



HAL
open science

Identification et etude de descripteurs du malaxage d'une p

Mathilde Auxois

► **To cite this version:**

Mathilde Auxois. Identification et etude de descripteurs du malaxage d'une pâte de boehmite pour la c
Génie chimique. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2024. Français. NNT:
2024ENSL0066 . tel-04890319

HAL Id: tel-04890319

<https://theses.hal.science/tel-04890319v1>

Submitted on 16 Jan 2025

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

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



THÈSE

en vue de l'obtention du grade de Docteur, délivré par
l'ÉCOLE NORMALE SUPERIEURE DE LYON

École Doctorale N°52
Physique et Astrophysique de Lyon

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 29/11/2024, par :

AUXOIS Mathilde

Identification et étude de descripteurs du malaxage d'une pâte de boehmite pour la conception de nouveaux solides

Devant le jury composé de :

GERARDIN	Corine	Directrice de recherche, Université de Montpellier	Rapportrice
RADJAI	Franck	Directeur de recherche, Université de Montpellier	Rapporteur
MINIERE	Marine	Personnalité scientifique, IFP Energies nouvelles	Examinatrice
BAZER-BACHI	Delphine	Personnalité scientifique, Axens	Examinatrice
REVERON	Helen	Directrice de recherche, Institut national des sciences appliquées de Lyon	Examinatrice
STARON	Lydie	Chargée de recherche, Sorbone Université	Examinatrice
MANNEVILLE	Sébastien	Professeur des universités, École normale supérieure de Lyon	Directeur de thèse
DIVOUX	Thibaut	Chargé de recherche, École normale supérieure de Lyon	Co-directeur de thèse

Avant-propos

Ce manuscrit présente les travaux réalisés dans le cadre de ma thèse, issue d'une collaboration entre l'IFP Énergies nouvelles (IFPEN) et le laboratoire de physique de l'ENS de Lyon. Ces travaux ont été dirigés par Sébastien Manneville et Thibaut Divoux, affiliés au laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon, et encadrés par Marine Minière, Jan Verstraete et Chloé Bertrand-Drira, ingénieurs - docteurs à l'IFPEN. Ces travaux ont bénéficié de l'expertise de Jean-Marc Schweitzer, Fabien Salvatori, Aurélie Dandeu et Eric Lecolier (IFP Energies nouvelles), mais aussi de Stéphane Santucci et Olivier Rzebassia (Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon). La contribution des techniciens de la direction *Physique et Analyses* de l'IFPEN a également été très importante dans l'obtention de nombreuses caractérisations texturales.

Résumé

Le contrôle des propriétés mécaniques et texturales des supports de catalyseurs hétérogènes est essentiel pour la conception de catalyseurs innovants et efficaces. Industriellement, les supports en alumine sont fabriqués par un procédé de malaxage-extrusion, qui vise à transformer une poudre de boehmite en solides millimétriques. Le but de cette thèse est d'abord de caractériser l'influence du malaxage sur les propriétés des pâtes de boehmite. En particulier, nous avons évalué les effets de la vitesse et de la durée de malaxage, ainsi que celui de la composition des pâtes, sur leurs propriétés mécaniques et texturales. Cette étude expérimentale a permis d'identifier deux paramètres de contrôle des propriétés analysées : le pH des pâtes et la déformation cumulée, équivalente au nombre de tours appliqués pendant le malaxage. Ensuite, une modélisation des pâtes de boehmite a été élaborée grâce à une méthode par éléments discrets, afin de représenter leur microstructure (difficile à caractériser expérimentalement) et de simuler leur comportement mécanique. Dans ce modèle, les pâtes sont représentées comme des empilements de sphères dures polydisperses, et les propriétés mécaniques dépendent de paramètres numériques élastiques et visqueux. Ces derniers, tout comme la taille des sphères, ont été ajustés itérativement pour reproduire au mieux les caractérisations expérimentales.

Mots-clés : Pâtes de boehmite, malaxage, porosimétrie, rhéométrie, nano-indentation, modélisation par élément discret

Abstract

Controlling the mechanical and textural properties of heterogeneous catalyst supports is essential for the design of innovative and efficient catalytic materials. In particular, the porous microstructure of the support strongly affects mass transport and mechanical strength. Industrially, alumina supports are manufactured using a knead-extrusion process, which aims to go from an alumina precursor powder (boehmite) to micrometric objects (the final size of the support). This process also enables the mechanical and textural properties of the substrate to be optimized by adjusting the operating conditions for each of the unit operations. The aim of this thesis is to characterize the influence of mixing on the properties of boehmite pastes. In particular, the effects of mixing speed and duration, as well as paste composition, are quantified on the mechanical and textural properties of boehmite pastes. This experimental study, carried out on a pilot mixer, identified two parameters controlling the properties analyzed : paste pH and cumulative deformation, equivalent to the number of revolutions applied during kneading. Then, a discrete-element model of boehmite pastes was developed to represent their microstructure (difficult to characterize experimentally) and simulate their mechanical behavior. In this model, pastes are represented as stacks of polydisperse hard spheres, and mechanical properties depend on numerical elastic and viscous parameters. The latter, like the size of the spheres, have been iteratively adjusted to reproduce experimental characterizations as closely as possible.

Key words : Boehmite paste, kneading, porosimetry, rheometry, nano-indentation, discrete-element model

Remerciements

Je remercie tout d'abord l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail. En particulier, je remercie donc Corine Gérardin et Franck Radjai, en qualité de rapporteurs, pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture et à l'évaluation de mon manuscrit. Je remercie également Delphine Bazer-Bachi, Helen Reveron et Lydie Staron pour avoir pris part à ma soutenance de thèse.

