'une part, nous pouvons nous demander si la viscosité à considérer est celle du solvant ou celle de la suspension. D'autre part, il nous faut déterminer la valeur de l'exposant  $n$ , qui est indépendante du taux de cisaillement étudié. La dépendance du paramètre  $\beta$  au taux de cisaillement sera quant à elle étudiée en partie II.3 de ce chapitre. La valeur de  $\beta$  est pour l'instant ajustée à chaque changement dans le modèle et pour chaque taux de cisaillement étudié afin de prédire correctement la valeur de viscosité à  $t = 2000 \text{ s}$ .

### Définition de la viscosité intervenant dans le calcul du taux de fragmentation

Dans la majorité des études présentées dans la littérature, le taux de fragmentation est calculé avec la viscosité du solvant. Des études réalisées en régime semi-dilué ou concentré, comme celle de Barthelmes [100] qui étudie des suspensions de fraction volumique allant jusqu'à  $\phi = 20\%$ , proposent quant à elles d'utiliser la viscosité de la suspension  $\eta_{\text{susp}}$ . L'étude schématisée par la figure 2.31 évalue la pertinence de ces deux valeurs de viscosité pour modéliser l'évolution de notre système, dont la fraction volumique solide est de  $\phi = 4\%$ .

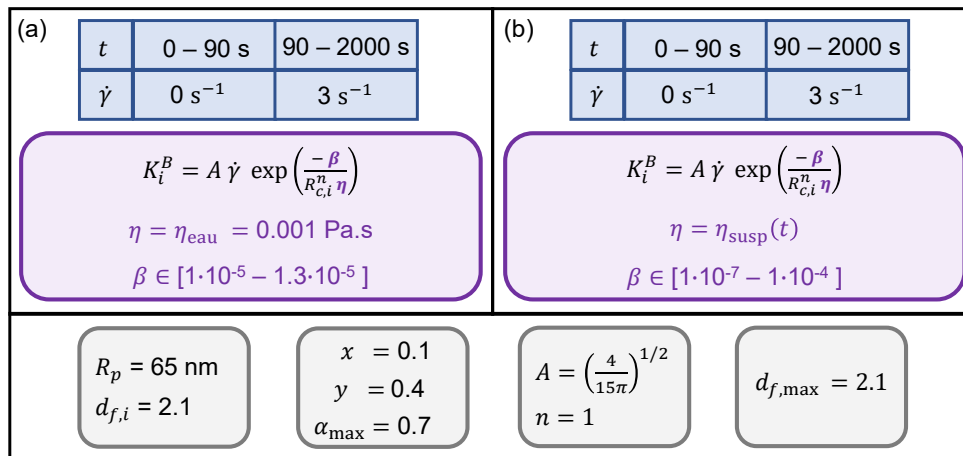
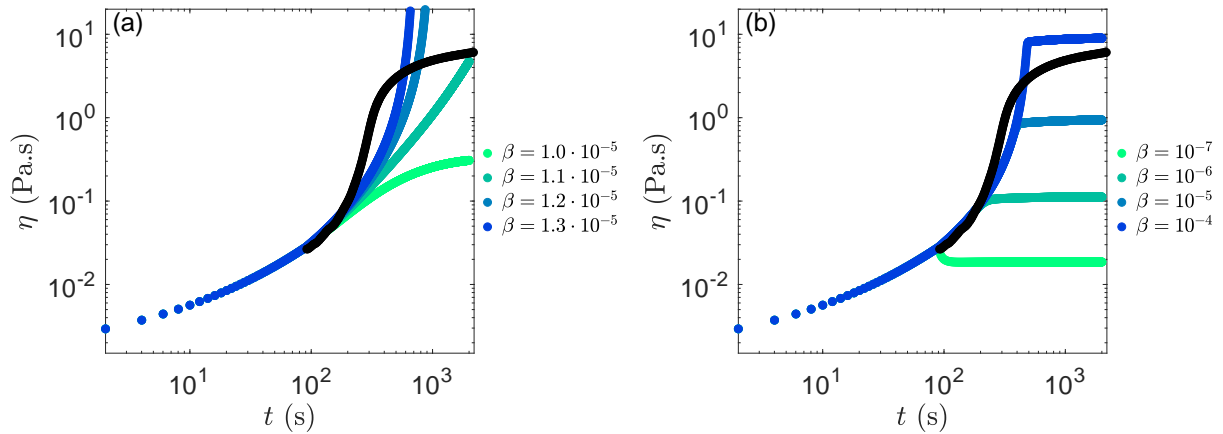


Figure 2.31 – Représentation schématique de l'étude de l'impact de la viscosité sur le taux de fragmentation proposé par Selomulya *et al.* [106].



**Figure 2.32** – Évolution temporelle de la viscosité calculée, pour différentes valeurs du paramètre d’ajustement  $\beta$ . La valeur de viscosité dans le taux de fragmentation est (a) la viscosité de l’eau  $\eta_{\text{eau}} = 0.001$  Pa.s et (b) la viscosité effective de la suspension  $\eta_{\text{susp}}(t)$ . Le taux de cisaillement appliqué est  $\dot{\gamma}_p = 0$  s $^{-1}$  de  $t = 0$  s à  $t = 90$  s puis  $\dot{\gamma}_p = 3$  s $^{-1}$  de  $t = 90$  s à  $t = 2000$  s. La courbe noire correspond aux mesures expérimentales pour  $\dot{\gamma}_p = 3$  s $^{-1}$ .

Cette étude est réalisée en utilisant les paramètres du modèle de Selomulya *et al.* [106] soit  $A = (4/15\pi)^{1/2}$  et  $n = 1$ . Dans le cas du noyau de rupture calculé avec la viscosité de l’eau [Fig. 2.32(a)], l’ajustement du paramètre  $\beta$  ne permet pas de reproduire l’inflexion observée expérimentalement. Une inflexion de la courbe est ainsi observée pour  $\beta = 1.3 \cdot 10^{-5}$  mais la valeur de viscosité calculée au point d’inflexion est 10 fois plus faible que la viscosité expérimentale. En utilisant la viscosité effective de la suspension, le paramètre d’ajustement  $\beta$  permet d’ajuster la valeur de viscosité calculée au point d’inflexion à la valeur expérimentale [Fig. 2.32(b)].

De même que pour la fréquence des collisions, nous choisissons de déterminer le taux de fragmentation en utilisant la viscosité de la suspension calculée par le modèle à chaque pas de temps.

### Ajustement de la dépendance du taux de fragmentation au rayon de l’agglomérat

Les résultats de la figure 2.32(b) montrent que l’inflexion de la viscosité obtenue avec une dépendance du taux de fragmentation au rayon de l’agglomérat en  $\exp(R^1)$  est plus abrupte que celle mesurée expérimentalement, et ce quelle que soit la valeur du paramètre d’ajustement  $\beta$ . Dans l’étude schématisée en figure 2.33, nous faisons donc varier l’exposant  $n$  décrivant la dépendance du noyau de rupture au rayon des agglomérats afin d’analyser son impact sur l’inflexion de la viscosité vers une valeur stationnaire. Nous observons sur la figure 2.34(a) que l’augmentation de 1 à 4 de la puissance utilisée dans l’expression du taux de fragmentation rend l’inflexion de la viscosité à  $t \sim 500$  s moins abrupte. L’évolution la plus proche des mesures expérimentales est obtenue en élevant le rayon à la puissance 3 dans l’expression du taux de fragmentation. Le modèle nous permet alors de reproduire l’évolution de la viscosité pour  $t$  compris entre 90 s et environ 200 s puis entre 600 s et 2000 s. Notre modèle prédit la brusque augmentation de viscosité mesurée expérimentalement entre 200 s et 600 s avec un retard d’environ 100 s.

Nous choisissons de modéliser la dépendance du taux de fragmentation au rayon de l’agglomérat selon  $K_i^B \sim \exp(R_{c,i}^{-3})$ .

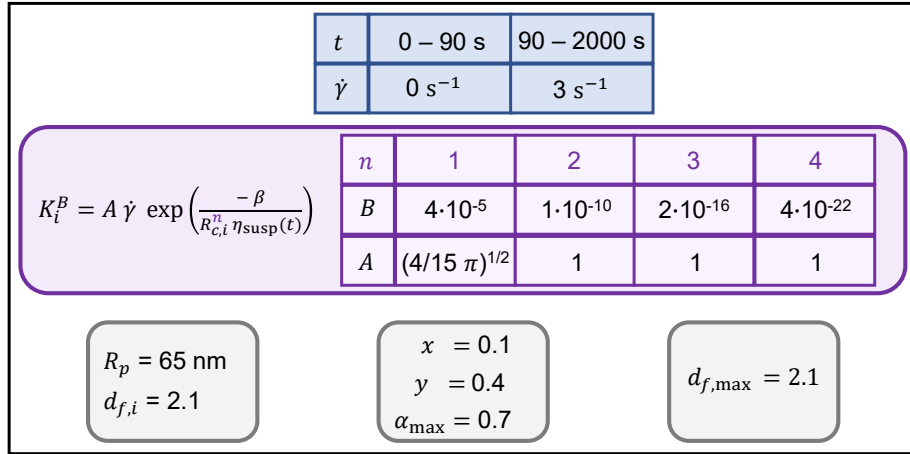


Figure 2.33 – Représentation schématique de l'étude de la dépendance du noyau de rupture au rayon des agglomérats.

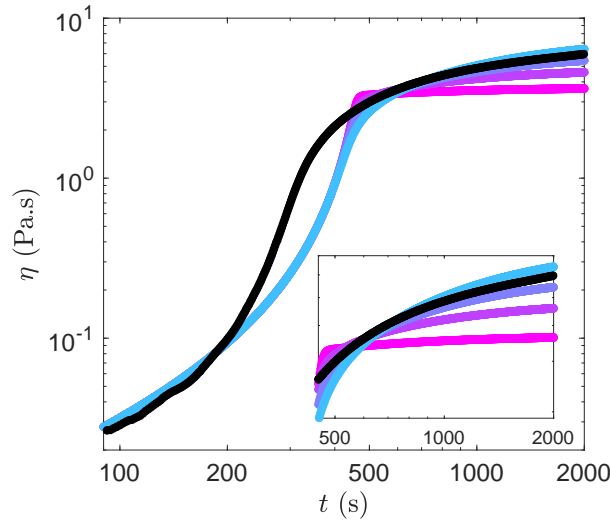


Figure 2.34 – Évolution temporelle de la viscosité calculée pour  $n = 1$  (●),  $n = 2$  (●),  $n = 3$  (●) et  $n = 4$  (●). La valeur de  $\beta$  est ajustée par rapport à la valeur de la viscosité au point d'inflexion. Le taux de cisaillement appliqué est  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 0 \text{ s}$  à  $t = 90 \text{ s}$  puis  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 90 \text{ s}$  à  $t = 2000 \text{ s}$ . La courbe noire correspond aux mesures expérimentales pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ .

### II.2.3 Étude de la cinétique de restructuration à haut taux de cisaillement

Dans la partie II.2.2, le modèle a été ajusté pour un taux de cisaillement de  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ , en négligeant le phénomène de restructuration induit par le cisaillement. Or, des études de la littérature réalisées à des taux de cisaillement supérieurs à  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$  ont mis en avant une augmentation de la dimension fractale des agglomérats au cours de l'agglomération [106, 113]. Il nous faut donc évaluer notre modèle à haut taux de cisaillement afin de déterminer si la prédiction de nos données expérimentales nécessite effectivement de prendre en compte la restructuration des agglomérats. Pour ce faire, le taux de cisaillement appliqué pour  $t > 90 \text{ s}$  est fixé à  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ . Nous reprenons tout d'abord le modèle ajusté dans la partie II.2.2, pour lequel la dimension fractale est constante et égale à  $d_{f,i} = 2.1$ .  $\beta$  est alors le seul paramètre dont la valeur peut être modifiée pour ajuster le modèle aux données expérimentales mesurées à  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ . Cependant, quelle que soit sa valeur, le point d'inflexion est atteint 10 fois plus rapidement que le point d'inflexion expérimental [Fig. 2.35(a)].



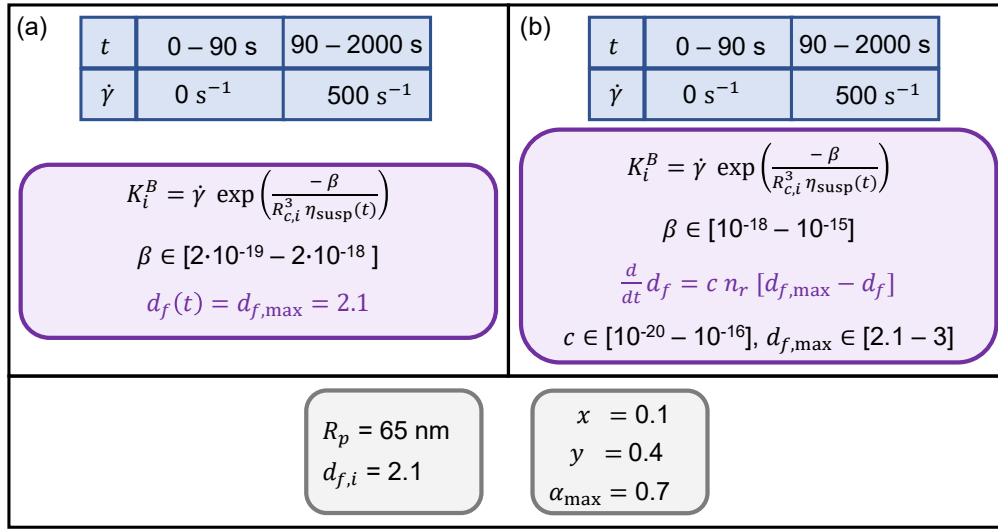


Figure 2.35 – Représentation schématique de l'étude de l'impact de la restructuration à haut taux de cisaillement.

Le taux de cisaillement élevé induit en effet une cinétique rapide d'agglomération sous cisaillement. Des agglomérats de grande taille sont donc rapidement formés, ce qui induit une augmentation d'une part de la fréquence des collisions orthocinétiques et d'autre part du taux de fragmentation, ces deux grandeurs dépendant fortement du rayon des particules considérées. Ces deux phénomènes s'équilibrent alors plus rapidement que la cinétique observée expérimentalement. Il est donc nécessaire de prendre en compte le phénomène de restructuration qui diminue le rayon d'un agglomérat, à nombre de particules le composant constant.

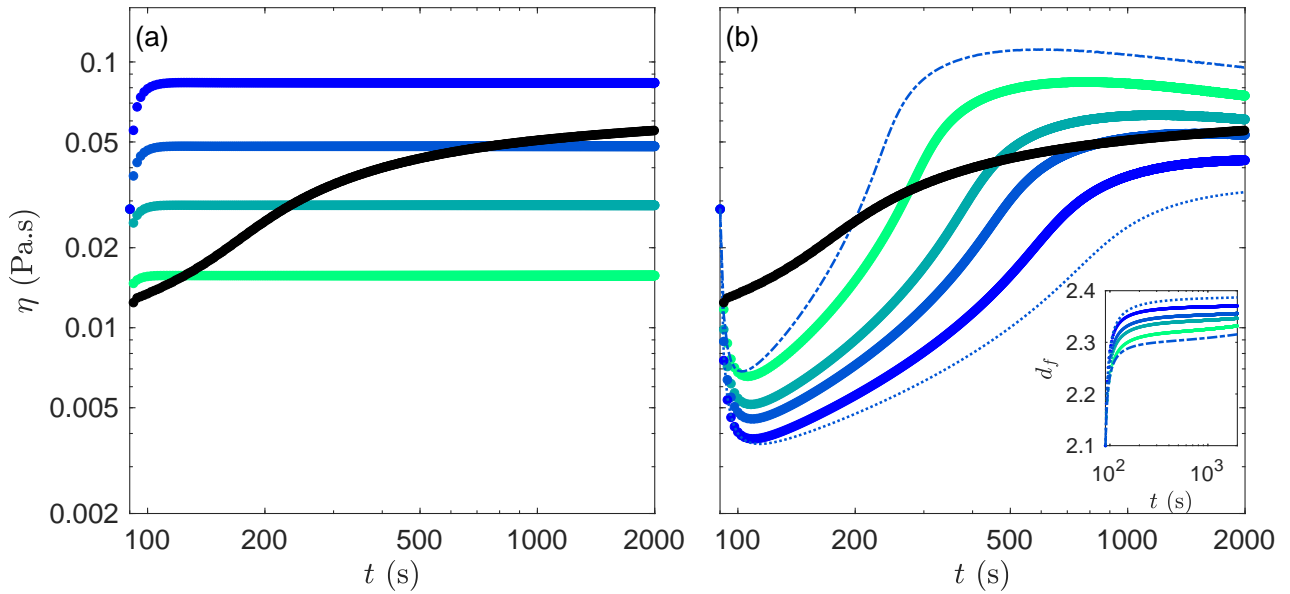


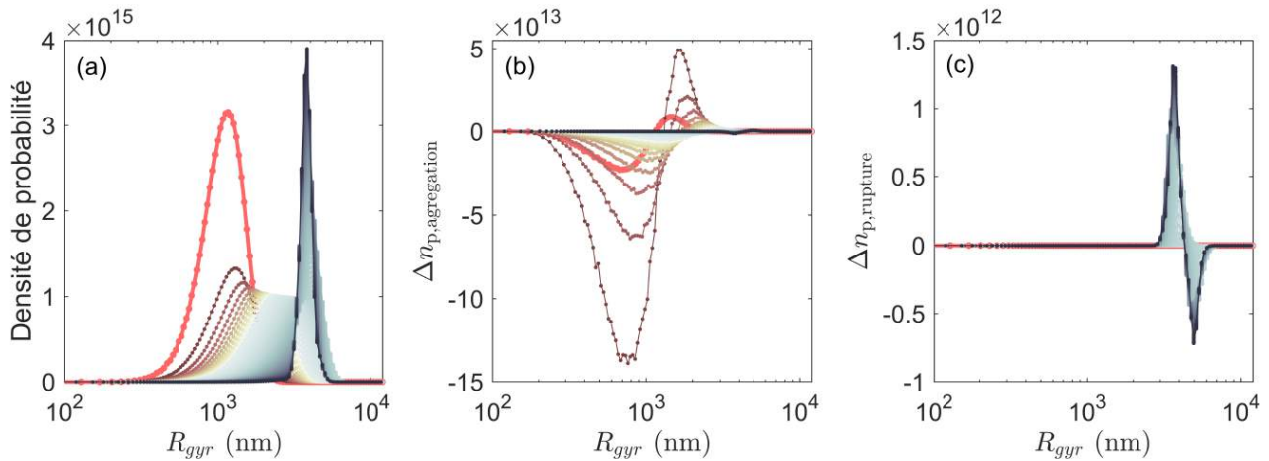
Figure 2.36 – Évolution temporelle de la viscosité calculée. (a)  $d_{f,\text{max}} = 2.1$  et  $\beta$  varie de  $2 \cdot 10^{-19}$  (●) à  $2 \cdot 10^{-18}$  (●). (b)  $d_{f,\text{max}} = 2.41$ ,  $\beta = 5.5 \cdot 10^{-17}$ , et  $c$  varie de  $5 \cdot 10^{-20}$  (●) à  $8 \cdot 10^{-20}$  (●). La courbe ajustée (●) est obtenue pour  $c = 6.7 \cdot 10^{-20}$ . Les lignes pointillées sont obtenues avec  $d_{f,\text{max}} = 2.35$  (-) et  $d_{f,\text{max}} = 2.45$  (..) pour  $c = 6.7 \cdot 10^{-20}$  et  $\beta = 5.5 \cdot 10^{-17}$ . L'insert présente l'évolution temporelle de la dimension fractale pour les 5 calculs. Le taux de cisaillement appliqué est  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 0 \text{ s}$  à  $t = 90 \text{ s}$  puis  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 90 \text{ s}$  à  $t = 2000 \text{ s}$ . La courbe noire correspond aux mesures expérimentales pour  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ .

L'évolution de la dimension fractale vers sa valeur finale  $d_{f,\max}$  est modélisée par une équation différentielle du premier ordre [106, 113, 117] :

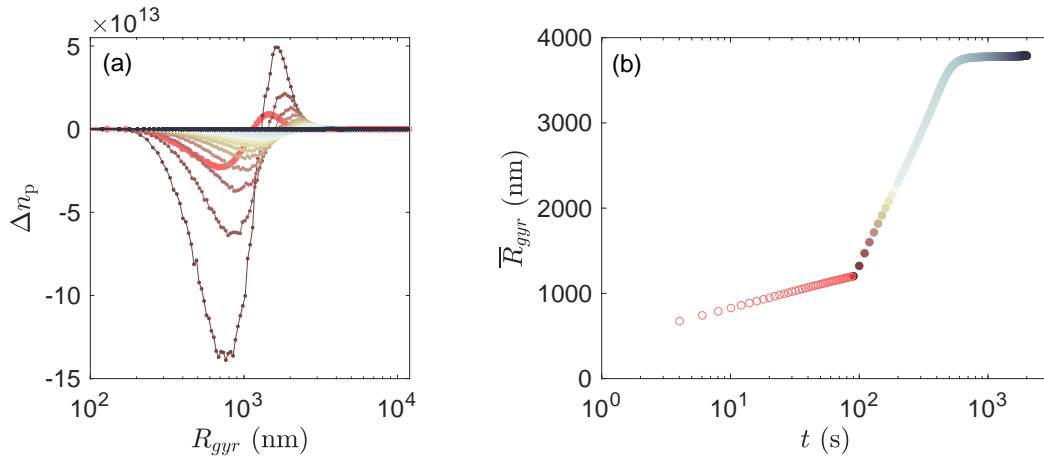
$$\frac{dd_f}{dt} = c n_r [d_{f,\max} - d_f]. \quad (2.12)$$

Comme Selomulya *et al.* [106], nous faisons l'hypothèse que la densification des agglomérats intervient lors de la formation ou de la fragmentation d'un agglomérat. Nous exprimons le taux de restructuration comme  $c \times n_r$  avec  $c$  un paramètre d'ajustement indépendant du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  et  $n_r$  la somme du nombre d'agglomérats formés et du nombre d'agglomérats cassés, qui dépend du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Notons que cette expression est légèrement différente de l'expression couramment utilisée dans la littérature [113, 173] et proposée par Bonanomi *et al.* qui postulent un taux de restructuration proportionnel au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  [117]. Nous testons un ensemble de paramètres  $\beta$ ,  $c$  et  $d_{f,\max}$ . La figure 2.36(b) présente la sensibilité du modèle au paramètre  $c$  et à la dimension fractale finale  $d_{f,\max}$  pour une valeur de  $\beta$  fixée. La viscosité atteint un minimum à  $t \sim 10$  s, qui est d'autant plus faible que la valeur de  $c$  est grande. Pour  $t > 10$  s, la viscosité augmente puis atteint une valeur stationnaire, qui diminue quand  $c$  augmente. Le point d'inflexion est atteint d'autant plus rapidement que  $c$  est faible. De même, une augmentation de la dimension fractale induit une diminution de la valeur minimale de la viscosité à  $t \sim 10$  s et de sa valeur stationnaire à  $t \sim 2000$  s et augmente le temps d'inflexion. Nous choisissons le jeu de valeurs  $\beta = 5.5 \cdot 10^{-17}$ ,  $c = 6.7 \cdot 10^{-20}$  et  $d_{f,\max} = 2.41$ , qui nous permet de prédire correctement le point d'inflexion et l'allure de la courbe une fois celui-ci atteint. Cependant, le modèle ainsi ajusté ne reproduit pas correctement la phase initiale de montée en viscosité. D'après l'insert de la figure 2.36(b), l'augmentation de la dimension fractale se fait principalement dans les 10 premières secondes quelle que soit la valeur du paramètre  $c$  ou la valeur finale de la dimension fractale  $d_{f,\max}$ . Cette restructuration initiale très rapide pourrait expliquer la mauvaise adéquation modèle-expérience aux temps courts.

La modélisation de l'augmentation de la dimension fractale de  $d_{f,i} = 2.1$  à  $d_{f,\max} = 2.41$  induite par un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$  permet de reproduire l'inflexion de la viscosité expérimentale pour  $t > 400$  s.



**Figure 2.37** – Évolution temporelle, de  $t = 90$  s (●) à  $t = 2000$  s (●), de (a) la distribution de taille, et de la variation du nombre de particules par classe du fait (b) de l'agglomération et (c) de la rupture, pour un cisaillement de  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs obtenues à la fin des 90 s d'agglomération brownienne ( $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$ ) sont représentées en trait gras rouge (●). Ces distributions ont été obtenues avec les paramètres d'ajustement  $\beta = 5.5 \cdot 10^{-17}$ ,  $c = 6.7 \cdot 10^{-20}$  et  $d_{f,\max} = 2.41$ .

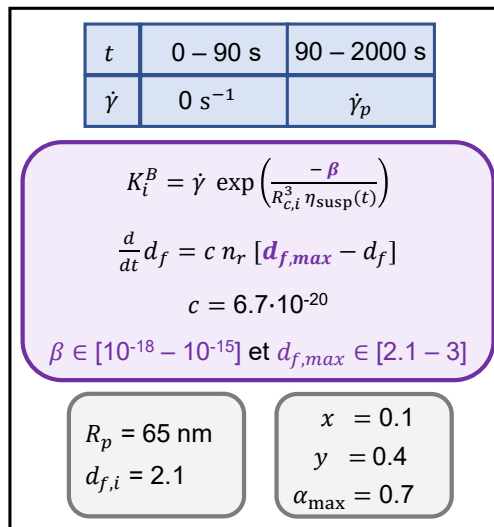


**Figure 2.38** – Évolution temporelle, de  $t = 90$  s (●) à  $t = 2000$  s (●), de (a) la variation totale du nombre de particules par classe et (b) du rayon moyen des agglomérats, pour un cisaillement de  $\dot{\gamma}_p = 500$  s<sup>-1</sup>. Les valeurs obtenues à la fin des 90 s d'agglomération brownienne ( $\dot{\gamma}_p = 0$  s<sup>-1</sup>) sont représentées en trait gras rouge (●). Ces évolutions ont été obtenues avec les paramètres d'ajustement  $\beta = 5.5 \cdot 10^{-17}$ ,  $c = 6.7 \cdot 10^{-20}$  et  $d_{f,max} = 2.41$ .

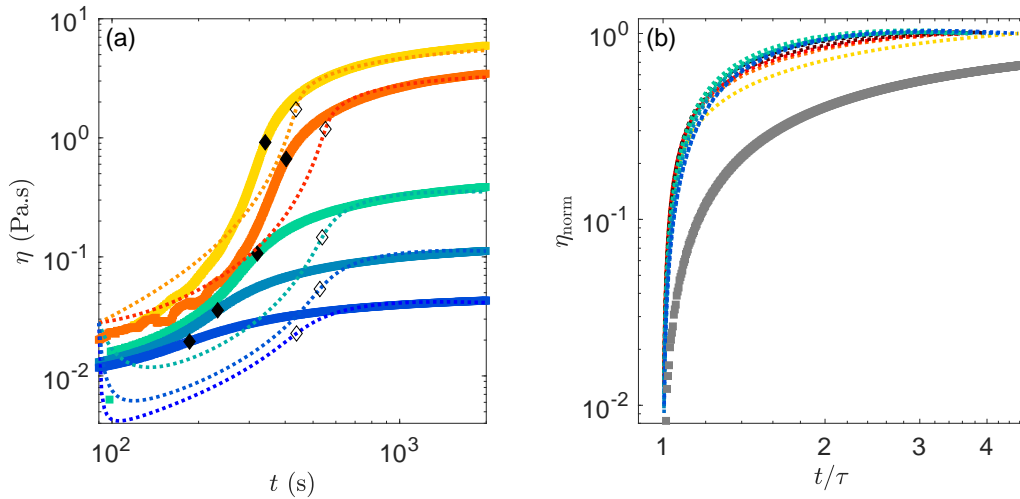
Les figures 2.37 et 2.38 font le lien entre l'évolution de la viscosité calculée et celle de la distribution de taille des agglomérats. À l'application du cisaillement  $\dot{\gamma}_p = 500$  s<sup>-1</sup>, la cinétique d'agglomération est rapide, le rayon moyen augmente rapidement. Lorsque le rayon moyen dépasse une valeur telle que la cinétique de rupture est de l'ordre de grandeur de la cinétique d'agglomération, les évolutions temporelles du rayon moyen et de la viscosité s'infléchissent vers une valeur stationnaire et l'écart-type de la distribution de tailles diminue.

## II.2.4 Évolution des paramètres d'ajustement avec le taux de cisaillement

Le modèle mis au point dans les paragraphes précédents possède deux paramètres d'ajustement dépendant du taux de cisaillement :  $\beta(\dot{\gamma})$  et  $d_{f,max}(\dot{\gamma})$ . Le nombre de restructurations, calculé à chaque pas de temps, dépend également du taux de cisaillement. Lors de l'étude schématisée en figure 2.39, les valeurs des paramètres d'ajustement  $\beta$  et  $d_{f,max}$  sont optimisées pour 12 taux de cisaillement compris entre  $\dot{\gamma}_p = 3$  s<sup>-1</sup> et  $\dot{\gamma}_p = 700$  s<sup>-1</sup>.

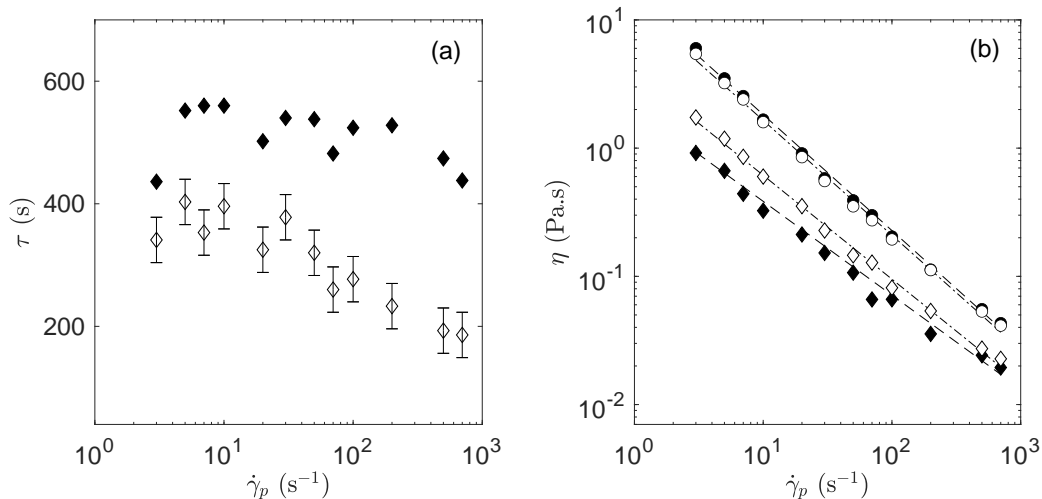


**Figure 2.39** – Représentation schématique de l'étude de l'impact de la restructuration à haut taux de cisaillement.



**Figure 2.40** – (a) Évolution temporelle de la viscosité calculée (..) et mesurée expérimentalement (■) d'une suspension primaire sous cisaillement, pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 5 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 50 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 200 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 700 \text{ s}^{-1}$  (■). Les points d'inflexion numériques et expérimentaux sont repérés respectivement par (◇) et (◆). Le temps de chargement  $t_{\text{chargement}} \sim 90 \text{ s}$  fixe le début des mesures de viscosité. (b) Évolution temporelle de la viscosité normalisée  $\eta_{\text{norm}}$  définie par l'équation 2.7, pour des calculs réalisées avec des taux de cisaillement variant de  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  (---) à  $\dot{\gamma}_p = 700 \text{ s}^{-1}$  (---). La courbe maîtresse expérimentale est rappelée en gris (■).

Nous observons sur la figure 2.40(a) que la valeur stationnaire de la viscosité est bien prédite par le modèle pour les 5 taux de cisaillement représentés. Nous vérifions sur la figure 2.41(b) que la loi de puissance reliant le taux de cisaillement à la viscosité à  $t = 2000 \text{ s}$  est bien retrouvée par notre modèle. Le temps d'inflexion et l'augmentation de la viscosité jusqu'à celui-ci sont quant à eux prédits de façon satisfaisante seulement pour les faibles taux de cisaillement [Fig. 2.40(a)]. Ainsi, pour des taux de cisaillement supérieurs à  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$ , l'inflexion de la viscosité est prédite par le modèle numérique avec plus de 250 secondes de retard [Fig. 2.41(a)]. Nous vérifions également que la loi reliant le taux de cisaillement à la viscosité au point d'inflexion est bien une loi de puissance, dont l'exposant est légèrement plus élevé que pour les données expérimentales [Fig. 2.41(b)].



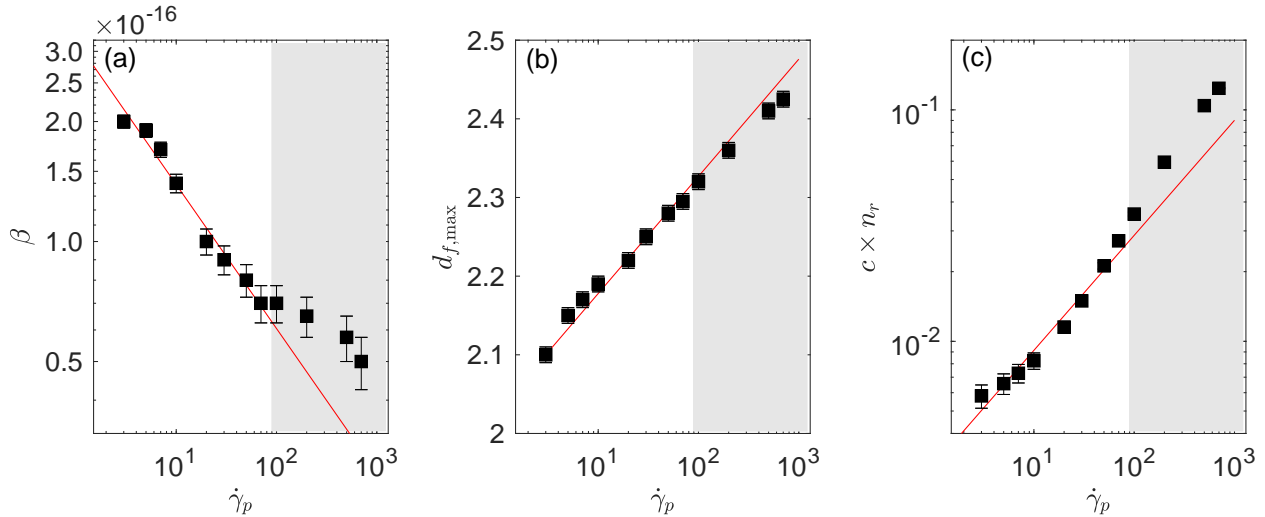
**Figure 2.41** – Évolution en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ , des valeurs déterminées numériquement (symboles blancs) et expérimentalement (symboles noirs [voir Fig. 2.23]) de (a) le temps d'inflexion  $\tau$  et (b) la viscosité au point d'inflexion (◇) et à  $t = 2000 \text{ s}$  (○). Sont représentées en pointillés, les lois de puissance d'exposant  $\alpha$  reliant le taux de cisaillement à la viscosité au point d'inflexion ( $\alpha_{\tau, \text{exp}} = -0.73 \pm 0.05$  et  $\alpha_{\tau, \text{num}} = -0.81 \pm 0.04$ ), et à  $t = 2000 \text{ s}$  ( $\alpha_{f, \text{exp}} = -0.88 \pm 0.03$  et  $\alpha_{f, \text{num}} = -0.90 \pm 0.03$ ).

Enfin, afin de comparer pour les différents taux de cisaillement l'évolution temporelle de la viscosité entre le point d'inflexion et 2000 s, nous calculons une viscosité normalisée  $\eta_{\text{norm}}$  :

$$\eta_{\text{norm}} = \frac{\eta(t) - \eta(\tau)}{\eta(t_f) - \eta(\tau)} \quad (2.13)$$

avec  $\eta(\tau)$  la viscosité au point d'inflexion et  $\eta(t_f)$  la viscosité à  $t_f = 2000$  s. Les courbes de viscosité issues du modèle et ainsi normalisées décrivent une courbe maîtresse regroupant l'ensemble des taux de cisaillement [Fig. 2.40(b)]. Nous en déduisons que l'évolution de la viscosité calculée entre le point d'inflexion et l'état stationnaire est similaire entre les différents taux de cisaillement. De plus, la comparaison avec la courbe maîtresse expérimentale nous indique que l'évolution de la viscosité calculée entre le point d'inflexion et l'état stationnaire est plus rapide que pour les mesures expérimentales [Fig. 2.40(b)].

La figure 2.42 présente la dépendance au taux de cisaillement des deux paramètres d'ajustement  $\beta$  et  $d_{f,\text{max}}$  et du taux de restructuration  $c \times n_r$ . Le taux de restructuration évoluant au cours du temps, nous nous intéressons à la valeur atteinte l'instant suivant l'application du taux de cisaillement, qui correspond à sa valeur maximale. L'évolution du paramètre d'ajustement  $\beta$  avec le taux de cisaillement suit une loi puissance jusqu'à  $\dot{\gamma}_p = 70 \text{ s}^{-1}$ . À partir de  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$ , les valeurs déterminées pour  $\beta$  dévient de cette loi. Cette déviation peut s'expliquer par le développement d'une instabilité à l'origine de la formation de rouleaux au sein de la cellule de Couette et observée expérimentalement à partir du taux de cisaillement seuil de  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$  [voir partie III.1.2 du chapitre 1]. Nous supposons que cette instabilité induit une dissipation de l'énergie amenée par le cisaillement du fluide, qui s'ajoute à la dissipation d'origine visqueuse. Ce phénomène n'étant pas pris en compte lors de la mesure de viscosité, la valeur de viscosité mesurée expérimentalement est surestimée ainsi que le paramètre d'ajustement  $\beta$  utilisé pour modéliser ces données. De plus, l'hypothèse d'agglomération en régime laminaire utilisée lors du développement du modèle de bilan de population n'est plus respectée.



**Figure 2.42** – Évolution avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  des paramètres d'ajustement (a)  $\beta$  et (b)  $d_{f,\text{max}}$  et (c) du taux de restructuration maximal estimé en prenant la valeur à  $t = 92$  s. Les lignes rouges indiquent les lois suivantes : (a)  $\beta = 3 \cdot 10^{-16} \dot{\gamma}_p^{-0.36}$ , (b)  $d_{f,\text{max}} = 0.15 [\log(\dot{\gamma}_p) - \log(3)] + 2.1$ , en imposant  $d_{f,\text{max}}(\dot{\gamma}_p = 3) = 2.1$  et (c)  $c \times n_r = 0.003 \dot{\gamma}_p^{0.5}$ . Ces lois sont déterminées pour  $\dot{\gamma}_p$  compris entre  $3 \text{ s}^{-1}$  et  $70 \text{ s}^{-1}$ . La zone grisée indique la gamme de taux de cisaillement sur laquelle les mesures expérimentales de viscosité peuvent être affectées par une instabilité de type hydrodynamique.

Nous décrivons donc l'évolution des deux paramètres d'ajustement  $\beta$  et  $d_{f,\max}$ , et du taux de restructuration maximal pour un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  compris entre  $3 \text{ s}^{-1}$  et  $70 \text{ s}^{-1}$ . Les trois lois suivantes sont déterminées :  $\beta = C_1 \dot{\gamma}_p^{C_2}$  avec  $C_2 = -0.36 \pm 0.05$ ,  $d_{f,\max} = C_3 [\log(\dot{\gamma}_p) - \log(3)] + 2.1$  avec  $C_3 = -0.15 \pm 0.02$  et  $c \times n_r = C_4 \dot{\gamma}_p^{C_5}$  avec  $C_5 = 0.50 \pm 0.09$ . Le taux de fragmentation utilisé dans notre modèle s'exprime alors comme :

$$K_i^B = \dot{\gamma} \exp\left(-\frac{C_1 \dot{\gamma}_p^{C_2}}{R_{c,i}^3 \eta_{\text{susp}}(t)}\right). \quad (2.14)$$

Le terme contenu dans l'exponentielle présente une dépendance au taux de cisaillement suivant une loi de puissance d'exposant  $C_2 = -0.36 \pm 0.05$ . Comparons cette dépendance à celles retrouvées dans les modèles de Selomulya *et al.* [106] et Bonanomi *et al.* [117], ces modèles exprimant le taux de fragmentation comme :

$$K_i^B = \left(\frac{4}{15\pi}\right)^{1/2} \dot{\gamma} \exp\left(-\frac{B\dot{\gamma}^{-2}}{R_{c,i} \eta_{\text{eau}}}\right). \quad (2.15)$$

En reprenant les valeurs du paramètre  $B$  utilisées par Selomulya *et al.* [106] pour ajuster leur modèle, nous déterminons une dépendance de ce paramètre au taux de cisaillement suivant une loi de puissance  $B \sim \dot{\gamma}^{C_2+2}$  d'exposant  $C_2 + 2 = -1.7 \pm 0.1$  ce qui correspond à un exposant  $C_2 = -0.3 \pm 0.1$  [voir tableau 2.3]. De façon cohérente, Bonanomi *et al.* [117] proposent une loi de puissance  $C_2 = -0.4$  pour ajuster les données de Selomulya *et al.* [71]. De plus, la cinétique de restructuration issue de notre modèle évolue comme  $\sqrt{\dot{\gamma}_p}$  soit une dépendance au taux de cisaillement plus faible que la relation de proportionnalité entre le taux de restructuration et le taux de cisaillement proposée par Bonanomi *et al.* [117] [voir partie II.2.5 de l'introduction]. Enfin, nous proposons en Annexe C une analyse de sensibilité du modèle au rayon des particules primaires  $R_p$  et à la dimension fractale initiale  $d_{f,i}$ . La valeur de la viscosité aux temps longs est sensible à la valeur de ces deux paramètres ce qui implique de modifier les valeurs de  $\beta$ ,  $d_{f,\max}$  et  $c$  pour tout changement dans la valeur de ces deux données d'entrée.

**Table 2.3** – Valeurs du paramètre  $B$  utilisées par Selomulya *et al.* [106] pour ajuster leur modèle aux données de [71].

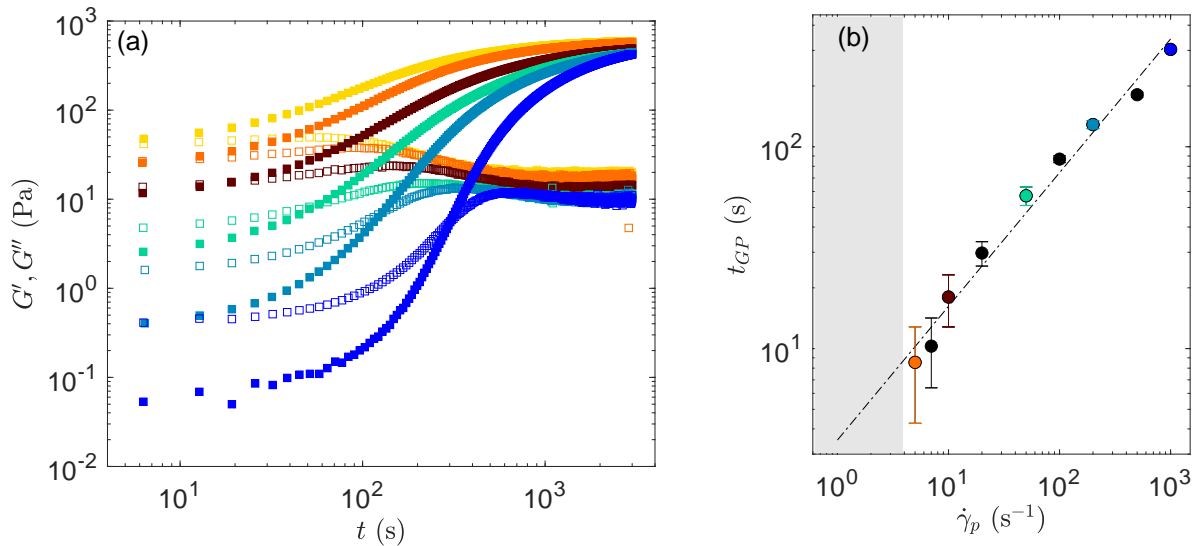
$B$	0.3	1.0	10
$\dot{\gamma}$	$32 \text{ s}^{-1}$	$64 \text{ s}^{-1}$	$246 \text{ s}^{-1}$

L'évolution temporelle de la viscosité d'une suspension primaire de boehmite, concentrée à 4% en fraction volumique solide, est représentée de façon satisfaisante, sur une gamme de cisaillements allant de  $3 \text{ s}^{-1}$  à  $700 \text{ s}^{-1}$ , à l'aide d'un modèle de bilan de population présentant les spécificités suivantes :

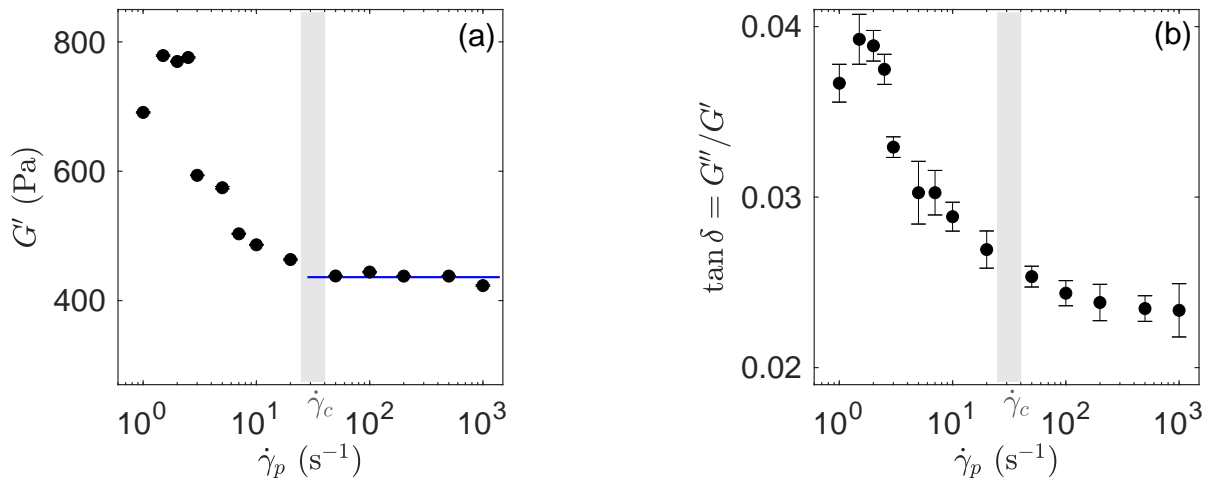
- La porosité des agglomérats est prise en compte dans le calcul de la fréquence des collisions.
- La viscosité utilisée dans le calcul du taux de fragmentation et de la fréquence des collisions péricinétiques est la viscosité de la suspension, calculée à chaque pas de temps à partir de la fraction volumique effective des agglomérats.
- Le taux de fragmentation dépend du rayon des agglomérats comme  $\exp(R^{-3})$ , tandis que les modèles de la littérature proposent une dépendance en  $\exp(R^{-1})$  [106] ou  $\exp(R^{-2})$  [109].
- Le taux de fragmentation dépend du taux de cisaillement comme  $\dot{\gamma}_p \exp(\dot{\gamma}_p^{-0.36})$ . Une dépendance similaire est retrouvée dans la littérature [106, 117].
- La cinétique de la restructuration induite par cisaillement dépend du cisaillement comme  $\sqrt{\dot{\gamma}_p}$  contre une dépendance de type proportionnelle dans la littérature [106, 117].

### II.3 Influence du cisaillement sur les propriétés viscoélastiques des gels formés

L'étude réalisée en partie II.1 a montré l'impact du cisaillement sur l'évolution de la viscosité d'une suspension primaire de boehmite. Nous caractérisons dans cette partie les propriétés viscoélastiques du gel primaire qui se forme à l'arrêt du cisaillement. Nous observons sur la figure 2.43(a) qu'à l'arrêt du cisaillement, les suspensions faiblement cisillées sont déjà gélifiées. En effet, la première valeur mesurée pour celle du module élastique, à l'arrêt d'un cisaillement  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ , est plus élevée que celle du module visqueux. Les suspensions plus fortement cisillées mettent quant à elles plusieurs centaines de secondes à gélifier. Nous observons ainsi une augmentation du temps  $t_{GP}$  nécessaire au croisement du module élastique et du module visqueux avec le taux de cisaillement auquel a été soumise la suspension primaire, selon une loi de puissance d'exposant 0.7 [Fig. 2.43(b)]. Lors de l'étape de cisaillement, la formation des agglomérats est bloquée à une taille d'autant plus faible que le taux de cisaillement est élevé. Le temps pour former, à l'arrêt du cisaillement, des agglomérats suffisamment grands pour percoler au sein d'un réseau formant le gel est donc plus important. Le cisaillement appliqué sur la suspension primaire lors de la formation des agglomérats modifie également les propriétés viscoélastiques du gel obtenu à l'arrêt du cisaillement. La figure 2.44 présente les valeurs du module élastique et du facteur de perte mesurées 3000 s après l'arrêt du cisaillement. Pour des taux de cisaillements supérieurs à  $\dot{\gamma}_c = 25 \pm 15 \text{ s}^{-1}$ , la valeur du module élastique ne dépend pas du taux de cisaillement et vaut  $436 \pm 8 \text{ Pa}$ , une valeur légèrement plus faible que la valeur de  $560 \pm 40 \text{ Pa}$  mesurée pour un gel formé après 3000 s de repos, sans étape de cisaillement. Pour des taux de cisaillements inférieurs à  $\dot{\gamma}_c = 25 \pm 15 \text{ s}^{-1}$ , nous mesurons des modules élastiques d'autant plus élevés que le cisaillement appliqué à la suspension primaire est faible. L'étape de cisaillement réalisée à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  permet ainsi d'augmenter de presque 30% l'élasticité du gel formé après l'étape de cisaillement par rapport au gel formé sans étape de cisaillement de la suspension primaire. L'augmentation du facteur de perte avec une diminution du taux de cisaillement indique que la valeur du module visqueux augmente plus fortement que le module élastique lorsque le taux de cisaillement appliqué à la suspension primaire diminue [Fig. 2.44(b)].



**Figure 2.43** – (a) Évolution temporelle des modules élastique  $G'$  (■) et visqueux  $G''$  (□) à l'arrêt du cisaillement, d'une suspension primaire cisillée 10000 s à  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 5 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 10 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 50 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 200 \text{ s}^{-1}$  (■),  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  (■). (b) Dépendance du temps de gélification primaire  $t_{GP}$  au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqué à la suspension primaire pendant 10000 s, modélisée par la loi représentée en pointillés :  $t_{GP} = 0.5 \dot{\gamma}_p^{0.7}$ . Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur l'interpolation linéaire utilisée pour déterminer  $t_{GP}$ . La zone grise indique la limite de résolution temporelle des mesures rhéologiques.



**Figure 2.44** – Dépendance au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ , appliqué à la suspension primaire pendant 10000 s, (a) du module élastique  $G'$  et (b) du facteur de perte  $\tan \delta$  mesurés après 3000 s de repos. La ligne bleue indique la valeur moyenne  $G' = 436 \pm 8$  Pa atteinte pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ . Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des 10 dernières mesures. La zone grise indique le taux de cisaillement critique entre le régime dit faiblement cisailé et le régime dit fortement cisailé.

Ainsi, en dessous d'un taux de cisaillement critique proche de  $25 \text{ s}^{-1}$ , les propriétés viscoélastiques du gel formé à l'arrêt du cisaillement dépendent du taux de cisaillement, ce qui indique que l'étape de cisaillement ne modifie pas seulement la cinétique de prise du gel mais également la microstructure du gel. Pour approfondir notre compréhension des mécanismes physiques intervenant dans la modification de la microstructure par une étape de cisaillement, il nous apparaît alors nécessaire de découpler le rôle du cisaillement de l'évolution spontanée de la poudre de boehmite à la suite de sa dispersion au sein d'une solution aqueuse d'acide nitrique. Dans le chapitre 3, nous nous proposons donc d'étudier l'impact du cisaillement sur des gels stabilisés chimiquement après 7 jours de vieillissement au repos.

En conclusion, ce chapitre a montré que les suspensions primaires de boehmite soumises à un cisaillement voient leur viscosité augmenter selon une dynamique qui dépend du taux de cisaillement imposé. Le cisaillement accélère d'une part la formation d'agglomérats en augmentant la probabilité de rencontre entre particules et accélère d'autre part la cinétique de rupture des agglomérats. Le cisaillement contrôle également la taille des agglomérats formés, en entraînant la rupture des agglomérats dont la taille est supérieure à un rayon critique d'autant plus faible que le taux de cisaillement est élevé. La valeur stationnaire de viscosité diminue donc avec l'augmentation du taux de cisaillement imposé.

La modélisation par bilan de population permet de décrire l'évolution de la viscosité des suspensions de boehmite sous cisaillement. Les modèles proposés dans la littérature ont dû être adaptés pour représenter l'évolution observée expérimentalement, en modifiant notamment la dépendance de la cinétique de rupture au rayon des agglomérats, qui dans le cadre de notre modèle, est reliée au volume des agglomérats soumis au cisaillement.

À l'arrêt du cisaillement, un gel se forme, selon une dynamique d'autant plus rapide que le taux de cisaillement imposé durant la structuration de la suspension est faible. L'étape de structuration sous cisaillement modifie la structure des gels formés à sa suite, avec notamment, pour des taux de cisaillement inférieurs à  $25 \text{ s}^{-1}$ , la formation de gels plus élastiques que les gels formés sans étape de cisaillement de la suspension primaire.





# Chapitre 3

## Impact de l’histoire du cisaillement sur la gélification secondaire

L’étude présentée dans ce chapitre vise à décrire les mécanismes physiques expliquant l’impact de l’histoire du cisaillement sur la microstructure du gel. Les gels étudiés sont âgés de plusieurs jours et présentent ainsi une composition chimique stabilisée. Nous soumettons ces gels à des étapes successives de cisaillement et de repos. A l’arrêt du cisaillement, la microstructure du gel cassée par le cisaillement se reforme : nous qualifions ces gélifications de “secondaires”. Dans la première partie de ce chapitre, nous déterminons l’impact du taux de cisaillement sur les propriétés mécaniques du gel qui se reforme à l’arrêt du cisaillement. La deuxième partie de ce chapitre présente l’impact de la déformation accumulée au cours de l’étape de cisaillement. Dans la dernière partie de ce chapitre, la modification des propriétés macroscopiques est corrélée à l’anisotropie de la microstructure des gels secondaires.

### Sommaire

---

<b>I</b>	<b>Influence du taux de cisaillement sur les propriétés mécaniques . . . . .</b>	<b>114</b>
I.1	Étude de la relaxation de la contrainte à l’arrêt du cisaillement . . . . .	114
I.2	Dépendance des propriétés linéaires et non-linéaires au taux de cisaillement . . . . .	118
I.3	Robustesse du taux de cisaillement critique à la composition du gel . . . . .	125
I.4	Discussion des résultats . . . . .	131
<b>II</b>	<b>Impact de la déformation accumulée lors du cisaillement sur les propriétés mécaniques</b>	<b>135</b>
II.1	Protocole de rhéologie . . . . .	135
II.2	Dépendance des propriétés mécaniques à la déformation . . . . .	136
II.3	Relation entre les propriétés viscoélastiques et la contrainte résiduelle . . . . .	138
<b>III</b>	<b>Caractérisation de l’anisotropie de la microstructure induite par cisaillement . . . . .</b>	<b>140</b>
III.1	Protocole de rhéo-SAXS/USAXS . . . . .	140
III.2	Comparaison des spectres 2D obtenus pour les deux régimes de cisaillement . . . . .	140
III.3	Caractérisation de l’anisotropie de l’intensité diffusée . . . . .	141
III.4	Évolution temporelle des paramètres caractérisant l’anisotropie structurale . . . . .	144
III.5	Comparaison des microstructures obtenues à la fin de l’étape de repos . . . . .	145
<b>IV</b>	<b>Discussion . . . . .</b>	<b>150</b>

---

## I Influence du taux de cisaillement sur les propriétés mécaniques

Afin de décrire l'impact d'une période de cisaillement à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  d'une durée  $t_p = 600$  s sur les propriétés mécaniques de "gels secondaires", nous étudions l'influence du taux de cisaillement d'abord sur la relaxation de la contrainte après l'arrêt du cisaillement dans la partie I.1 puis sur les propriétés viscoélastiques linéaires et non linéaires du gel secondaire dans la partie I.2. La robustesse des résultats obtenus à la composition du gel est analysée dans la partie I.3. La partie I.4 propose finalement une discussion de ces résultats.

### I.1 Étude de la relaxation de la contrainte à l'arrêt du cisaillement

#### I.1.1 Protocole de relaxation

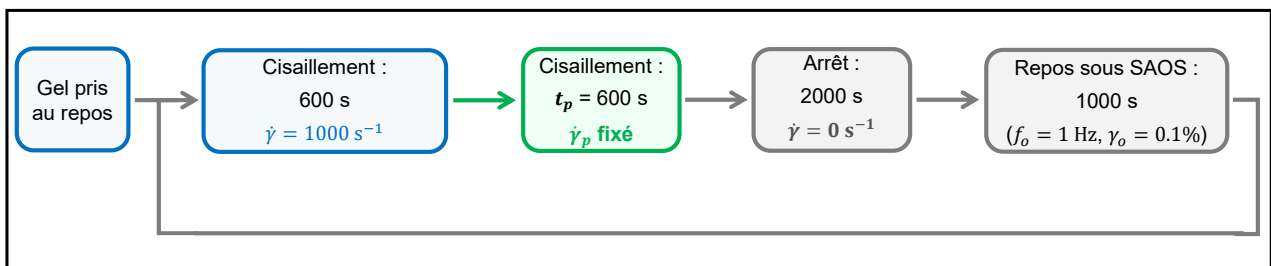


Figure 3.1 – Description du protocole A.

Le protocole A représenté en figure 3.1 a été mis au point afin d'analyser la relaxation des contraintes induite par l'arrêt du cisaillement. Un gel, de composition de référence  $[B=123, A=15]$  g/L, laissé au repos 7 jours, est tout d'abord complètement refluidifié en imposant un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000$  s<sup>-1</sup> pendant 10 min : nous qualifions cette étape de précisaillement. Le cisaillement au taux d'intérêt  $\dot{\gamma}_p$  est ensuite appliqué pendant 10 min. À l'issue de cette étape de cisaillement, nous imposons immédiatement un taux de cisaillement nul et mesurons sur 2000 s l'évolution temporelle de la contrainte lors de la reformation du gel. A la suite de cette étape d'arrêt, les modules élastique et visqueux du gel sont finalement caractérisés pendant 1000 s sous déformation oscillante d'amplitude  $\gamma_0 = 0.1\%$  et à une fréquence  $f_0 = 1$  Hz. Ces 4 étapes sont répétées successivement pour 9 taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  variant entre 1 et 1000 s<sup>-1</sup>, les valeurs de  $\dot{\gamma}_p$  étant choisies dans un ordre aléatoire.

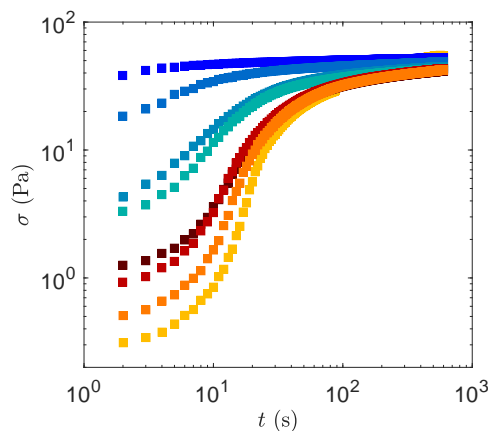


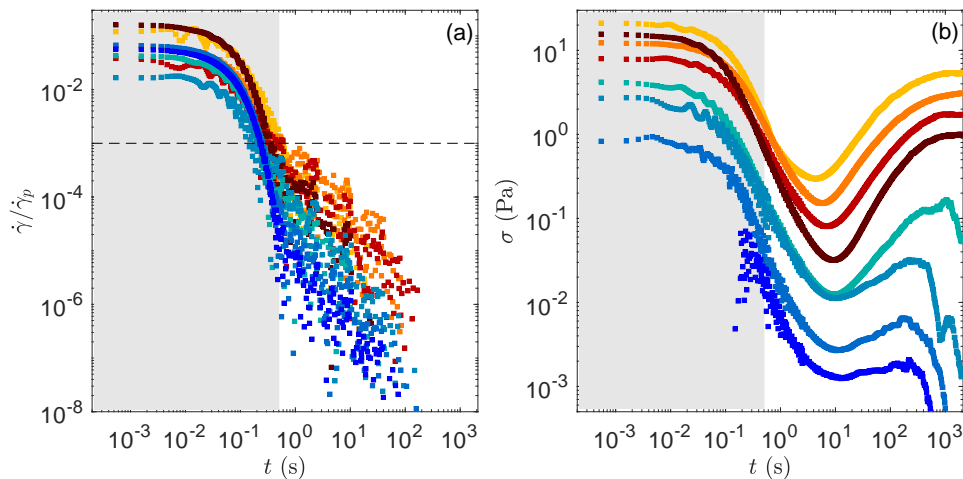
Figure 3.2 – Évolution temporelle de la contrainte  $\sigma$  lors du cisaillement à  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_p$ . La couleur indique la valeur du taux de cisaillement :  $\dot{\gamma}_p = 3$  s<sup>-1</sup> (■), 5 s<sup>-1</sup> (■), 10 s<sup>-1</sup> (■), 15 s<sup>-1</sup> (■),  $\dot{\gamma}_p = 40$  s<sup>-1</sup> (■), 50 s<sup>-1</sup> (■), 200 s<sup>-1</sup> (■), et 500 s<sup>-1</sup> (■).

La figure 3.2 présente l'évolution de la contrainte  $\sigma$  au cours de l'étape de cisaillement, pour différentes valeurs de taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Nous vérifions qu'un état stationnaire est bien atteint par la contrainte au bout des 600 secondes de cisaillement avec une variation relative de la contrainte  $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$  inférieure à 1 % sur les 60 dernières secondes.

### I.1.2 Relaxation non-monotone de la contrainte

L'arrêt de l'écoulement, qui fixe l'origine du temps, est induit en imposant  $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ , tandis que la relaxation de la contrainte  $\sigma(t)$  est mesurée par le rhéomètre. La figure 3.3(a) montre l'évolution temporelle du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  effectivement appliqué, c'est-à-dire la valeur mesurée par le rhéomètre, normalisé par  $\dot{\gamma}_p$ , pendant l'étape d'arrêt de l'écoulement. Une durée d'environ 0.5 s est nécessaire pour que le taux de cisaillement atteigne 0.1 % de la valeur initiale  $\dot{\gamma}_p$ . Dans la suite, nous ignorerons donc la réponse en contrainte pour  $t < 0.5$  s et considérerons uniquement  $\sigma(t)$  pour  $t > 0.5$  s où la géométrie de cisaillement est effectivement arrêtée.

La figure 3.3(b) représente les évolutions temporelles de la contrainte pour des étapes de cisaillement réalisées à des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  allant de  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  à  $500 \text{ s}^{-1}$ . Pour l'ensemble des taux de cisaillement explorés, la contrainte présente une évolution temporelle non monotone, le caractère non monotone étant d'autant plus prononcé que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  imposé avant l'arrêt est faible. Plus précisément, la réponse à la contrainte présente un comportement distinct de part et d'autre d'un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  compris entre  $15 \text{ s}^{-1}$  et  $40 \text{ s}^{-1}$ . Pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , la réponse en contrainte montre d'abord une décroissance importante jusqu'à  $t = t_{\min} \simeq 10$  s, suivie d'une forte augmentation, avant de diminuer à nouveau vers une valeur de contrainte négligeable, en dessous de la résolution  $\sigma_{\min}$  du rhéomètre de l'ordre de 0.1 mPa. En revanche, l'arrêt de l'écoulement à partir d'un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  induit une diminution de la contrainte jusqu'à une valeur minimale atteinte au temps  $t_{\min} \lesssim 10$  s, puis son augmentation jusqu'à une contrainte résiduelle finale et stable  $\sigma_{\text{res}} > 0$ . La diminution de la contrainte aux temps courts, consécutive à l'arrêt du cisaillement, correspond à la relaxation des contraintes de cisaillement. L'augmentation de la contrainte mesurée à partir de  $t_{\min}$  indique l'émergence de contraintes internes au sein de la microstructure du gel au cours de sa reformation.



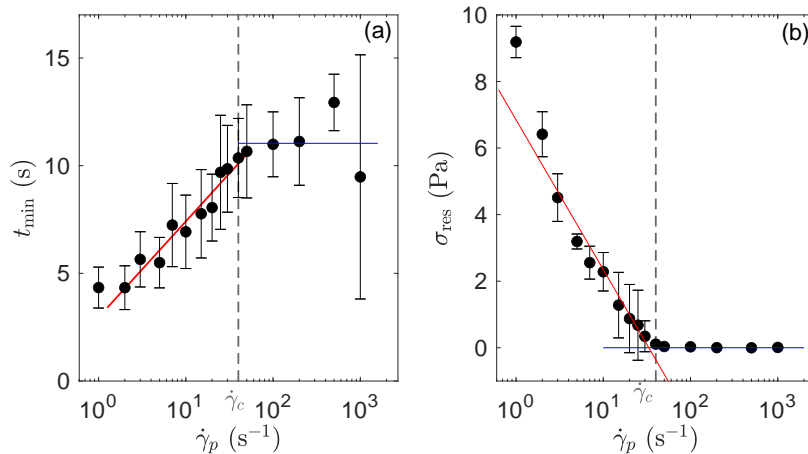
**Figure 3.3** – (a) Évolution temporelle du taux de cisaillement réellement appliqué  $\dot{\gamma}$  normalisé par le taux de cisaillement imposé  $\dot{\gamma}_p$  avant l'étape d'arrêt de l'écoulement. La ligne pointillée horizontale noire met en évidence  $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p = 10^{-3}$ . (b) Réponse de la contrainte  $\sigma(t)$  après l'arrêt de l'écoulement réalisé en imposant une chute abrupte du taux de cisaillement de  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_p$  à  $\dot{\gamma} = 0$  à  $t = 0$  s. La couleur indique la valeur du taux de cisaillement :  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  (■),  $5 \text{ s}^{-1}$  (■),  $10 \text{ s}^{-1}$  (■),  $15 \text{ s}^{-1}$  (■),  $40 \text{ s}^{-1}$  (■),  $50 \text{ s}^{-1}$  (■),  $200 \text{ s}^{-1}$  (■), et  $500 \text{ s}^{-1}$  (■). La zone grisée correspond à la durée sur laquelle la géométrie de cisaillement n'est pas effectivement arrêtée ( $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p > 0.1\%$ ).

Ces contraintes internes sont piégées au sein des microstructures formées lors de l'arrêt de l'écoulement à partir d'un taux de cisaillement faible  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  tandis qu'elles relaxent pour les microstructures issues de l'arrêt d'un fort taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  [voir partie I.3.3 de l'introduction]. Ces résultats sont généraux et robustes à un changement de rhéomètre et de géométrie. Ainsi, des données obtenues pour des relaxations de contrainte plus longues et d'autres enregistrées en géométrie cône-plan sont présentées en Annexe A.

### I.1.3 Identification d'un taux de cisaillement critique

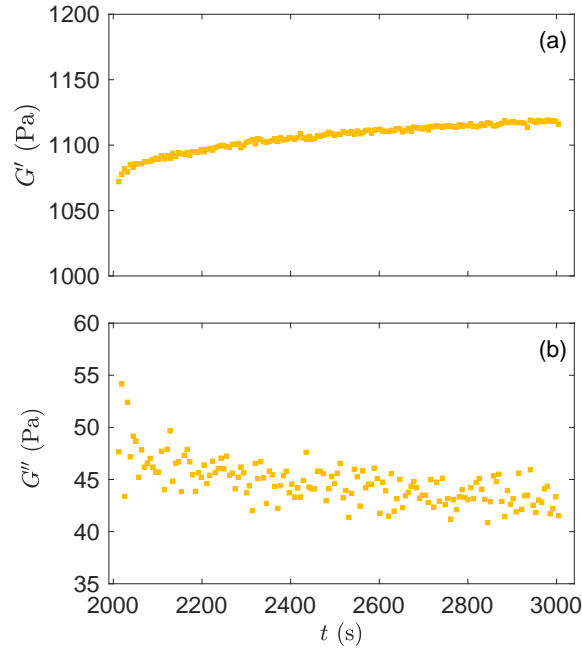
Nous observons sur la figure 3.3(b) que, pour des étapes de cisaillement réalisées à des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  compris entre  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  et  $15 \text{ s}^{-1}$ , le temps  $t_{\min}$ , auquel la contrainte atteint sa valeur minimale sur les 100 premières secondes de relaxation, ainsi que la contrainte résiduelle  $\sigma_{\text{res}}$  dépendent du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqué avant l'arrêt de l'écoulement. La Figure 3.4 présente l'évolution de ces deux grandeurs en fonction de  $\dot{\gamma}_p$  sur trois décades et confirme quantitativement le comportement distinct des gels de boehmite de part et d'autre d'un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$ . Pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , le temps  $t_{\min}$  augmente logarithmiquement avec  $\dot{\gamma}_p$  alors qu'il devient indépendant de  $\dot{\gamma}_p$  au-dessus de  $\dot{\gamma}_c$  [Fig. 3.4(a)]. Notons que le minimum de contrainte est difficile à mesurer précisément après un fort cisaillement, car l'augmentation de la contrainte pour  $t > t_{\min}$  est d'autant plus faible que  $\dot{\gamma}_p$  est élevé, d'où les grandes barres d'erreur sur  $t_{\min}$  pour les valeurs les plus élevées de  $\dot{\gamma}_p$ . La diminution de  $t_{\min}$  avec une diminution du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  nous indique que l'émergence de contraintes internes au sein de la microstructure a lieu d'autant plus rapidement que l'étape précédente de cisaillement est réalisée à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  faible. La contrainte résiduelle est négligeable pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , alors qu'elle augmente logarithmiquement avec la diminution de  $\dot{\gamma}_p$  [Fig. 3.4(b)], jusqu'à  $\sigma_{\text{res}} \simeq 9 \text{ Pa}$  pour  $\dot{\gamma}_p = 1 \text{ s}^{-1}$ .

Ces résultats montrent qu'il existe un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$  tel que les gels de boehmite présentent peu ou pas de mémoire de l'histoire du cisaillement pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , alors qu'ils accumulent une certaine frustration lors de la trempe du gel à partir de  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , gelant ainsi des contraintes résiduelles.

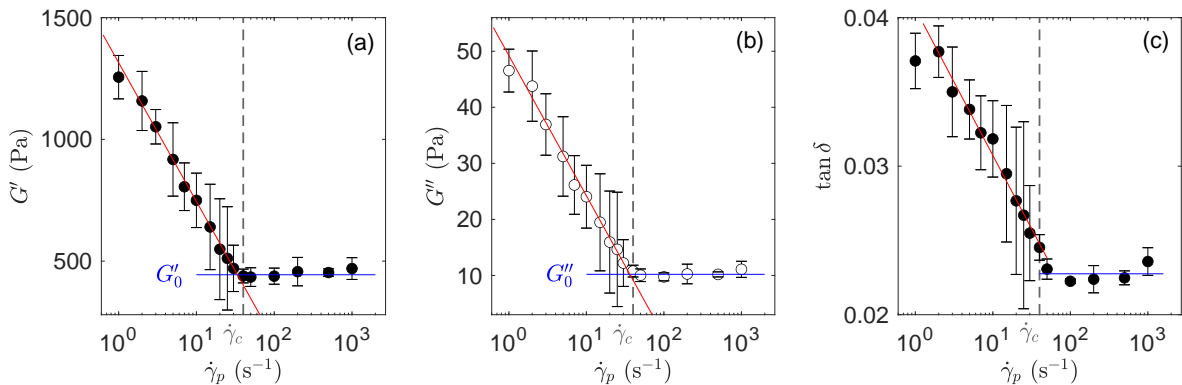


**Figure 3.4** – (a) Temps  $t_{\min}$  auquel la contrainte atteint son minimum local sur  $0.5 \text{ s} < t < 100 \text{ s}$  et (b) contrainte résiduelle  $\sigma_{\text{res}}$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqué avant l'arrêt de l'écoulement. La valeur de  $\sigma_{\text{res}}$  est mesurée à  $t = 2000 \text{ s}$  après l'arrêt de l'écoulement. La ligne pointillée verticale met en évidence le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$  en dessous duquel l'échantillon développe une contrainte résiduelle. Les lignes continues bleues mettent en évidence  $\sigma_{\text{res}} = 0 \text{ Pa}$  et  $t_{\min} = 11 \text{ s}$  et les lignes continues rouges sont les meilleurs ajustements logarithmiques des données pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  :  $X = a_X \log \dot{\gamma}_p + b_X$  avec  $a_\sigma = -4.5 \text{ Pa}$ ,  $a_t = 4.45 \text{ s}$ ,  $b_\sigma = 6.8 \text{ Pa}$  et  $b_t = 2.96 \text{ s}$ . Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types calculés sur 3 à 6 mesures indépendantes.

Pour caractériser davantage les propriétés des gels obtenus de part et d'autre de  $\dot{\gamma}_c$ , nous mesurons leurs propriétés viscoélastiques linéaires en régime stationnaire à  $t = 3000$  s après l'arrêt de l'écoulement et à une fréquence de 1 Hz. Nous pouvons vérifier sur l'exemple présenté en figure 3.5 que les modules élastique et visqueux évoluent peu au cours des 1000 s de mesure sous cisaillement oscillatoire de faible amplitude qui suivent les 2000 s d'arrêt à  $\dot{\gamma} = 0$  s<sup>-1</sup> : un régime stationnaire est donc bien atteint. Pour le moment, ces mesures sont réalisées à une seule fréquence  $f = 1$  Hz, la dépendance des propriétés viscoélastiques à la fréquence des oscillations est étudiée dans un second temps à la partie I.2.2.



**Figure 3.5** – Évolution temporelle (a) du module élastique  $G'$  et (b) du module visqueux  $G''$  suite à une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 3$  s<sup>-1</sup> (■) et à un arrêt de l'écoulement fixant l'origine des temps.



**Figure 3.6** – (a) Module élastique  $G'$ , (b) module visqueux  $G''$  et (c) facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqué avant l'arrêt de l'écoulement. Les valeurs des trois grandeurs sont mesurées à  $t = 3000$  s après l'arrêt de l'écoulement. La ligne pointillée verticale met en évidence le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40$  s<sup>-1</sup> en dessous duquel  $G'$  et  $G''$  sont renforcés. Les lignes continues bleues mettent en évidence  $G'_0 = 444 \pm 35$  Pa,  $G''_0 = 10 \pm 2$  Pa,  $\tan \delta = 0.0228 \pm 0.0005$  et les lignes continues rouges sont les meilleurs ajustements logarithmiques des données pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  :  $X = a_X \log \dot{\gamma}_p + b_X$  avec  $a_{G'} = -570$  Pa,  $a_{G''} = -25$  Pa,  $a_\delta = -0.01$ ,  $b_{G'} = 1315$  Pa,  $b_{G''} = 49$  Pa et  $b_\delta = 0.04$ . Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types calculés sur 3 à 6 mesures indépendantes.

Comme le montre la figure 3.6, les modules élastique et visqueux,  $G'$  et  $G''$ , et le facteur de perte  $\tan \delta$  présentent un comportement distinct de part et d'autre de  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$ , similaire à celui de  $\sigma_{\text{res}}(\dot{\gamma}_p)$ . En effet, pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , les modules viscoélastiques sont insensibles à l'histoire du cisaillement et valent  $G'_0 = 444 \pm 35 \text{ Pa}$  et  $G''_0 = 10 \pm 2 \text{ Pa}$ . En revanche, pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ ,  $G'$  et  $G''$  augmentent logarithmiquement lorsque  $\dot{\gamma}_p$  diminue, ce qui suggère que  $\dot{\gamma}_p$  affecte la microstructure du gel [174]. En particulier, l'augmentation de  $\tan \delta$  avec la diminution de  $\dot{\gamma}_p$  indique que la composante dissipative augmente plus fortement que la composante élastique lorsque  $\dot{\gamma}_p$  diminue.

Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqué avant l'arrêt de l'écoulement semble donc contrôler d'une part la relaxation des contraintes à l'arrêt du cisaillement et d'autre part les propriétés viscoélastiques des gels de boehmite formés à l'issue des 3000 s de repos.

## I.2 Dépendance des propriétés linéaires et non-linéaires au taux de cisaillement

Dans cette section, l'étude de l'impact du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqué avant l'arrêt de l'écoulement est approfondie à l'aide d'un second protocole de rhéologie, permettant de caractériser les propriétés viscoélastiques dans les régimes linéaire et non-linéaire de déformation.

### I.2.1 Robustesse du taux de cisaillement critique au protocole de cisaillement

Nous commençons par étudier la robustesse du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$  en comparant le module élastiques des gels formés à l'issue de trois protocoles distincts de rhéologie. Le premier protocole utilisé est le protocole A présenté en figure 3.1. Les deux autres protocoles, schématisés sur la figure 3.7, ne comportent pas d'étape de suivi de la relaxation du gel. Le protocole B se déroule comme schématisé sur la figure 3.7(a) : un gel, de composition de référence [B=123, A=14] g/L, laissé au repos 7 jours, est cisailé à  $\dot{\gamma}_p$  pendant 10 min. Le gel est ensuite laissé au repos 3000 s avant d'être caractérisé par un balayage en fréquence et un balayage en amplitude. Ces quatre étapes sont répétées successivement pour neuf taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  différents variant entre 2 et  $1000 \text{ s}^{-1}$ , les valeurs de  $\dot{\gamma}_p$  étant choisies dans un ordre aléatoire.

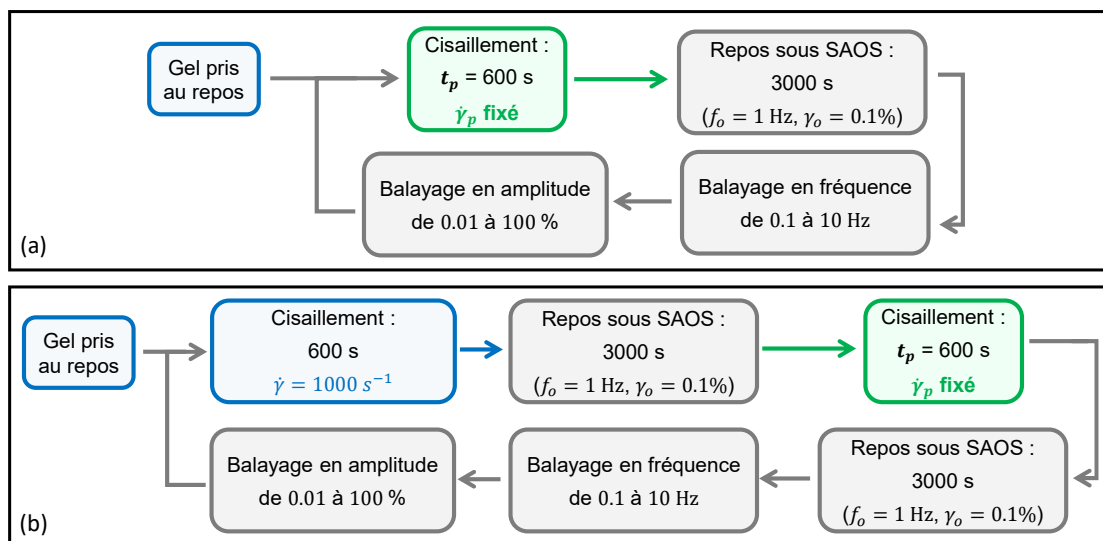
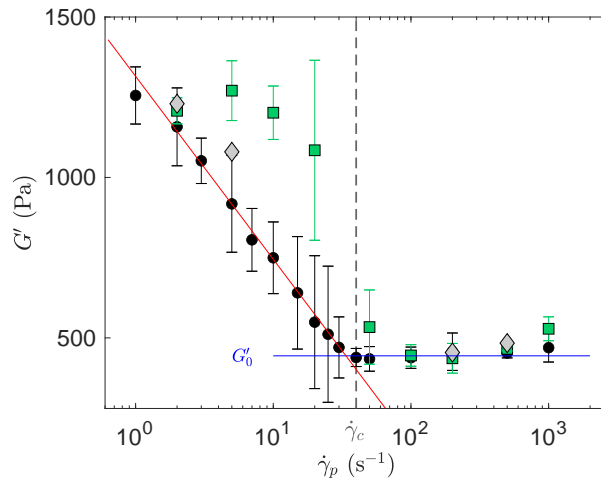


Figure 3.7 – Description (a) du protocole B et (b) du protocole C.