Je remercie ensuite mes directeurs et encadrants qui m'ont accompagnée tout au long de ces trois années de thèse. Merci à vous, Thibaut et Sébastien, pour votre accessibilité et votre disponibilité, malgré vos emplois du temps plus que surchargés. Je vous remercie également de m'avoir accompagnée dans la découverte des disciplines relatives à la matière molle et initiée à la rédaction d'articles scientifiques. Merci à toi, Marine, de m'avoir soutenue au quotidien, en me rassurant, me motivant ou en m'encourageant, au gré de nos rendez-vous hebdomadaires. Tu m'as aussi souvent aidé à planifier les tâches à réaliser quand je ne savais plus par laquelle commencer, et tu as essayé plusieurs fois de me dissuader de faire un ou deux essais supplémentaires, même si selon moi "ça ne prend pas beaucoup de temps". Merci à toi Chloé, de m'avoir accompagnée dans la découverte de la mise en forme des supports de catalyseurs et dans la recherche des conditions opératoires d'intérêt pour la préparation de nos pâtes. Grâce à toi et aux essais réalisés dans ton département, j'ai pu avoir une idée beaucoup plus concrète de l'intégration de mon sujet de thèse dans son contexte industriel. Merci à vous, Jan et Jean-Marc, de m'avoir accompagnée sur les chemins sinueux de la modélisation. Jan, je te remercie sincèrement pour le temps que tu m'as accordée alors qu'il n'était pas prévu initialement que je sois ton dix-septième (ou dix-huitième peut-être) thésard. Je pense me souvenir longtemps des longues journées de travail passées à débbugger ou à lire toujours plus de papiers pour tenter de donner un comportement physique à de petits agrégats oranges, alors que le manuscrit devait être envoyé quelques semaines plus tard. J'espère me souvenir également des astuces et bonnes pratiques que vous m'avez montrées tous les deux ! Enfin, je vous remercie, Fabien et Aurélie, pour m'avoir accompagnée pendant les quelques mois qui ont précédé le départ de Jean-Marc et les absences de Marine et Chloé. Cette période d'incertitude a été délicate pour moi, mais vous avez su préparer la transition en douceur. Au-delà de l'aide que vous m'avez apporté et des expertises diverses dont vous m'avez fait bénéficier, je vous remercie tous les huit, ainsi que Christophe Boyer, pour m'avoir fait confiance pour traiter de ce sujet de thèse.

Je remercie également l'ensemble des collègues de l'IFPEN et du laboratoire de physique de l'ENS avec qui j'ai travaillé ou simplement discuté au cours de ces trois dernières années. A ce titre, je pense particulièrement aux collègues des départements R123 et R064 de l'IFPEN, et aux membres du Group Meeting "Matière Molle" de l'ENS. Je pense aussi aux doctorants avec qui j'ai partagé mon bureau, tout en remerciant particulièrement Laura et Gianluca pour les bons moments passés à discuter au rez-de-chaussée.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis qui m'ont encouragée et supportée (au premier sens du terme) jusqu'au jour de la soutenance. En effet, bien que mes encadrants aient loué mon apparente sérénité dans les discours clôturant ma soutenance de thèse, mes proches m'ont vue plusieurs fois anxieuse à l'approche des échéances. Je vous remercie donc pour votre soutien et vos mots qui ont su me rassurer. Merci aussi à ceux d'entre vous qui m'ont soutenu le jour J, par leur présence ou à distance, et à tous ceux qui m'ont accompagné au cours de ces trois dernières années. Je pense ici particulièrement à mes parents, ma soeur et mes grands parents, mais aussi aux copines du lycées et aux collègues devenus des très chers amis.

Table des matières

Chapitre 1	Introduction	5
I	Contexte industriel et rôle du support dans l'efficacité du catalyseur supporté	5
II	Supports aluminiques : procédé de fabrication et propriétés	9
II.1	Propriétés de la boehmite et voies de synthèse	10
II.2	Mise en forme	13
II.3	Imprégnation	15
Chapitre 2	État de l'art	17
I	Définition et caractérisation des milieux pâteux	17
I.1	Description des pâtes	18
I.2	Caractérisation mécanique	22
I.3	Caractérisation texturale	30
II	État de l'art sur le malaxage et ses effets sur les propriétés des pâtes	35
II.1	Définitions générales et phénomènes physiques impliqués	36
II.2	Effets du malaxage sur les propriétés des pâtes de boehmite	38
III	Modélisation des pâtes et de leur malaxage	48
III.1	Approche continue : représentation des pâtes comme un fluide continu	48
III.2	Approche discrète : représentation des pâtes comme un ensemble de grains distincts	50
IV	Stratégie d'étude	55
Chapitre 3	Matériels et méthodes	57
I	Outils expérimentaux	57
I.1	Matières premières	57
I.2	Dispositif expérimental et protocole de malaxage	58
I.3	Techniques de caractérisation des effets du malaxage	61
II	Outils numériques	73
II.1	Modèle de génération stochastique	74

II.2	Modèle de séchage	75
II.3	Modèle mécanique	78
Chapitre 4	Étude de l'effet des conditions opératoires de malaxage sur les propriétés des pâtes	87
I	Caractérisation <i>in-situ</i> : expériences de malaxage	87
II	Caractérisation mécanique <i>ex-situ</i>	90
II.1	Rhéométrie oscillatoire : mesures macroscopiques	90
II.2	Nano-indentation : mesures locales	96
III	Caractérisation texturale <i>ex-situ</i>	100
III.1	Physisorption d'azote et porosimétrie au mercure : porosité comprise entre le nanomètre et le micromètre	100
III.2	Microscope électronique à balayage : porosité supérieure au micromètre	102
IV	Synthèse sur l'effet du protocole de malaxage	105
Chapitre 5	Étude de l'effet de la composition des pâtes sur leurs propriétés	107
I	Caractérisation <i>in-situ</i> : expériences de malaxage	108
II	Caractérisation mécanique <i>ex-situ</i>	109
II.1	Rhéométrie oscillatoire : mesures macroscopiques	109
II.2	Nano-indentation : mesures locales	112
III	Caractérisation texturale <i>ex-situ</i>	114
III.1	Physisorption d'azote et porosimétrie au mercure : porosité comprise entre le nanomètre et le micromètre	114
III.2	Microscope électronique à balayage : porosité supérieure au micromètre	115
IV	Synthèse générale sur les effets des conditions opératoires et de la composition des pâtes, et recherche de descripteurs macroscopiques associés	119
Chapitre 6	Modélisation de la microstructure d'une pâte de référence	123
I	Génération stochastique de l'échantillon de pâte numérique	123
I.1	Définition des agrégats primaires	124
I.2	Définition de l'épaisseur du film liquide	126
II	Modélisation du séchage de l'échantillon de pâte numérique	128
II.1	Ajustement des paramètres du modèle	129
II.2	Sensibilité des différentes versions du modèle à la taille des agrégats	131
III	Modélisation du comportement mécanique de la pâte humide	134

III.1	Validation du modèle sur deux sphères	134
III.2	Résultats du modèle en mode compression	137
III.3	Résultats du modèle en mode cisaillement	150
IV	Conclusion sur la modélisation de la microstructure	151
Chapitre 7	Conclusions et perspectives	153
I	Synthèse des résultats	153
II	Perspectives	154
Annexe A	Définition du protocole de malaxage de référence	157
A.1	Effet du taux de remplissage	157
A.2	Effet de l'ordre d'introduction	158
A.3	Effet du débit d'injection d'ammoniaque	158
Annexe B	Plan de la presse manuelle utilisée pour la préparation des pastilles de pâtes	161
Annexe C	Exploitation nano-indentation dynamique	163
Annexe D	Calcul de la porosité d'un échantillon numérique	165
	Références bibliographiques	168