**Figure 3.8** – Module élastique  $G'$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  mesuré à  $t = 3000$  s après l'arrêt de l'écoulement, pour les protocoles A (●), B (■) et C (◊). La ligne pointillée verticale met en évidence le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40$  s $^{-1}$  en dessous duquel  $G'$  et  $G''$  sont renforcés. La ligne bleue met en évidence  $G'_0 = 444 \pm 35$  Pa et la ligne rouge le meilleur ajustement logarithmique des données pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  :  $X = a_X \log \dot{\gamma}_p + b_X$  avec  $a_{G'} = -570$  Pa et  $b_{G'} = 1315$  Pa. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types calculés sur 3 à 6 mesures indépendantes.

Une différence importante entre les protocoles A et B est l'absence d'étape de refluidification complète du gel à  $\dot{\gamma} = 1000$  s $^{-1}$  avant l'étape de cisaillement au taux d'intérêt  $\dot{\gamma}_p$ . Le protocole C diffère du protocole B par le fait que le cisaillement à  $\dot{\gamma}_p$  est appliqué sur un gel complètement resolidifié : comme schématisé sur la figure 3.7(b), chaque étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p$  est précédée d'un cisaillement de 10 min à  $\dot{\gamma} = 1000$  s $^{-1}$  et d'une étape de repos de 3000 s.

Nous comparons l'évolution du module élastique  $G'$  mesuré 3000 s après l'arrêt de l'écoulement avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  dans la figure 3.8. La transition abrupte du module élastique  $G'$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  observée avec le protocole B ainsi que le nombre réduit de taux de cisaillement testés imposent de mettre au point une méthodologie pour déterminer la valeur du taux de cisaillement critique entre les forts et faibles taux de cisaillement. Les données du module élastique  $G'$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  obtenues pour le modèle B sont donc modélisées par la fonction suivante :

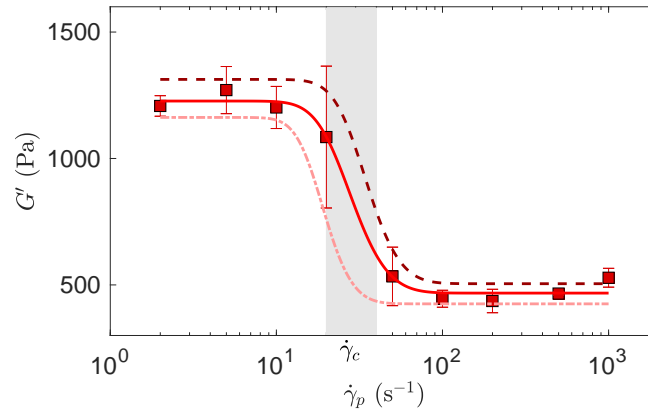
$$\log(G') = a \operatorname{erfc}[b \log(\dot{\gamma}_p) - c] + d, \quad (3.1)$$

où  $\operatorname{erfc}$  est la fonction d'erreur complémentaire définie par :

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt. \quad (3.2)$$

Nous réalisons l'ajustement de cette fonction pour trois grandeurs : la valeur moyenne du module élastique  $G'_{\text{moy}}$ , déterminée pour chaque taux de cisaillement en réalisant la mesure sur plusieurs chargements, la valeur minimale  $G'_{\text{min}}$  et la valeur maximale  $G'_{\text{max}}$  obtenues sur l'ensemble de ces essais. Le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  est défini comme le point d'inflexion de cette fonction et  $G'_c$  est défini par  $G'_c = G'(\dot{\gamma}_c)$ . La figure 3.9 présente les fonctions ajustées avec les paramètres du tableau 3.1. Nous en déduisons les valeurs utilisées par la suite pour la composition de référence [B=123, A=14] g/L :  $\dot{\gamma}_c = 30 \pm 10$  s $^{-1}$  et  $G'_c = 760 \pm 60$  Pa. Notons que la valeur  $\dot{\gamma}_c = 40$  s $^{-1}$  déduit du protocole A concorde avec l'intervalle déterminé par cette méthode.





**Figure 3.9** – Évolution du module élastique  $G'$  mesuré après 3000 s de reprise avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . L'équation (3.1) est utilisée pour modéliser les valeurs moyennes (-), minimales (-·-) et maximales (- -). Le rectangle gris indique la transition entre  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  et  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ .

**Table 3.1** – Paramètres d'ajustement.

	$a$	$b$	$c$	$d$	$\dot{\gamma}_c$ (s <sup>-1</sup> )	$G'_c$ (Pa)
$G'_{\text{moy}}$	0.2109	3.931	5.877	2.672	31	764
$G'_{\text{min}}$	0.2184	5.089	6.758	2.628	21	703
$G'_{\text{max}}$	0.2075	4.372	6.948	2.703	39	814

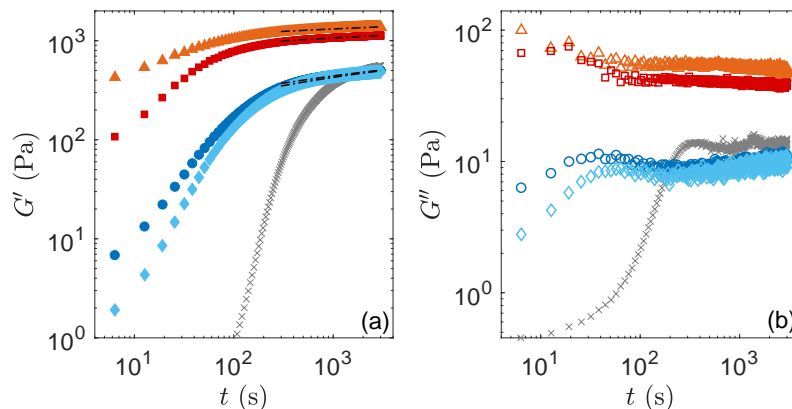
Les données confirment que le module élastique d'un gel formé à la suite d'une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p$  présente un comportement distinct de part et d'autre du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$ , quel que soit le protocole rhéologique utilisé. Ainsi pour les trois protocoles testés, une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  induit un module élastique  $G'$  compris entre 400 Pa et 650 Pa. Lorsque l'étape de cisaillement est réalisée à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , le module élastique est renforcé pour les trois protocoles. Dans le cas du protocole B, qui ne présente pas d'étape de refluidification à  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$  à la suite du balayage en amplitude, l'augmentation du module élastique avec la diminution du taux de cisaillement est plus abrupte que pour le protocole A [Fig. 3.8]. Pour  $\dot{\gamma}_p < 20 \text{ s}^{-1}$ , le module élastique présente ainsi une valeur plateau  $G'$  compris entre 1100 Pa et 1400 Pa. Cette différence entre les deux protocoles peut s'expliquer par le fait que le balayage en amplitude casse le réseau formant le gel mais ne casse pas complètement les agglomérats du réseau, contrairement à l'étape de refluidification à  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ . Des mesures réalisées, avec un rotor lisse de 23 mm de rayon et d'un rotor rugueux de rayon 23.9 mm, présentées en Annexe A, ont permis de vérifier que la taille de l'entrefer ainsi que la rugosité du rotor n'ont pas d'impact notable sur les résultats obtenus.

Pour conclure, cette étude a montré la robustesse du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$  au protocole de cisaillement.

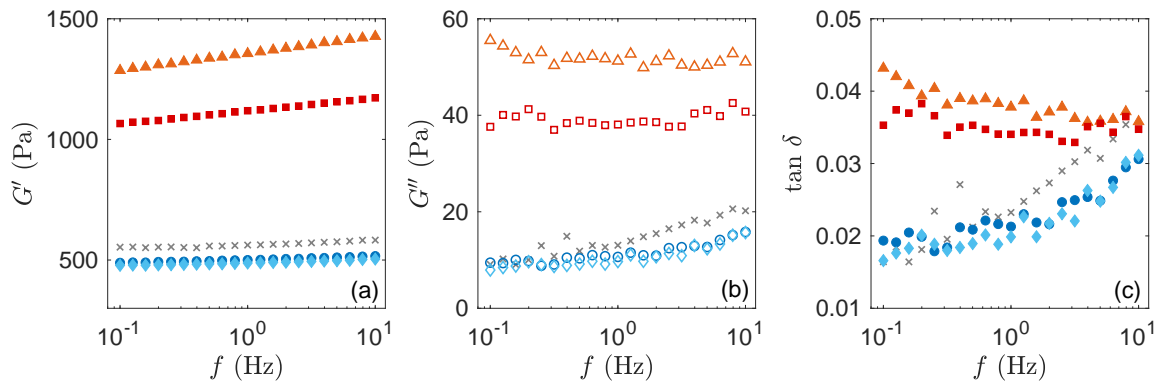
### I.2.2 Dépendance des propriétés linéaires du gel au taux de cisaillement

Le protocole B est utilisé dans cette partie pour caractériser l'impact du taux de cisaillement sur les propriétés viscoélastiques linéaires du gel formé après l'arrêt du cisaillement. Nous comparons ces résultats avec les propriétés d'un gel non cisailé, présentées en partie I.2 du chapitre 2 et obtenues en caractérisant un gel issu d'une gélification primaire au repos. Nous nous intéressons dans un premier temps à l'évolution temporelle des modules viscoélastiques après l'arrêt du cisaillement. La figure 3.10 présente la reprise du gel après un cisaillement de 10 min, pour quatre taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p = 2, 10, 100$  et  $500 \text{ s}^{-1}$ . Dans les quatre cas, le module élastique  $G'$  augmente au cours du temps et atteint un plateau après 1000 s de repos : la microstructure du gel cassée durant l'étape de cisaillement est restaurée et le gel recouvre son élasticité. Deux groupes de courbes peuvent être identifiés de part et d'autre du cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$ . À faible taux de cisaillement, soit pour  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\gamma}_p = 10 \text{ s}^{-1}$ , le module élastique atteint après 3000 s de reprise une valeur proche de 1200 Pa tandis qu'à fort taux de cisaillement, soit pour  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ , le module élastique atteint une valeur deux à trois fois plus faible, d'environ 500 Pa. Aux temps longs, pour  $t \gtrsim 300 \text{ s}$ , l'évolution temporelle du module élastique peut être décrite par une loi logarithmique telle que  $G' = a \log(t) + b(\dot{\gamma}_p)$  avec  $a = 140 \pm 10 \text{ Pa}$ . Cette loi est caractéristique d'un "vieillissement physique" des gels colloïdaux [30-32]. Le terme de "vieillissement physique" désigne le réarrangement des particules, emprisonnées au sein du réseau formant le gel, par des mouvements coopératifs induits par agitation thermique, qui permet au système d'occuper progressivement des états dont l'énergie moyenne est de plus en plus faible. De plus, le module visqueux  $G''$  décroît légèrement au cours du temps pour les faibles taux de cisaillement tandis qu'il augmente faiblement au cours du temps pour les taux de cisaillement élevés. Par ailleurs, nous constatons qu'aux temps longs,  $t \gtrsim 1000 \text{ s}$ , la reprise du gel après l'application d'un taux de cisaillement élevé est très similaire à celle d'un gel primaire qui n'a jamais été cisailé : les valeurs mesurées au bout des 3000 s diffèrent de moins de 20% pour le module élastique et moins de 40% pour le module visqueux.

Les gels obtenus après 3000 s de repos sont ensuite caractérisés par un balayage en fréquence (Fig. 3.11). L'augmentation relative du module élastique  $G'$  avec la fréquence est deux fois plus importante pour les gels obtenus après un faible taux de cisaillement ( $\sim 10\%$  entre  $f = 0.1 \text{ Hz}$  et  $f = 10 \text{ Hz}$ ) que pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  ( $\sim 5\%$  entre  $f = 0.1 \text{ Hz}$  et  $f = 10 \text{ Hz}$ ).

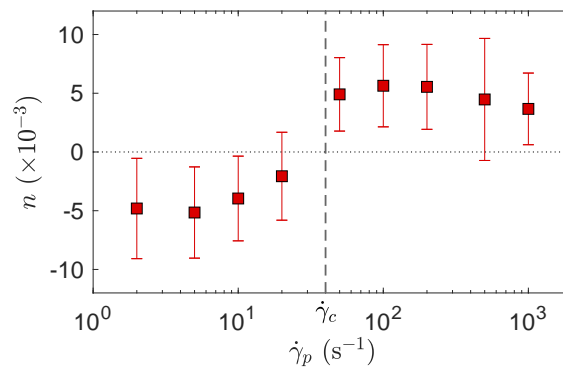


**Figure 3.10** – Évolution temporelle (a) du module élastique  $G'$  et (b) du module visqueux  $G''$  d'un gel de boehmite après 10 min de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ),  $10 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ),  $100 \text{ s}^{-1}$  ( $\bullet$ ),  $500 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ), et d'un gel primaire ( $\times$ ). Les lignes en pointillés en (a) indiquent les lois  $G' = a \log(t) + b(\dot{\gamma}_p)$  avec  $a = 140 \pm 10 \text{ Pa}$ . L'origine du temps  $t = 0$  est prise à la fin du cisaillement pour les gels cisailés et au moment du chargement pour le gel primaire.



**Figure 3.11** – Dépendance en fréquence (a) du module élastique  $G'$  et (b) du module visqueux  $G''$  d'un gel de boehmite après 10 min de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ),  $10 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ),  $100 \text{ s}^{-1}$  ( $\bullet$ ),  $500 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ), et d'un gel primaire ( $\times$ ).

Pour les gels obtenus après l'application d'un faible taux de cisaillement,  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , le module visqueux  $G''$  et le facteur de perte  $\tan \delta$  sont des fonctions décroissantes de la fréquence tandis qu'ils augmentent pour les gels obtenus après l'application d'un taux de cisaillement élevé et pour le gel primaire. La figure 3.12 présente la dépendance au cisaillement de la pente  $n$  de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$  :  $\tan \delta = n \log(f) + b$ . La pente obtenue est négative pour les gels formés après l'application d'un faible taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ ) tandis que cette pente est positive pour les gels formés après l'application d'un taux de cisaillement élevé ( $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ ). La pente obtenue pour le gel primaire vaut 0.009, cette valeur est comprise dans les barres d'erreur des valeurs obtenues à haut taux de cisaillement. Nous avons vu en partie I.2.2 de l'introduction que le signe de la pente  $n$  nous renseigne sur le spectre de relaxation de la microstructure étudiée. Ainsi, le spectre viscoélastique des gels formés après  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  et du gel primaire est typique de nombreux gels colloïdaux [175, 176], dans lequel les modes de relaxation les plus rapides, associés aux hautes fréquences, sont dominants [23]. Le spectre viscoélastique des gels formés après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  est caractérisé par un module élastique qui est une fonction croissante de la fréquence, alors que le module visqueux est une fonction légèrement décroissante voire indépendante de la fréquence. Cette évolution se retrouve dans des systèmes vieillissants incluant des gels [177, 178] et des verres mous [179]. Dans la gamme de fréquences étudiée, le facteur de perte  $\tan \delta$  diminue avec l'augmentation de la fréquence, les modes de relaxation les plus lents sont dominants, ce qui rappelle le spectre viscoélastique d'une microstructure vitreuse [23, 180, 181].

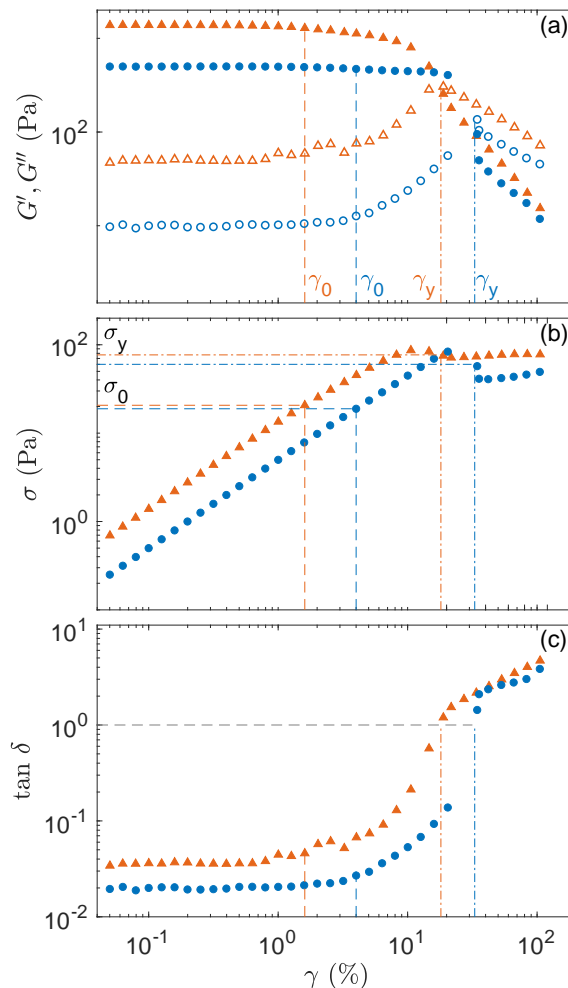


**Figure 3.12** – Dépendance au taux de cisaillement de la pente  $n$  de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$ . La ligne pointillée verticale met en évidence le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$  en dessous duquel  $G'$  et  $G''$  sont renforcés. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types calculés sur 3 à 6 mesures indépendantes.

Le spectre viscoélastique des gels formés après 3000 s de repos dépend fortement du taux de cisaillement appliqué durant l'étape de cisaillement. Le gel formé après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  présente un spectre comparable au gel primaire dans lequel les modes de relaxation les plus rapides dominent tandis que le gel formé après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  est caractérisé par un spectre viscoélastique dans lequel les modes de relaxation les plus lents dominent.

### I.2.3 Dépendance des propriétés non-linéaires du gel au taux de cisaillement

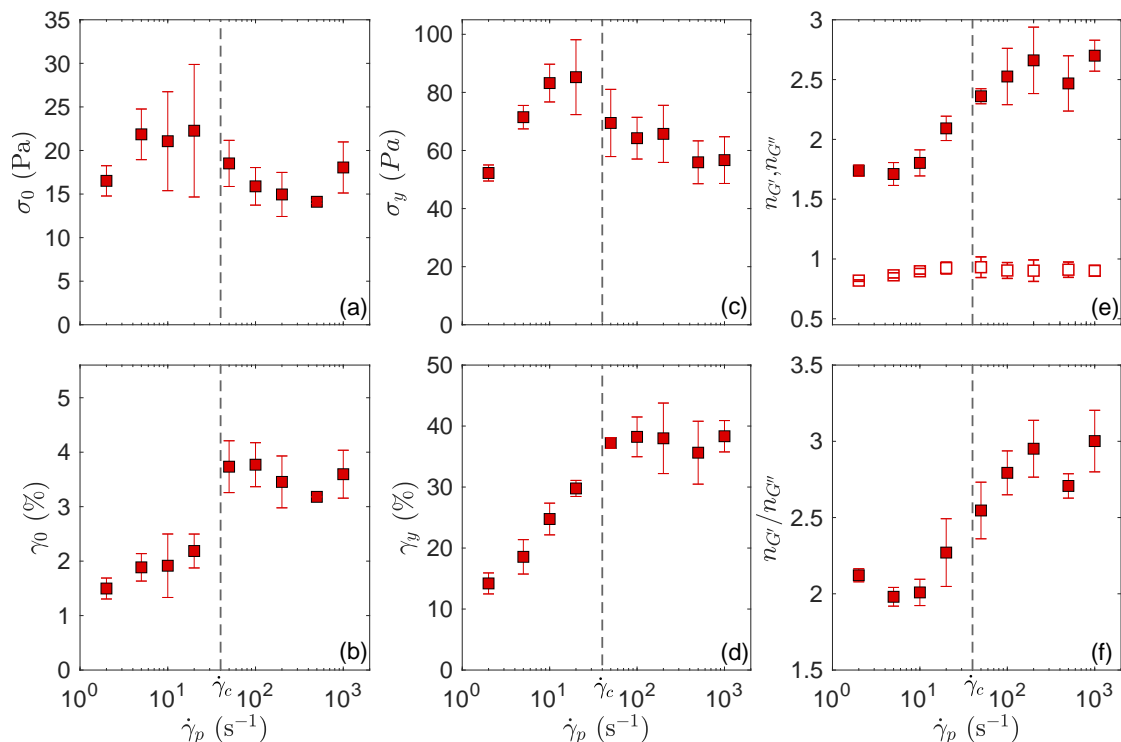
L'étude des propriétés non-linéaires, c'est-à-dire de la dépendance des modules viscoélastiques à l'amplitude des oscillations, atteste également d'une différence de microstructure entre les gels formés après l'application d'un taux de cisaillement élevé et ceux formés après l'application d'un faible taux de cisaillement (Fig. 3.13).



**Figure 3.13** – Dépendance à l'amplitude de déformation (a) des modules élastique  $G'$  (symboles pleins) et visqueux  $G''$  (symboles vides), (b) de la contrainte  $\sigma$  et (c) du facteur de perte  $\tan \delta$ , suite à un cisaillement de  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ) et  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$  ( $\bullet$ ). Pour chaque gel, les pointillés (- -) marquent la déformation critique  $\gamma_0$  (pointillés verticaux) et de la contrainte critique  $\sigma_0$  (pointillés horizontaux en (b)) et les pointillés (-.) indiquent la déformation seuil  $\gamma_y$  (pointillés verticaux) et la contrainte seuil  $\sigma_y$  (pointillés horizontaux en (b)).  $\tan \delta = 1$  est indiqué par des pointillés horizontaux.

La fluidification du gel est caractérisée par  $\tan \delta \geq 1$  soit  $G'' \geq G'$ . Pour les gels formés après l'application d'un faible taux de cisaillement, la fluidification a lieu pour des amplitudes de déformation d'environ 20 % tandis que les gels formés après un fort taux de cisaillement cassent pour des amplitudes plus élevées, proches de 33% [Fig. 3.13(c)]. De même, l'amplitude de déformation caractérisant le début du régime non-linéaire  $\gamma_0$  est plus élevée pour le gel ayant subi un cisaillement de  $500 \text{ s}^{-1}$  que pour  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 3.13(a)]. Nous n'observons pas d'impact notable du taux de cisaillement sur les contraintes critique  $\sigma_0$  et seuil  $\sigma_y$  [Fig. 3.13(b)].

La figure 3.14 présente les valeurs de ces grandeurs pour les neuf taux de cisaillement étudiés. Il n'apparaît pas de dépendance claire de la contrainte critique  $\sigma_0$  avec le taux de cisaillement, mise à part une légère diminution de  $\sigma_0$  pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  [Fig. 3.14(a)]. La valeur mesurée pour un gel primaire est de 28 Pa, elle se situe donc dans la gamme de 15 à 30 Pa des gels cisailés. La contrainte seuil  $\sigma_y$  augmente de 60 à 85 Pa lorsque le cisaillement varie de 2 à  $20 \text{ s}^{-1}$  puis rediminue jusqu'à 60 Pa [Fig. 3.14(c)]. Un gel primaire est caractérisé par une contrainte seuil  $\sigma_y$  de 42 Pa, ce qui est légèrement plus faible que les gels cisailés. La déformation critique  $\gamma_y$  augmente quant à elle de 1.5 à 2.2 % pour une variation du taux de cisaillement de 2 à  $20 \text{ s}^{-1}$  tandis qu'elle reste constante à 3.5 % pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  [Fig. 3.14(b)] et vaut 5 % pour un gel non cisailé. La déformation seuil  $\gamma_y$  augmente de 15 % à 30 % lorsque le taux de cisaillement augmente de 2 à  $20 \text{ s}^{-1}$  tandis qu'elle reste constante à environ 38 % pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  [Fig. 3.14(d)] et vaut 29 % pour un gel non cisailé. Les légères différences observées entre le gel fortement cisailé et le gel primaire peuvent s'expliquer par l'âge des gels étudiés : en effet, le gel primaire est étudié juste après sa fabrication tandis que le gel cisailé est âgé d'au moins sept jours durant lesquels le pH et sa composition chimique évoluent.



**Figure 3.14** – Évolution avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  (a) de la contrainte critique  $\sigma_0$ , (b) de la déformation critique  $\gamma_0$ , (c) de la contrainte seuil  $\sigma_y$ , (d) de la déformation seuil  $\gamma_y$ , (e) de la valeur absolue des exposants  $n_{G'}$  (symboles pleins) et  $n_{G''}$  (symboles vides) caractérisant respectivement la décroissance en loi de puissance de  $G'$  et de  $G''$  pour  $\gamma > \gamma_y$  et (f) du rapport  $n_{G'}/n_{G''}$ . La ligne pointillée verticale met en évidence le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$  en dessous duquel  $G'$  et  $G''$  sont renforcés.

La diminution du module élastique et celle du module visqueux après la fluidification du gel est également étudiée, en modélisant l'évolution des modules en fonction de  $\gamma$  au-delà du point de croisement de  $G'$  et  $G''$  par une loi de puissance :  $G' = b_{G'} \gamma^{-n_{G'}}$  et  $G'' = b_{G''} \gamma^{-n_{G''}}$ . Pour des cisaillements inférieurs à  $\dot{\gamma}_c$ , la valeur absolue de l'exposant de la loi de puissance déterminée pour le module élastique,  $n_{G'}$ , est constante et proche de 1.7 tandis que pour des cisaillements supérieurs à  $\dot{\gamma}_c$ ,  $n_{G'}$  augmente avec le taux de cisaillement et atteint une valeur plateau de 2.7 [Fig. 3.14(e)]. La valeur absolue de l'exposant de la loi de puissance déterminée pour le module visqueux,  $n_{G''}$ , est quant à elle proche de 0.9 et dépend peu du taux de cisaillement, même si l'on peut noter une légère augmentation de 0.8 à 0.95 pour  $\dot{\gamma}_p$  augmentation de 2 à 20 s<sup>-1</sup> [Fig. 3.14(e)]. Selon Miyazaki *et al.* [37], le rapport  $n_{G'}/n_{G''}$  est caractéristique de la façon dont le temps de relaxation de l'échantillon change sous de grandes déformations et vaut environ 2 pour un ensemble de fluides complexes tels que des gels et des verres colloïdaux. Le rapport des deux exposants pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  vaut effectivement 2 [Fig. 3.14(f)]. Cependant, ce rapport augmente pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  et atteint une valeur de 3 [Fig. 3.14(f)]. Cette différence indique que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  auquel est réalisée l'étape de cisaillement conditionne fortement les propriétés de la microstructure du gel formé après l'arrêt du cisaillement, et notamment l'évolution des temps de relaxation lors de sa fluidification par une augmentation progressive de l'amplitude de déformation.

Pour conclure, ces résultats indiquent qu'il existe un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$  robuste au protocole de cisaillement. Les gels formés après l'application d'un fort cisaillement  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  présentent des propriétés viscoélastiques linéaires et non-linéaires similaires à celles d'un gel formé par la gélification primaire de la suspension. Les propriétés des gels formés à la suite d'un faible taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  diffèrent quant à elles de celles du gel primaire : ces gels sont ainsi caractérisés par une élasticité plus importante, un spectre de relaxation rappelant celui d'une microstructure vitreuse et une fluidification ayant lieu pour une amplitudes de déformation plus faible et sensible au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Le protocole A a également montré que les gels formés après une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  présentent une contrainte résiduelle non nulle, contrairement aux gels formés après  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ .

### I.3 Robustesse du taux de cisaillement critique à la composition du gel

Dans cette partie, nous déterminons l'impact de la composition du gel sur l'évolution de ses propriétés avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Nous étudions notamment la dépendance du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  avec la concentration en boehmite et en acide nitrique. La caractérisation des propriétés viscoélastiques en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqué avant l'arrêt du cisaillement est réalisée à l'aide du protocole B.

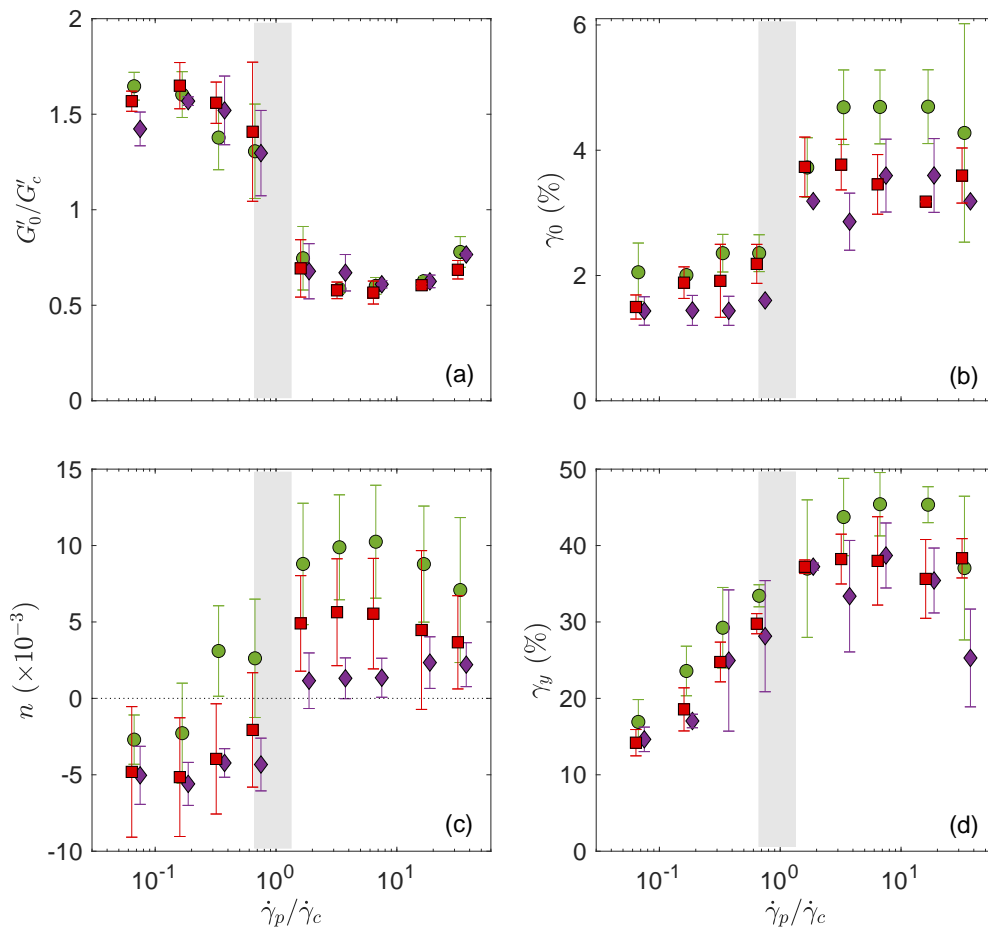
#### I.3.1 Impact de la composition en boehmite

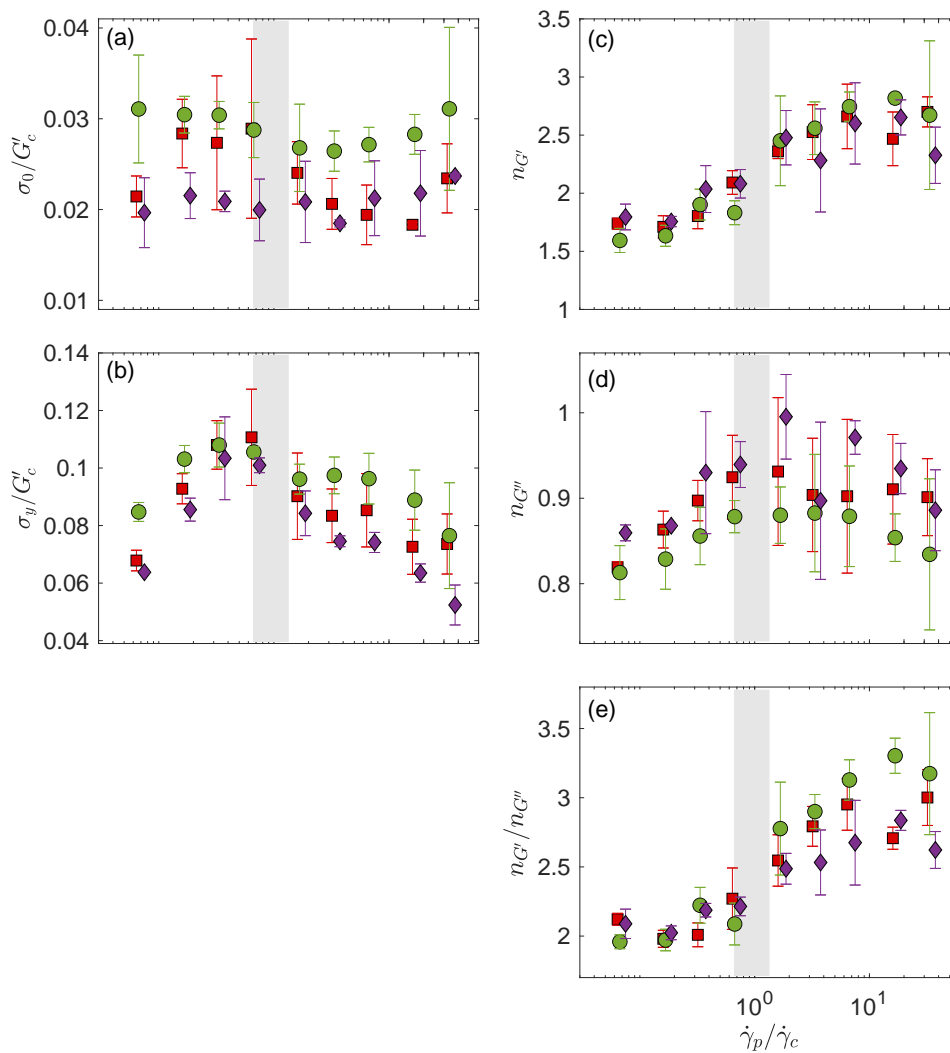
Le protocole B est utilisé pour caractériser trois gels dont la composition diffère par la concentration en boehmite. Nous nous intéressons tout d'abord à une faible variation de la concentration, de l'ordre de 25 % autour du gel de référence. Le tableau 3.2 présente le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  et le module élastique  $G'_c$  correspondant pour ces trois gels. Nous observons que la valeur du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  est indépendante de la concentration en boehmite tandis que la valeur du module élastique  $G'_c$  augmente avec la concentration en boehmite. Une courbe maîtresse est obtenue, sur la figure 3.15(a), en traçant pour les trois gels l'évolution du module élastique normalisé par  $G'_c$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  normalisé par  $\dot{\gamma}_c$ . Ainsi, la forte diminution du module élastique quand le taux de cisaillement dépasse la valeur critique est similaire pour les trois gels : les valeurs de  $G'$  pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  sont trois fois plus petites que les valeurs obtenues à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ .

**Table 3.2** – Module élastique  $G'_c$  et taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_c$  critiques pour trois concentrations en boehmite.

Échantillon	Concentration en boehmite (g/L)	Concentration en acide (g/L)	$\dot{\gamma}_c$ (s <sup>-1</sup> )	$G'_c$ (Pa)
[B = 93, A = 14]	93	14	30 ± 10	330 ± 25
[B = 123, A = 14]	123	14	30 ± 10	760 ± 60
[B = 147, A = 14]	147	14	30 ± 10	1380 ± 70

De plus, d'après la figure 3.15(c), la pente de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$  est négative ou proche de zéro pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  alors qu'elle est positive pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  pour les trois gels. Ceci indique, que quelle que soit la concentration en boehmite, la microstructure du gel diffère selon que la valeur du taux de cisaillement est supérieure ou inférieure à  $\dot{\gamma}_c$ . Par ailleurs, plus le gel est concentré en boehmite plus la valeur de la pente  $n$  est faible. L'évolution avec le taux de cisaillement de la déformation critique, qui indique la déformation à laquelle le gel commence à couler, est similaire pour les trois concentrations en boehmite [Fig. 3.15(b)] :  $\gamma_0$  a une valeur moyenne proche de 2 % pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  et de 4 % pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ . Enfin, la figure 3.15(d) montre, que pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , la déformation seuil  $\gamma_y$  augmente avec le taux de cisaillement pour les trois concentrations en boehmite tandis qu'elle reste constante pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ .


**Figure 3.15** – (a) Module élastique  $G'$  mesuré après 3000 s de reprise et normalisé par  $G'_c$ , (b) déformation critique  $\gamma_0$ , (c) pente de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$  et (d) déformation seuil  $\gamma_y$  en fonction du taux de cisaillement normalisé  $\dot{\gamma}_p/\dot{\gamma}_c$ , pour les gels [B = 93, A = 14] (●), [B = 123, A = 14] (■) et [B = 147, A = 14] (◆).

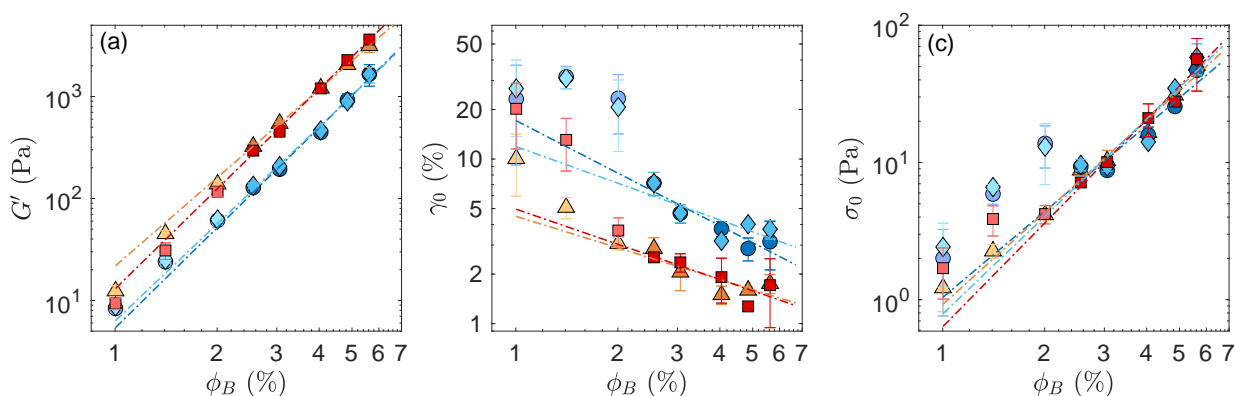


**Figure 3.16** – (a) Contrainte critique  $\sigma_0$  normalisée par  $G'_c$ , (b) contrainte seuil  $\sigma_y$  normalisée par  $G'_c$ , (c) valeur absolue de l'exposant  $n_{G'}$  caractérisant la décroissance en loi de puissance de  $G'$  pour  $\gamma > \gamma_y$ , (d) valeur absolue de l'exposant  $n_{G''}$  caractérisant la décroissance en loi de puissance de  $G''$  pour  $\gamma > \gamma_y$  et (e) rapport  $n_{G'}/n_{G''}$  en fonction du taux de cisaillement normalisé  $\dot{\gamma}_p/\dot{\gamma}_c$ , pour les gels [B = 93, A = 14] ( $\bullet$ ), [B = 123, A = 14] ( $\blacksquare$ ) et [B = 147, A = 14] ( $\blacklozenge$ ).

D'après la figure 3.16, en normalisant la contrainte critique  $\sigma_0$  et la contrainte seuil  $\sigma_y$  par  $G'_c$ , l'évolution de ces deux grandeurs avec le taux de cisaillement est similaire pour les trois gels. Nous obtenons notamment une courbe maîtresse pour la contrainte seuil normalisée [Fig. 3.16 (b)]. Enfin, les valeurs mesurées de  $n_{G'}$  et  $n_{G''}$ , qui caractérisent la fluidification du gel lors du balayage en amplitude du gel, sont identiques entre les trois gels [Fig. 3.16(c,d,e)]. Sur la gamme de concentration en boehmite étudiée, les propriétés linéaires et non-linéaires du gel montrent la même dépendance au taux de cisaillement quelle que soit la concentration en boehmite.

Dans un second temps, nous avons fait varier la fraction volumique de boehmite  $\phi_B$  de 1 à 7 % afin d'étudier l'impact du taux de cisaillement sur l'évolution du module élastique  $G'$ , de la déformation critique  $\gamma_0$  et de la contrainte critique  $\sigma_0$  avec  $\phi_B$ . Nous constatons que l'évolution des trois grandeurs avec la fraction volumique en solide est similaire entre les quatre taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  malgré des préfacteurs différents pour  $G'$  et  $\gamma_0$  selon que  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  ou  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  [Fig. 3.17].