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

I	Contexte industriel et rôle du support dans l'efficacité du catalyseur supporté	5
II	Supports aluminiques : procédé de fabrication et propriétés	9
II.1	Propriétés de la boehmite et voies de synthèse	10
II.2	Mise en forme	13
II.3	Imprégnation	15

I Contexte industriel et rôle du support dans l'efficacité du catalyseur supporté

La catalyse est une discipline extrêmement importante pour l'industrie mondiale. En effet, on estime qu'elle contribuait à 35% du Produit Intérieur Brut mondial en 2013, et elle intervient aujourd'hui dans plus de 90% des procédés de l'industrie chimique [1, 2]. Les catalyseurs sont notamment indispensables à la production de carburants (hydrocarbures ou biosourcés), de produits pétrochimiques et pharmaceutiques ou dans la prévention contre la pollution de l'air [3].

La catalyse est définie en 1835 par Jöns Jacob Berzelius comme « l'action par laquelle une petite quantité de substance [le catalyseur] accélère et oriente la transformation chimique de grandes quantités de matière sans être elle-même transformée » [2, 4]. Pour cela, le catalyseur forme des liaisons avec les molécules réactives, leur permet de réagir pour former un produit, qui une fois créé se détache du catalyseur, laissant la place libre pour la réaction suivante [2, 3]. Cette séquence d'étapes élémentaires est appelée cycle catalytique [Fig. 1.1(a)] et décrit chacune des réactions auxquelles prend part le catalyseur. Pour comprendre comment le catalyseur accélère cette réaction, il faut considérer son effet sur le diagramme d'énergie potentielle schématisé sur la Fig. 1.1(b).

En l'absence de catalyseur, une réaction thermodynamiquement réalisable se produit si la barrière énergétique associée, $E_{r,thermique}$, est franchie (énergie d'activation dans la loi d'Arrhenius) [3]. La présence du catalyseur abaisse cette barrière énergétique à $E_{r,catalytique}$, ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse de réaction [2]. Le catalyseur fournit donc un chemin réactionnel alternatif plus complexe mais moins coûteux énergétiquement [3]. Cependant, l'écart énergétique entre les réactifs et les produits (ΔG , énergie libre de Gibbs) n'étant pas modifié, un catalyseur ne modifie pas l'équilibre thermodynamique donc ne peut pas rendre possible une réaction thermodynamiquement irréalisable [2].

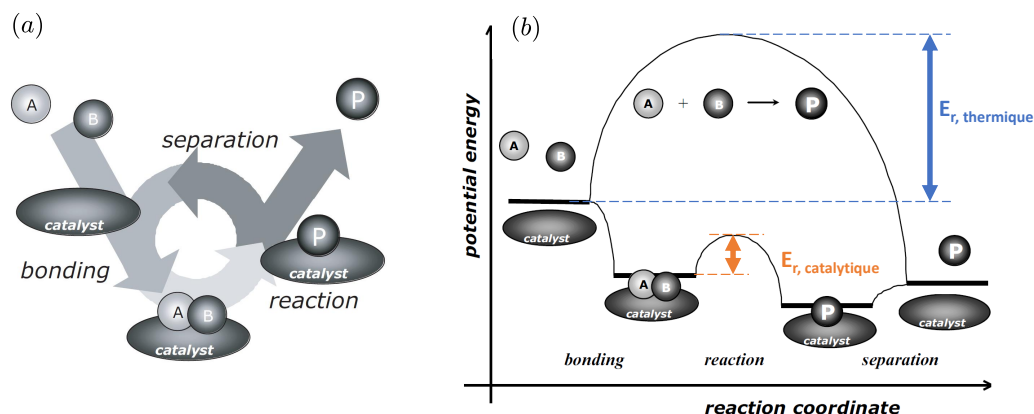


Figure 1.1 – (a) Schéma du cycle catalytique associé à la réaction entre les molécules A et B, formant le produit P. (b) Comparaison des diagrammes d'énergie potentielle en présence ou non de catalyseur. Extrait de [3].

Industriellement, il existe deux types de catalyse différenciés par le nombre de phases impliquées lors la réaction. D'une part, la catalyse *homogène* fonctionne avec un catalyseur dans la même phase que le milieu réactionnel. On la retrouve majoritairement en phase liquide pour la synthèse de produits organiques à forte valeur ajoutée, ainsi qu'en biochimie (catalyse enzymatique) [3, 5, 6]. D'autre part, la catalyse *hétérogène* fait référence aux systèmes dans lesquels les catalyseurs et les réactifs sont dans deux phases distinctes (solide et fluide respectivement). Ceux-ci sont très répandus dans l'industrie car impliqués dans la production de beaucoup de composés chimiques de base (ammoniaque, carburants, produits pétrochimiques, etc.). Les travaux menés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans le contexte de la catalyse hétérogène, c'est pourquoi la suite de ce paragraphe détaille les spécificités de cette discipline.

En catalyse hétérogène, la réaction a lieu à l'interface solide / fluide sur des sites particuliers, dits sites actifs, correspondant aux emplacements des espèces chimiques capables d'assurer la réaction catalytique. La vitesse de réaction est alors directement proportionnelle au nombre de sites actifs, d'où le développement de catalyseurs poreux pour maximiser la surface par unité de volume [2]. Cependant, le fait que la réaction se produise à l'interface complique le cycle catalytique, comme l'illustre la Fig. 1.2, en introduisant des étapes de transfert en plus des étapes chimiques [3, 7].

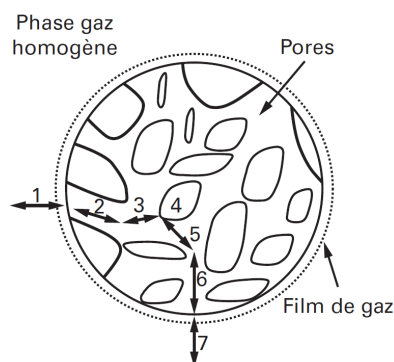


Figure 1.2 – Schéma du cycle catalytique en catalyse hétérogène. Les numéros renvoient aux étapes qui le composent : 1- Transfert des réactifs hors du grain de catalyseur, 2- diffusion interne des réactifs, 3- adsorption des réactifs sur les sites réactionnels, 4- réaction catalytique, 5- désorption des produits, 6- diffusion interne des produits, 7- transfert externe des produits. Extrait de [2].

Le cycle catalytique débute avec le transfert externe des réactifs (hors du grain de catalyseur) dans le fluide homogène (liquide ou gaz) (1), puis ceux-ci diffusent dans les pores du grain (diffusion interne) (2), avant d'être adsorbés sur les sites actifs (3). La réaction catalytique se produit (4), puis est suivie de la désorption du produit (5), de sa diffusion interne (6) et de son transfert externe (7) [2, 3, 7]. En pratique, si le transfert de masse est plus rapide que la cinétique chimique, les réactifs atteignent rapidement les sites actifs et les produits s'en

éloignent facilement. La surface active est donc utilisée au maximum de son potentiel. Cependant, si la vitesse de réaction est plus rapide que le flux de réactifs vers les sites actifs et que la désorption des produits, des limitations diffusionnelles apparaissent à des échelles de taille extrêmement variées, allant de celle de la particule à celle du réacteur (Fig. 1.3). Les limitations externes sont principalement dues à une faible diffusion dans la couche de fluide autour des grains. Elles peuvent être réduites en améliorant l'écoulement du fluide dans le réacteur, en modifiant son design et les conditions opératoires, ou la forme et la taille des catalyseurs [2, 3]. Les limitations intragranulaires sont quant à elles associées à une faible diffusion des réactifs et des produits dans les pores du catalyseur, et sont à l'origine de gradients de concentration entre la phase fluide et le centre du grain. Ces limitations diffusionnelles peuvent être réduites en diminuant la taille des grains, mais ceci augmente considérablement la perte de charge à travers le réacteur. Un autre moyen de les réduire est d'optimiser la porosité du grain (diamètre, volume et tortuosité des pores) pour faciliter le transfert des espèces chimiques [2, 3]. Ainsi, l'efficacité d'un catalyseur hétérogène dépend aussi bien de l'activité catalytique développée par les sites actifs que de la microstructure du grain tout entier optimisée pour favoriser le transfert [8, 9].

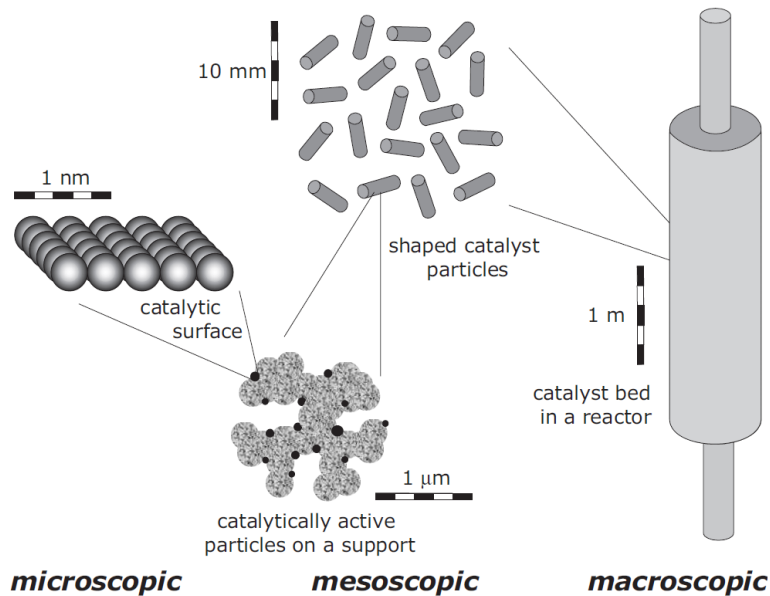


Figure 1.3 – Échelles des tailles rencontrées en catalyse hétérogène, des sites actifs au réacteur. Extrait de [3].

Industriellement, la plupart des catalyseurs hétérogènes sont dit supportés, c'est-à-dire que le grain de catalyseur est composé d'une matrice poreuse inerte, appelée support, sur laquelle est déposée la phase active composée, par exemple, de nanoparticules [9-11]. Leurs propriétés sont évaluées par les quatre caractéristiques d'intérêt industriel suivantes : l'activité, la sélectivité, la stabilité et la résistance mécanique [12-14]. L'activité renvoie à la quantité de produits d'intérêt formée par unité de volume de catalyseur et par unité de temps. La sélectivité définit la capacité du catalyseur à favoriser la production de produits d'intérêt, tout en limitant celle des espèces non désirées. La stabilité correspond à la capacité du catalyseur à rester actif et sélectif le plus longtemps possible au cours de son utilisation. Cette propriété rappelle que les catalyseurs industriels perdent en efficacité pendant leur utilisation (bien qu'ils ne soient pas consommés par les réactions qu'ils facilitent) : on parle de désactivation. Cette dernière oblige les industriels à régénérer ou à remplacer les catalyseurs régulièrement, à des fréquences allant de quelques secondes (procédé de craquage catalytique ou *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) en anglais), à une dizaine d'années (procédés d'hydrogénation sélective) [15-19]. Enfin, un catalyseur supporté doit être résistant mécaniquement (on parle de stabilité structurale) pour ne pas rompre lors de son chargement dans un réacteur, sous le poids du lit catalytique dans les technologies en lit fixe, ou lors de sa mise en circulation

dans les procédés lit mobile ou fluidisé [12, 19, 20].

En pratique, les propriétés structurales et physicochimiques des supports impactent principalement l'activité et la résistance mécanique des catalyseurs supportés [21]. Tout d'abord, le support contribue à améliorer l'activité du catalyseur supporté, selon trois leviers : le développement d'une surface spécifique importante afin de maximiser la surface exposée de la phase active, l'augmentation de la taille des pores afin de minimiser les limitations aux transferts, ou le développement d'interactions chimiques et/ou physiques avec la phase active pour la stabiliser ou améliorer sa répartition spatiale [2, 7, 9, 10, 22, 23]. Cependant, l'augmentation de la porosité du support altère sa résistance mécanique, comme l'illustre la Fig. 1.4 [17, 24].

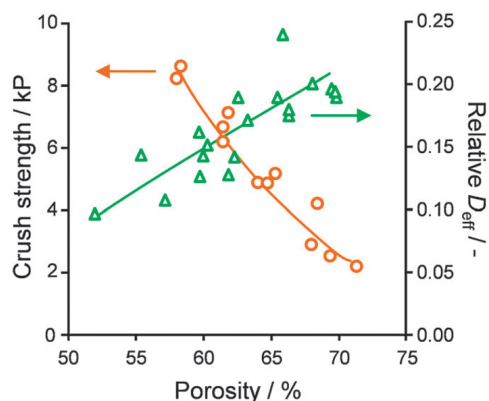


Figure 1.4 – Compromis entre la porosité, la résistance mécanique et la diffusion effective des supports catalytiques. Extrait de [1].