**Figure 3.17** – Évolution (a) du module élastique  $G'$ , (b) de la déformation critique  $\gamma_0$  et (c) de la contrainte critique  $\sigma_0$  avec la fraction volumique de solide  $\phi_B$ , pour quatre taux de cisaillement :  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ),  $10 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ),  $100 \text{ s}^{-1}$  ( $\bullet$ ),  $500 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ). Les lois de puissance, représentées en pointillés, sont calculées avec les données de couleur foncée.

**Table 3.3** – Exposants déduits de la figure 3.17 pour différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ .

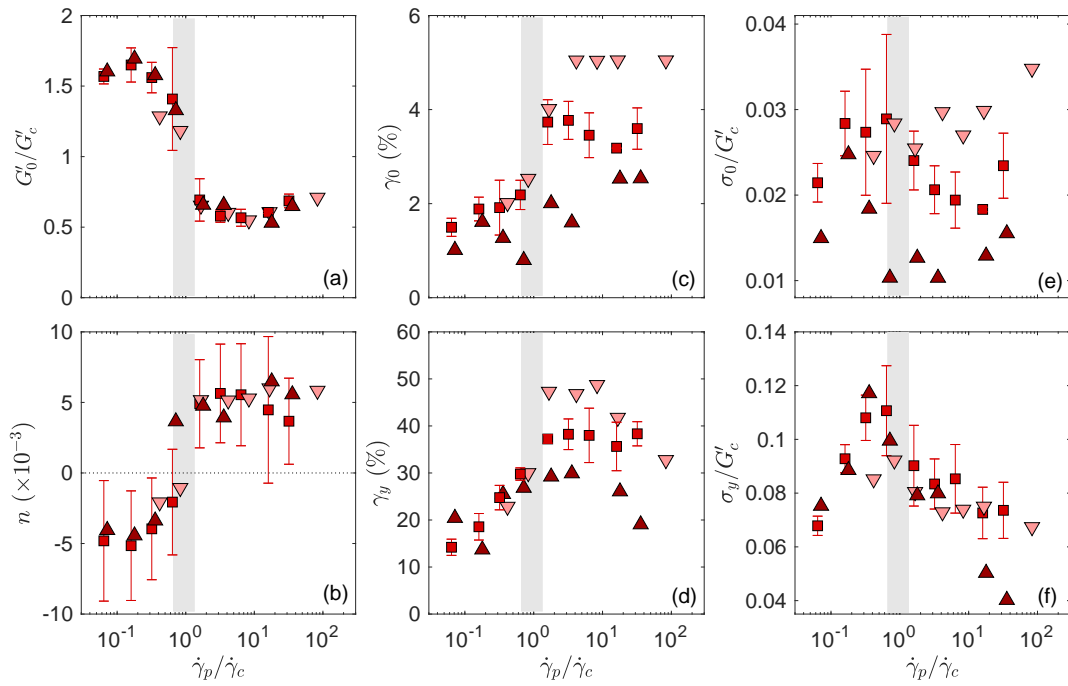
$\dot{\gamma}_p$	$A$	$B$	$A + B$	$C$	$d_f$
$2 \text{ s}^{-1}$	$2.9 \pm 0.1$	$-0.6 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.1$
$10 \text{ s}^{-1}$	$3.3 \pm 0.1$	$-0.7 \pm 0.4$	$2.6 \pm 0.3$	$2.5 \pm 0.3$	$2.2 \pm 0.1$
$100 \text{ s}^{-1}$	$3.3 \pm 0.2$	$-1.1 \pm 0.2$	$2.2 \pm 0.3$	$2.1 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.1$
$500 \text{ s}^{-1}$	$3.2 \pm 0.1$	$-0.7 \pm 0.1$	$2.5 \pm 0.1$	$2.4 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.1$

Plus précisément, le tableau 3.3 regroupe les valeurs des exposants  $A$ ,  $B$  et  $C$  des lois de puissance du modèle de Liberto [52] :  $G' \sim \phi^A$ ,  $\gamma_0 \sim \phi^B$  et  $\sigma_0 \sim G'\gamma_0 \sim \phi^C$ . Ces lois de puissance sont calculées pour des fractions volumiques solides  $\phi_B$  supérieures à 2 %, pour lesquelles le rapport des concentrations en acide nitrique et en boehmite est inférieur à 20 %. Nous ne notons pas de variation significative entre les forts et les faibles taux de cisaillement. De plus, la dimension fractale  $d_f$  calculée par la méthode présentée en partie I.2.3 du chapitre 2 ne varie pas avec le taux de cisaillement et vaut  $2.1 \pm 0.1$ . D'après cette méthode d'évaluation de la dimension fractale, les différences entre les propriétés rhéologiques des gels ayant repris après un fort cisaillement et ceux ayant repris après un faible cisaillement ne s'expliqueraient pas par une modification de la dimension fractale des agglomérats formant le gel.

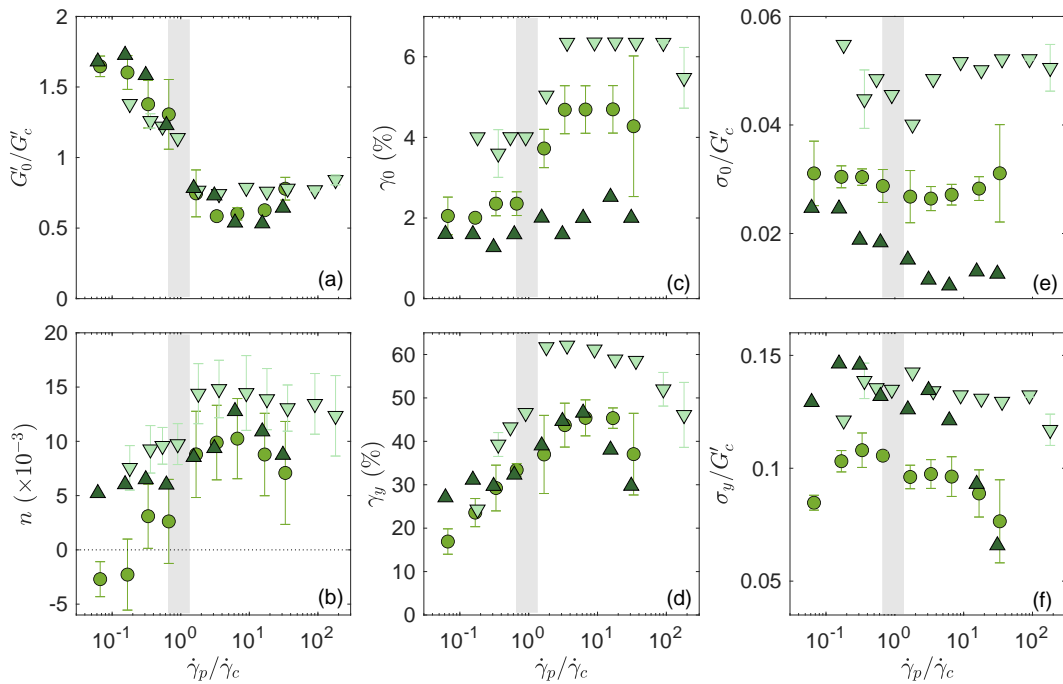
Les propriétés linéaires et non-linéaires du gel montrent la même dépendance au taux de cisaillement quelle que soit sa concentration en boehmite. Le taux de cisaillement critique est notamment indépendant de la concentration en boehmite.

### I.3.2 Impact de la composition en acide

L'impact de la composition est déterminée par l'étude de trois gels à 123 g/L en boehmite dont la concentration en acide varie de 12 g/L à 17 g/L auxquels s'ajoutent trois gels à 93 g/L en boehmite dont la concentration en acide varie de 11 g/L à 19 g/L. Les concentrations en acide testées ont été choisies afin de garder un temps de gélification primaire de l'ordre de l'heure. Le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  diminue fortement lorsque la concentration en acide est inférieure à 14 g/L, pour les deux concentrations en boehmite. Le module élastique  $G'_c$  varie peu avec la concentration en acide.



**Figure 3.18** – (a) Module élastique  $G'$  mesuré après 3000 s de reprise et normalisé par  $G'_c$ , (b) déformation critique  $\gamma_0$ , (c) pente  $n$  de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$ , (d) déformation seuil  $\gamma_y$ , (e) contrainte critique  $\sigma_0$  normalisée par  $G'_c$  et (f) contrainte seuil  $\sigma_y$  normalisée par  $G'_c$  en fonction du taux de cisaillement normalisé  $\dot{\gamma}_p/\dot{\gamma}_c$ , pour les gels [B = 123, A = 12] ( $\nabla$ ), [B = 123, A = 14] ( $\blacksquare$ ) et [B = 123, A = 17] ( $\blacktriangle$ ).



**Figure 3.19** – (a) Module élastique  $G'$  mesuré après 3000 s de reprise et normalisé par  $G'_c$ , (b) déformation critique  $\gamma_0$ , (c) pente  $n$  de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$ , (d) déformation seuil  $\gamma_y$ , (e) contrainte critique  $\sigma_0$  normalisée par  $G'_c$  et (f) contrainte seuil  $\sigma_y$  normalisée par  $G'_c$  en fonction du taux de cisaillement normalisé  $\dot{\gamma}_p/\dot{\gamma}_c$ , pour les gels [B = 93, A = 11] ( $\nabla$ ), [B = 93, A = 14] ( $\bullet$ ), et [B = 93, A = 19] ( $\blacktriangle$ ).

**Table 3.4** – Module élastique  $G'_c$  et taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_c$  critiques pour trois concentrations en acide et deux concentrations en boehmite.

Échantillon	Concentration en boehmite (g/L)	Concentration en acide (g/L)	$\dot{\gamma}_c$ (s <sup>-1</sup> )	$G'_c$ (Pa)
[B = 123, A = 12]	123	12	10 ± 10	990 ± 60
[B = 123, A = 14]	123	14	30 ± 10	760 ± 60
[B = 123, A = 17]	123	17	30 ± 10	860 ± 60
[B = 93, A = 11]	93	11	5 ± 1	280 ± 5
[B = 93, A = 14]	93	14	30 ± 10	330 ± 25
[B = 93, A = 19]	93	19	30 ± 10	365 ± 25

L'évolution du module élastique avec le taux de cisaillement peut être modélisée par une courbe maîtresse, en traçant le module élastique normalisé par  $G'_c$  en fonction du taux de cisaillement normalisé par le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  [Fig. 3.18(a) et Fig. 3.19(a)]. Le même travail de normalisation nous permet de retrouver une courbe maîtresse pour l'évolution de la pente  $n$  de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$  pour les gels de concentration en boehmite B = 123 g/L [Fig. 3.18(b)]. Au contraire, pour les gels de concentration en boehmite B = 93 g/L, les valeurs de  $n$  ne sont pas négatives pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  [Fig. 3.19(b)]. Nous vérifions également que le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  détermine bien une transition dans la dépendance des propriétés non-linéaires à  $\dot{\gamma}_p$  pour les différentes concentration en acide [Fig. 3.18(c)-(f) et Fig. 3.19(c)-(f)]. De plus, les valeurs de déformation critique et seuil augmentent lorsque la concentration en acide diminue pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  et varient peu avec la concentration en acide pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  [Fig. 3.18(c)-(d) et Fig. 3.19(c)-(d)]. Enfin, la contrainte critique normalisée diminue avec la concentration en acide [Fig. 3.18(e) et Fig. 3.19(e)], tandis que la contrainte seuil normalisée ne dépend pas de la concentration en acide [Fig. 3.18(f) et Fig. 3.19(f)].

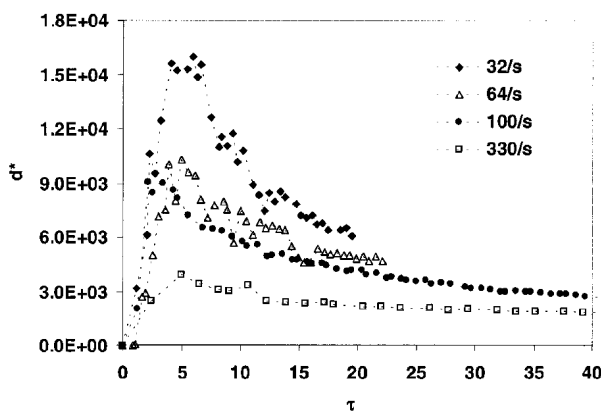
La caractérisation des six compositions de gels nous permet de conclure que, pour la gamme de concentration étudiée, la concentration en acide nitrique contrôle la valeur du taux de cisaillement critique et la dépendance des propriétés non-linéaires du gel au taux de cisaillement, tandis que l'évolution des propriétés linéaires de part et d'autre du cisaillement critique est similaire pour les différentes concentrations en acide.

Pour conclure, cette partie nous a permis de montrer la robustesse de l'effet du cisaillement sur les propriétés de gels de différents compositions. Ainsi, l'influence d'une étape de cisaillement sur les propriétés mécaniques est observée sur une gamme de gels de boehmite dont la composition diffère par la concentration en boehmite et/ou la concentration en acide nitrique. Le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  qui distingue les deux régimes de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  et  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  est indépendant de la concentration en boehmite mais diminue fortement pour une concentration en acide nitrique inférieure à 14 g/L. De plus, les propriétés linéaires et non-linéaires du gel montrent la même dépendance relative au taux de cisaillement quelle que soit sa concentration en boehmite : cette dernière contrôle uniquement les valeurs absolues du module élastique et des contraintes critiques et seuil. Enfin, les propriétés linéaires du gel et leur évolution avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  dépendent peu de la concentration en acide nitrique, contrairement aux propriétés non-linéaires.

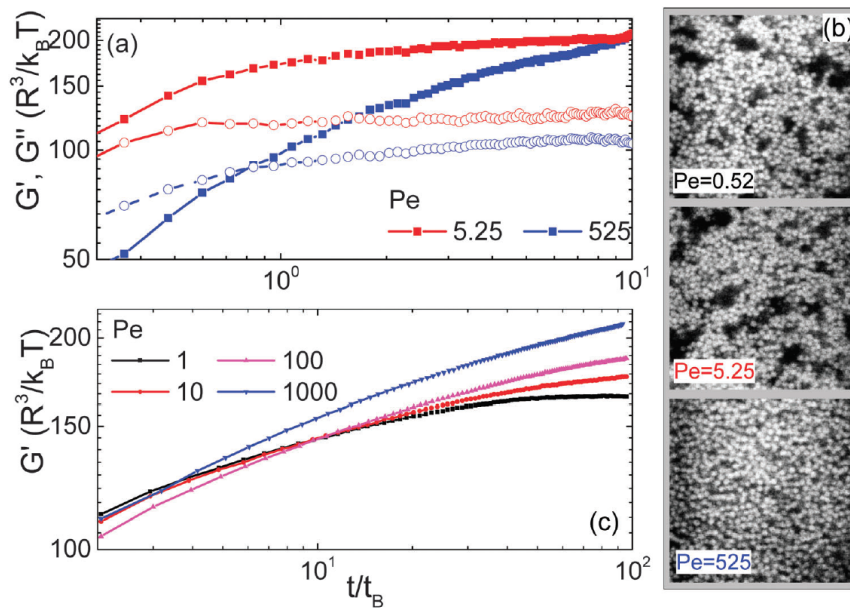
## I.4 Discussion des résultats

Nous avons montré au chapitre 2 que le gel primaire est constitué d'un réseau percolé d'agglomérats formés d'agrégats insécables par cisaillement dont le rayon hydrodynamique est estimé à  $R_H = 55$  nm. Sous l'effet d'un cisaillement externe, le gel casse et se transforme en une suspension de ces agrégats, qui se réorganisent sous l'effet de l'écoulement et s'agglomèrent à nouveau à l'arrêt de l'écoulement, par une gélification secondaire. Une telle gélification secondaire donne des résultats cohérents et reproductibles. Nous avons montré que les propriétés finales du gel dépendent de la valeur du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqué pendant l'étape de cisaillement. Nous avons identifié un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40$  s<sup>-1</sup> qui délimite deux comportements viscoélastiques différents après l'arrêt de l'écoulement. D'une part, un gel de boehmite obtenu à l'arrêt de l'écoulement après un rajeunissement par cisaillement à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  est caractérisé par : (i) un module élastique  $G' \simeq 500$  Pa comparable à celui du gel primaire, (ii) un spectre viscoélastique typique de nombreux gels colloïdaux et (iii) l'absence de contraintes internes résiduelles. Ces observations suggèrent que l'échantillon est entièrement fluidifié pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , et que la microstructure qui se reforme à l'arrêt de l'écoulement est similaire à celle du gel primaire. D'autre part, un gel de boehmite obtenu à l'arrêt de l'écoulement après une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  est caractérisé par : (i) un module élastique supérieur à celui du gel primaire d'un facteur allant jusqu'à 3, (ii) un spectre viscoélastique semblable à celui d'un matériau mou vitreux et (iii) la présence de contraintes résiduelles. Ceci suggère que le gel de boehmite cisailé à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  présente une microstructure différente de celle du gel primaire. De plus, nous avons vu que des estimations de la dimension fractale  $d_f$  à partir de l'évolution des paramètres rhéologiques avec la concentration en boehmite ne révèlent pas de différence significative dans  $d_f$  selon  $\dot{\gamma}_p$ . L'enjeu de la suite de ce travail est donc d'identifier l'origine de cette différence de microstructure.

Nous pouvons comparer ces résultats avec des études antérieures sur l'agglomération induite par le cisaillement dans des suspensions colloïdales déstabilisées par du sel. Ces études ont identifié un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c \simeq 100$  s<sup>-1</sup> en suivant la taille des agglomérats dans des suspensions de particules de latex sous cisaillement au sein d'une cellule de Taylor-Couette [71]. Pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , la taille des agglomérats augmente de façon monotone dans le temps pour atteindre une valeur d'équilibre, alors que pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , la taille des agglomérats présente un maximum au cours du temps puis diminue à masse constante, ce qui indique une restructuration et une densification des agglomérats (Fig. 3.20). La référence [58] indique que des résultats similaires ont été rapportés dans différentes géométries, par exemple une cuve agitée équipée de différents types de turbines [116, 182], et pour des particules non browniennes, par exemple du carbonate de calcium précipité [183, 184].



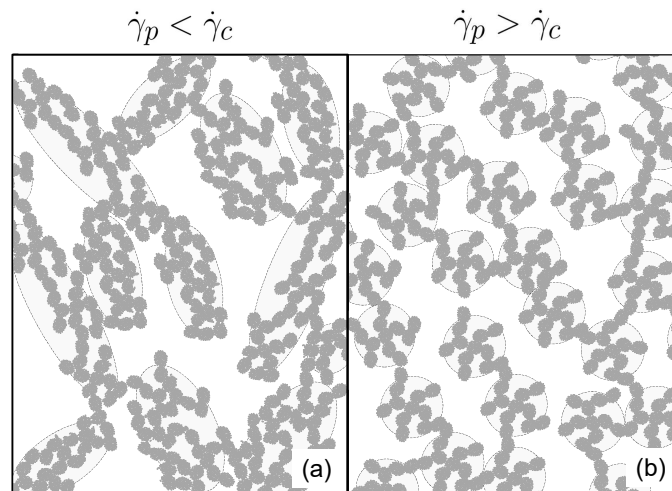
**Figure 3.20** – Évolution de la taille adimensionnée  $d^*$  des agglomérats en fonction du temps adimensionné  $\tau$ , pour des particules primaires de 60 nm de diamètre et différents taux de cisaillement comme indiqué dans la légende. Figure extraite de [71].



**Figure 3.21** – (a) Expériences rhéo-confocales : évolution temporelle des modules viscoélastiques d'un gel colloïdal à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  ( $R = 830 \text{ nm}$ ,  $\phi = 0.44$ ,  $U_{dep}(2R) \simeq -16k_B T$ ,  $\xi \simeq 0.05$ ,  $Pe/Pe_{dep} \simeq 160$ ) après l'arrêt du rajeunissement par cisaillement à des taux de cisaillement élevés et faibles, comme indiqué :  $G'$  (symboles pleins) et  $G''$  (symboles vides). (b) Les images confocales correspondantes à  $t = 10t_B$ . (c) Les mesures rhéologiques d'un gel colloïdal similaire à  $10 \text{ rad.s}^{-1}$  ( $\phi = 0.44$ ,  $U_{dep}(2R) \simeq -23.5k_B T$ ,  $\xi \simeq 0.03$ ,  $Pe/Pe_{dep} \simeq 400$ ) avec des sphères plus petites ( $R = 400 \text{ nm}$ ) permettent la détermination du comportement à long terme (seulement pour  $G'$ ). Figure extraite de [80].

Ces résultats indiquent que le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  est d'environ  $50\text{--}100 \text{ s}^{-1}$  pour une grande variété de systèmes et de configurations expérimentales. Bien que les mesures précédentes de la taille des agglomérats aient été réalisées sur des suspensions entièrement dispersées, alors que nos expériences sont réalisées sur des gels de boehmite, nous pouvons nous appuyer sur ces éléments issus de la littérature pour interpréter nos résultats de la manière suivante. Le rajeunissement par cisaillement à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  conduirait à la séparation complète de tous les agglomérats en agrégats insécables qui percoleraient ensuite au repos pour former une microstructure similaire à celle du gel primaire. Pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , le cisaillement modéré permettrait la croissance d'agglomérats de taille supérieure aux agglomérats formés au repos, tout en induisant leur densification. Les agglomérats issus de l'étape de cisaillement formeraient alors à leur tour un réseau percolé responsable de l'élasticité accrue du gel obtenu à l'arrêt de l'écoulement. Ces hypothèses sont également appuyées par des observations expérimentales et numériques antérieures selon lesquelles un cisaillement modéré pendant la transition sol-gel d'une suspension colloïdale favorise la croissance d'agglomérats plus denses, dont le nombre de coordination est plus important [185, 186].

Cependant, notre observation selon laquelle l'élasticité des gels de boehmite est renforcée pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  contraste avec les résultats de la référence [80] qui a trait à des gels de particules colloïdales sphériques formés par attraction de déplétion. Cette étude montre qu'à faible taux de cisaillement des gels plus mous sont obtenus (Fig. 3.21). La diminution de leur élasticité est alors reliée à la forte hétérogénéité de leur microstructure, induite lors de l'étape de cisaillement. Pour résoudre cette contradiction apparente, nous proposons que la croissance assistée par cisaillement des agglomérats entraîne une certaine anisotropie microstructurale au sein des agglomérats [Fig. 3.22(a)]. L'anisotropie induite par le cisaillement a en effet été signalée à de nombreuses reprises, tant dans les assemblages colloïdaux 2D analysés par visualisation directe [77, 187] que dans les gels colloïdaux 3D analysés par diffusion de la lumière et des rayons X aux petits angles [188, 189].



**Figure 3.22** – Schéma de la microstructure du réseau formant le gel obtenu après une étape de cisaillement à (a)  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  donnant de grands agglomérats denses et anisotropes, et à (b)  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , donnant des agglomérats plus petits et isotropes formant un réseau plus ouvert.

De plus, Kao *et al.* [190] ont démontré que, pour une fraction volumique donnée en particules agglomérées, des particules plus anisotropes donnent des gels avec une dimension fractale plus faible et des propriétés élastiques augmentées jusqu'à un facteur 100. Dans notre cas, l'anisotropie de forme affecterait les agglomérats qui se forment sous cisaillement, tandis que les blocs de construction, c'est-à-dire les agrégats insécables formés lors de la gélification primaire, restent inchangés. Notons également qu'une preuve indirecte de cette anisotropie pourrait résider dans la diminution de la déformation seuil avec une diminution du taux de cisaillement appliqué pendant l'étape de cisaillement [Fig. 3.14(d)]. Nous pouvons en effet faire l'hypothèse que l'anisotropie encodée dans la microstructure du gel lors du cisaillement renforce le matériau spécifiquement dans le sens du cisaillement [191, 192]. Une microstructure plus anisotrope devrait alors entraîner une moindre résistance du gel à un changement de la direction du cisaillement [193]. Or la déformation seuil est déterminée par des déformations sous forme d'oscillations d'amplitude croissante, la direction d'écoulement change alors périodiquement. Nous interprétons alors la diminution de  $\gamma_y$  lors de la diminution de  $\dot{\gamma}_p$  comme la signature d'une anisotropie de la microstructure plus importante.

Une autre signature de l'anisotropie réside dans la relaxation non monotone de la contrainte après l'arrêt de l'écoulement mise en évidence dans la partie I.1.2 de ce chapitre. Une telle relaxation, connue pour les solides désordonnés [194, 195], a été récemment rapportée dans des solutions de polymères présentant un comportement viscoélastique [196]. Hendricks *et al.* attribuent le caractère non-monotone de la relaxation à deux ingrédients clés : l'alignement de la microstructure sous l'écoulement et la formation de liaisons à l'arrêt de l'écoulement en raison des forces d'attraction interparticulaires qui déforment localement le matériau, induisant ainsi des contraintes internes [196]. Nos résultats suggèrent donc que l'étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  induit la formation et l'alignement d'agglomérats dans la direction de l'écoulement. Lors de la relaxation de la contrainte à l'arrêt du cisaillement, les forces attractives entre ces agglomérats induiraient alors l'apparition de contraintes internes à l'origine de la contrainte résiduelle mesurée lors de nos expériences. En revanche, les taux de cisaillements  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  ne permettraient pas la formation de ces agglomérats, ce qui expliquerait l'absence de contraintes résiduelles et le fort amortissement de la relaxation non monotone des contraintes. Une étude de l'anisotropie de la microstructure du gel en fonction du taux de cisaillement appliqué avant l'arrêt sera donc réalisée dans la partie III de ce chapitre pour vérifier cette hypothèse.

L'interprétation de nos résultats repose donc sur la comparaison de la force induite par le cisaillement à la force de liaison permettant la cohésion de l'agglomérat. Le taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  peut alors se comprendre par le calcul d'un nombre de Mason critique [66-68] :

$$\text{Mn}_c = \frac{6\pi\eta_s R_c^2 \dot{\gamma}_c}{\mathcal{F}}, \quad (3.3)$$

où  $\eta_s = 1$  mPa.s est la viscosité du solvant, ici l'eau,  $R_c$  le rayon caractéristique de l'agglomérat, et  $\mathcal{F}$  la force d'interaction entre deux agrégats dans un agglomérat. Évaluons le nombre de Mason correspondant à un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40$  s<sup>-1</sup>. La taille des agglomérats  $R_c$  peut être estimée à partir de la taille de  $220 \pm 20$  nm déduite des mesures de SAXS [voir partie III.5 de ce chapitre]. Nous pouvons également estimer la force  $\mathcal{F}$  par la force de van der Waals entre deux agrégats de rayon  $R_p = 55 \pm 5$  nm, à savoir  $\mathcal{F} = -A_H R_p / (24h^2)$ , avec  $A_H$  la constante de Hamaker et  $h$  la distance typique entre les deux agrégats [197]. Ceci conduit à  $\text{Mn}_c = 144\pi\eta_s h^2 R_c^2 \dot{\gamma}_c / (A_H R_p)$ . En prenant  $A_H = 5, 2kT$  et  $h \simeq 10$  nm pour les particules de boehmite [198, 199], on obtient  $\text{Mn}_c = 0.06-0.1$ . Notons que la force  $\mathcal{F}$  est ici estimée pour deux sphères de rayon hydrodynamique  $R_p$ . Or, les agrégats ne sont a priori pas sphériques. Il est donc possible que la force  $\mathcal{F}$  soit surestimée et que le nombre de Mason  $\text{Mn}_c$  soit sous-estimé. Cependant, nos données semblent compatibles avec une transition contrôlée par le nombre de Mason [200].

Nous pouvons alors supposer le scénario suivant. Pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , la force appliquée par le cisaillement sur un agglomérat est supérieure à la force de liaison entre deux particules, ici deux agrégats insécables, et l'agglomérat casse sous l'effet du cisaillement : un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  empêche donc la formation des agglomérats. En revanche, la force appliquée par un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  est inférieure à la force de liaison et des agglomérats peuvent se former sous cisaillement, le cisaillement étant alors moteur d'une "mise en forme", à l'origine d'agglomérats denses et anisotropes.

Ce scénario fait émerger la question de l'impact de la déformation accumulée par ces agglomérats  $\gamma_p = \dot{\gamma}_p \times t_p$  pendant l'étape de cisaillement. L'étude présentée en partie II de ce chapitre compare les gels issus de cisaillement d'une durée  $t_p$  variable pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  afin de distinguer l'impact du taux de cisaillement de celui de la déformation accumulée par l'échantillon.

Remarquons enfin que l'étude de l'impact du taux de cisaillement sur les propriétés du gel a mis en avant une différence de sensibilité des propriétés linéaires et des propriétés non-linéaires à la composition chimique, similaire à celle observée sur les propriétés du gel primaire en partie I.2.3 du chapitre 2. Ainsi, une hausse de la concentration en acide nitrique, à concentration en boehmite fixée, semble fragiliser la microstructure du gel, qui casse à des déformations plus faibles, tout en conservant les liaisons conférant au gel le même module élastique. La concentration en acide nitrique semble donc modifier la force  $\mathcal{F}$  d'interaction entre les agrégats, comme le suggère également la diminution du taux de cisaillement critique pour une concentration en acide nitrique inférieure à 14 g/L. Une évaluation de la force  $\mathcal{F}$  d'interaction entre les agrégats en fonction de la concentration en acide nitrique permettrait de vérifier que le taux de cisaillement critique déterminé pour chaque composition correspond bien à un nombre de Mason proche de l'unité. La force  $\mathcal{F}$  d'interaction entre les agrégats pourrait être évaluée par des mesures de microscopie à force atomique [68].

## II Impact de la déformation accumulée lors du cisaillement sur les propriétés mécaniques

La partie I de ce chapitre a mis en avant l'existence d'un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  en dessous duquel le gel formé à l'arrêt du cisaillement présente une contrainte résiduelle interne non nulle et des modules viscoélastiques supérieurs à ceux du gel primaire formé au repos. Nous comprenons ces résultats en faisant l'hypothèse qu'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  ne fluidifie pas complètement le matériau : il induit alors un réarrangement des agglomérats et une modification de leur structure interne. Cette hypothèse amène alors la question de l'impact de la durée de cisaillement et donc de la déformation accumulée au cours du cisaillement sur les propriétés du gel formé à l'issue de cisaillement.

### II.1 Protocole de rhéologie

Nous modifions ici le protocole A présenté en partie I.1.1 de ce chapitre en faisant varier la durée de cisaillement  $t_p$  pour des valeurs données de  $\dot{\gamma}_p$ , de manière à générer des gels avec différents niveaux de déformation accumulée  $\gamma_p = \dot{\gamma}_p t_p$ . Nous notons sur l'exemple de la figure 3.24 que pour  $t_p < 600$  s, la contrainte mesurée pendant l'étape de cisaillement n'atteint pas nécessairement un état d'équilibre avant l'arrêt du cisaillement. Pour l'ensemble des conditions expérimentales testées, une relaxation non monotone de la contrainte est observée à l'arrêt du cisaillement (Fig. 3.25).

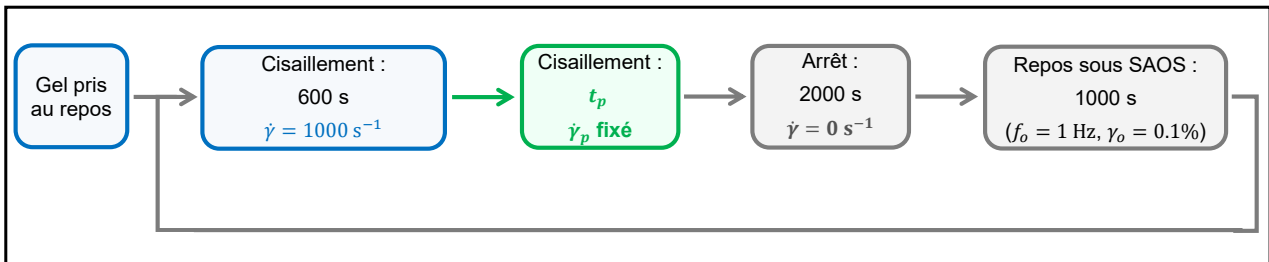


Figure 3.23 – Description du protocole D.

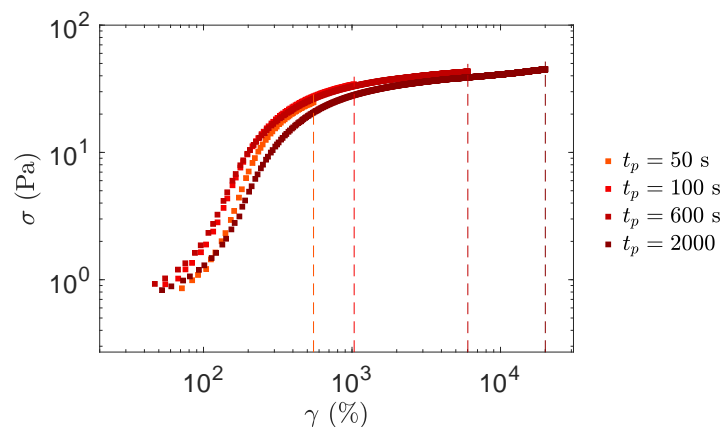
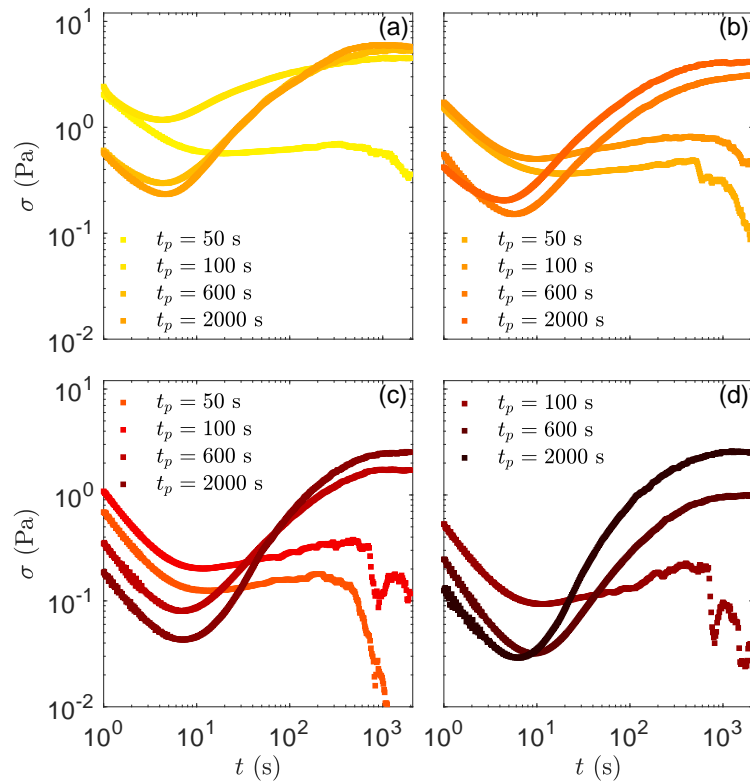


Figure 3.24 – Évolution de la contrainte  $\sigma$  avec la déformation accumulée  $\gamma$  lors du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 10 \text{ s}^{-1}$  pour différentes durées  $t_p$  comme indiqué dans la légende. Les lignes pointillées indiquent la valeur de déformation à laquelle le cisaillement est arrêté.



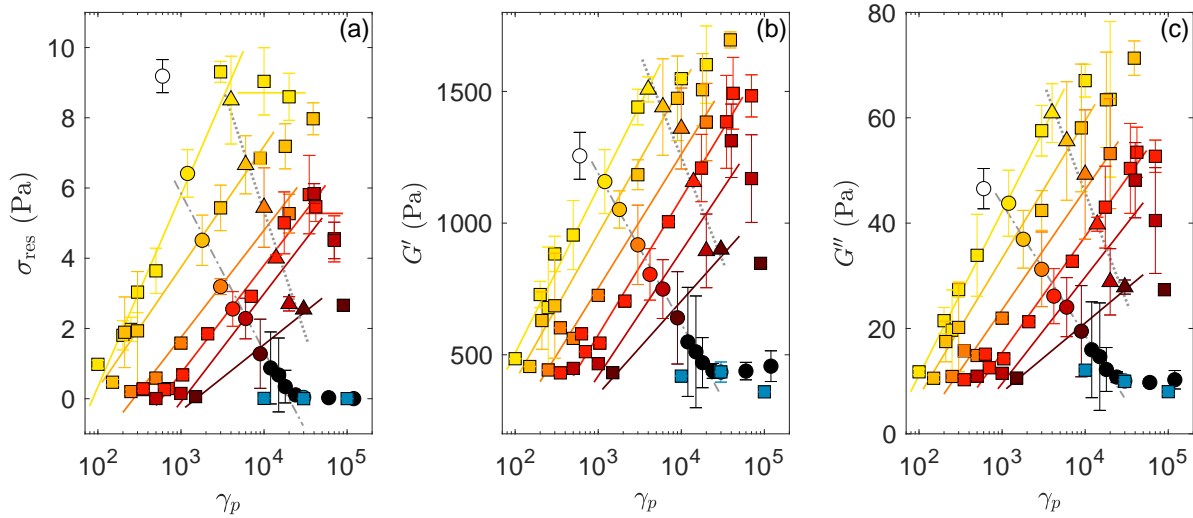


**Figure 3.25** – Réponse de la contrainte  $\sigma(t)$  après l'arrêt de l'écoulement réalisé en imposant la diminution du taux de cisaillement de  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_p$  à  $\dot{\gamma} = 0$  à  $t = 0$  s, pour quatre valeurs de  $\dot{\gamma}_p$  : (a)  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $\dot{\gamma}_p = 5 \text{ s}^{-1}$ , (c)  $\dot{\gamma}_p = 10 \text{ s}^{-1}$ , et (d)  $\dot{\gamma}_p = 15 \text{ s}^{-1}$ , et différentes durées  $t_p$  comme indiqué dans les légendes.

La déformation accumulée  $\gamma_p = \dot{\gamma}_p t_p$  modifie cependant fortement la relaxation de la contrainte  $\sigma$ , avec notamment, pour un même taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ , des contraintes atteintes en fin de relaxation négligeables pour de faibles durées de cisaillement  $t_p < 50 - 100$  s et de l'ordre du Pascal pour des durées de cisaillement  $t_p$  plus longues. Nous pouvons noter que dans les cas où la contrainte relaxe jusqu'à des valeurs négligeables, la diminution finale de la contrainte est systématiquement caractérisée par des fluctuations erratiques de  $\sigma(t)$ . Ces fluctuations pourraient être la signature d'une dynamique spatialement hétérogène à grande échelle se produisant dans le volume de l'échantillon ou à proximité des parois. Des expériences de vélocimétrie ultrasonore offrant un aperçu local de la dynamique de l'échantillon lors de l'arrêt de l'écoulement [201], pourraient permettre de conclure quant à l'origine de ces fluctuations, si l'échelle de taille des hétérogénéités est supérieure à la résolution spatiale de cette technique soit la dizaine de micromètres [158].

## II.2 Dépendance des propriétés mécaniques à la déformation

La figure 3.26 révèle l'impact de la déformation accumulée  $\gamma_p$  et du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  sur la contrainte résiduelle  $\sigma_{\text{res}}$ , le module élastique  $G'$  et le module visqueux  $G''$ . Ces trois quantités augmentent de façon logarithmique lorsque la déformation  $\gamma_p$  augmente à taux de cisaillement fixe  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  [voir les lignes colorées sur la figure 3.26]. Ce résultat est valable sur trois décades de déformation pour différents taux de cisaillement. De plus, les préfacteurs de cette dépendance logarithmique augmentent lorsque le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  diminue [Fig. 3.27(a)–(c)]. En d'autres termes, plus le taux de cisaillement appliqué est faible, plus  $\sigma_{\text{res}}$ ,  $G'$  et  $G''$  sont grands pour une déformation accumulée donnée  $\gamma_p$ .



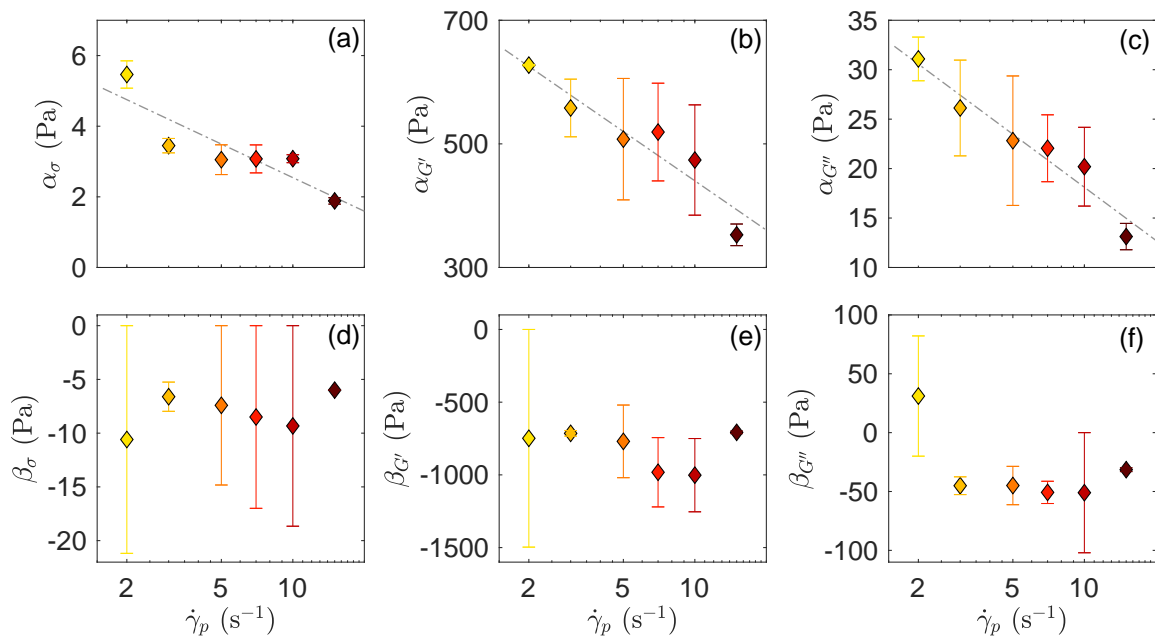
**Figure 3.26** – (a) Contrainte résiduelle  $\sigma_{\text{res}}$ , (b) module élastique  $G'$ , et (c) module visqueux  $G''$  en fonction de la déformation  $\gamma_p$  accumulée avant l'arrêt de l'écoulement. La couleur indique la valeur du taux de cisaillement :  $\dot{\gamma}_p = 1 \text{ s}^{-1}$  ( $\square$ ),  $2 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ),  $3 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ),  $5 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ),  $7 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ),  $10 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ),  $15 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ), et  $50 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ) imposé sur différentes durées  $t_p$  au cours d'expériences indépendantes. Les lignes colorées correspondent aux meilleurs ajustements logarithmiques [voir Eq. (3.4)]. Les lignes grises en pointillés (–) et (–) mettent en évidence les données mesurées pour différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqués sur une durée fixe  $t_p = 600 \text{ s}$  (cercles) et  $2000 \text{ s}$  (triangles), respectivement.

L'impact de  $\dot{\gamma}_p$  et de  $\gamma_p$  sur les différentes observables d'intérêt,  $X = \sigma_{\text{res}}, G'$  ou  $G''$ , est donc capturé par :

$$\sigma_{\text{res}}, G', \text{ et } G'' = \alpha_X(\dot{\gamma}_p) \log \gamma_p + \beta_X(\dot{\gamma}_p), \quad (3.4)$$

où  $\alpha_X(\dot{\gamma}_p)$  et  $\beta_X(\dot{\gamma}_p)$  sont des fonctions décroissantes de  $\dot{\gamma}_p$  (Fig. 3.27).

Alors que la pente  $\alpha_X(\dot{\gamma}_p)$  ne dépend que faiblement du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ , la forte sensibilité de l'ordonnée à l'origine  $\beta_X(\dot{\gamma}_p)$  retranscrit la dépendance des propriétés rhéologiques du gel au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  décrite en partie I de ce chapitre. Nous vérifions également que pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , ni la déformation ni le taux de cisaillement n'ont d'impact sur la contrainte résiduelle ou sur les propriétés viscoélastiques [symboles  $\blacksquare$  sur les figures 3.26(a)-(c)]. L'augmentation logarithmique de  $G'$  et  $G''$  avec la déformation accumulée sous un taux de cisaillement suffisamment faible rappelle fortement le vieillissement spontané du gel au repos, observé en figure 3.10 et caractérisé par une dépendance temporelle logarithmique des modules viscoélastiques. Ce vieillissement physique, rapporté dans une grande variété de matériaux mous vitreux [30-32], est une conséquence de l'exploration par le système de son "paysage énergétique", le système passant d'un état métastable à un autre sous l'effet d'une dynamique thermiquement activée [33, 34]. Dans ce cadre, il a été démontré qu'un cisaillement modéré agit comme une force motrice qui amène le système dans des minima énergétiques plus profonds, induisant ainsi un "vieillissement accéléré" (en anglais "shear-induced overaging") de ces solides mous vitreux [202-204]. L'augmentation logarithmique de  $G'$  et  $G''$  avec la déformation accumulée que nous observons peut donc se comprendre comme du "vieillissement accéléré" mais le processus microscopique qui sous-tend ce phénomène reste cependant à identifier pour notre système. Il provient très probablement soit d'une densification locale, c'est-à-dire d'une lente augmentation de la fraction volumique locale qui fait passer la réponse mécanique locale de celle d'un gel à celle d'un verre [25, 26], soit de l'alignement de la microstructure induit par la déformation [205-207].

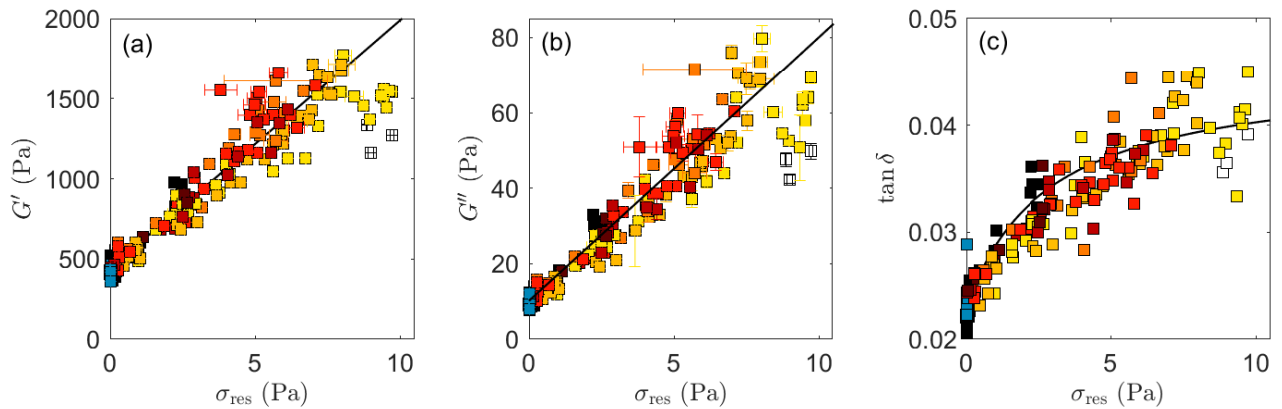


**Figure 3.27** – (a)–(c) Pente  $\alpha_X$  et (d)–(f) ordonnée à l'origine  $\beta_X$  de l'augmentation logarithmique avec  $\gamma_p$  de  $X = \sigma_{\text{res}}, G',$  et  $G''$ , respectivement, en fonction de  $\dot{\gamma}_p$ . Les lignes pointillées grises sont des guides pour l'œil.

Un tel processus de renforcement contrôlé par la déformation semble atteindre une limite pour des déformations suffisamment grandes. En effet, en imposant  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  avant l'arrêt de l'écoulement, la contrainte résiduelle atteint un maximum à  $\gamma_p^* \simeq 2 \cdot 10^3$  avant de diminuer [voir les symboles jaunes en Fig. 3.26(a)]. Le même effet est visible au-delà de  $\gamma_p^* \simeq 2 \cdot 10^4$  pour  $\dot{\gamma}_p = 7 \text{ s}^{-1}$  [voir les symboles rouges en Fig. 3.26(a)], suggérant que la déformation devient préjudiciable au-delà d'un certain point, brisant la microstructure fortement élastique qui se construit à  $\gamma_p < \gamma_p^*$ . Un tel scénario reste à étudier avec des outils numériques, notamment des simulations de dynamique moléculaire, qui permettraient d'évaluer si la plasticité est responsable de la chute de la contrainte résiduelle au-delà de  $\gamma_p^*$ , et si elle résulte de réarrangements au sein des brins de gel [208], ou si elle se produit à des échelles de longueur plus importantes [67, 209].

### II.3 Relation entre les propriétés viscoélastiques et la contrainte résiduelle

La validité de l'équation (3.4) pour les 3 observables  $\sigma_{\text{res}}, G'$  et  $G''$  nous incite à éliminer la déformation pour relier directement les propriétés viscoélastiques du gel à la contrainte résiduelle. Cela nous permet de regrouper sur une courbe maîtresse l'ensemble des données obtenues pour différentes histoires de cisaillement, c'est-à-dire pour différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  appliqués sur différentes durées  $t_p$ , induisant ainsi différentes valeurs de la déformation accumulée  $\gamma_p$  [Fig. 3.28(a,b)]. Comme prévu par l'équation (3.4), les modules élastique et visqueux augmentent tous deux proportionnellement à la contrainte résiduelle, à partir des deux valeurs de référence  $G'_0$  et  $G''_0$  mesurées pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ . Nous pouvons noter que l'obtention de la courbe maîtresse ne dépend pas de la fréquence utilisée pour faire les mesures, ici 1 Hz puisque les propriétés viscoélastiques des gels de boehmite présentent une très faible dépendance avec la fréquence (Fig. 3.11). Nous vérifions sur la figure 3.28(c) que le facteur de perte  $\tan \delta = G''/G'$  suit également une courbe maîtresse en fonction de la contrainte résiduelle, indépendamment du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  et de la durée  $t_p$ , et que l'ajustement de cette courbe par le rapport des fonctions affines décrivant les courbes maîtresses de  $G''$  et  $G'$  est satisfaisant.



**Figure 3.28** – (a) Module d'élasticité  $G'$ , (b) module visqueux  $G''$  et (c) facteur de perte en fonction de la contrainte résiduelle  $\sigma_{\text{res}}$  pour un gel de boehmite soumis à différentes histoires de cisaillement, c'est-à-dire différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  sur différentes durées  $t_p$ . Les données sont retracées à partir des données de la figure 3.26. Les lignes noires en (a) et (b) représentent respectivement les meilleurs ajustements linéaires pour  $\sigma_{\text{res}} < 8.0$  Pa, respectivement  $G' = G'_0(1 + \lambda'\sigma_{\text{res}})$  et  $G'' = G''_0(1 + \lambda''\sigma_{\text{res}})$ , avec  $G'_0 = 444 \pm 37$  Pa,  $\lambda' = 0.35 \pm 0.04$ ,  $G''_0 = 10 \pm 2$  Pa, et  $\lambda'' = 0.69 \pm 0.06$ . La ligne noire en (c) correspond au rapport des ajustements linéaires de  $G''$  et  $G'$  en fonction de  $\sigma_{\text{res}}$ , soit  $G''_0(1 + \lambda''\sigma_{\text{res}})/[G'_0(1 + \lambda'\sigma_{\text{res}})]$ .

Nos résultats montrent donc que le renforcement des propriétés viscoélastiques des gels de boehmite est directement corrélé à la contrainte résiduelle, qui croît avec la déformation accumulée à faible taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ . Une telle relation linéaire a été précédemment rapportée dans des gels de particules de noir de carbone subissant des interactions attractives de type van der Waals [210]. Cependant, contrairement aux faibles taux de cisaillement explorés ici, le renforcement dans ces gels a été observé dans un état rhéo-épaissi seulement après une période de cisaillement intense, et après une relaxation monotone de la contrainte. Une telle différence avec nos observations suggère que la dépendance linéaire des modules viscoélastiques avec  $\sigma_{\text{res}}$  pourrait être universelle dans les gels colloïdaux, indépendamment des détails microscopiques (nature des interactions pourvu qu'elles soient attractives, forme des particules, etc.) conduisant à l'existence des contraintes résiduelles.

L'arrêt d'un cisaillement à un taux  $\dot{\gamma}_p$  déclenche une transition liquide-solide au cours de laquelle la contrainte relaxe. La valeur de la contrainte résiduelle  $\sigma_{\text{res}}$  atteinte à l'issue de la relaxation constitue une signature macroscopique de l'histoire du cisaillement précédant l'arrêt de l'écoulement.  $\sigma_{\text{res}}$  présente ainsi un comportement distinct de part et d'autre d'une valeur critique  $\dot{\gamma}_c$ . Après un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , le gel obtenu à l'arrêt de l'écoulement est insensible à l'histoire du cisaillement, et la contrainte résiduelle est négligeable. Cependant pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , le gel encode une certaine mémoire de l'histoire du cisaillement, et  $\sigma_{\text{res}}$  augmente pour un taux de cisaillement décroissant, tout comme les propriétés viscoélastiques du gel. Il a également été montré que la contrainte résiduelle ainsi que les propriétés viscoélastiques du gel augmentent de façon logarithmique avec la déformation accumulée pendant la période de cisaillement précédant l'arrêt de l'écoulement. Ce phénomène de "vieillesse accélérée" induit par le cisaillement permet ainsi d'ajuster les propriétés rhéologiques du gel, avec une relation de proportionnalité reliant directement la contrainte résiduelle et les modules viscoélastiques.

### III Caractérisation de l'anisotropie de la microstructure induite par cisaillement

La partie I de ce chapitre a mis en évidence l'existence d'un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  induisant la formation de deux microstructures dont les propriétés mécaniques diffèrent. Ces résultats nous amènent à étudier plus précisément l'évolution de la microstructure pendant et après l'application d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p$ . Nous comparons les résultats obtenus entre le régime à fort cisaillement et celui à faible cisaillement afin de mettre en évidence l'éventuelle formation d'une microstructure anisotrope pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ . Pour ce faire, nous réalisons des mesures de rhéo-SAXS/USAXS nous permettant de caractériser la microstructure à des tailles comprises entre la centaine de nanomètres et le micromètre soit à l'échelle de plusieurs agglomérats.

#### III.1 Protocole de rhéo-SAXS/USAXS

Nous avons utilisé le montage de la ligne ID02 de l'ESRF, décrit en partie III.3 du chapitre 1, avec une distance rhéomètre-détecteur de 30 m. Ce montage nous permet d'enregistrer les données résolues en temps de l'intensité diffusée par la microstructure au cours du protocole de rhéologie présenté en figure 3.29, sur des gammes de taille allant de 60 nm à 2  $\mu\text{m}$ . Les durées des étapes de cisaillement à  $1000 \text{ s}^{-1}$  permettant de refluidifier le gel et des étapes de repos ont été réduites par rapport aux protocoles de rhéologie utilisés en parties I et II afin de s'adapter aux contraintes de temps liées à l'utilisation de la ligne ID02. Les durées choisies pour ces étapes, respectivement 120 s et 600 s, permettent toutefois d'atteindre des régimes stationnaires (voir respectivement Fig. 3.2 et Fig. 3.10). Nous étudions la microstructure issue de deux taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ ,  $2 \text{ s}^{-1}$  et  $1000 \text{ s}^{-1}$ , correspondant aux valeurs extrêmes de la gamme de cisaillement étudiée dans les parties précédentes. Le spectre 2D de l'intensité diffusée est enregistré dans le plan radial ( $\vec{v}, \nabla \times \vec{v}$ ). L'angle de diffusion est noté dans cette partie  $\theta$ , il correspond à l'angle noté  $2\theta$  dans la partie I.2 du chapitre 1, .

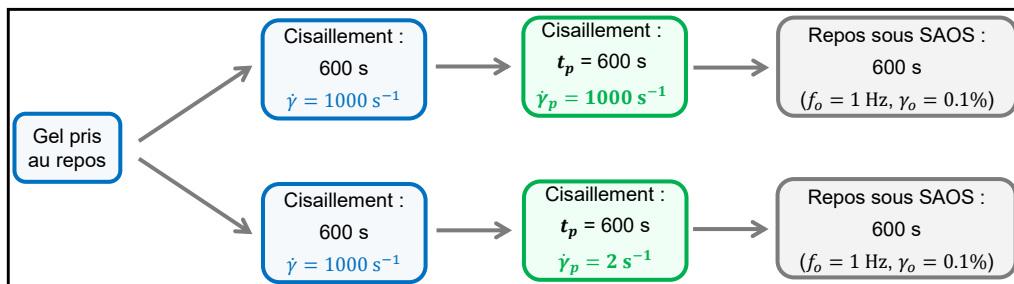
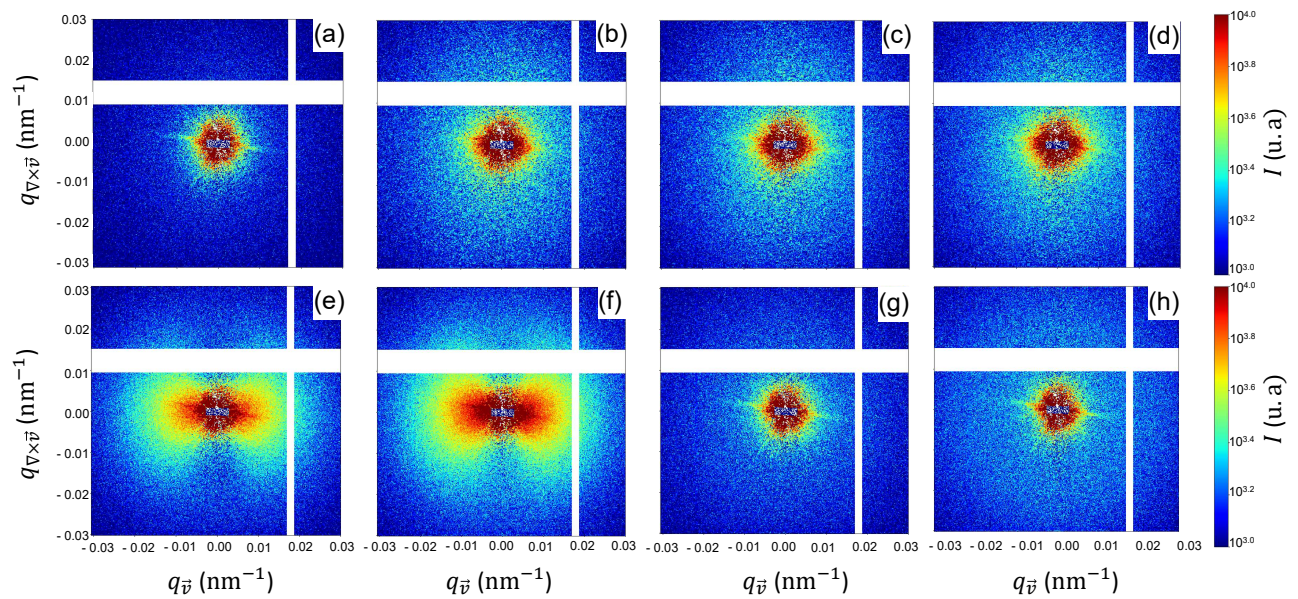


Figure 3.29 – Protocole expérimental au cours duquel sont enregistrées les intensités diffusées par la microstructure.

#### III.2 Comparaison des spectres 2D obtenus pour les deux régimes de cisaillement

La figure 3.30 présente les spectres 2D enregistrés au début et à la fin des étapes de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  ainsi qu'au début et à la fin de l'étape de repos suivant l'arrêt de chacun de ces deux cisaillements. Le spectre observé au début de l'étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  est isotrope [Fig. 3.30(a)] et devient progressivement anisotrope au cours du cisaillement : l'intensité diffusée dépend de l'angle  $\theta$ . Ainsi, à la fin des 600 secondes de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 3.30(b)], la valeur de l'intensité diffusée pour des nombres d'onde supérieurs à  $0.01 \text{ nm}^{-1}$  apparaît plus importante dans la direction de la vorticité  $\nabla \times \vec{v}$  que dans la direction de l'écoulement  $\vec{v}$ . Le spectre semble peu modifié l'arrêt de l'écoulement [Fig. 3.30(c)]. Le caractère anisotrope du spectre est conservé tout au long des 600 secondes de l'étape de repos [Fig. 3.30(d)].

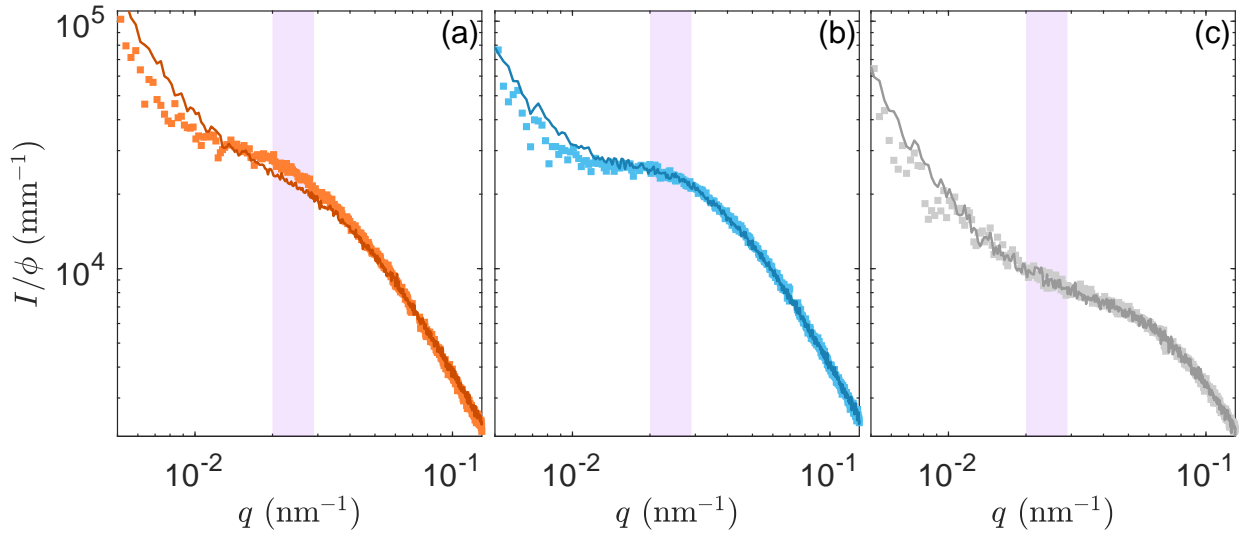


**Figure 3.30** – Spectres 2D de l'intensité diffusée par la microstructure (a) au début et (b) à la fin des 600 s de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et (c) au début et (d) à la fin des 600 s de reprise à l'arrêt du cisaillement et de (e) à (h) les images correspondantes pour un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . La valeur de l'intensité est codée selon l'échelle de couleurs située à droite de l'image.

Le spectre observé lors d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 3.30(e)] présente quant à lui une forme dite en papillon, orientée dans la direction de l'écoulement, dont l'intensité augmente au cours de l'étape de cisaillement [Fig. 3.30(f)]. Une telle forme a déjà été observée expérimentalement pour différents systèmes colloïdaux sous cisaillement tels que des gels thermoréversibles de particules de silice en suspension dans un solvant organique et rendues adhésives par la greffe de chaînes octadécyles [188, 189] et des gels obtenus à partir de dispersions de particules de Laponite en milieu aqueux [211]. Varga et Swan ont étudié numériquement l'obtention d'une telle figure de diffusion pour de faibles taux de cisaillement et ont montré qu'elle provenait d'interactions hydrodynamiques à longue distance, qui stabilisent les agglomérats alignés dans la direction de la vorticité [67]. L'écoulement est alors soumis à une instabilité hydrodynamique qui empêche la collision et le réarrangement de ces agglomérats et favorise ainsi la stabilité des fluctuations de densité à grande échelle. Cependant, contrairement à notre système, cette instabilité disparaît lorsque le taux de cisaillement impos e est suffisamment fort pour casser les agglomérats et r individualiser les particules isotropes les composant.   l'arrêt de l'écoulement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 3.30(g)], le spectre 2D semble redevenir instantanément isotrope et de plus faible intensité : les fluctuations de densité observ es lors de l'étape de cisaillement disparaissent donc dès lors que le système n'est plus soumis au cisaillement. La forme du spectre ne semble pas évoluer au cours de l'étape de repos et nous notons une augmentation de l'intensité aux grands nombres d'onde [Fig. 3.30(h)].

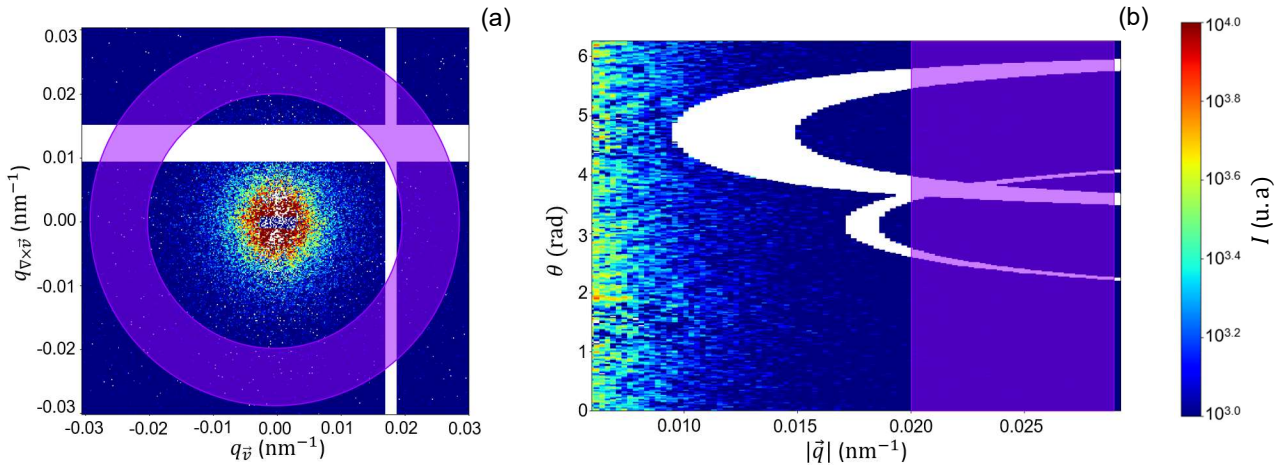
### III.3 Caractérisation de l'anisotropie de l'intensité diffusée

Les spectres 2D de l'intensité diffusée au cours de l'étape de cisaillement et de l'étape de repos diff rent donc en fonction du taux de cisaillement appliqué  $\dot{\gamma}_p$ , notamment par l'évolution temporelle de leur anisotropie. La comparaison de l'anisotropie des spectres 2D au cours du protocole de rhéologie peut être r alis e en traçant l'intensité diffusée en fonction de l'angle  $\theta$ , préalablement int gr e sur une gamme de nombres d'onde restreinte.



**Figure 3.31** – Intensité diffusée  $I$  en fonction du nombre d'onde  $q$  intégrée sur la gamme d'angle  $[-15^\circ, 15^\circ]$  (traits pleins) et  $[75^\circ, 105^\circ]$  (■) pour un gel secondaire formé 10 min après l'arrêt d'un cisaillement à (a)  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et (b)  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  et (c) pour un gel primaire formé après 15 min de prise au repos dans le rhéomètre. L'intensité est normalisée par la fraction volumique en boehmite  $\phi$ . Le rectangle violet indique la gamme de nombre d'onde  $[0.020, 0.029] \text{ nm}^{-1}$ .

Afin de sélectionner cette gamme de nombres d'onde, nous comparons sur la figure 3.31 l'intensité diffusée en fonction du nombre d'onde dans la direction de l'écoulement, obtenue en intégrant le spectre 2D sur  $[-15^\circ, 15^\circ]$ , et dans la direction de la vorticité, obtenue en intégrant le spectre 2D sur  $[75^\circ, 105^\circ]$ . Pour  $q > 0.012 \text{ nm}^{-1}$ , les figures 3.31(b) et (c) montrent que les valeurs d'intensité sont égales entre les deux directions pour le gel primaire et pour le gel formé 10 min après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . Pour le gel formé 10 min après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ , les valeurs d'intensité mesur es dans la direction de l'écoulement sont inférieures à celles mesur es dans la direction de la vorticité, avec une forte différence entre les deux directions pour les nombres d'onde compris entre  $0.020$  et  $0.029 \text{ nm}^{-1}$  [Fig. 3.31(a)].



**Figure 3.32** – (a) Spectre 2D de l'intensité diffusée par la microstructure du gel primaire, après 15 min de prise au repos dans le rhéomètre. (b) Données de l'intensité diffusée par la microstructure du gel primaire, regroup es azimutalement. La gamme de nombres d'onde utilis e pour l'intégration  $[0.020, 0.029] \text{ nm}^{-1}$  est rep r e en violet. Les zones blanches correspondent aux frontières entre les 4 capteurs utilisés.

Nous définissons donc une gamme d'étude restreinte, dans un premier temps, à  $[0.020, 0.029] \text{ nm}^{-1}$ , délimitée en violet sur les spectres d'intensité présentés par la figure 3.31.

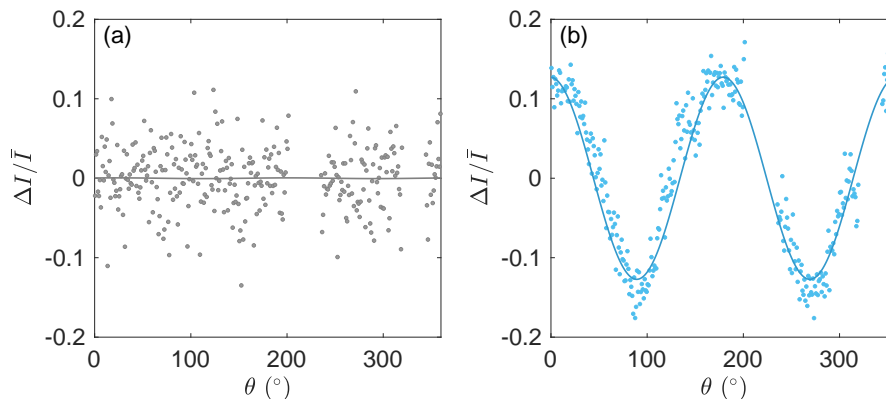
D'après l'analyse présentée dans la partie I.3.2 du chapitre 2, la taille des agglomérats formant le gel primaire est comprise entre 140 et 310 nm, ce qui correspond à la gamme de nombres d'onde  $[0.020, 0.044] \text{ nm}^{-1}$ , la gamme d'étude choisie correspond donc aux plus grandes tailles d'agglomérats du gel primaire. Afin de réaliser l'intégration du spectre 2D sur cette gamme, indiquée en violet sur la figure 3.32(a), les données sont regroupées selon l'angle  $\theta$  auxquelles elles correspondent, comme présenté sur la figure 3.32(b). Une partie des données n'est pas accessible au niveau des frontières entre les quatre capteurs utilisés. Pour les angles compris entre  $200^\circ$  et  $230^\circ$  et entre  $315^\circ$  et  $340^\circ$ , l'intégration ne peut pas être correctement réalisée car plus d'un tiers des valeurs sont manquantes, nous ne considérons donc pas les données de ces deux gammes d'angles. Nous nous intéressons à l'évolution de l'écart relatif à la moyenne  $\Delta I/\bar{I}$  de l'intensité diffusée définie comme :

$$\Delta I/\bar{I}(\theta, t) = \frac{I(\theta, t) - \bar{I}(t)}{\bar{I}(t)} \quad \text{avec} \quad \bar{I}(t) = \int_{\theta=0}^{2\pi} I(\theta, t) d\theta \quad (3.5)$$

Cette définition nous permet de comparer la dépendance angulaire de l'intensité de spectres 2D présentant une intensité moyenne différente. Nous vérifions en figure 3.33(a) que l'intensité diffusée par le gel primaire au repos ne présente pas de dépendance angulaire. La figure 3.33(b) montre quant à elle la forte dépendance angulaire du spectre de l'intensité diffusée à la fin de 600 s de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . L'écart relatif à la moyenne  $\Delta I/\bar{I}$  de l'intensité diffusée évolue ainsi avec l'angle  $\theta$ , selon une loi sinusoïdale donnée par :

$$I_{\text{fit}}(\theta, t) = A(t) \sin[2(\theta - \theta_{\min}(t))] . \quad (3.6)$$

L'amplitude  $A(t)$  et l'angle  $\theta_{\min}$  constituent les deux paramètres d'ajustement de la fonction  $I_{\text{fit}}(\theta, t)$ . L'évolution temporelle de l'anisotropie du spectre 2D est caractérisée par le facteur d'anisotropie  $A(t)$  et l'orientation privilégiée  $\theta_{\max}(t)$ . Nous considérons l'anisotropie comme significative lorsque le facteur d'anisotropie  $A(t)$  est supérieur à 0.01 et définissons pour ces données l'angle  $\theta_{\max}$  comme l'angle compris entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$  tel que la fonction  $I_{\text{fit}}(\theta, t)$  est maximale. Nous caractérisons également l'évolution temporelle de la microstructure par l'évolution relative de la moyenne de l'intensité  $\bar{I}(t)/\bar{I}(t=0)$ .



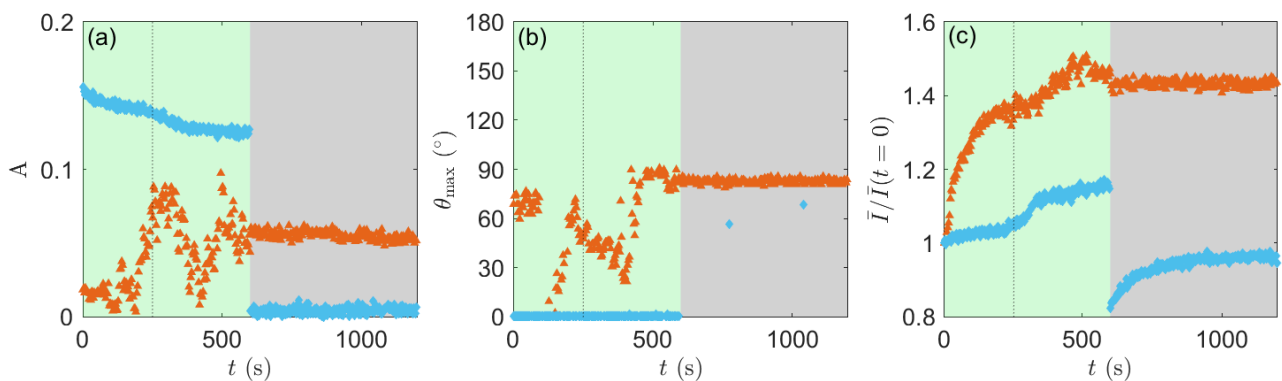
**Figure 3.33** – Dépendance angulaire de l'écart relatif à la moyenne  $\Delta I/\bar{I}$  de l'intensité diffusée (a) par un gel primaire après 15 min de prise au repos et (b) à la fin de 600 s de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . L'intensité est intégrée sur la gamme de nombre d'onde  $[0.020, 0.029] \text{ nm}^{-1}$ . La ligne pleine correspond à la fonction  $I_{\text{fit}}$  de l'équation (3.6) ajustée aux données.



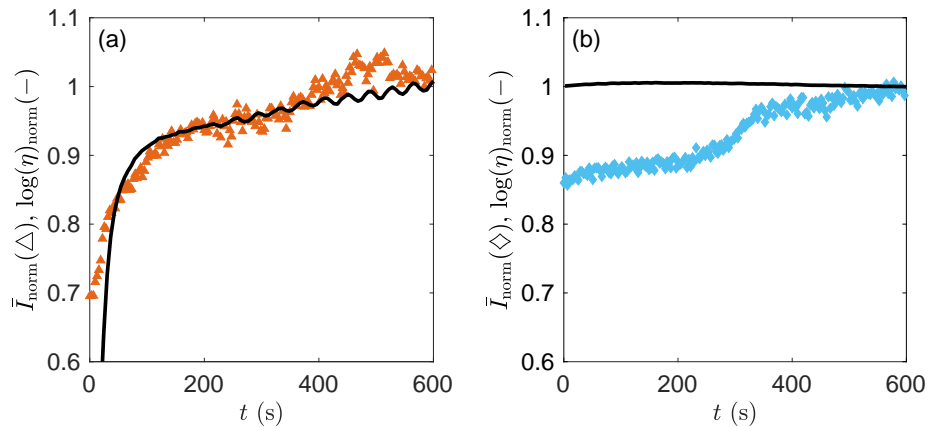
### III.4 Évolution temporelle des paramètres caractérisant l'anisotropie structurale

Nous commençons par analyser l'évolution de l'anisotropie du spectre de l'intensité diffusée au cours et à l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 3.34 (◆)]. La direction privilégiée de l'anisotropie n'évolue pas au cours de l'étape de cisaillement et est caractérisée par  $\theta_{\max} = 0^\circ$ . L'intensité est donc maximale dans la direction de l'écoulement, conformément à ce que nous avons observé sur les spectres des figures 3.30(e) et (f). Le facteur d'anisotropie  $A$  est bien non nul pendant l'étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  et diminue d'environ 15% tandis que l'intensité moyenne  $\bar{I}$  augmente quant à elle d'environ 15%. Une relation directe semble exister entre la diminution du facteur d'anisotropie sous cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  et l'augmentation de l'intensité moyenne du spectre. Nous remarquons ainsi que la brusque augmentation de l'intensité moyenne observée autour de  $t = 250 \text{ s}$  se traduit par une diminution plus forte de l'anisotropie. Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour comprendre ces résultats, notamment en enregistrant les données correspondantes dans les plans tangentiels. Nous pouvons néanmoins supposer qu'au cours du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  l'ensemble des agglomérats sont cassés : les agrégats insécables sont alors complètement séparés les uns des autres. A l'arrêt du cisaillement, le facteur d'anisotropie devient nul et il n'y a donc plus d'orientation privilégiée de l'intensité. Cela indique que les agrégats isolés les uns des autres par le cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  ne sont plus contraints et qu'ils peuvent à nouveau se reconnecter de façon isotrope à l'arrêt du cisaillement. L'intensité moyenne diffusée diminue de 25% à l'arrêt du cisaillement puis augmente de 15% au cours de l'étape de repos, ce qui indique une augmentation du nombre de particules diffusant sur la gamme de nombres d'onde  $[0.020, 0.029] \text{ nm}^{-1}$ , et donc une augmentation du nombre d'agglomérats dont la taille est compris entre 215 et 315 nm. L'isotropie du spectre indique que ces agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres formés à l'issue d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  sont isotropes.

Examinons maintenant l'évolution de ces trois paramètres au cours et à l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 3.34 (▲)]. L'analyse du facteur d'anisotropie mesuré au cours d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  montre une augmentation progressive de l'anisotropie du spectre 2D. L'orientation privilégiée fluctue fortement sur les 400 premières secondes de cisaillement puis se stabilise à une valeur proche de  $90^\circ$ . L'intensité diffusée sur la gamme de nombres d'onde étudiée est donc maximale dans la direction de la vorticité. De plus, l'intensité moyenne augmente au cours de l'étape de cisaillement puis se stabilise à une valeur proche de 1.5 fois l'intensité initiale.



**Figure 3.34** – Évolution temporelle, au cours de l'étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p$  (de  $t = 0 \text{ s}$  à  $t = 600 \text{ s}$ , sur fond vert) et au cours de l'étape de repos suivant le cisaillement (de  $t = 600 \text{ s}$  à  $t = 1200 \text{ s}$ , sur fond gris), (a) du facteur d'anisotropie  $A$ , (b) de l'orientation privilégiée  $\theta_{\max}$ , (c) de l'intensité moyenne normalisée par sa valeur initiale  $\bar{I}(t)/\bar{I}(t = 0)$ , déterminés après intégration de  $I(q, \theta)$  sur  $[0.020, 0.029] \text{ nm}^{-1}$ , pour les taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  (◆) et  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  (▲). Les pointillés indiquent l'instant  $t = 250 \text{ s}$ .