Or, le support doit assurer la résistance mécanique des catalyseurs supportés. Ainsi, il doit être suffisamment résistant pour supporter les contraintes mécaniques qui se manifestent lors de son chargement dans le réacteur puis de son utilisation dans le procédé. Le support doit également résister aux contraintes chimiques et/ou thermiques, qui peuvent apparaître lors du traitement de charges corrosives ou aqueuses et lorsque les conditions opératoires de température et de pression sont sévères (jusqu'à 170 bar et 380°C sur une unité d'hydrotraitement) [16, 17]. La rupture du support, quelle qu'en soit la cause, entraîne la formation de fines dommageables pour l'opérabilité des unités industrielles.

Ainsi, le support joue un rôle crucial dans l'efficacité des catalyseurs supportés dont la microstructure résulte d'un compromis entre porosité et résistance mécanique (souligné par la Fig. 1.4). La suite de ce chapitre se concentre sur les supports aluminiques, très répandus industriellement, en particulier dans le raffinage pétrolier et la pétrochimie [12, 25, 26]. Leur utilisation est favorisée par leur faible coût, leur bonne stabilité et l'étendue des possibilités texturales permises par les différentes phases cristallines de l'alumine (Al_2O_3) [9, 27]. En effet, les alumines de transition, représentées sur la Fig. 1.5, offrent des surfaces spécifiques et des distributions poreuses très variées, allant de 2 m^2/g pour la phase alpha à 500 m^2/g pour l'alumine γ .

Parmi l'ensemble des phases aluminiques existantes, l'alumine γ est la plus utilisée industriellement car elle offre le meilleur compromis entre propriétés texturales¹, acidité de surface et stabilité hydrothermale [12, 30, 31]. Elle est notamment utilisée dans les procédés d'hydrogénation, de reformage catalytique et d'hydrotraitement [21, 26]. Cette phase de transition peut par exemple être obtenue par calcination de boehmite ($AlOOH$), à l'issue du protocole de fabrication détaillé dans le paragraphe suivant.

1. Les propriétés texturales, ou textures, caractérisent la géométrie du réseau de pores dans un grain de catalyseur (volume de vide), par opposition aux propriétés structurales qui décrivent l'organisation du solide [29]. La texture d'un catalyseur est habituellement caractérisée par la surface spécifique (qui correspond à la surface interne du catalyseur développée par les pores, exprimée par unité de masse de catalyseur), le volume poreux spécifique (défini comme le volume de pores, exprimé par unité de masse de catalyseur) et la distribution de taille de pores.

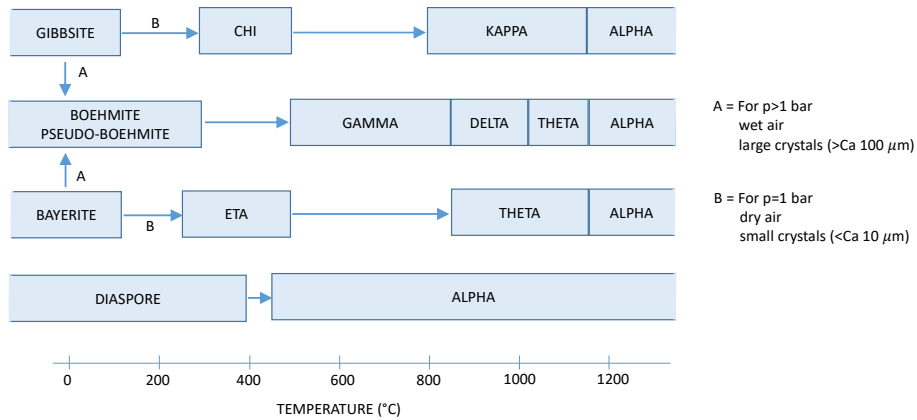


Figure 1.5 – Phases cristallines de l’alumine à différentes températures. Extrait de [28].

II Supports aluminiques : procédé de fabrication et propriétés

Le procédé de fabrication des catalyseurs supportés à base d’alumine comporte trois étapes : (1) la synthèse de précurseur (en l’occurrence, la boehmite pour l’obtention d’alumine γ), (2) la fabrication du support puis (3) le dépôt et l’activation de la phase active [32]. L’enchaînement de ces trois étapes de préparation est commun à la fabrication de tous les catalyseurs supportés sur alumine. Cependant, chacune de ces étapes peut être réalisée suivant plusieurs voies, présentées succinctement dans la suite de cette section. En particulier, le processus de fabrication considéré dans le cadre de cette thèse, schématisé sur la Fig. 1.6, comprend la synthèse de la boehmite par voie sol-gel, la mise en forme du support par malaxage-extrusion, puis l’impregnation de la phase active.

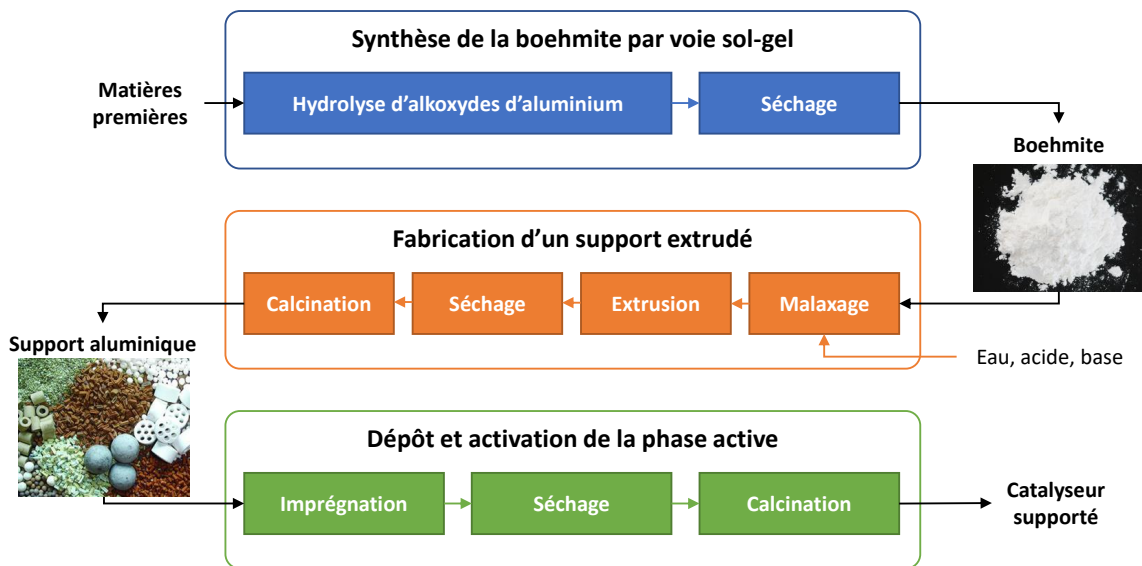


Figure 1.6 – Schéma d’un processus de fabrication de catalyseurs extrudés.