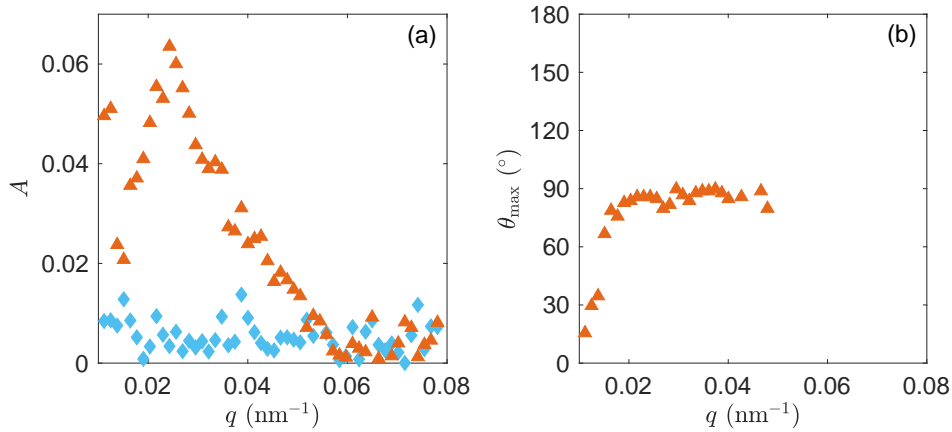
**Figure 3.35** – (a) Évolution temporelle, au cours de l'étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ , de la grandeur  $\log(\eta)_{\text{norm}}$  et de la grandeur  $\bar{I}_{\text{norm}}$  ( $\blacktriangle$ ).  $\log(\eta)_{\text{norm}}$  correspond au logarithme de la viscosité  $\eta(t)$  normalisé par le logarithme de la valeur moyenne de la viscosité sur les 20 dernières secondes de cisaillement  $\eta_f$  :  $\log(\eta)_{\text{norm}} = \log(\eta(t)) / \log(\eta_f)$ .  $\bar{I}_{\text{norm}}$  correspond à l'intensité moyenne  $\bar{I}$  normalisée par la moyenne des valeurs de l'intensité moyenne sur les 20 dernières secondes de cisaillement. L'intensité moyenne  $\bar{I}$  est déterminée après intégration de  $I(q, \theta)$  sur  $[0.020, 0.029] \text{ nm}^{-1}$ . (b) La même analyse est réalisée sur les données obtenues à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ .

La dynamique de l'intensité moyenne diffusée présente une similarité remarquable avec la dynamique de la viscosité mesurée au cours du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 3.35(a)]. L'augmentation de l'intensité sur la gamme de nombres d'onde étudiée et de la viscosité peuvent alors s'expliquer par la formation sous cisaillement d'agglomérats. Nous ne retrouvons pas une telle corrélation entre l'évolution de la viscosité et l'évolution de l'intensité au cours du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  [Fig. 3.35(b)], ce qui confirmerait que l'intensité diffusée lors de cette étape de cisaillement n'est pas liée à la formation d'une microstructure. A l'arrêt du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ , les valeurs du facteur d'anisotropie, de l'orientation privilégiée et de l'intensité moyenne sont conservées et restent constantes sur les 600 secondes de repos. La microstructure formée sous cisaillement semble donc conservée une fois celui-ci arrêté. Pour conclure, la microstructure obtenue à l'arrêt d'un cisaillement réalisé à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  est caractérisée par une anisotropie qui se développe au cours de l'étape de cisaillement.

Pour conclure, nous avons montré que la microstructure formée à l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  est isotrope tandis qu'un cisaillement réalisé à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  induit le développement d'une microstructure anisotrope, qui se conserve à l'arrêt du cisaillement.

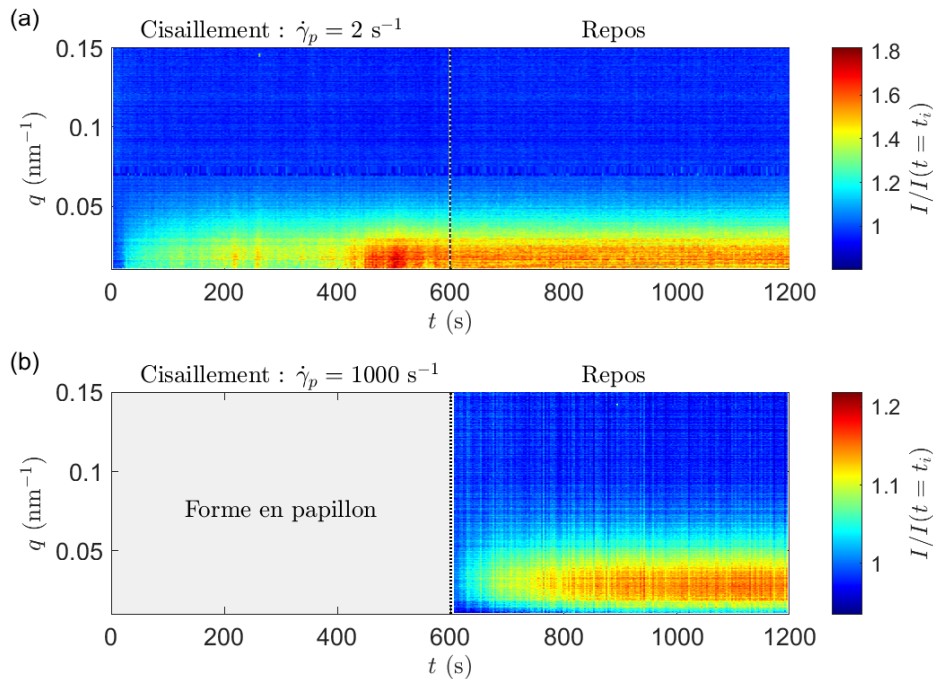
### III.5 Comparaison des microstructures obtenues à la fin de l'étape de repos

L'analyse précédente a permis de caractériser l'évolution temporelle de l'anisotropie sur la gamme de nombres d'onde  $[0.020, 0.029] \text{ nm}^{-1}$ . Elle a montré que la microstructure du gel formé à l'arrêt de l'écoulement diffère en fonction du taux de cisaillement appliqué durant l'étape de cisaillement, avec une persistance de l'anisotropie de la microstructure formée après  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ . Nous nous concentrons maintenant sur le spectre d'intensité diffusé 600 secondes après l'arrêt du cisaillement. Afin d'identifier la gamme de taille affectée par l'anisotropie induite par un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ , nous déterminons la valeur des paramètres caractérisant l'anisotropie en fonction du nombre d'onde considéré. Nous observons que le gel formé après  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  présente une microstructure isotrope sur l'ensemble des nombres d'onde étudiés soit sur des tailles allant de 80 nm à 630 nm (Fig. 3.36).



**Figure 3.36** – Dépendance au nombre d'onde (a) du facteur d'anisotropie  $A$  et (b) de l'orientation privilégiée  $\theta_{\max}$  déterminés après intégration de  $I(q, \theta)$  sur 5 pixels soit  $0.0013 \text{ nm}^{-1}$ . Les spectres d'intensité analysés correspondent à la moyenne des deux derniers spectres de l'étape de repos suivant un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ) et  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ). L'angle  $\theta_{\max}$  n'est pas défini pour  $A < 0.01$ .

La microstructure du gel formé après  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  est anisotrope sur  $[0.01, 0.05] \text{ nm}^{-1}$ , ce qui correspond à des tailles comprises entre 125 et 630 nm, avec une orientation préférentielle selon la direction de la vorticité. De plus, l'anisotropie de la microstructure du gel formé après un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  est maximale pour les nombres d'onde proches de  $0.025 \text{ nm}^{-1}$  [Fig. 3.36(a)].

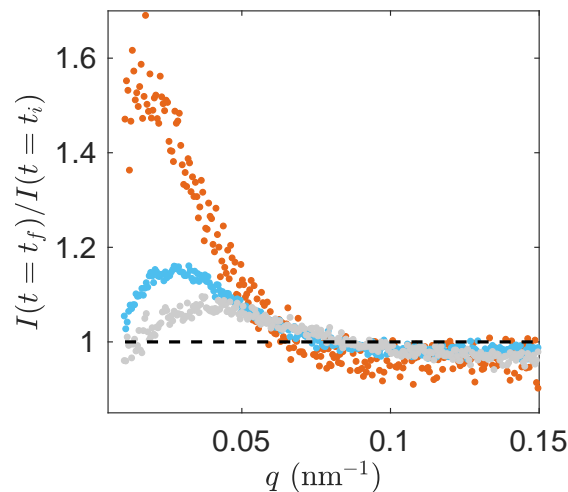


**Figure 3.37** – Diagramme spatio-temporel de l'évolution relative de l'intensité en fonction du nombre d'onde  $I(q, t)/I(q, t = t_i)$  (a) au cours des 600 s de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et des 600 s de repos suivant l'arrêt du cisaillement et (b) au cours de l'étape de repos suivant un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . L'instant initial  $t_i$  correspond en (a) au début de l'étape de cisaillement  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et (b)   l'arrêt du cisaillement  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ , l'intensité au cours du cisaillement à  $1000 \text{ s}^{-1}$  ne pouvant pas servir de référence du fait de la forme en papillon. En (a) le spectre 2D est anisotrope, l'intensité est int gr e sur  $[75^\circ, 105^\circ]$  et en (b) le spectre 2D est isotrope, l'intensité est int gr e sur  $[0^\circ, 360^\circ]$ .

Nous avons donc vérifié que le développement d'une forte anisotropie pour ces nombres d'onde est bien associée à la formation d'une microstructure diffusant une intensité plus importante pour ces nombres d'onde. Pour ce faire, nous avons caractérisé l'évolution relative de l'intensité dans la direction de la vorticité entre le début du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et la fin des 600 secondes de repos suivant l'arrêt de l'écoulement. La figure 3.37(a) présente ainsi l'évolution temporelle du rapport de l'intensité diffusée par la microstructure, sur la gamme d'angle  $[75^\circ, 105^\circ]$ , au cours du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  puis au cours du repos et de l'intensité diffusée au début de l'étape de cisaillement, pour des nombres d'onde compris entre  $[0.01, 0.15] \text{ nm}^{-1}$ . Nous observons une augmentation progressive de l'intensité au cours de l'étape de cisaillement pour les nombres d'onde compris entre  $[0.01, 0.05] \text{ nm}^{-1}$ . Cette gamme de nombres d'onde correspond à la gamme de nombres d'onde pour lesquelles le spectre est anisotrope d'après la figure 3.36.   la suite de l'arrêt de l'écoulement à  $t = 600 \text{ s}$ , la microstructure du gel n'évolue pas au cours des 600 secondes de repos.

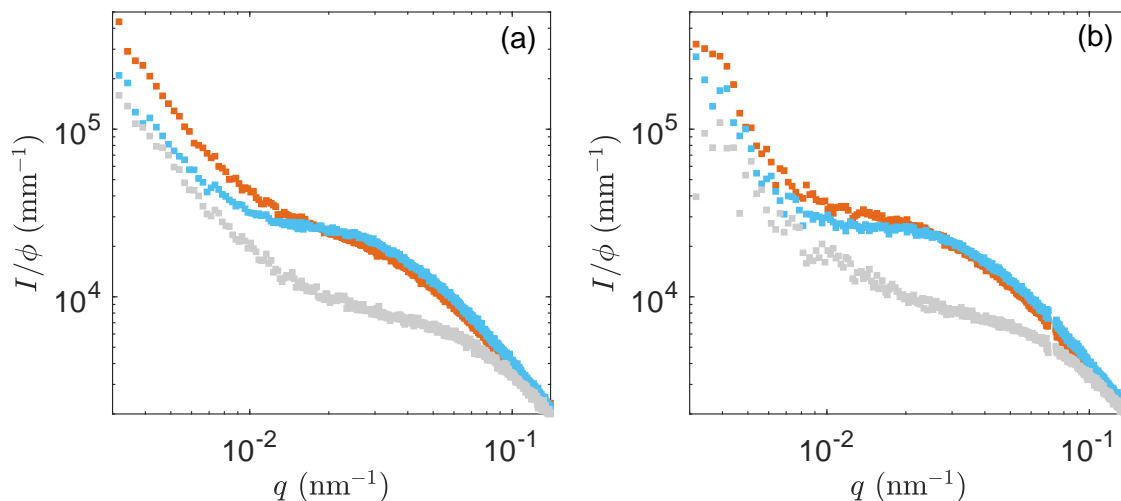
Nous pouvons réaliser la même analyse pour les spectres de l'intensité diffusée au cours de l'étape de repos suivant l'arrêt du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . L'instant initial considéré dans ce cas est celui à partir duquel la microstructure se reforme, soit l'arrêt du cisaillement. Nous observons sur la figure 3.37(b) une augmentation progressive de l'intensité pour des nombres d'onde compris entre  $[0.01, 0.07] \text{ nm}^{-1}$ , avec une évolution importante sur les 300 premières secondes de repos. Le maximum d'évolution semble être atteint pour des plus grands nombres d'onde par rapport au maximum obtenu pour le gel obtenu après un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ .

La figure 3.38 nous permet de caractériser cette différence entre les deux gels secondaires et de se comparer au gel primaire. Cette figure représente ainsi la dépendance au nombre d'onde du rapport du spectre d'intensité caractérisant la microstructure finale de chacun de ces trois gels et du spectre d'intensité caractérisant la microstructure de la suspension avant sa gélification.



**Figure 3.38** – Dépendance au nombre d'onde  $q$  du rapport du spectre d'intensité caractérisant la microstructure finale  $I(q, t = t_f)$  et du spectre d'intensité caractérisant la microstructure initiale  $I(q, t = t_i)$ . Pour le gel primaire ( $\bullet$ ), nous comparons le spectre  $I(q, t = t_f)$  obtenu après 15 min de prise au repos au spectre  $I(q, t = t_i)$  mesuré une fois la dispersion de boehmite pr par e et charg e dans le rhéomètre. Pour le gel secondaire obtenu après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  ( $\bullet$ ), nous comparons le spectre  $I(q, t = t_f)$  obtenu après 10 min de reprise au repos au spectre  $I(q, t = t_i)$  mesuré une fois le cisaillement arrêté. Pour le gel secondaire obtenu après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  ( $\bullet$ ), nous comparons le spectre  $I(q, t = t_f)$  obtenu après 10 min de reprise au repos au spectre  $I(q, t = t_i)$  mesuré au début de l'étape de cisaillement. L'intensité est int gr e sur  $[0^\circ, 360^\circ]$  pour le gel primaire et le gel formé après  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  dont les spectres sont isotropes, et  $[75^\circ, 105^\circ]$  pour le gel formé après  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  qui présente un spectre anisotrope.

Dans le cas du gel primaire, le spectre caractérisant la microstructure avant gélification correspond au premier spectre enregistré après la fabrication et le chargement de la suspension dans le dispositif de rhéoSAXS. Dans le cas du gel secondaire formé après un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ , le spectre caractérisant la microstructure avant gélification est enregistré au début de l'étape de repos suivant l'arrêt du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  : à l'issue des 600 secondes à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ , les agrégats insécables ont été complètement redispersés par le cisaillement et le spectre 2D est redevenu isotrope dès l'arrêt du cisaillement. Dans le cas du gel secondaire formé après un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ , le spectre caractérisant la microstructure avant gélification est enregistré au début du cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ . En effet, nous avons vu précédemment que la microstructure du gel se forme au cours de l'étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et n'évolue pas sensiblement à l'arrêt du cisaillement et au cours de l'étape de repos. Rappelons également qu'une étape de cisaillement à  $1000 \text{ s}^{-1}$  a été imposée pendant 2 min pour refluidifier le gel avant le cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  (Fig. 3.29). Les spectres pris comme référence pour la microstructure avant la gélification sont donc similaires entre les deux gels secondaires. Enfin, le spectre 2D caractérisant la microstructure d'un gel formé après un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  est anisotrope. Nous nous concentrons donc sur l'intensité émise dans la direction de la vortécité, en intégrant le spectre sur la gamme d'angles  $[75^\circ, 105^\circ]$ . La distribution de variation d'intensité en fonction du nombre d'onde diffère entre les trois gels (Fig. 3.38). Ainsi pour les 10 derniers spectres, la distribution caractérisant le gel primaire présente une valeur maximale pour  $q = 0.036 \pm 0.001 \text{ nm}^{-1}$  ce qui nous indique que la microstructure formée diffuse plus que la dispersion initiale pour des tailles comprises entre 170 et 180 nm, le gel secondaire formé à l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  est quant à lui caractérisé par une valeur maximale à  $q = 0.029 \pm 0.003 \text{ nm}^{-1}$  correspondant à des tailles comprises entre 200 et 240 nm et le gel secondaire formé à l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  est caractérisé par une valeur maximale à  $q = 0.017 \pm 0.001 \text{ nm}^{-1}$  correspondant à des tailles comprises entre 350 et 390 nm. Ces résultats suggèrent que la taille dans la direction de la vortécité des agglomérats composant le gel secondaire obtenu après un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  est plus importante que la taille des agglomérats isotropes formant le gel secondaire obtenu après un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . Notre connaissance actuelle de la microstructure du gel ne nous permet cependant pas d'affirmer que les tailles ainsi déterminées correspondent directement à une taille d'agglomérats.



**Figure 3.39** – Intensité diffusée en fonction du nombre d'onde  $q$  intégrée sur la gamme d'angles (a)  $[-15^\circ, 15^\circ]$  et (b)  $[75^\circ, 105^\circ]$  pour un gel primaire formé après 15 min de prise au repos dans le rhéomètre ( $\blacksquare$ ), un gel secondaire formé 10 min après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ) et à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ). L'intensité est normalisée par la fraction volumique en boehmite  $\phi$ . La discontinuité observée dans le spectre au niveau de  $q = 0.07 \text{ nm}^{-1}$  en (b) correspond à des nombres d'onde inaccessibles car correspondant à la frontière entre deux capteurs.

Nous pouvons finalement comparer l'intensité totale  $I(q)$  émise par les deux gels secondaires, 10 min après l'arrêt du cisaillement, et du gel primaire, après 15 min de repos, sur l'ensemble des tailles accessibles, à la fois dans la direction de l'écoulement et dans la direction de la vorticité. Pour cela, nous intégrons l'intensité  $I(\theta, q)$  diffusée par ces trois gels soit sur la gamme d'angles  $[-15^\circ, 15^\circ]$  (direction de l'écoulement), soit sur la gamme d'angles  $[75^\circ, 105^\circ]$  (direction de vorticité). Nous comparons dans un premier temps l'intensité diffusée par le gel formé après l'arrêt d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$    l'intensité diffusée par le gel issu de  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ . Nous observons en figure 3.39(b) que les spectres d'intensité intégrés dans la direction de vorticité sont similaires pour les deux gels tandis qu'ils présentent des différences notables dans la direction de l'écoulement [Fig. 3.39(a)], avec notamment une intensité presque deux fois supérieure pour le gel secondaire formé après  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  aux nombres d'onde compris entre  $0.003 \text{ nm}^{-1}$  et  $0.02 \text{ nm}^{-1}$ . Nous remarquons également que bien que le gel primaire présente une intensité plus faible que les deux autres gels pour des nombres d'onde supérieurs à  $0.008 \text{ nm}^{-1}$ , les valeurs d'intensité mesur es pour ce gel aux nombres d'onde inférieurs à  $0.008 \text{ nm}^{-1}$  sont proches de celles mesur es pour le gel formé après  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ , pour les deux directions  tudi es. Or le module élastique mesuré pour le gel formé après  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  vaut  $G' = 990 \pm 20 \text{ Pa}$  tandis que le gel formé après  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  a un module élastique de  $390 \pm 10 \text{ Pa}$  et que le gel primaire est caractérisé par un module élastique de  $330 \pm 10 \text{ Pa}$ .

Ainsi, la microstructure du gel qui présente une élasticité deux fois plus importante par rapport aux autres gels est également caract ris e par une intensité diffusée aux faibles nombres d'onde deux fois plus importante dans la direction de l'écoulement, alors même que l'intensité diffusée dans la direction de vorticité présente une valeur comparable à celle des deux autres gels. Ces résultats suggèrent donc une corrélation entre l'intensité diffusée par la microstructure du gel dans la direction de l'écoulement, pour les nombres d'onde inférieurs à  $0.008 \text{ nm}^{-1}$ , et l'élasticité macroscopique. La structure anisotrope du gel secondaire issu d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  pourrait alors présenter une élasticité renforc e principalement dans la direction de l'écoulement qui correspond à la direction sond e par les mesures de rhéologie. Enfin, la différence observ e entre le spectre du gel primaire et les spectres des gels secondaires pour des nombres d'onde supérieurs à  $0.008 \text{ nm}^{-1}$  suggère que la microstructure form e à des tailles inférieures à  $800 \text{ nm}$  ou les interactions interparticulaires diff rent entre le gel primaire et les gels secondaires. Cette différence peut être due à l'évolution chimique du gel au cours des 7 jours suivant sa gélification primaire (voir partie I du chapitre 2) ou à l'effet de l'étape du précisaillement à  $1000 \text{ s}^{-1}$ , réalisé après le chargement de la cellule de Couette pour homogénéiser le chargement avant d'appliquer le cisaillement d'intérêt à  $\dot{\gamma}_p$  (voir Fig. 3.29).

Les mesures de rhéo-SAXS/USAXS nous ont permis de caractériser l'évolution temporelle de l'anisotropie de l'intensité diffusée sur une gamme de tailles restreinte, en fonction du taux de cisaillement appliqué, puis de comparer l'anisotropie de la microstructure des gels formés à la fin de l'étape de repos. Nous avons également étudié l'évolution relative de l'intensité en fonction du nombre d'onde afin d'évaluer la gamme de tailles sur laquelle la microstructure est modifi e au cours de la formation de chacun des gels. Nous avons finalement comparé l'intensité diffusée dans la direction de l'écoulement et dans la direction de la vorticité, sur l'ensemble des tailles accessibles, allant de la centaine de nanomètres au micromètre. Le gel formé après une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  est caractérisé par une microstructure isotrope et présentant une augmentation de l'intensité diffusée à des tailles de  $220 \pm 20 \text{ nm}$ , soit des tailles légèrement plus grandes que celles de  $175 \pm 5 \text{ nm}$  identifi es dans la structure isotrope du gel primaire. De plus, ces deux gels, qui présentent une élasticité similaire, affichent des valeurs proches pour l'intensité diffusée à des tailles supérieures à  $800 \text{ nm}$ .

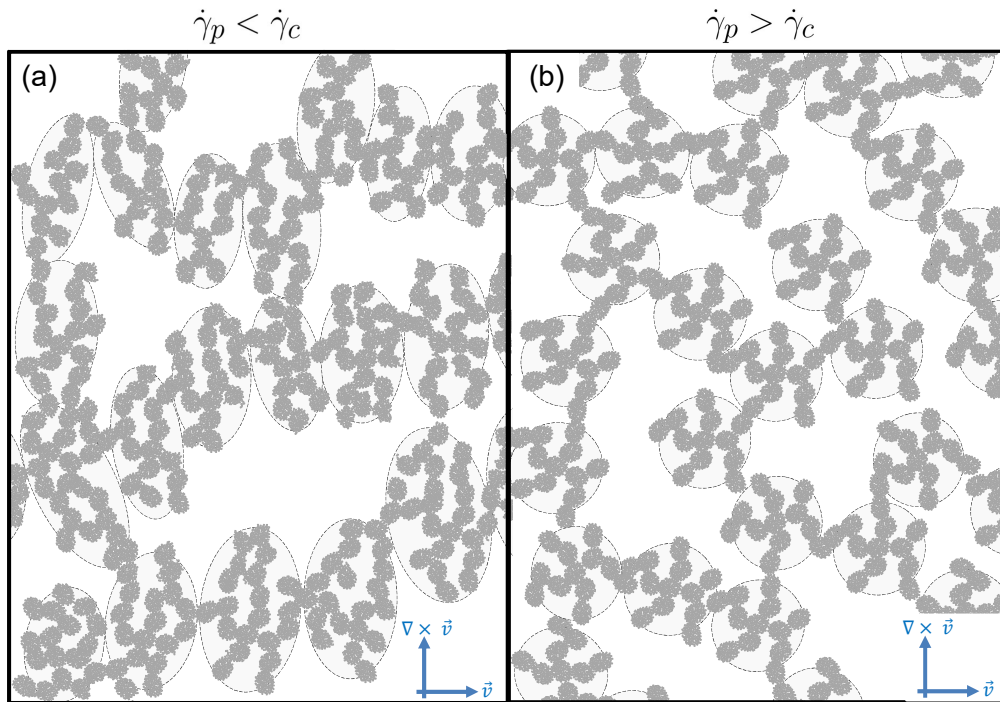
Dans le cas d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ , nous observons le développement d'une microstructure anisotrope qui se conserve à l'arrêt du cisaillement. Les tailles caractérisées par une augmentation de l'intensité diffusée dans la direction de vorticité sont   valu  es à  $370 \pm 20 \text{ nm}$ . De plus, l'intensité diffusée dans la direction de l'écoulement est plus importante, aux tailles supérieures à  $800 \text{ nm}$ , que pour le gel primaire et le gel issu d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$ , la microstructure du gel formé après  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  se caractérisant également par un module élastique deux fois plus élevé que pour les deux autres gels.

## IV Discussion

La partie I de ce chapitre a mis en avant une forte dépendance des propriétés rhéologiques à l'histoire du cisaillement. Nous avons expliqué ces observations dans la partie I.4 en faisant l'hypothèse que l'application d'un cisaillement à un taux inférieur à un taux de cisaillement critique évalué à  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$ , suffisamment faible pour ne pas casser complètement la structure des agglomérats, pouvait être à l'origine du développement d'une microstructure anisotrope. Les mesures de rhéo-SAXS ont confirmé cette hypothèse en identifiant de fortes différences de microstructure induites par l'histoire du cisaillement. Ainsi un gel se formant à l'arrêt d'un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  présente des propriétés rhéologiques, notamment une élasticité, proches du gel primaire et ces deux gels se caractérisent par une microstructure isotrope. Au contraire, au cours d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , une microstructure anisotrope se développe, elle est conserv  e à l'arrêt du cisaillement et se caractérise d'un point de vue rhéologique par une élasticité plus importante et une contrainte résiduelle positive.

Dans leur étude de l'impact d'un écoulement de cisaillement sur des particules de silice charg  es faiblement agglom  r  es [189], Hoekstra *et al.* mettent en évidence par des analyses de diffusion aux petits angles une hétérogénité de la microstructure à l'échelle de plusieurs agglomérats, induisant une anisotropie dans le spectre diffusé dont l'orientation préférentielle varie de  $-45^\circ$  à la direction de l'écoulement avec une augmentation du taux de cisaillement. L'anisotropie à cette échelle est expliqu  e par une dépendance à la direction des phénomènes d'agglomération et de rupture. De plus, les agglomérats sont densifiés de façon anisotrope par l'écoulement de cisaillement. L'intensité diffusée sur les nombres d'onde correspondant à l'organisation interne des agglomérats est alors anisotrope : l'intensité diffusée sur cette gamme de taille est plus importante dans la direction de la vorticité que dans la direction de l'écoulement.

Nous observons sur la figure 3.36(b) que nos résultats présentent une évolution comparable de l'orientation privilégiée de l'anisotropie du spectre diffusé :  $\theta_{\max}$  varie de  $0^\circ$  aux faibles nombres d'onde     $90^\circ$  aux grands nombres d'onde. Nous pouvons faire l'hypothèse que des mécanismes similaires à ceux décrits par Hoekstra *et al.* pourraient être à l'origine de l'anisotropie observ  e dans notre système, malgré des natures d'interactions différentes entre les deux systèmes. D'une part, l'anisotropie identifi  e sur des nombres d'onde compris entre  $0.02$  et  $0.05 \text{ nm}^{-1}$  lors d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  pourrait correspondre à la densification à l'échelle de la structure interne des agglomérats formés sous cisaillement. Cette densification serait anisotrope : elle se ferait dans notre cas dans la direction de la vitesse. D'autre part, l'anisotropie d  tect  e pour des nombres inférieurs à  $0.02 \text{ nm}^{-1}$  pourrait être induite par la formation, par les agglomérats, d'un réseau s'étendant principalement dans la direction de l'écoulement. En effet, la probabilité de rencontre des agglomérats dans la direction de l'écoulement est plus importante que dans la direction de vorticité : nous pouvons alors supposer que des structures à plus grande échelle se forment dans la direction de l'écoulement.



**Figure 3.40** – Schéma de la microstructure du réseau formant le gel obtenu après une étape de cisaillement (a) à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , donnant des agglomérats plus denses et formant un réseau s'étendant principalement dans la direction de l'écoulement, et (b) à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , donnant des agglomérats plus petits et isotropes formant un réseau plus ouvert.

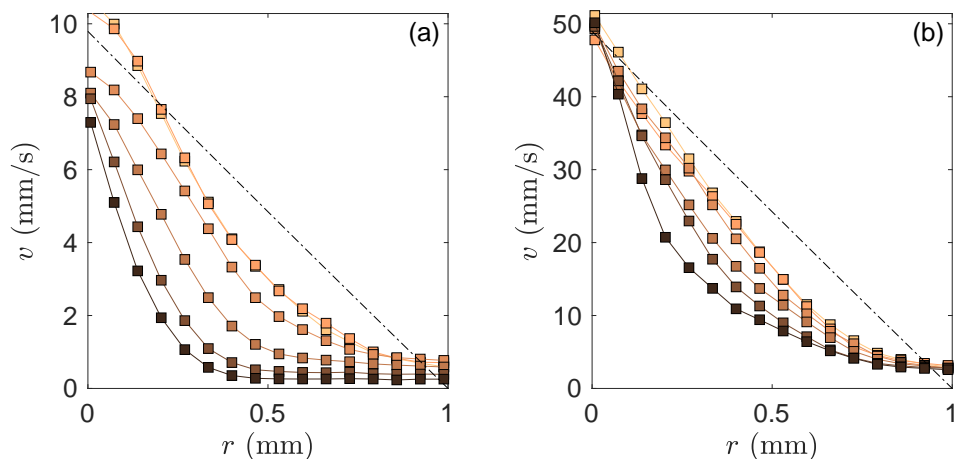
La formation sous cisaillement d'agglomérats plus denses et constituant un réseau s'étendant principalement dans la direction de l'écoulement pourrait alors être à l'origine d'une augmentation de l'élasticité dans la direction de l'écoulement, comme schématisé en figure 3.40.

Il serait alors intéressant, d'une part, d'analyser l'anisotropie de la microstructure obtenue dans les plans vitesse-gradient de vitesse et gradient de vitesse-vorticité afin d'accéder à l'organisation de la microstructure dans l'ensemble des directions de l'écoulement et notamment dans la direction du gradient de vitesse. D'autre part, dans le cadre du scénario d'anisotropie induite par un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , nous faisons l'hypothèse que le réseau formé par les agglomérats s'étend principalement dans la direction de l'écoulement, nous pouvons alors nous attendre à des contacts entre agglomérats moins nombreux dans la direction de la vorticité, induisant une élasticité plus faible dans cette direction. Pour tester cette hypothèse il faudrait mesurer l'élasticité de la microstructure dans la direction de la vorticité, en réalisant des mesures de rhéologie par "superposition orthogonale". Cette technique consiste à appliquer des oscillations orthogonales à la direction de l'écoulement de cisaillement [212]. Colombo *et al.* ont mis en évidence avec cette technique une forte anisotropie des modules élastiques mesurés à l'arrêt d'un écoulement de cisaillement [213]. Ainsi, pour le système étudié, un gel thixotrope composé de particules de silice fumée dispersées dans une huile de paraffine, le module élastique mesuré à l'arrêt du cisaillement dans la direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement est jusqu'à 200 fois plus important que le module élastique mesuré dans la direction parallèle à la direction de l'écoulement. Ils expliquent cette différence par le fait que les liaisons dans le plan vitesse-gradient de vitesse sont d'avantage affectées par le cisaillement induit par l'écoulement que les liaisons présentes dans le plan vitesse-vorticité. L'anisotropie des modules élastiques diminue ensuite au cours de l'étape de repos mais elle reste notable à l'issue des 4000 secondes de repos.



D'après l'interprétation de nos résultats schématisés en figure 3.40, l'application d'un cisaillement à un taux  $\dot{\gamma}_p > 40 \text{ s}^{-1}$  lors du procédé de production du gel de boehmite permettrait d'obtenir un support de catalyseur présentant une microstructure isotrope tandis que l'application d'un cisaillement à un taux  $\dot{\gamma}_p < 40 \text{ s}^{-1}$  pourrait permettre de fabriquer un support de catalyseur présentant une microstructure anisotrope.

Cependant, les interprétations que nous venons de proposer doivent être considérées avec précaution car les mesures de rhéologie et de diffusion statique aux petits angles ont été analysées en supposant l'écoulement homogène au sein de l'entrefer. Or, le couplage entre la microstructure et l'écoulement peut conduire à différentes hétérogénéités telles que le glissement aux parois, le phénomène de bande de cisaillement ou la coexistence fluide-solide, décrites en partie I.2.5 de l'introduction. L'existence de ces hétérogénéités au sein de l'écoulement obtenu aux différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  peut être testée grâce au dispositif de vélocimétrie ultrasonore présenté en partie III.2 du chapitre 1. Des billes de verre sont alors incorporées lors de la fabrication du gel de boehmite afin de réfléchir le signal ultrasonore. La figure 3.41 compare les profils de vitesse enregistrés au sein de l'entrefer de la géométrie de Couette au cours d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  et d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ . Nous observons qu'au cours de l'étape de cisaillement les profils de vitesse mesurés à  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  s'éloignent du profil attendu pour un fluide newtonien, sans que l'écoulement ne présente toutefois d'hétérogénéité au sein de l'entrefer [Fig. 3.41(b)]. La courbure observée pour ces profils peut être attribuée au comportement fortement rhéofluidifiant du gel, caractérisé dans la partie I.2.2 du chapitre 2. En effet, la contrainte de cisaillement  $\sigma(r)$  au sein de la cellule de Couette n'est pas uniforme mais dépend faiblement de la distance au rotor  $r$  : en notant  $R_1$  le rayon du rotor, la contrainte s'exprime comme  $\sigma(r) = \sigma_0 R_1^2 / (R_1 + r)^2$ . Ainsi en s'éloignant du rotor, la contrainte effectivement appliquée diminue, la viscosité de la suspension augmente, ce qui entraîne un ralentissement local du fluide. Les profils de vitesse mesurés à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  montrent quant à eux le développement progressif d'une bande de cisaillement au sein de la géométrie de Couette [Fig. 3.41(a)]. Ainsi, à la fin des 10 min de cisaillement, l'écoulement au sein de l'entrefer est hétérogène : une bande comprise entre la moitié de l'entrefer et le stator n'est plus cisailée alors que l'autre moitié de l'entrefer, comprise entre le rotor en  $r = 0$  et  $r = 0.5 \text{ mm}$  est cisailée à un taux effectif deux fois plus important que la valeur imposée par le rhéomètre.



**Figure 3.41** – Profils de vitesse au sein de l'entrefer de la géométrie de Couette enregistrés au cours d'un cisaillement à (a)  $\dot{\gamma}_p = 10 \text{ s}^{-1}$  et (b)  $\dot{\gamma}_p = 50 \text{ s}^{-1}$ , à différents instants  $t = 27 \text{ s}$  ( $\bullet$ ),  $t = 60 \text{ s}$  ( $\circ$ ),  $t = 180 \text{ s}$  ( $\circ$ ),  $t = 300 \text{ s}$  ( $\circ$ ),  $t = 420 \text{ s}$  ( $\bullet$ ) et  $t = 597 \text{ s}$  ( $\bullet$ ). La ligne en pointillés montre le profil de vitesse linéaire attendu pour un fluide newtonien dans le régime laminaire, au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Les profils de vitesse sont obtenus en moyennant 50 impulsions ultrasonores successives, enregistrées sur une durée totale  $\delta t = 170 \text{ ms}$  pour  $\dot{\gamma}_p = 10 \text{ s}^{-1}$  et  $\delta t = 30 \text{ ms}$  pour  $\dot{\gamma}_p = 50 \text{ s}^{-1}$ .

Cette évolution peut se comprendre en reprenant l'hypothèse qu'un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  n'est pas suffisant pour empêcher la formation d'agglomérats qui induit une augmentation de la contrainte seuil du système. Or, la contrainte  $\sigma(r)$  diminue avec la distance au rotor jusqu'à devenir inférieure à la contrainte seuil du système. Nous en déduisons ainsi que, pour l'exemple présenté en figure 3.41(a), la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil pour une distance au rotor supérieure à 0.5 mm. L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude en vélocimétrie ultrasonore sont présentés en Annexe B et indiquent que les écoulements obtenus pour un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  sont hétérogènes. Il nous faut donc considérer avec précaution les interprétations proposées précédemment et notamment la valeur du taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$ , la zone de l'entrefer effectivement cisailée à la fin d'une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  étant cisailée à un taux  $\dot{\gamma}$  plus important que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  imposé par le rhéomètre.



# Conclusion et perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons étudié l'impact du cisaillement sur l'évolution de la microstructure et de la rhéologie d'une dispersion de poudre de boehmite dans une solution aqueuse d'acide nitrique. Dans un premier temps, nous avons étudié et modélisé l'impact du cisaillement sur la dynamique de gélification primaire. Dans un second temps, nous avons caractérisé la modification des propriétés de la microstructure du gel par l'histoire du cisaillement.

## Synthèse des résultats obtenus

Au chapitre 2, l'étude de l'évolution de dispersions de particules colloïdales de boehmite au repos a permis de caractériser leur dynamique de gélification ainsi que les propriétés mécaniques et la microstructure des solides mous obtenus. L'impact de la composition chimique a été mis en avant avec une forte dépendance de la cinétique de gélification à la concentration en acide nitrique et une élasticité contrôlée par la concentration en boehmite. La caractérisation rhéologique du gel de référence, concentré à 4% en fraction volumique solide, a montré sa nature de fluide à seuil et son caractère fortement thixotrope. Des analyses de cryo-microscopie électronique en transmission et de diffusion de rayonnement aux petits angles, en dynamique et en statique, ont permis de distinguer trois niveaux dans la microstructure du gel : les cristallites élémentaires, ellipses d'axe principal moyen de 18 nm et d'axe secondaire moyen de 4 nm, agrégées au sein d'agrégats fractaux insécables par cisaillement, de dimension fractale  $d_f = 2.1$  et de rayon hydrodynamique moyen  $R_H = 55$  nm. Ces agrégats s'agglomèrent au sein d'agglomérats fractaux sécables par cisaillement. Ce sont ces agglomérats qui donnent son élasticité au gel, en percolant au sein d'un réseau. Nous avons montré par des mesures de rhéologie que l'évolution temporelle de la viscosité de ces dispersions peut être contrôlée en imposant un écoulement de cisaillement et nous avons proposé un modèle numérique basé sur les équations de bilan de population pour décrire cette évolution. De plus, un gel se forme à l'arrêt du cisaillement selon une dynamique d'autant plus rapide que le taux de cisaillement imposé durant la structuration de la suspension est faible. L'étape de structuration sous cisaillement modifie la microstructure des gels obtenus une fois l'écoulement arrêté, avec notamment, pour des cisaillements à des taux inférieurs à  $25 \text{ s}^{-1}$ , la formation de gels plus élastiques que les gels formés sans étape de cisaillement de la suspension primaire.

Afin de découpler l'effet du cisaillement de l'évolution spontanée de la poudre de boehmite à la suite de sa dispersion au sein d'une solution aqueuse d'acide nitrique, nous avons étudié au chapitre 3 des gels ayant vieilli 7 jours au repos. Un ensemble de protocoles de rhéologie a montré que les propriétés mécaniques des gels de boehmite formés à l'arrêt de l'écoulement peuvent être ajustées en fonction du taux de cisaillement et de la déformation accumulée au cours de l'étape de cisaillement, en se plaçant à des taux de cisaillement suffisamment faibles. Ainsi, un taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c = 40 \text{ s}^{-1}$ , robuste au protocole de rhéologie, délimite deux structures ayant des propriétés rhéologiques distinctes. La microstructure d'un gel formé après l'application d'un fort cisaillement  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$  a des propriétés viscoélastiques linéaires et non-linéaires similaires à celles d'un gel formé durant la gélification primaire de la suspension.

La microstructure se formant à la suite d'un faible taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  diffère de la microstructure initiale du gel : elle est plus élastique, a un spectre de relaxation caractéristique d'une microstructure vitreuse et casse pour des amplitudes de déformation plus faibles. Le protocole de relaxation a également montré que les microstructures formées après une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  présentent une contrainte résiduelle non nulle, contrairement aux microstructures formées après  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ . La contrainte résiduelle ainsi que les propriétés viscoélastiques du gel augmentent de façon logarithmique avec la déformation accumulée pendant la période de cisaillement précédant l'arrêt de l'écoulement. Ce phénomène de "vieillesse accélérée" induit par le cisaillement permet ainsi d'ajuster les propriétés rhéologiques du gel, avec une relation de proportionnalité reliant directement la contrainte résiduelle et l'augmentation des modules viscoélastiques. L'influence du taux de cisaillement sur les propriétés mécaniques a été observée pour l'ensemble d'une gamme de gels de boehmite, dont la composition varie par la concentration en boehmite et/ou la concentration en acide nitrique. Les propriétés linéaires et non-linéaires du gel montrent ainsi la même sensibilité relative au taux de cisaillement quelle que soit sa concentration en boehmite, la concentration en acide nitrique impactant quant à elle le taux de cisaillement critique. Les mesures de rhéo-SAXS/USAXS ont montré que le gel formé après une étape de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 1000 \text{ s}^{-1}$  est caractérisé par une microstructure isotrope. Dans le cas d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ , nous avons observé le développement d'une microstructure anisotrope qui se conserve à l'arrêt du cisaillement.

## Perspectives

Ces travaux mettent donc en évidence l'impact important de l'histoire du cisaillement sur la microstructure des gels de boehmite et sur leurs propriétés mécaniques. Des caractérisations supplémentaires sont cependant nécessaires pour préciser les mécanismes reliant l'anisotropie induite à faible taux de cisaillement, la contrainte résiduelle stockée au sein de la microstructure et l'augmentation des propriétés viscoélastiques. Plusieurs techniques expérimentales pourraient ainsi être utilisées pour décrire plus précisément les caractéristiques de la microstructure formée à faible taux de cisaillement. Nous pourrions tout d'abord compléter l'analyse de rhéo-SAXS en enregistrant l'intensité diffusée dans les plans vitesse-gradient de vitesse et gradient de vitesse-vorticité. La caractérisation des propriétés mécaniques du gel par rhéologie en superposition orthogonale nous renseignerait également sur la modification de la microstructure dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. Enfin, nous pourrions évaluer l'hétérogénéité des microstructures en fonction de l'histoire du cisaillement en caractérisant leur propriétés mécaniques locales. En effet, des dispositifs de nanoindentation permettent de mesurer des modules viscoélastiques compris entre quelques dizaines de Pascal et le gigaPascal, sur des volumes typiques de l'ordre de  $100 \mu\text{m}^3$ .

Lors de ce travail de thèse, nous avons démontré la robustesse des résultats au protocole de rhéologie utilisé ainsi qu'à la composition chimique des gels étudiés. Nous avons cependant travaillé avec un seul type de poudre, caractérisé par des cristallites de type plaquettaire. Il serait intéressant de comparer les résultats obtenus, en particulier la valeur du taux de cisaillement critique, pour d'autres poudres de boehmite, notamment pour des poudres constituées de cristallites fibrillaires. En effet, nous nous attendons à obtenir une dépendance à l'histoire du cisaillement d'autant plus importante que les particules élémentaires sont elles-mêmes anisotropes. Une collaboration avec le Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon a ainsi été entamée afin d'avoir accès à une gamme de poudres de boehmite dont la forme des cristallites est modulable.

Le modèle de bilan de population proposé dans cette étude pourrait être amélioré sur différents points. Une fois les valeurs des différents paramètres d'ajustement optimisés sur l'ensemble des taux de cisaillement, il serait intéressant de valider les résultats obtenus pour d'autres valeurs de la fraction volumique solide en boehmite.

De plus, ce modèle ne prend pour l'instant pas en compte de façon explicite l'impact de la concentration en acide nitrique sur la cinétique de gélification primaire. Il n'offre pas non plus la possibilité d'agglomérer des particules élémentaires de forme anisotrope ni de former des agglomérats anisotropes. L'obtention d'un outil de modélisation du procédé industriel de production de gel de boehmite nécessitera ensuite, d'une part, d'évaluer les performances du modèle en régime d'écoulement turbulent et d'autre part, de coupler le modèle de bilan de population à une modélisation du champ de vitesse dans la cuve agitée utilisée industriellement.

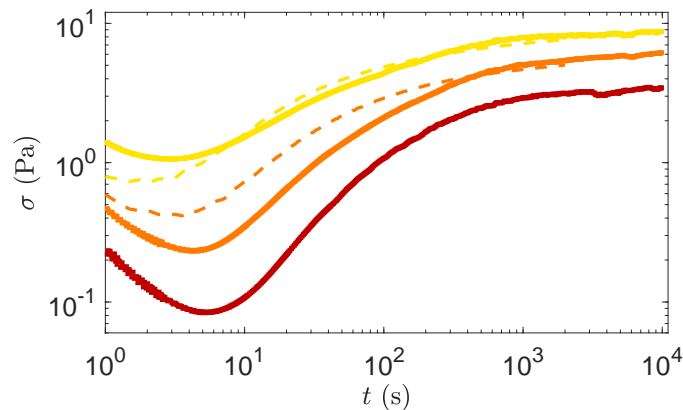
Enfin, cette étude a été réalisée dans le contexte industriel de la fabrication de supports de catalyseurs poreux en alumine-gamma, via la calcination de dispersions de boehmite. Il serait donc intéressant d'étudier l'impact des étapes de séchage et de calcination sur la microstructure du réseau d'agglomérats formant le gel. Nous pouvons notamment nous demander si la porosité du solide obtenu conserve les propriétés d'anisotropie du réseau d'agglomérats.

# Annexe A :

## Impact de l’histoire du cisaillement - Robustesse des résultats à la géométrie

### A.1 Dépendance des contraintes résiduelles à la géométrie

La robustesse des résultats présentés au chapitre 3 a été vérifiée en réalisant de nouvelles séries de mesures avec différentes géométries. Nous avons tout d’abord effectué des mesures de relaxation de la contrainte avec le protocole présenté en partie I.1.1 du chapitre 3 en géométrie cône-plan sablée connectée à un rhéomètre à contrainte imposée différent (MCR 302, Anton Paar). Ces données sont présentées en pointillés sur la figure A1 et sont comparées à des relaxations de contrainte enregistrées sur des durées allant jusqu’à  $10^4$  s en utilisant la même géométrie de Couette et le même rhéomètre que dans le corps du texte. Les données en cône-plan rugueux montrent une évolution non monotone très similaire aux données en géométrie de Couette lisse et convergent quantitativement vers les mêmes contraintes résiduelles. Ces mesures soulignent la robustesse du caractère non-monotone de la relaxation des contraintes vers des contraintes résiduelles significatives pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ . Néanmoins, nous pouvons noter que les relaxations des contraintes ne coïncident pas strictement entre les deux géométries. Cette différence peut s’expliquer par les détails de la dynamique globale des contraintes après l’arrêt de l’écoulement, qui dépendent de la déformation locale de la microstructure, elle-même susceptible de dépendre du taux de cisaillement localement appliqué dans chaque géométrie et du champ de contrainte de cisaillement. En effet, en géométrie cône-plan, le taux de cisaillement et la contrainte sont homogènes alors qu’en géométrie de Couette, ces deux grandeurs diminuent avec la distance à l’axe de rotation.

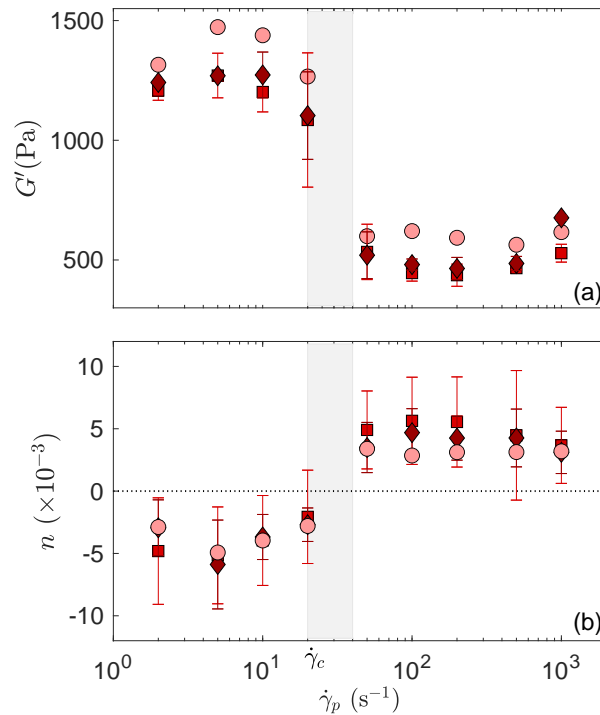


**Figure A1** – Réponse de la contrainte  $\sigma(t)$  après l’arrêt de l’écoulement réalisé en imposant la diminution du taux de cisaillement de  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_p$  à  $\dot{\gamma} = 0$  à  $t = 0$  s. Les symboles carrés correspondent à des expériences réalisées en géométrie de Couette lisse sur une durée de  $10^4$  s, tandis que les lignes en pointillés se réfèrent à des expériences réalisées sur 2000 s dans une géométrie cône-plan sablée (angle de  $2^\circ$  et diamètre de 40 mm) connectée à un rhéomètre à contrainte imposée (MCR 302, Anton Paar). La couleur indique la valeur du taux de cisaillement :  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  (■),  $5 \text{ s}^{-1}$  (■), et  $10 \text{ s}^{-1}$  (■).

Les données en géométrie de Couette lisse nous permettent également de vérifier que les contraintes résiduelles observées pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  ne relaxent pas sur des temps longs. Ainsi pour les trois taux de cisaillement étudiés, la contrainte atteint bien une valeur stationnaire au bout de 1000 s et celle-ci est conservée au moins sur plusieurs heures.

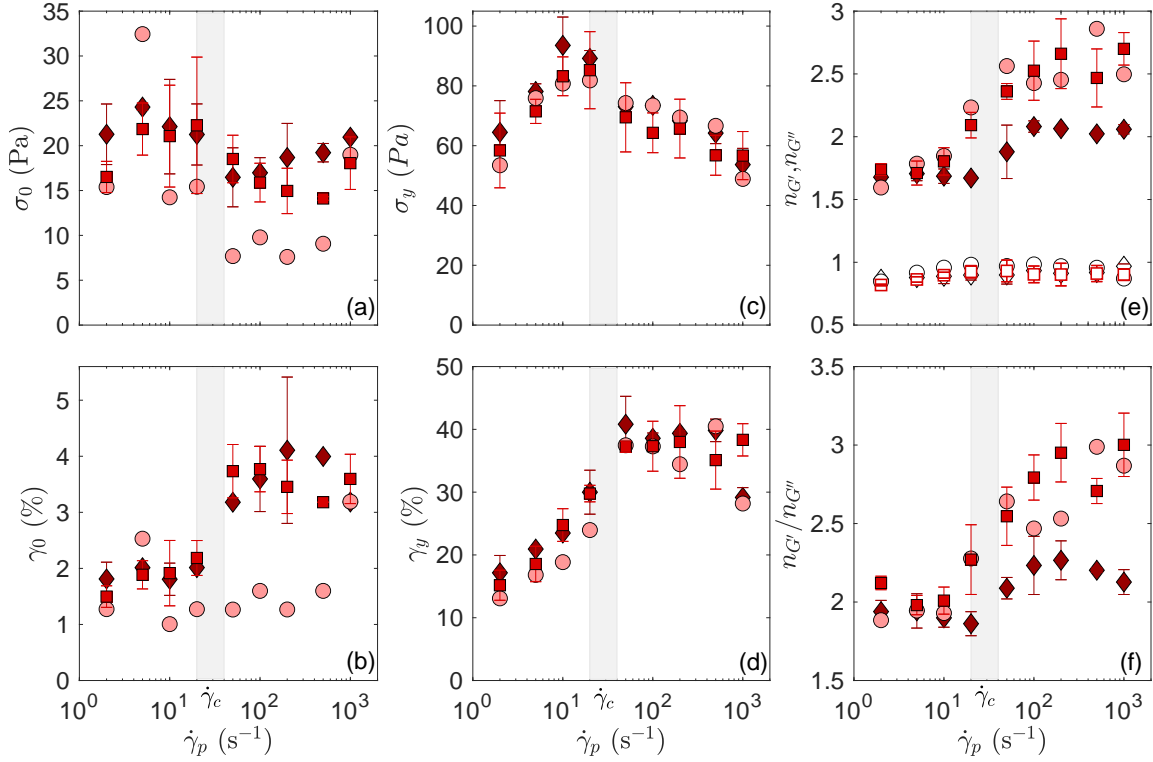
## A.2 Dépendance des propriétés mécaniques linéaires et non-linéaires à la géométrie

Nous avons ensuite vérifié la robustesse à la géométrie utilisée des résultats sur la dépendance des propriétés mécaniques à l'histoire du cisaillement. Nous avons réalisé des mesures suivant le protocole B, présenté par la figure 3.7 du chapitre 3, à l'aide de deux géométries de Couette, différant de la géométrie utilisée dans le corps du texte par leur rugosité ou la taille de l'entrefer. Les figures A2 et A3 comparent ainsi les résultats obtenus pour un rotor lisse de 23 mm de rayon et pour un rotor rugueux de rayon 23.9 mm à ceux obtenus avec le rotor lisse de rayon 24 mm, utilisé dans le corps de texte. La valeur mesurée pour le module élastique  $G'$  après 3000 s de reprise n'est pas modifiée par la rugosité du rotor, et est légèrement plus grande pour un entrefer de 2 mm mais l'allure de la courbe est conservée. Les valeurs mesurées pour la pente  $n$  de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$  pour les deux nouvelles géométries sont comprises dans les barres d'erreur des mesures effectuées dans la géométrie de référence. Les valeurs mesurées pour la contrainte seuil  $\sigma_y$  et la déformation seuil  $\gamma_y$  sont également, pour les deux nouvelles géométries, comprises dans les barres d'erreur de la géométrie de référence.



**Figure A2** – Évolution avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  (a) du module élastique  $G'$  après 3000 s de reprise et (b) de la pente  $n$  de la régression linéaire du facteur de perte en fonction de  $\log(f)$  pour un rotor lisse de 24 mm (■), un rotor lisse de 23 mm (●) et un rotor rugueux de 23.9 mm (◆). Le rectangle gris indique la transition entre les faibles et les forts taux de cisaillement à  $\dot{\gamma}_c = 30 \text{ s}^{-1}$ .



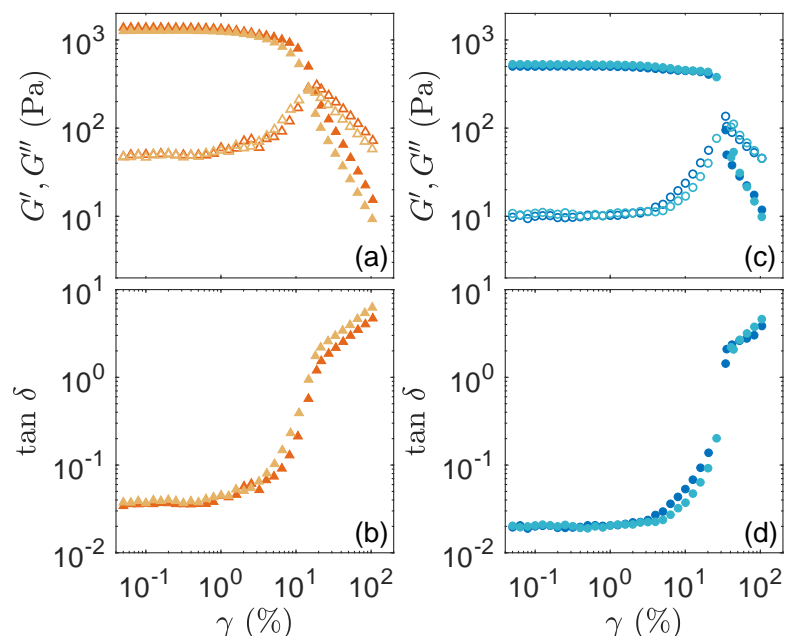


**Figure A3** – Évolution avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  de (a) la contrainte critique  $\sigma_0$ , (b) la déformation critique  $\gamma_0$ , (c) la contrainte seuil  $\sigma_y$ , (d) la déformation seuil  $\gamma_y$ , (e) la valeur absolue des exposants  $n_{G'}$  (symboles pleins) et  $n_{G''}$  (symboles vides) caractérisant respectivement la décroissance en loi de puissance de  $G'$  et de  $G''$  pour  $\gamma > \gamma_y$  et (f) le rapport  $n_{G'} / n_{G''}$ , pour un rotor lisse de 24 mm (■), un rotor lisse de 23 mm (●) et un rotor rugueux de 23.9 mm (◆). Le rectangle gris indique la transition entre faibles et les forts taux de cisaillement.

Les valeurs de contrainte critique  $\sigma_0$  et de déformation critique  $\gamma_0$  sont similaires entre la géométrie de référence et le rotor rugueux, alors que les mesures correspondantes en entrefer de 2 mm présentent une évolution différente, qui peut s'expliquer par la difficulté à déterminer précisément ces deux valeurs. En effet, pour des déformations proches de la déformation critique, le module élastique présente une très faible variation et son évolution n'est pas monotone, de sorte qu'il peut devenir inférieur à la valeur limite déterminant la sortie de la non-linéarité puis augmenter et être à nouveau supérieur à cette limite. Pour  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ , l'exposant  $n_{G'}$  et le rapport des deux exposants  $n_{G'} / n_{G''}$  sont plus faibles pour le rotor rugueux que pour les deux rotors lisses. La vitesse de cisaillement critique calculée pour le rotor rugueux est de  $24 \text{ s}^{-1}$ , le module élastique correspondant est de  $810 \text{ Pa}$ , tandis que nous calculons  $\dot{\gamma}_c = 26 \text{ s}^{-1}$  et  $G'_c = 918 \text{ Pa}$  pour l'entrefer de  $2 \text{ mm}$ . Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées pour la géométrie de référence, mis à part le module élastique légèrement plus élevé pour l'entrefer de  $2 \text{ mm}$ .

### A.3 Impact de la rugosité sur la mise en écoulement du gel

Nous avons finalement comparé les résultats des balayages en amplitude réalisés après une étape de rajouissance à  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et à  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$  avec un rotor lisse ou rugueux. L'évolution avec la déformation de  $G'$  et  $G''$ , présentée par la figure A4, est similaire pour les conditions aux limites lisses et rugueuses, et la chute brutale de  $G'$  près de la limite d'élasticité pour un gel préparé à  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$  est visible pour les deux types de conditions aux limites [Fig. A4(c)].



**Figure A4** – Dépendance à la déformation (a,c) du module élastique  $G'$  (symboles pleins) et du module de perte  $G''$  (symboles vides) et (b, d) du facteur de perte  $\tan \delta$  d'un gel de boehmite obtenu dans une gélification secondaire après une étape de rajeunissement sous  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  pour un rotor lisse ( $\blacktriangle$ ) et un rotor rugueux ( $\triangle$ ) et  $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$  avec un rotor lisse ( $\bullet$ ) et un rotor rugueux ( $\circ$ ).

Ces résultats suggèrent que le glissement à la paroi ne joue pas un rôle significatif pendant les balayages en amplitude et indiquent plutôt une mise en écoulement en volume, possiblement par fracture ou bande de cisaillement dans le cas de la chute brutale du module élastique autour de  $\gamma = 30\%$  pour  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ .

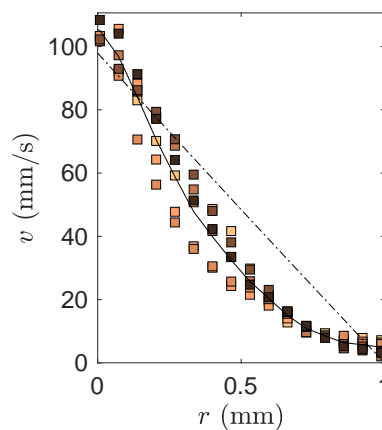
# Annexe B :

## Caractérisation à l'échelle mésoscopique de l'écoulement de cisaillement

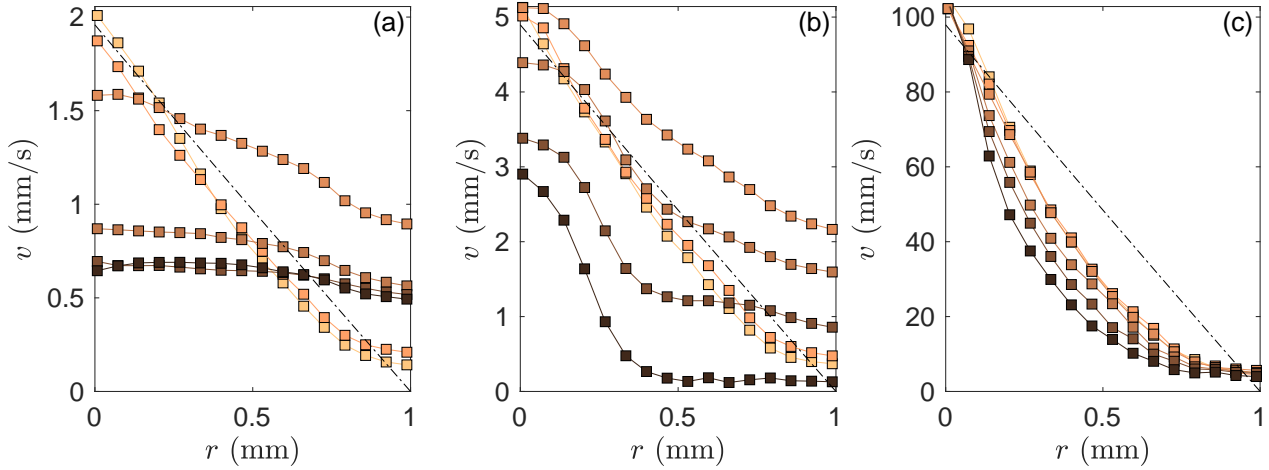
Les résultats présentés dans cette thèse ont été analysés en faisant l'hypothèse d'un écoulement homogène au sein de la cellule de Couette. Cependant, nous pouvons nous demander si les écoulements induits lors des étapes de cisaillement ne sont pas soumis à du glissement à la paroi ou à certaines instabilités couramment rencontrées lors du cisaillement de suspensions colloïdales, telles que des bandes de cisaillement ou des instabilités élastiques.

### B.1 Évolution temporelle des profils de vitesse

Nous avons caractérisé l'écoulement de cisaillement au sein de la cellule de Couette, d'entrefer 1 mm, sur l'ensemble des taux de cisaillement étudiés dans ce travail de thèse à l'aide du dispositif de vélocimétrie ultrasonore présenté en partie III.2 du chapitre 1. Nous avons pour cela fabriqué un gel aux concentrations de référence [B=123,A=15], ensemencé de billes de verre utilisées comme traceurs de l'écoulement. Nous vérifions tout d'abord que le profil radial de vitesse déterminé au sein de l'entrefer ne dépend pas de la hauteur sur laquelle le signal est moyenné. Ainsi la figure B1 présente le profil radial enregistré après 27 secondes de cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$  et moyenné sur des hauteurs de 5 mm. Nous n'observons pas de différence significative entre les différents profils et choisissons donc de réaliser la moyenne du signal sur l'ensemble de la hauteur de la sonde soit 32 mm.



**Figure B1** – Profil radial de vitesse enregistré au cours d'un cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$  à  $t = 27 \text{ s}$ , moyenné sur différentes hauteurs  $z$  : [1,5] mm (◐), [5,10] mm (◑), [10,15] mm (◒), [15,20] mm (◓), [20,25] mm (◔), [25,30] mm (◕) et sur [1,30] mm (en trait plein noir). La ligne en pointillés montre le profil de vitesse linéaire attendu pour un fluide newtonien dans le régime laminaire au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Les profils de vitesse sont obtenus en moyennant 50 impulsions ultrasonores successives, enregistrées sur une durée totale  $\delta t = 30 \text{ ms}$ .



**Figure B2** – Profils radiaux de vitesse, moyennés sur la hauteur de la sonde, enregistrés au cours d’un cisaillement à (a)  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $\dot{\gamma}_p = 5 \text{ s}^{-1}$  et (c)  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$ , à différents instants  $t = 27 \text{ s}$  ( $\bullet$ ),  $t = 60 \text{ s}$  ( $\circ$ ),  $t = 180 \text{ s}$  ( $\circ$ ),  $t = 300 \text{ s}$  ( $\bullet$ ),  $t = 420 \text{ s}$  ( $\bullet$ ) et  $t = 597 \text{ s}$  ( $\bullet$ ). La ligne en pointillés montre le profil de vitesse linéaire attendu pour un fluide newtonien dans le régime laminaire au taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . Les profils de vitesse sont obtenus en moyennant 50 impulsions ultrasonores successives, enregistrées sur une durée totale  $\delta t = 830 \text{ ms}$  pour  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\gamma}_p = 5 \text{ s}^{-1}$  et  $\delta t = 30 \text{ ms}$  pour  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$ .

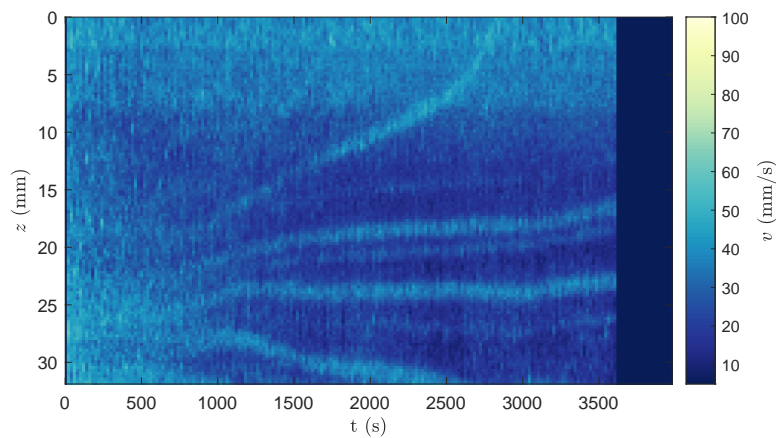
Les profils de vitesse mesurés au cours des 10 min de cisaillement pour trois taux de cisaillements différents,  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{\gamma}_p = 5 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$ , sont présentés dans la figure B2. Nous pouvons identifier la mise en place de trois écoulements différents. Aux taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$  [Fig. B2(a,b)], l’écoulement suit le profil attendu pour un fluide newtonien sur les 60 premières secondes puis dévie progressivement de ce profil de référence avec dans un premier temps une remontée des valeurs de vitesse mesurées au niveau du stator, qui ne respectent plus la condition de vitesse nulle imposée par la paroi du stator. Nous pouvons comprendre cette évolution par la formation sous cisaillement d’une microstructure constituée d’un réseau percolé, glissant à la paroi. Dans un deuxième temps, nous observons un ralentissement de l’écoulement synonyme de glissement également au niveau du rotor. Pour le plus faible de ces deux taux de cisaillement,  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  [Fig. B2(a)], ce ralentissement se traduit par un profil radial de vitesse constant au sein de l’entrefer, caractéristique d’un écoulement dit “bouchon”, qui ralentit progressivement jusqu’à atteindre en fin de cisaillement une valeur quatre fois plus faible que la vitesse imposée au rotor. Dans le cas de l’écoulement à  $\dot{\gamma}_p = 5 \text{ s}^{-1}$  [Fig. B2(b)], nous observons la formation d’une bande de cisaillement. Ainsi, à la fin des 10 min de cisaillement, l’écoulement au sein de l’entrefer est caractérisé par une bande comprise entre la moitié de l’entrefer et le stator qui n’est plus cisailée et l’autre moitié comprise entre le rotor et la moitié de l’entrefer qui est cisailée à un taux effectif d’environ  $6 \text{ s}^{-1}$ . Enfin, l’écoulement cisailé à  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$  est homogène et ne présente pas de glissement notable aux parois. Cependant, les profils radiaux de vitesse le caractérisant dévient au cours du temps du profil newtonien, avec des vitesses au sein de l’entrefer plus faibles que celles prévues par ce profil de référence. La courbure observée pour ces profils peut être attribuée au comportement fortement rhéofluidifiant du gel, caractérisé dans la partie I.2.2 du chapitre 2. En effet, la contrainte de cisaillement  $\sigma(r)$  au sein de la cellule de Couette n’est pas uniforme mais dépend faiblement de la distance au rotor  $r$  : en notant  $R_1$  le rayon du rotor, la contrainte s’exprime comme  $\sigma(r) = \sigma_0 R_1^2 / (R_1 + r)^2$ . Ainsi en s’éloignant du rotor, la contrainte effectivement appliquée diminue, la viscosité de la suspension augmente, ce qui entraîne un ralentissement local du fluide.

Les mesures réalisées sur des taux de cisaillement allant de  $\dot{\gamma}_p = 0.7 \text{ s}^{-1}$  à  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$  ont permis d'identifier les taux de cisaillement correspondant à la transition entre ces différents régimes. Ainsi, la transition entre l'écoulement bouchon et l'écoulement présentant une bande de cisaillement a lieu autour de  $\dot{\gamma}_p = 2 \text{ s}^{-1}$  tandis que la transition entre l'écoulement avec bande de cisaillement et l'écoulement homogène a lieu entre  $\dot{\gamma}_p = 15 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\gamma}_p = 30 \text{ s}^{-1}$ , soit une valeur proche de la valeur de taux de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$  déterminée d'après la sensibilité des propriétés rhéologiques à l'histoire du cisaillement.

Ces résultats nous indiquent que, pour  $\dot{\gamma}_p < \dot{\gamma}_c$ , l'écoulement au sein de la cellule de Couette est hétérogène. L'histoire du cisaillement appliqué à la suspension est alors différente en fonction de la position radiale  $r$  considérée. Ainsi, la suspension proche du rotor est effectivement cisailée sur l'ensemble de l'étape, tandis qu'à proximité du stator, la suspension n'est cisailée que pendant une partie de l'étape de cisaillement. La déformation accumulée par la microstructure formant la suspension varie donc avec la position radiale.

## B.2 Diagramme spatio-temporel de la vitesse obtenu à haut taux de cisaillement

Pour des forts taux de cisaillement, nous avons noté visuellement une migration des billes de verre au sein de rouleaux répartis régulièrement sur la hauteur de la cellule de Couette. Nous avons donc étudié l'évolution sur une heure de l'écoulement dans la direction de vorticité pour les cisaillements  $\dot{\gamma}_p > \dot{\gamma}_c$ . Un exemple de diagramme spatio-temporel de la vitesse obtenu à  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$  est présenté dans la figure B3. L'écoulement, moyenné sur la largeur de l'entrefer, semble homogène sur la hauteur de la sonde pendant les 500 premières secondes de cisaillement. Nous observons ensuite la formation de zones de plus forte vitesse, alternées avec des zones de plus faible vitesse. Le développement de cette instabilité nous indique qu'à  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$  et aux temps longs, l'écoulement n'est pas invariant par translation verticale. L'étude des diagrammes spatio-temporels obtenus à différents taux de cisaillement nous a permis d'identifier le seuil de développement de cette instabilité à environ  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$ . Pour  $\dot{\gamma}_p \geq 100 \text{ s}^{-1}$ , la présence de cette instabilité peut induire une dissipation de l'énergie amenée par le cisaillement du fluide, qui s'ajoute à la dissipation d'origine visqueuse. La viscosité du fluide peut alors être surestimée.



**Figure B3** – Diagramme spatio-temporel de la vitesse  $v(z, t) = \langle v(r, z, t) \rangle_r$  à  $\dot{\gamma}_p = 100 \text{ s}^{-1}$ , moyennée sur la largeur de l'entrefer, illustrant le développement d'une instabilité sous forme de rouleaux.

Pour conclure, l'étude par vélocimétrie ultrasonore de l'écoulement induit par le cisaillement a montré que l'hypothèse d'un écoulement homogène au sein de la cellule de Couette n'est respectée que sur une gamme de cisaillement intermédiaire. En effet, pour  $\dot{\gamma}_p < 15 \text{ s}^{-1}$ , l'écoulement est susceptible de présenter une bande de cisaillement tandis que pour  $\dot{\gamma}_p \geq 100 \text{ s}^{-1}$ , l'écoulement peut être soumis à une instabilité induisant une hétérogénéité de l'écoulement dans la direction verticale aux temps longs.

# Annexe C :

## Étude de sensibilité du modèle de bilan de population

Nous proposons dans cette annexe une analyse de sensibilité du modèle développé en partie II.2 du chapitre 2 au rayon des particules primaires  $R_p$  et à la dimension fractale initiale  $d_{f,i}$ , résumée par la figure C1. Pour ce faire, nous étudions la réponse du modèle à une variation de ces deux données d'entrée, pour les taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs des paramètres  $\beta$  et  $c$  sont fixées d'après les valeurs utilisées dans le corps du texte. Ainsi,  $c = 6.7 \cdot 10^{-20}$  pour l'ensemble des simulations tandis que la valeur de  $\beta$  dépend du taux de cisaillement :  $\beta = 2 \cdot 10^{-16}$  pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  et  $\beta = 5.5 \cdot 10^{-17}$  pour  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ . Nous considérons que le cisaillement à  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  n'induit pas de restructuration quelle que soit la dimension fractale initiale et posons  $d_{f,max} = d_{f,i}$  tandis que nous gardons  $d_{f,max} = 2.41$  pour  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ .

Les agrégats insécables constituent les particules élémentaires de notre système. Une analyse des données de diffusion dynamique de la lumière (DLS) par un modèle polydisperse nous a permis d'évaluer leur taille à  $55 \pm 5 \text{ nm}$ , contre les  $65 \text{ nm}$  estimés en première approche par une analyse supposant la dispersion monodisperse.

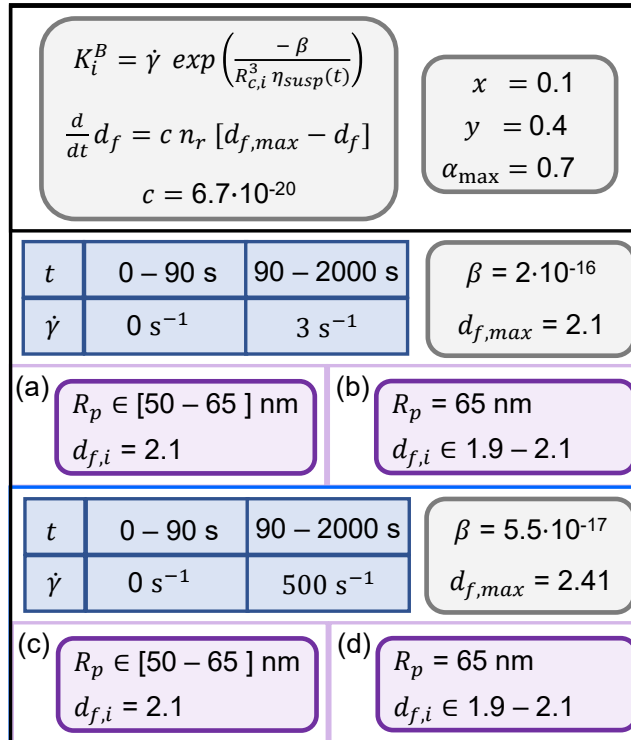
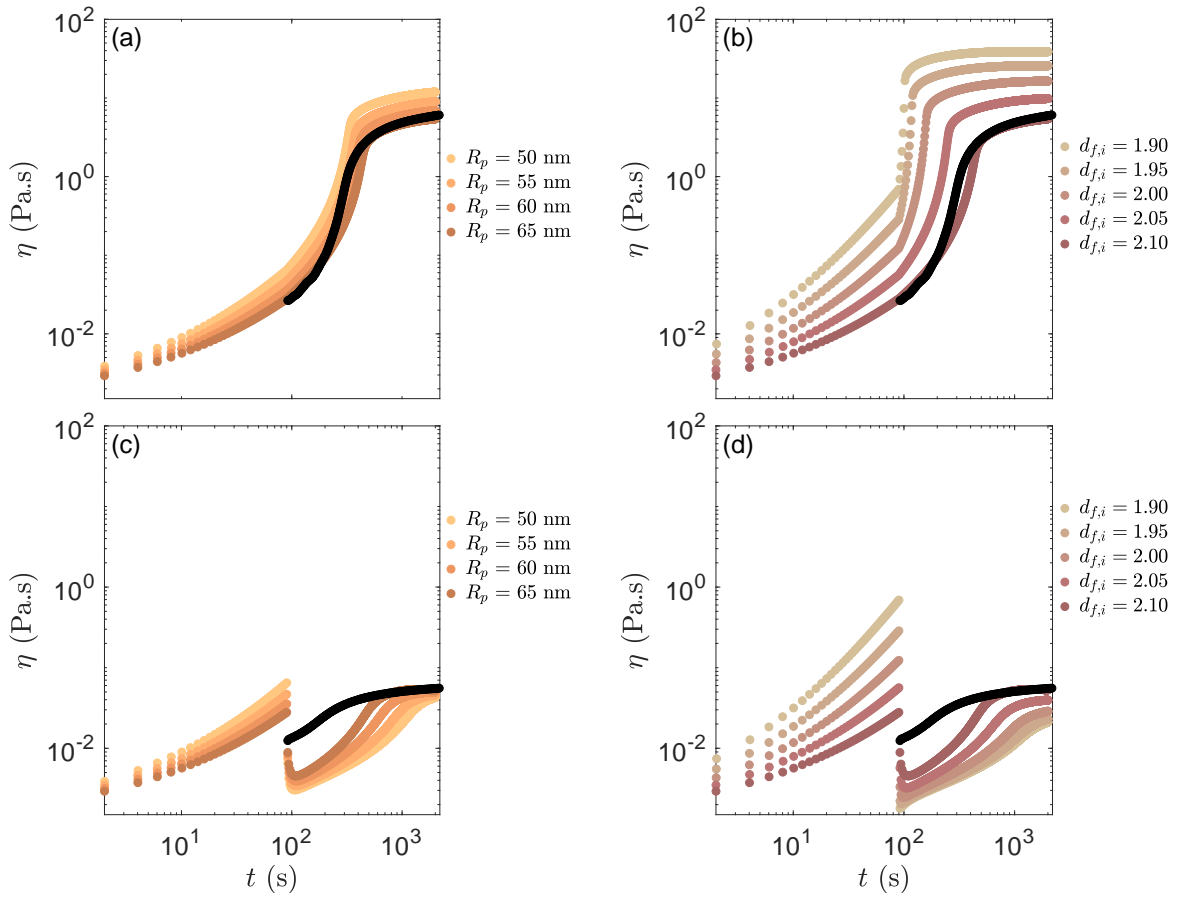


Figure C1 – Représentation schématique de l'étude de sensibilité du modèle développé en partie II.2 du chapitre 2.



**Figure C2** – Évolution temporelle de la viscosité calculée pour  $\dot{\gamma}_p = 0 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 0 \text{ s}$  à  $t = 90 \text{ s}$  et  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$  de  $t = 90 \text{ s}$  à  $t = 2000 \text{ s}$ . Les données d'entrée utilisées sont en (a)  $d_{f,i} = 2.1$  et  $R_p$  varie entre  $50 \text{ nm}$  (●) et  $60 \text{ nm}$  (●) et (b)  $R_p = 65 \text{ nm}$  et  $d_{f,i}$  varie entre  $1.9$  (●) et  $2.1$  (●). La courbe noire correspond aux mesures expérimentales pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ . Même analyse pour  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$  en (c) et (d).

Nous faisons donc varier la valeur du rayon des particules primaires de  $50$  à  $65 \text{ nm}$ , le modèle ayant été ajusté pour  $R_p = 65 \text{ nm}$ . Nous pouvons tout d'abord noter que la valeur de  $R_p$  ne modifie pas l'allure de l'évolution temporelle de la viscosité [Fig. C2(a,c)]. Cependant, la viscosité avant l'application du cisaillement augmente d'autant plus vite que les particules primaires sont petites : à  $t = 2 \text{ s}$ , la viscosité calculée pour  $R_p = 65 \text{ nm}$  est  $1.3$  fois plus importante que celle calculée pour  $R_p = 50 \text{ nm}$  tandis qu'à  $t = 90 \text{ s}$ , ce rapport est de  $2.3$ . Pour  $t > 90 \text{ s}$ , l'évolution de la viscosité avec  $R_p$  diffère en fonction du taux de cisaillement appliqué. Pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ , l'augmentation de  $R_p$  entraîne une diminution de la viscosité calculée sous cisaillement à un temps  $t$  fixé. Ainsi, à  $t = 2000 \text{ s}$  et  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ , la viscosité calculée pour  $R_p = 50 \text{ nm}$  est  $2$  fois plus importante que pour  $R_p = 65 \text{ nm}$  [Fig. C2(a)]. Pour  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ , la valeur finale de viscosité est très peu impactée par la modification de  $R_p$  [Fig. C2(c)]. Cependant l'augmentation de la viscosité jusqu'au point d'inflexion est retardée lorsque  $R_p$  diminue.