II.1 Propriétés de la boehmite et voies de synthèse

II.1.1 Phase cristalline et organisation structurale de la boehmite

La boehmite est un mono-hydroxyde d'aluminium organisé en structure lamellaire orthorhombique. Chaque maille de cette structure, schématisée sur la Fig. 1.7, est composée de deux feuillets OAlOH-HOAlO liés par des liaisons hydrogènes. Les feuillets sont définis par un enchaînement d'octaèdres composés d'atomes d'aluminium (au centre), d'oxygène et d'hydrogène [27, 33-35].

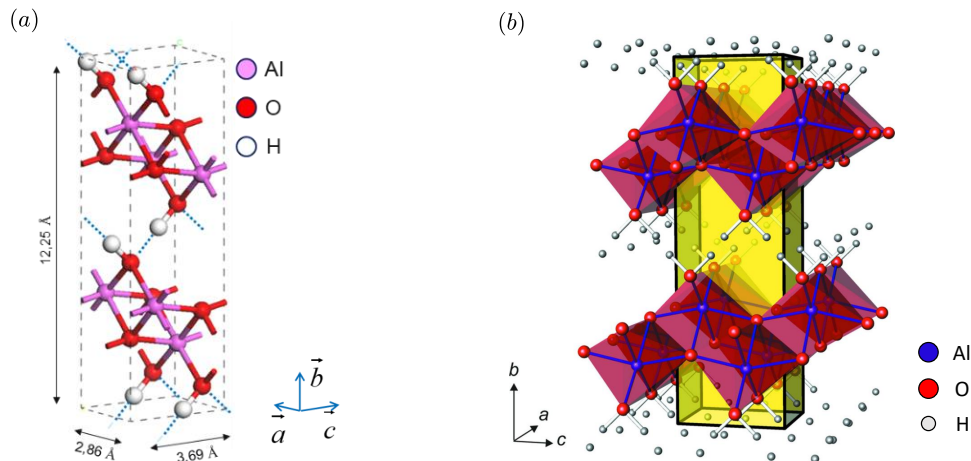


Figure 1.7 – (a) Structure cristallographique orthorhombique de la boehmite. Les pointillés bleus représentent les liaisons hydrogènes entre feuillets. Extrait de [33]. (b) Représentation géométrique de la structure de la boehmite, où les octaèdres rouges illustrent les structures formées par les atomes d'aluminium et d'oxygène. Le prisme droit coloré en jaune met en évidence la structure cristalline orthorhombique. Extrait de [35].

Ces structures cristallographiques s'assemblent à l'échelle nanométrique pour former des cristallites de boehmite dont la morphologie dépend fortement des conditions de synthèse (pH, température, nature et concentration des solutions mères) [34, 36, 37]. À titre d'exemple, l'effet du pH est illustré par les Figs. 1.8 et 1.9. Ces Figures montrent que les cristallites synthétisées en milieu acide ont une forme d'aiguille, celles produites à un pH compris entre 7 et 10 sont plutôt hexagonales, et celles synthétisées en milieu basique sont de forme rombiq. Indépendamment de leur morphologie, la surface des cristallites est couverte de groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) [33, 34, 38]. Cependant, l'énergie de surface des cristallites varie d'une face à l'autre, en fonction du type d'hydroxyle présent à la surface [33, 34].

Le degré de cristallinité de la boehmite est parfois discuté dans la littérature, en distinguant "boehmite", "pseudo-boehmite" et "hydroxyle amorphe". Ces trois termes sont différenciés par rapport au ratio molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (voir Tableau 1.1), qui caractérise la quantité d'eau excédentaire présente dans la boehmite comparativement à celle contenue dans l'alumine déshydratée. Le terme "boehmite", qui fait référence au monohydrate d'oxyde d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), est opposé aux termes de "pseudo-boehmite" et "d'hydroxyle amorphe" qui renvoient, du point de vue de la structure cristallographique, à de la boehmite contenant un excès d'eau [39]. L'eau excédentaire, localisée à la surface des cristaux [31, 39-41], n'engendre pas de variation structurale mais impacte le degré de cristallinité de la boehmite, comme le résume le Tableau 1.1 [31, 42].

Considérons à présent l'organisation structurale d'une poudre de boehmite à différentes échelles spatiales. La plus petite échelle considérée est celle des *cristallites*, mesurant quelques nanomètres. Celles-ci forment des ensembles plus gros, appelés *agrégats*, dont la taille est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Enfin, on nomme *agglomérats* les ensembles formés par les agrégats eux-même, dont la taille dépasse la centaine de nanomètres

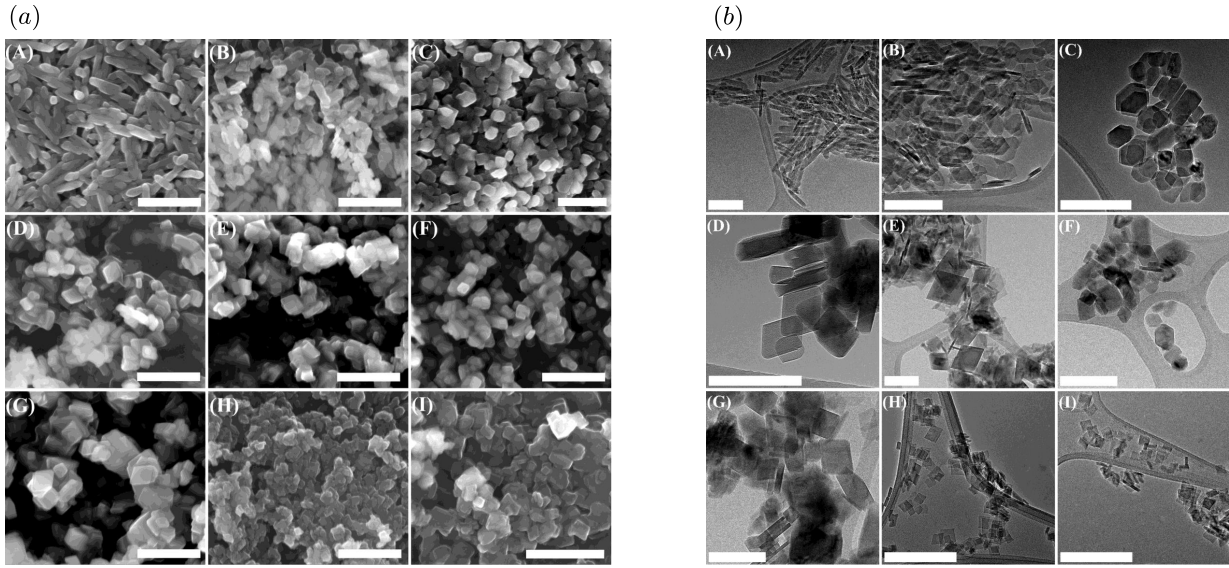


Figure 1.8 – (a) Images de cristallites de boehmite obtenues par Microscopie Électronique à Balayage et (b) par Microscopie Électronique en Transmission de boehmite synthétisées par voie sol-gel à différentes concentrations et différents pH : (A) 0,5M, pH 4 ; (B) 0,5M, pH 7 ; (C) 0,5M, pH 10 ; (D) 0,5M, pH 12 ; (E) 0,5M, pH 13,3 ; (F) 0,1M pH 10 ; (G) 0,1M pH 12 ; (H) 0,01M pH 10 ; (I) 0,01M pH 12. Échelles : (a) 400 nm et (b) 200 nm. Extrait de [36].

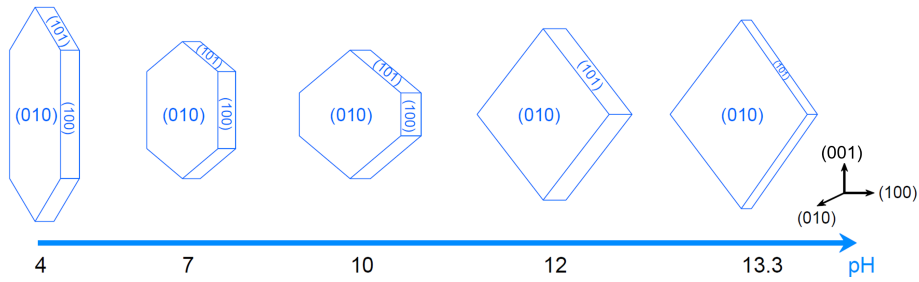


Figure 1.9 – Effet du pH sur la morphologie de cristallite de boehmite. Extrait de [28].

Espèce synthétisée	Ratio molaire H_2O/Al_2O_3	Cristallinité	
Boehmite	1 à 1,4	Boehmite	Hautement cristalline : organisation spatiale à des distances supérieures à 100 nm
Pseudo-boehmite	1,4 à 2	Boehmite	Cristalline : organisation de l'ordre de 1 à 2 nm
Hydroxyde amorphe	>2	Hydroxyde Amorphe : aucune organisation spatiale	

Table 1.1 – Distinction entre les types de boehmite pouvant être synthétisés. Extrait de [31].

[38, 39, 43-45]. Cette organisation structurale à trois niveaux est schématisée sur la Fig. 1.10. En pratique, les cristallites unitaires sont difficiles à isoler, donc ce sont souvent de petits agrégats, composés de quelques cristallites, qui sont caractérisés expérimentalement.

Ainsi, la boehmite est un mono-hydroxyde d'aluminium, dont les cristallites forment des agrégats et des agglomérats à l'état de poudre. Celle-ci peut être synthétisée industriellement selon les trois voies présentées ci-dessous.

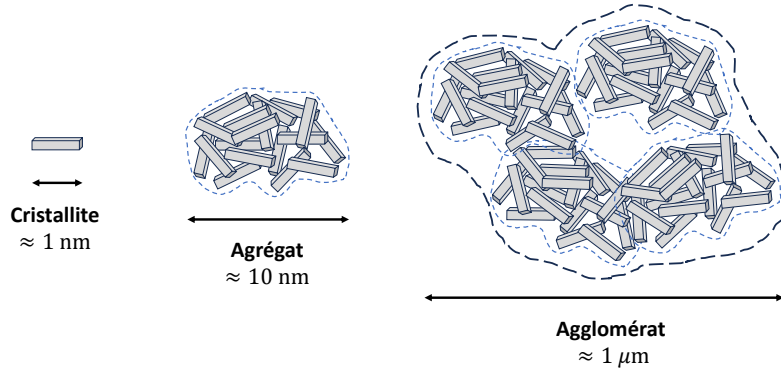


Figure 1.10 – Schéma de l’organisation structurale d’une poudre de boehmite. Adapté de [39].

II.1.2 Voies de synthèses industrielles

La fabrication industrielle du support aluminique débute avec la synthèse de la boehmite (voir encadré bleu de la Fig. 1.6). Celle-ci est mise en oeuvre selon trois principaux modes de synthèse que sont l’activation, la précipitation, et la transition sol-gel [26, 46].

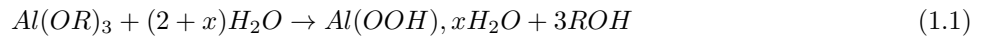
La méthode par activation consiste à broyer des hydroxydes d’aluminium (sels d’aluminium, gibbsite, bayérite, etc.) pour détruire leur structure cristalline et former des produits amorphes [36]. Le broyage peut être effectué sur des oxydes secs exposés à de fortes températures (activation thermique), en présence de solutions aqueuses acides (activation mécano-chimique) ou en couplant effets chimiques et thermiques (activation thermo-chimique). La méthode par activation a l’avantage de produire des poudres relativement pures sans nécessairement passer par des étapes humides, mais conduit cependant à la production de phases amorphes assez hétérogènes sensibles aux conditions d’activation [26, 36, 46].

La seconde méthode consiste à former la boehmite par précipitation acido-basique de sels d’aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ou NaAlO_2 , par exemple) [47, 48]. Dans certains protocoles, l’étape de précipitation est suivie d’une étape de vieillissement de durée τ variable (comprise entre l’heure et la centaine d’heures) qui vise à faire croître les cristallites. Enfin, la phase cristalline précipitée est lavée plusieurs fois pour éliminer les espèces indésirables introduites par les sels d’aluminium (par exemple les contre-ions NO_3^- ou Na^+). Les conditions opératoires de ces étapes sont déterminantes dans l’établissement des caractéristiques du produit, comme le résume le Tableau 1.2 [26, 48]. L’avantage de cette technique est d’être relativement simple et peu coûteuse à mettre en place, et de permettre la synthèse des boehmites de large surface spécifique. Néanmoins, elle produit des boehmites contenant des impuretés, notamment le sodium qui est un poison pour certaines réactions catalytiques.