Nous faisons ensuite varier la dimension fractale initiale de  $d_{f,i} = 1.9$  à  $d_{f,i} = 2.1$ , soit sur la gamme de valeurs trouvée dans la littérature pour des agglomérats formés dans le régime RLCA [214]. L'évolution temporelle de la viscosité calculée par notre modèle est plus fortement impactée par cette variation. L'allure globale de la courbe est cependant conservée pour les deux taux de cisaillement [Fig. C2(b,d)]. Pour  $t < 90 \text{ s}$ , l'agglomération est induite par le mouvement brownien et la viscosité augmente d'autant plus vite que les



agglomérats formés ont une dimension fractale faible : à  $t = 2$  s, la viscosité calculée pour  $d_{f,i} = 1.9$  est 5 fois plus importante que celle calculée pour  $d_{f,i} = 2.1$  tandis qu'à  $t = 90$  s ce rapport est de 50. Pour  $t > 90$  s, l'évolution de la viscosité avec  $d_{f,i}$  diffère en fonction du taux de cisaillement appliqué. Pour  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ , l'augmentation de  $d_{f,i}$  entraîne une diminution de la viscosité calculée sous cisaillement à un temps  $t$  fixé. Ainsi, à  $t = 2000$  s et  $\dot{\gamma}_p = 3 \text{ s}^{-1}$ , la viscosité calculée pour  $d_{f,i} = 1.9$  est 7 fois plus importante que pour  $d_{f,i} = 2.1$  [Fig. C2(b)]. Pour  $\dot{\gamma}_p = 500 \text{ s}^{-1}$ , la diminution de  $d_{f,i}$  de 2.1 à 1.9 induit une multiplication par un facteur 2.5 de la valeur finale de viscosité et l'augmentation de la viscosité jusqu'au point d'inflexion est retardée [Fig. C2(d)].

De cette analyse, nous concluons que le modèle est robuste à une variation du rayon des particules primaires et de la dimension fractale initiale. Cependant, la valeur de la viscosité aux temps longs est sensible à la valeur de ces deux paramètres, ce qui implique de modifier les valeurs de  $\beta$ ,  $d_{f,\max}$  et  $c$  pour tout changement dans la valeur de ces deux données d'entrée.

# Références bibliographiques

1. IFPEN. *Tout savoir sur le pétrole* <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-fossiles/tout-savoir-petrole>.
2. TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S. & MASSOTH, F. E. in *Catalysis : Science and Technology* (Springer Berlin Heidelberg, 1996).
3. TRAPPE, V., PRASAD, V., CIPELETTI, L., SEGRE, P. N. & WEITZ, D. A. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature* **411**, 772 (2001).
4. BOUZID, M. & DEL GADO, E. in *Handbook of Materials Modeling* (Springer International Publishing, Cham, 2020).
5. MEZZENGA, R., SCHURTENBERGER, P., BURBIDGE, A. & MICHEL, M. Understanding foods as soft materials. *Nature Materials* **4**, 729 (2005).
6. SPICER, P. T., CAGGIONI, M. & SQUIRES, T. M. Complex Fluid Formulations : A Source of Inspiration and Innovation. *American Institute of Chemical Engineers CEP* **116**, 32 (2020).
7. IOANNIDOU, K. *et al.* The crucial effect of early-stage gelation on the mechanical properties of cement hydrates. *Nature Communications* **7**, 12106 (2016).
8. MEWIS, J. & WAGNER, N. J. *Colloidal suspension rheology* (Cambridge University Press, Cambridge et New York, 2012).
9. SPOSITO, G. On Points of Zero Charge. *Environmental Science & Technology* **32**, 2815 (1998).
10. EVERETT, D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II : Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry* **31**, 577 (1972).
11. BEHRENS, S. H. & BORKOVEC, M. Influence of the Secondary Interaction Energy Minimum on the Early Stages of Colloidal Aggregation. *Journal of Colloid and Interface Science* **225**, 460 (2000).
12. POTANIN, A. A., DE ROOIJ, R., VAN DEN ENDE, D. & MELLEMA, J. Microrheological modeling of weakly aggregated dispersions. *The Journal of Chemical Physics* **102**, 5845 (1995).
13. SOKOLOV, S. V., TSCHULIK, K., BATCHELOR-McAULEY, C., JURKSCHAT, K. & COMPTON, R. G. Reversible or not ? Distinguishing agglomeration and aggregation at the nanoscale. *Analytical chemistry* **87**, 10033 (2015).
14. MEAKIN, P. Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation. *Physical Review Letters* **51**, 1119 (1983).
15. KUSTERS, K. A., WIJERS, J. G. & THOENES, D. Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chemical Engineering Science* **52**, 107 (1997).
16. LIN, M. Y. *et al.* Universality in colloid aggregation. *Nature* **339**, 360 (1989).

17. LAZZARI, S., NICOUD, L., JAQUET, B., LATTUADA, M. & MORBIDELLI, M. Fractal-like structures in colloid science. *Advances in colloid and interface science* **235**, 1 (2016).
18. BROWN W. D. & BALL R. C. Computer simulation of chemically limited aggregation. *Journal of Physics A : Mathematical and General* **18**, L517 (1985).
19. VAN OSS, C. J., GIESE, R. F. & COSTANZO, P. M. DLVO and non-DLVO interactions in hectorite. *Clays and Clay Minerals* **38**, 151 (1990).
20. TROMPETTE, J.L. & MEIRELES, M. Ion-specific effect on the gelation kinetics of concentrated colloidal silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* **263**, 522 (2003).
21. MORLET-DECARNIN, L., DIVOUX, T. & MANNEVILLE, S. Slow dynamics and time–composition superposition in gels of cellulose nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics* **156**, 214901 (2022).
22. CHANNELL, G. M. & ZUKOSKI, C. F. Shear and compressive rheology of aggregated alumina suspensions. *AIChE Journal* **43**, 1700 (1997).
23. WINTER, H. H. Glass Transition as the Rheological Inverse of Gelation. *Macromolecules* **46**, 2425 (2013).
24. WINTER, H. H. & MOURS, M. in *Neutron Spin Echo Spectroscopy Viscoelasticity Rheology* 165 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997).
25. JOHNSON, L. C., ZIA, R. N., MOGHIMI, E. & PETEKIDIS, G. Influence of structure on the linear response rheology of colloidal gels. *Journal of Rheology* **63**, 583 (2019).
26. KESHAVARZ, B. *et al.* Time–connectivity superposition and the gel/glass duality of weak colloidal gels. *Proceedings of the National Academy of Sciences. U.S.A.* **118**, e2022339118 (2021).
27. ZACCONE, A., WU, H. & DEL GADO, E. Elasticity of arrested short-ranged attractive colloids : homogeneous and heterogeneous glasses. *Physical Review Letters* **103**, 208301 (2009).
28. WINTER, H. H. & CHAMBON, F. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *Journal of Rheology* **30**, 367 (1986).
29. WU, H., XIE, J.-j. & MORBIDELLI, M. Kinetics of colloidal gelation and scaling of the gelation point. *Soft Matter* **9**, 4437 (2013).
30. DEREK, C., DUCOURET, G., AJDARI, A. & LEQUEUX, F. Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles. *Physical Review E* **67**, 061403 (2003).
31. COUSSOT, P., TABUTEAU, H., CHATEAU, X., TOCQUER, L. & OVARLEZ, G. Aging and solid or liquid behavior in pastes. *Journal of Rheology* **50**, 975 (2006).
32. JOSHI, Y. M. & PETEKIDIS, G. Yield stress fluids and ageing. *Rheologica Acta* **57**, 521 (2018).
33. BOUCHAUD, J.-P. Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems. *Journal de Physique I France* **2**, 1705 (1992).
34. BERTHIER, L. Yield stress, heterogeneities and activated processes in soft glassy materials. *Journal of Physics : Condensed Matter* **15**, S9333 (2003).
35. SHIH, W.-H., SHIH, W. Y., KIM, S.-I., LIU, J. & AKSAY, I. A. Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels. *Physical Review A* **42**, 4772 (1990).
36. YZIQUEL, F., CARREAU, P. J. & TANGUY, P. A. Non-linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions. *Rheologica Acta* **38**, 14 (1999).
37. MIYAZAKI, K., WYSS, H. M., WEITZ, D. A. & REICHMAN, D. R. Nonlinear viscoelasticity of metastable complex fluids. *Europhysics Letters* **75**, 915 (2006).

38. KOUMAKIS, N., PAMVOUXOGLOU, A., POULOS, A. S. & PETEKIDIS, G. Direct comparison of the rheology of model hard and soft particle glasses. *Soft Matter* **8**, 4271 (2012).
39. DAGÈS, N. *Matériaux rhéo-acoustiques* thèse de doct. (Ecole normale supérieure de Lyon, Lyon, 2021).
40. COUSSOT, P. Yield stress fluid flows : A review of experimental data. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **211**, 31 (2014).
41. DENN, M. M. & BONN, D. Issues in the flow of yield-stress liquids. *Rheologica Acta* **50**, 307 (2011).
42. BONN, D., DENN, M. M., BERTHIER, L., DIVOUX, T. & MANNEVILLE, S. Yield stress materials in soft condensed matter. *Reviews of Modern Physics* **89**, 15 (2017).
43. MEWIS, J. & WAGNER, N. J. Thixotropy. *Advances in colloid and interface science* **147-148**, 214 (2009).
44. RADHAKRISHNAN, R., DIVOUX, T., MANNEVILLE, S. & FIELDING, S. M. Understanding rheological hysteresis in soft glassy materials. *Soft Matter* **13**, 1834 (2017).
45. GUYON, E., HULIN, J.-P. & PETIT, L. *Hydrodynamique Physique* 3ème (EDP Sciences, CNRS ÉDITIONS, Paris, 2012).
46. OVARLEZ, G., RODTS, S., CHATEAU, X. & COUSSOT, P. Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta* **48**, 831 (2009).
47. MANNEVILLE, S. Recent experimental probes of shear banding. *Rheologica Acta* **47**, 301 (2008).
48. DIVOUX, T., FARDIN, M. A., MANNEVILLE, S. & LEROUGE, S. Shear Banding of Complex Fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics* **48**, 81 (2016).
49. COUSSOT, P., NGUYEN, Q. D., HUYNH, H. T. & BONN, D. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology* **46**, 573 (2002).
50. PIGNON, F. *et al.* Yield stress thixotropic clay suspension : Investigations of structure by light, neutron, and x-ray scattering. *Physical Review E* **56**, 3281 (1997).
51. WU, H. & MORBIDELLI, M. A Model Relating Structure of Colloidal Gels to Their Elastic Properties. *Langmuir* **17**, 1030 (2001).
52. LIBERTO, T., LE MERRER, M., BARENTIN, C., BELLOTO, M. & COLOMBANI, J. Elasticity and yielding of a calcite paste : scaling laws in a dense colloidal suspension. *Soft Matter* **13**, 2014 (2017).
53. BOSSLER, F., MAURATH, J., DYHR, K., WILLENBACHER, N. & KOOS, E. Fractal approaches to characterize the structure of capillary suspensions using rheology and confocal microscopy. *Journal of Rheology* **62**, 183 (2018).
54. FIOCCO, D., FOFFI, G. & SASTRY, S. Encoding of Memory in Sheared Amorphous Solids. *Physical Review Letters* **112**, 025702 (2014).
55. LAVRETOVICH, M. O., LIU, A. J. & NAGEL, S. R. Period proliferation in periodic states in cyclically sheared jammed solids. *Physical Review E* **96**, 020101 (2017).
56. KEIM, N. C., PAULSEN, J. D., ZERAVCIC, Z., SASTRY, S. & NAGEL, S. R. Memory formation in matter. *Reviews of Modern Physics* **91**, 035002 (2019).
57. MUKHERJI, S., KANDULA, N., SOOD, A. K. & GANAPATHY, R. Strength of Mechanical Memories is Maximal at the Yield Point of a Soft Glass. *Physical Review Letters* **122**, 158001 (2019).
58. BUBAKOVA, P., PIVOKONSKY, M. & FILIP, P. Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state. *Powder Technology* **235**, 540 (2013).

59. TORRES, F. E., RUSSEL, W. B. & SCHOWALTER, W. R. Floc Structure and Growth Kinetics for Rapid Shear Coagulation of Polystyrene Colloids. *Journal of Colloid and Interface Science* **142**, 554 (1991).
60. OLES, V. Shear-Induced Aggregation and Breakup of Polystyrene Latex Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **154**, 351 (1992).
61. SPICER, P. T., KELLER, W. & PRATSINIS, S. E. The Effect of Impeller Type on Floc Size and Structure during Shear-Induced Flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science* **184**, 112 (1996).
62. SERRA, T. AND COLOMER, J. AND CASAMITJANA, X. Aggregation and Breakup of Particles in a Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* **187**, 466 (1997).
63. SERRA, T. & CASAMITJANA, X. Structure of the Aggregates During the Process of Aggregation and Breakup Under a Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* **206**, 505 (1998).
64. ZACCONE, A., WU, H., GENTILI, D. & MORBIDELLI, M. Theory of activated-rate processes under shear with application to shear-induced aggregation of colloids. *Physical Review E* **80**, 051404 (2009).
65. MOKHTARI, T., CHAKRABARTI, A., SORENSEN, C. M., CHENG, C.-y. & VIGIL, D. The effect of shear on colloidal aggregation and gelation studied using small-angle light scattering. *Journal of Colloid and Interface Science* **327**, 216 (2008).
66. BOROMAND, A., JAMALI, S. & MAIA, J. M. Structural fingerprints of yielding mechanisms in attractive colloidal gels. *Soft Matter* **13**, 458 (2017).
67. VARGA, Z. & SWAN, J. W. Large scale anisotropies in sheared colloidal gels. *Journal of Rheology* **62**, 405 (2018).
68. VARGA, Z. *et al.* Hydrodynamics control shear-induced pattern formation in attractive suspensions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **116**, 12193 (2019).
69. WESSEL, R. & BALL, R. C. Fractal aggregates and gels in shear flow. *Physical Review A* **46**, R3008 (1992).
70. SNABRE, P. & MILLS, P. Rheology of Weakly Flocculated Suspensions of Rigid Particles. *Journal de Physique III France* **6**, 1811 (1996).
71. SELOMULYA, C., BUSHHELL, G., AMAL, R. & WAITE, T. D. Aggregation Mechanisms of Latex of Different Particle Sizes in a Controlled Shear Environment. *Langmuir* **18**, 1974 (2002).
72. CONCHUIR, B. O., HARSHE, Y. M., LATTUADA, M. & ZACCONE, A. Analytical Model of Fractal Aggregate Stability and Restructuring in Shear Flows. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, 9109 (2014).
73. WESTON, J. S. *et al.* Connecting particle interactions to agglomerate morphology and rheology of boehmite nanocrystal suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* **572**, 328 (2020).
74. WANG, L., MARCHISIO, D. L., VIGIL, R. D. & FOX, R. O. CFD simulation of aggregation and breakage processes in laminar Taylor-Couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science* **282**, 380 (2005).
75. BECKER, V. & BRIESEN, H. A master curve for the onset of shear induced restructuring of fractal colloidal aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science* **346**, 32 (2010).
76. EGGERSDORFER, M. L., KADAU, D., HERRMANN, H. J. & PRATSINIS, S. E. Fragmentation and restructuring of soft-agglomerates under shear. *Journal of Colloid and Interface Science* **342**, 261 (2010).
77. MASSCHAELE, K., FRANSAER, J. & VERMANT, J. Flow-induced structure in colloidal gels : direct visualization of model 2D suspensions. *Soft Matter* **7**, 7717 (2011).

78. DIVOUX, T., GRECARD, V. & MANNEVILLE, S. Rheological hysteresis in soft glassy materials. *Physical Review Letters* **110**, 018304 (2013).
79. JAMALI, S., ARMSTRONG, R. C. & MCKINLEY, G. H. Multiscale Nature of Thixotropy and Rheological Hysteresis in Attractive Colloidal Suspensions under Shear. *Physical Review Letters* **123**, 248003 (2019).
80. KOUMAKIS, N. *et al.* Tuning colloidal gels by shear. *Soft Matter* **11**, 4640 (2015).
81. HELAL, A., DIVOUX, T. & MCKINLEY, G. H. Simultaneous Rheoelectric Measurements of Strongly Conductive Complex Fluids. *Physical Review Applied* **6** (2016).
82. NARAYANAN, A., MUGELE, F. & DUIJS, M. H. G. Mechanical History Dependence in Carbon Black Suspensions for Flow Batteries : A Rheo-Impedance Study. *Langmuir* **33**, 1629 (2017).
83. KEENTOK, M. The measurement of the yield stress of liquids. *Rheologica Acta* **21**, 325 (1982).
84. BALLAUFF, M. *et al.* Residual stress in glasses. *Physical Review Letters* **110**, 215701 (2013).
85. LIDON, P., VILLA, L. & MANNEVILLE, S. Power-law creep and residual stresses in a carbopol gel. *Rheologica Acta* **56**, 307 (2017).
86. MOGHIMI, E., JACOB, A. R. & PETEKIDIS, G. Residual stresses in colloidal gels. *Soft Matter* **13**, 7824 (2017).
87. MOHAN, L., BONNECAZE, R. & CLOITRE, M. Microscopic Origin of Internal Stresses in Jammed Soft Particle Suspensions. *Physical Review Letters* **111**, 268301 (2013).
88. De SOUZA MENDES, P. R. & THOMPSON, R. L. A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **187-188**, 8 (2012).
89. JELDRES, R. I., FAWELL, P. D. & FLORIO, B. J. Population balance modelling to describe the particle aggregation process : A review. *Powder Technology* **326**, 190 (2018).
90. TURETTA, L. & LATTUADA, M. Brownian Dynamics simulations of shear-induced aggregation of charged colloidal particles in the presence of hydrodynamic interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* (2022).
91. JAMALI, S., MCKINLEY, G. H. & ARMSTRONG, R. C. Microstructural Rearrangements and their Rheological Implications in a Model Thixotropic Elastoviscoplastic Fluid. *Physical Review Letters* **118**, 048003 (2017).
92. BANTAWA MINASPI, FONTAINE-SEILER WAYAN A, OLMSTED PETER D & DEL GADO EMANUELA. Microscopic interactions and emerging elasticity in model soft particulate gels. *Journal of Physics : Condensed Matter* **33**, 414001 (2021).
93. VON SMOLUCHOWSKI, M. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulations-Kinetik Kolloider Lösungen. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 129 (1917).
94. LATTUADA, M., ZACCONE, A., WU, H. & MORBIDELLI, M. Population-balance description of shear-induced clustering, gelation and suspension viscosity in sheared DLVO colloids. *Soft Matter* **12**, 5313 (2016).
95. BIGGS, C. A. & LANT, P. A. Modelling activated sludge flocculation using population balances. *Powder Technology* **124**, 201 (2002).
96. BALDYGA, J. & JASIŃKA, M. Effects of fluid motion and mixing on particle agglomeration and coating during precipitation. *Chemical Engineering Science* **60**, 1 (2005).
97. FUCHS, N. über die Stabilität und Aufladung der Aerosole. *Zeitschrift für Physik* **89** (1934).

98. SAFFMAN, P. G. & TURNER, J. S. On the collision of drops in turbulent clouds. *Journal of Fluid Mechanics* **1**, 16 (1956).
99. BALDYGA, J. *et al.* Shear Flow of Aggregated Nanosuspensions—Fundamentals and Model Formulation. *Journal of Dispersion Science and Technology* **29**, 564 (2008).
100. BARTHELMES, G., PRATSINIS, S. & BUGGISCH, H. Particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation. *Chemical Engineering Science* **58**, 2893 (2003).
101. VEERAPANENI, S. & WIESNER, M. R. Hydrodynamics of Fractal Aggregates with Radially Varying Permeability. *Journal of Colloid and Interface Science* **177**, 45 (1996).
102. BRINKMAN, H. C. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Flow, Turbulence and Combustion* **1**, 27 (1949).
103. HAN, M. & LAWLER, D. F. The (Relative) Insignificance of G in Flocculation. *Journal - American Water Works Association* **84**, 79 (1992).
104. ADLER, P. M. Streamlines in and around porous particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **81**, 531 (1981).
105. KUSTERS, K. A. *The influence of turbulence on aggregation of small particles in agitated vessels* thèse de doct. (Technische Univ., Eindhoven, 1991).
106. SELOMULYA, C., BUSHELL, G., AMAL, R. & WAITE, T. D. Understanding the role of restructuring in focculation : The application of a population balance model. *Chemical Engineering Science* **58**, 327 (2003).
107. FRANÇOIS, R. J. Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Research* **21**, 1023 (1987).
108. ANDREW A. POTANIN. On the Computer Simulation of the Deformation and Breakup of Colloidal Aggregates in Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* **157**, 399 (1993).
109. PUISTO, A., ILLA, X., MOHTASCHEMI, M. & ALAVA, M. J. Modeling the viscosity and aggregation of suspensions of highly anisotropic nanoparticles. *The European physical journal. E, Soft matter* **35**, 6 (2012).
110. PANDYA, J. D. & SPIELMAN, L. A. Flocc breakage in agitated suspensions : Effect of agitation rate. *Chemical Engineering Science* **38**, 1983 (1983).
111. HARSHE, Y. M. & LATTUADA, M. Breakage rate of colloidal aggregates in shear flow through stokesian dynamics. *Langmuir* **28**, 283 (2012).
112. CHEN, W., FISHER, R. R. & BERG, J. C. Simulation of particle size distribution in an aggregation-breakup process. *Chemical Engineering Science* **45**, 3003 (1990).
113. JELDRES, R. I., CONCHA, F. & TOLEDO, P. G. Population balance modelling of particle flocculation with attention to aggregate restructuring and permeability. *Advances in colloid and interface science* **224**, 62 (2015).
114. COULALOGLOU, C.A. & TAVLARIDES, L.L. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science* **32**, 1289 (1977).
115. ZIMM, B. H. Apparatus and Methods for Measurement and Interpretation of the Angular Variation of Light Scattering; Preliminary results on Polystyrene Solutions. *The Journal of Chemical Physics* **16**, 1099 (1948).
116. SPICER, P. T. & PRATSINIS, S. E. Coagulation and fragmentation : Universal steady-state particle-size distribution. *AIChE Journal* **42**, 1612 (1996).

117. BONANOMI, E., SEFCIK, J., MORARI, M. & MORBIDELLI, M. Analysis and Control of a Turbulent Coagulator. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43**, 6112 (2004).
118. KRIEGER, I. M. & DOUGHERTY, T. J. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology* **3**, 137 (1959).
119. YAMAMOTO, T. White-Metzner type viscoelastic model for cellulose nanofiber suspensions based on population balance equations for fiber floc aggregation-breakage. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **264**, 98 (2019).
120. GALLO-MOLINA, J. P., LESAGE, K. & NOPENS, I. Numerical Validation of a Population Balance Model Describing Cement Paste Rheology. *Materials* **13**, 1249 (2020).
121. EUZEN, P. *et al.* in *Handbook of porous solids* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002).
122. LEVIN, I. & BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs : Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 1995 (1998).
123. KAROUIA, F., BOUALLEG, M., DIGNE, M. & ALPHONSE, P. Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) regarding its peptization ability. *Powder Technology* **237**, 602 (2013).
124. LI, J., WU, Q. & WU, J. in *Handbook of nanoparticles* 295 (Springer International Publishing Switzerland, Cham, 2016).
125. ZHANG, X. *et al.* Size and Morphology Controlled Synthesis of Boehmite Nanoplates and Crystal Growth Mechanisms. *Crystal Growth & Design* **18**, 3596 (2018).
126. TRIMM, D. L. & STANISLAUS, A. The control of pore size in alumina catalyst supports : a review. *Applied Catalysis* **21**, 215 (1986).
127. BOKHIMI, X., TOLEDO-ANTONIO, J. A., GUZMÁN-CASTILLO, M. L. & HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F. Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite. *Journal of Solid State Chemistry* **159**, 32 (2001).
128. WOOD, R., FORNASIERO, D. & RALSTON, J. Electrochemistry of the boehmite-water interface. *Colloids and Surfaces* **51**, 389 (1990).
129. SPEYER, L., HUMBERT, S., BIZIEN, T., LECOCQ, V. & HUGON, A. Peptization of boehmites with different peptization index : An electron microscopy and synchrotron small-angle X-ray scattering study. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **603**, 125175 (2020).
130. LUO, L., CAI, W., ZHOU, J. & LI, Y. Facile synthesis of boehmite/PVA composite membrane with enhanced adsorption performance towards Cr(VI). *Journal of hazardous materials*, 452 (2016).
131. ZHANG, M., WU, Z., MENG, F. & LIN, H. Facile preparation of grass-like hierarchical structured  $\gamma$ -AlOOH coated stainless steel mesh with superhydrophobic and superoleophilic for highly efficient oil-water separation. *Separation and Purification Technology* **212**, 347 (2019).
132. OLIVEIRA, P. N. *et al.* Preparation and characterization of crosslinked PVAL membranes loaded with boehmite nanoparticles for fuel cell applications. *Journal of Applied Polymer Science* **131**, 40148 (2014).
133. BAI, X. *et al.* Efficient and tuneable photoluminescent boehmite hybrid nanoplates lacking metal activator centres for single-phase white LEDs. *Nature Communications* **5**, 5702 (2014).
134. SHEN, L., HU, C., SAKKA, Y. & HUANG, Q. Study of phase transformation behaviour of alumina through precipitation method. *Journal of Physics D : Applied Physics* **45**, 215302 (2012).



135. DROUIN, J. M., CHOPIN, T., NORTIER, P. & VAN DAMME, H. Rheology and Structure of Peptized Boehmite Pastes. *Journal of Colloid and Interface Science* **125**, 314 (1988).
136. SONG, K. C. & CHUNG, I. J. Rheological properties of aluminum hydroxide sols during sol-gel transition. *J. Non-Cryst. Solids* **107**, 193 (1989).
137. BUINING, P., PHILIPSE, A. P. & LEKKERKERKER, H. N. W. Phase Behavior of Aqueous Dispersions of Colloidal Boehmite Rods. *Langmuir* **10**, 2106 (1990).
138. CRISTIANI, C., GROSSALE, A. & FORZATTI, P. Study of the physico-chemical characteristics and rheological behaviour of boehmite dispersions for dip-coating applications. *Topics in Catalysis* **42-43**, 455 (2007).
139. FAUCHADOUR, D. *Étude de la peptisation de la boehmite* thèse de doct. (Université d'Orléans, Orléans, 2000).
140. MORIN, C. *Préparation d'alumine à porosité contrôlée : étude de l'interaction de la boehmite dans des solvants et des propriétés fonctionnelles des matériaux résultants*. thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2014).
141. GALLOIS, C. *Etude des propriétés physico-chimiques de suspensions de boehmite. Application aux supports catalytiques* thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2016).
142. SASOL. *Sasol PURAL and CATAPAL | Chemicals Products | Inorganics Products | High Purity Aluminas Products | High Purity Aluminas Products* | <https://products.sasol.com/pic/products/home/grades/AS/5pural-and-catapal/index.html>.
143. SASOL. *Sasol DISPERAL and DISPAL | Chemicals Products | Inorganics Products | High Purity Disperse Boehm Products | High Purity Disperse Boehm Products* | <https://products.sasol.com/pic/products/home/grades/US/5dispereal-and-dispal/index.html>.
144. ISLAM, A., CHAN, E.-S., TAUFIQ-YAP, Y. H., TEO, S. H. & HOQUE, A. Studies on the rheological properties of aluminium oxihydroxide (boehmite) colloidal suspension. *Ceramics International* **40**, 3779 (2014).
145. FAUCHADOUR, D., KOLENDA, F., ROULEAU, L., BARRÉ, L. & NORMAND, L. Peptization mechanisms of boehmite used as precursors for catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* **143**, 453 (2002).
146. NASKAR, M. K., CHATTERJEE, M. & GANGULI, D. Rheological properties of boehmite sols during ageing at room temperature ( $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ) under closed condition. *Bulletin of Materials Science* **25**, 115 (2002).
147. NALLET, F. Introduction à la diffusion aux petits angles. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **11**, 17 (2010).
148. TEIXEIRA, J. Small-angle scattering by fractal systems. *Journal of applied crystallography* **21**, 781 (1988).
149. KOTLARCHYK, M., STEPHENS, R. B. & HUANG, J. S. Study of Schultz distribution to model polydispersity of microemulsion droplets. *The Journal of Physical Chemistry* **92**, 1533 (1988).
150. NARAYANAN, T. *et al.* Performance of the time-resolved ultra-small-angle X-ray scattering beamline with the Extremely Brilliant Source. *Journal of applied crystallography* **55**, 98 (2022).
151. NIČ, M., JIRÁT, J., KOŠATA, B., JENKINS, A. & MCNAUGHT, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009).
152. TAYLOR, G. I. VIII. Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **223**, 289 (1923).

153. LARSON, R. G. Instabilities in viscoelastic flows. *Rheologica Acta* **31**, 213 (1992).
154. ALIBENYAHIA, B., LEMAITRE, C., NOUAR, C. & AIT-MESSAOUDENE, N. Revisiting the stability of circular Couette flow of shear-thinning fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **183-184**, 37 (2012).
155. LI, Z. & KHAYAT, R. E. A non-linear dynamical system approach to finite amplitude Taylor-Vortex flow of shear-thinning fluids. *International Journal for Numerical Methods in Fluids* **45**, 321 (2004).
156. BARNES, H. A. Thixotropy - a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **70**, 1 (1997).
157. MANNEVILLE, S., BÉCU, L. & COLIN, A. High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids. *The European Physical Journal Applied Physics* **28**, 361 (2004).
158. GALLOT, T. *et al.* Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry : Principle and illustration. *The Review of scientific instruments* **84**, 045107 (2013).
159. NARAYANAN, T., DATTANI, R., MÖLLER, J. & KWAŚNIEWSKI, P. A microvolume shear cell for combined rheology and x-ray scattering experiments. *The Review of scientific instruments* **91**, 085102 (2020).
160. EWOLDT, R. H., JOHNSTON, M. T. & CARETTA, L. M. in *Complex fluids in biological systems* 207 (Springer, New York, N.Y., 2015).
161. ALPHONSE, P. & COURTY, M. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. *Thermochimica Acta* **425**, 75 (2005).
162. CASSIANO GASPAR, S. *Mise en forme par extrusion de supports de catalyseurs à base d'alumine et à microstructure multi-échelles : effet de la composition granulaire et du liant sur les propriétés des matériaux* thèse de doct. (INSA de Lyon, Lyon, 2013).
163. RAMSAY, J. D. F., DAISH, S. R. & WRIGHT, C. J. Structure and stability of concentrated boehmite sols. *Faraday Discussions* **65**, 65 (1978).
164. KOPPEL, D. E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy : the method of cumulants. *The Journal of Chemical Physics* **57**, 4814 (1972).
165. BERNE, B. J. & PECORA, R. *Dynamic Light Scattering, with application to Chemistry, Biology and Physics* 2nd edition (Dover publication Inc., 2000).
166. ZHANG, C. *et al.* Characterizing the Brownian Diffusion of Nanocolloids and Molecular Solutions : Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy vs Dynamic Light Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B* **124**, 4631 (2020).
167. PONS, T., UYEDA, H. T., MEDINTZ, I. L. & MATTOUSSI, H. Hydrodynamic dimensions, electrophoretic mobility, and stability of hydrophilic quantum dots. *The journal of physical chemistry. B* **110**, 20308 (2006).
168. GLATTER, O. in *Scattering Methods and their Application in Colloid and Interface Science* 19 (Elsevier, 2018).
169. FERRI, G. *Identification et étude des descripteurs pertinents du solide lors de la synthèse de la boehmite* thèse de doct. (Sciences et technologies de l'information et de la communication, Orsay, 2021).
170. MARQUES, F. A. d. M., ANGELINI, R., RUOCCO, G. & RUZICKA, B. Isotopic Effect on the Gel and Glass Formation of a Charged Colloidal Clay : Laponite. *The journal of physical chemistry. B* **121**, 4576 (2017).
171. TANAKA, H., MEUNIER, J. & BONN, D. Nonergodic states of charged colloidal suspensions : Repulsive and attractive glasses and gels. *Physical Review E* **69**, 031404 (2004).

172. SOMASUNDARAN, P. & RUNKANA, V. Modeling flocculation of colloidal mineral suspensions using population balances. *International Journal of Mineral Processing* **72**, 33 (2003).
173. LIU, X. *et al.* Understanding the coagulation mechanism and floc properties induced by Fe(VI) and FeCl<sub>3</sub> : population balance modeling. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* **83**, 2377 (2021).
174. De ROOIJ, R., van den ENDE, D., DUIJS, M. H. G. & MELLEMA, J. Elasticity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions. *Physical Review E* **49**, 3038 (1994).
175. TRAPPE, V. & WEITZ, D. A. Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. *Physical Review Letters* **85**, 449 (2000).
176. PRASAD, V. *et al.* Universal features of the fluid to solid transition for attractive colloidal particles. *Faraday Discussion* **123**, 1 (2003).
177. AIME, S., CIPELLETTI, L. & RAMOS, L. Power law viscoelasticity of a fractal colloidal gel. *Journal of Rheology* **62**, 1429 (2018).
178. MILLS, J. N., WAGNER, N. J. & MONDAL, P. Relating chemical composition, structure, and rheology in alkali-activated aluminosilicate gels. *Journal of the American Ceramic Society* **104**, 572-583 (2021).
179. PURNOMO, E. H., van den ENDE, D., VANAPALLI, S. A. & MUGELE, F. Glass Transition and Aging in Dense Suspensions of Thermosensitive Microgel Particles. *Physical Review Letters* **101**, 238301 (2008).
180. DEL GADO, E., FIERRO, A., de ARCANGELIS, L. & CONIGLIO, A. Slow dynamics in gelation phenomena : from chemical gels to colloidal glasses. *Physical Review E* **69**, 051103 (2004).
181. De MICHELE, C., DEL GADO, E. & LEPORINI, D. Scaling between structural relaxation and particle caging in a model colloidal gel. *Soft Matter* **7**, 4025 (2011).
182. SELOMULYA, C., AMAL, R., BUSHELL, G. & WAITE, T. D. Evidence of Shear Rate Dependence on Restructuring and Breakup of Latex Aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science* **236**, 67 (2001).
183. ANTUNES, E. *et al.* Modelling PCC flocculation by bridging mechanism using population balances : Effect of polymer characteristics on flocculation. *Chemical Engineering Science* **65**, 3798 (2010).
184. SANG, Y. & ENGLEZOS, P. Flocculation of precipitated calcium carbonate (PCC) by cationic tapioca starch with different charge densities. I : Experimental. *Colloids and Surfaces A* **414**, 512 (2012).
185. BECKER, V., SCHLAUCH, E., BEHR, M. & BRIESEN, H. Restructuring of colloidal aggregates in shear flows and limitations of the free-draining approximation. *Journal of Colloid and Interface Science* **339**, 362 (2009).
186. LIEU, U. T. & HARADA, S. Restructuring capability of non-fractal aggregate in simple shear flow. *Advanced Powder Technology* **27**, 1037 (2016).
187. HOEKSTRA, H., VERMANT, J., MEWIS, J. & FULLER, G. Flow-induced anisotropy and reversible aggregation in two-dimensional suspensions. *Langmuir* **19**, 9134 (2003).
188. VARADAN, P. & SOLOMON, M. J. Shear-Induced Microstructural Evolution of a Thermoreversible Colloidal Gel. *Langmuir* **17**, 2918 (2001).
189. HOEKSTRA, H., MEWIS, J., NARAYANAN, T. & VERMANT, J. Multi Length Scale Analysis of the Microstructure in Sticky Sphere Dispersions during Shear Flow. *Langmuir* **21**, 11017 (2005).
190. KAO, P.-K., SOLOMON, M. J. & GANESAN, M. Shape anisotropy enhances the elasticity of colloidal gels through mechanisms that act multiplicatively. *arXiv preprint cond-mat.soft/arXiv :2107.03422* (2021).

191. LARSON, R. G. & WEI, Y. A review of thixotropy and its rheological modeling. *Journal of Rheology* **63**, 477 (2019).
192. WEI, Y., SOLOMON, M. J. & LARSON, R. G. Time-dependent shear rate inhomogeneities and shear bands in a thixotropic yield-stress fluid under transient shear. *Soft Matter* **15**, 7956 (2019).
193. GRENARD, V., DIVOUX, T., TABERLET, N. & MANNEVILLE, S. Timescales in creep and yielding of attractive gels. *Soft Matter* **10**, 1555 (2014).
194. MURPHY, K. A., KRUPPE, J. W. & JAEGER, H. M. Memory in Nonmonotonic Stress Relaxation of a Granular System. *Physical Review Letters* **124**, 168002 (2020).
195. MANDAL, R., TAPIAS, D. & SOLLICH, P. Memory in non-monotonic stress response of athermal disordered solid. *Physical Review Research* **3**, 043153 (2021).
196. HENDRICKS, J. *et al.* Nonmonotonic Stress Relaxation after Cessation of Steady Shear Flow in Supramolecular Assemblies. *Physical Review Letters* **123**, 218003 (2019).
197. HAMAKER, H. The London-Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica IV* **10**, 1058 (1937).
198. NAKOUZI, E. *et al.* Impact of Solution Chemistry and Particle Anisotropy on the Collective Dynamics of Oriented Aggregation. *ACS Nano* **12**, 10114 (2018).
199. KRZYSKO, A. J. *et al.* Correlating inter-particle forces and particle shape to shear-induced aggregation/fragmentation and rheology for dilute anisotropic particle suspensions : A complementary study via capillary rheometry and in-situ small and ultra-small angle X-ray scattering. *Journal of Colloid and Interface Science* **576**, 47 (2020).
200. JAMALI, S., ARMSTRONG, R. C. & MCKINLEY, G. H. Time-rate-transformation framework for targeted assembly of short-range attractive colloidal suspensions. *Materials Today Advances* **5**, 100026 (2020).
201. LIBERTO, T., LE MERRER, M., MANNEVILLE, S. & BARENTIN, C. Interparticle attraction controls flow heterogeneity in calcite gels. *Soft Matter* **16**, 9217 (2020).
202. VIASNOFF, V. & LEQUEUX, F. Rejuvenation and Overaging in a Colloidal Glass under Shear. *Physical Review Letters* **89**, 065701 (2002).
203. LACKS, D. J. & OSBORNE, M. J. Energy Landscape Picture of Overaging and Rejuvenation in a Sheared Glass. *Physical Review Letters* **93**, 255501 (2004).
204. JOSHI, Y. M. Dynamics of colloidal glasses and gels. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **5**, 181 (2014).
205. MOHRAZ, A. & SOLOMON, M. J. Orientation and rupture of fractal colloidal gels during start-up of steady shear flow. *Journal of Rheology* **49**, 657-681 (2005).
206. RAJARAM, B. & MOHRAZ, A. Microstructural response of dilute colloidal gels to nonlinear shear deformation. *Soft Matter* **6**, 2246 (2010).
207. SANTOS, P. H. S., CAMPANELLA, O. H. & CARIGNANO, M. A. Effective attractive range and viscoelasticity of colloidal gels. *Soft Matter* **9**, 709-714 (2013).
208. Van DOORN, J. M., VERWEIJ, J. E., SPRAKEL, J. & van der GUCHT, J. Strand Plasticity Governs Fatigue in Colloidal Gels. *Physical Review Letters* **120**, 208005 (2018).
209. JOHNSON, L. C., LANDRUM, B. J. & ZIA, R. N. Yield of reversible colloidal gels during flow start-up : release from kinetic arrest. *Soft Matter* **14**, 5048 (2018).

210. OSUJI, C. O., KIM, C. & WEITZ, D. A. Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Physical Review E* **77**, 060402(R) (2008).
211. PIGNON, F., MAGNIN, A. & PIAU, J.-M. Butterfly Light Scattering Pattern and Rheology of a Sheared Thixotropic Clay Gel. *Physical Review Letters* **79**, 4689 (1997).
212. VERMANT, J., WALKER, L., MOLDENAERS, P. & MEWIS, J. Orthogonal versus parallel superposition measurements. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **79**, 173 (1998).
213. COLOMBO, G. *et al.* Superposition rheology and anisotropy in rheological properties of sheared colloidal gels. *Journal of Rheology* **61**, 1035 (2017).
214. JUNGBLUT, S., JOSWIG, J.-O. & EYCHMÜLLER, A. Diffusion- and reaction-limited cluster aggregation revisited. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 5723 (2019).