Conditions de précipitation				Propriétés du produit synthétisé	
Composés initiaux	pH	T (°C)	τ (h)	Morphologie	Composition de phase
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	7	20	0	Sphères Forme irrégulière	Phase amorphe
	7	70	1	Petites sphères	Pseudo-boehmite
	7	70	36	Aiguilles	Pseudo-boehmite
NaAlO_2	7	70	100	Aiguilles	Pseudo-boehmite
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	11	20	96	Bâtonnets et prismes	Bayerite
NaAlO_2	11	20	100	Bâtonnets et prismes	Bayerite

Table 1.2 – Influence des conditions de précipitation (pH, température T et durée de vieillissement τ) sur la composition et la morphologie des hydroxydes d’aluminium. Extrait de [26].

La troisième et dernière voie de synthèse est la voie sol-gel, assez coûteuse, mais qui permet l'obtention de boehmite de haute pureté et à large surface spécifique. Cette méthode est basée sur l'hydrolyse d'alkoxydes d'aluminium ($Al(OR)_3$) décrite par l'équation (1.1) ci-dessous [31]. Ces réactifs sont obtenus industriellement à partir d'aluminium métallique et d'éthylène (procédé Ziegler) ou d'aluminium métallique et d'alcools (procédé Sasol) [26].



La formation de boehmite est précédée d'une gélification de l'échantillon, d'où est inspiré le nom de cette voie de synthèse [49]. À l'issue des étapes d'hydrolyse et de condensation, la boehmite obtenue est séchée pour former une poudre.

Ainsi, plusieurs voies de synthèse sont mises en œuvre industriellement pour produire de la poudre de boehmite. Les conditions opératoires de chacune d'elles influent significativement sur les propriétés structurales et physico-chimiques des poudres synthétisées. Or, ces dernières sont déterminantes pour les propriétés texturales et mécaniques du support final, ce qui fait de la maîtrise des voies de synthèses un enjeu industriel important [34, 37, 50].

II.2 Mise en forme

La synthèse de la poudre de boehmite est suivie de l'étape de formation du support de catalyseur, qui fixe la taille et la morphologie du catalyseur supporté. Industriellement, la forme du support dépend des applications et de la technologie du réacteur dans lequel il est utilisé [18, 49, 51, 52] (voir Tableau 1.3). Chaque morphologie est mise en forme suivant un procédé particulier, comme le montre le Tableau 1.3.

Morphologie du support	Procédé de mise en forme	Taille	Technologies de réacteur
Pastille	Compression	0,7 à 5 mm de diamètre	Lit fixe en réacteur tubulaire (Oxydation sélective)
Billes	Égouttage ("Oil-drop")	1 à 3 mm	Lit mobile (Reformage catalytique)
Cylindre	Granulation	1,5 à 8 mm	Lit fixe (Hydrogénation sélective, procédé Clauss)
	Malaxage - extrusion	0,1 à 5 mm de diamètre, 1 cm de long	Lit fixe (Hydrotraitement, reformage catalytique)
Poudre	Atomisation ("Spray-drying")	10 à 700 μm	Lit fluidisé (FCC)

Table 1.3 – Procédés de mise en forme des supports de catalyseurs. Adapté de [31].

Chacun de ces procédés de mise en forme nécessite de mélanger la poudre de précurseur aluminique à des quantités variables de solutions aqueuses. En ordre croissant de teneur en eau, la mise en forme de pastilles s'obtient par compression de poudre sèche. Puis, la mise en forme par granulation, aussi appelée dragéification, consiste à humidifier progressivement la poudre en la faisant tourner dans un tambour tournant. Ainsi, la poudre de boehmite s'agglomère en billes milli- voire centi-métriques, contenant $\simeq 20\%$ d'eau² [20, 53]. Ensuite, la mise en forme par extrusion s'applique à des pâtes contenant $\simeq 40\%$ d'eau (procédé détaillé dans la suite de ce paragraphe), tandis que la mise en forme par égouttage s'applique aux suspensions de poudre concentrées à 40% en solide (60% d'eau). Cette technique de mise en forme, aussi appelée "oil-drop" ou coagulation, consiste à faire tomber des gouttes de suspensions dans un liquide non miscible avec l'eau, pour obtenir des sphères. Celles-ci sont

2. Pourcentage d'eau massique défini par rapport à la quantité d'alumine Al_2O_3 obtenue après calcination.

ensuite figées par gélification, en modifiant la concentration ou le pH du liquide dans lequel elles se trouvent [20, 54, 55]. Enfin, le procédé d'atomisation, ou "spray-drying", consiste à pulvériser des gouttelettes d'une suspension diluée de précurseur aluminique (80% de teneur en eau) dans une enceinte très chaude. Le séchage rapide des gouttelettes leur donne une forme sphérique de taille contrôlée [20, 56].

Dans le cadre de cette thèse, seul le procédé de mise en forme par malaxage-extrusion est étudié (voir encadré orange sur la Fig. 1.6). En pratique, ce procédé permet la mise en forme de supports millimétriques appelés *extrudés* grâce à l'enchaînement de quatre étapes successives : le malaxage et l'extrusion de la pâte de boehmite puis le séchage et la calcination de l'extrudé [12, 31, 57]. La suite de ce paragraphe détaille chacune de ces étapes.

Malaxage.— Le malaxage est la première étape du processus de mise en forme des supports aluminiques. Les objectifs de cette opération unitaire sont multiples. Premièrement, le malaxage vise à obtenir un mélange homogène de poudres et de solutions aqueuses, afin d'obtenir une pâte qui pourra être structurée sous forme d'objets centimétriques [1]. L'étape de malaxage est donc nécessaire pour ajuster le comportement rhéologique des pâtes aux besoins de l'extrusion. En effet, la pâte doit être à la fois suffisamment fluide pour être extrudée sans encombre, et suffisamment plastique pour conserver la forme qui lui est donnée. Les leviers souvent utilisés pour cela sont la teneur en eau (effet illustré par la Fig. 1.11) et l'emploi d'additifs [58, 59] (voir paragraphe II.2). Enfin, le malaxage apparaît comme un levier de contrôle de la microstructure des pâtes qui permet d'ajuster les propriétés texturales et mécaniques selon les besoins industriels (voir paragraphe II.2 dans le Chapitre 2). Cette étape unitaire est au centre des travaux de cette thèse, donc une attention particulière est accordée à sa description dans le chapitre 2.

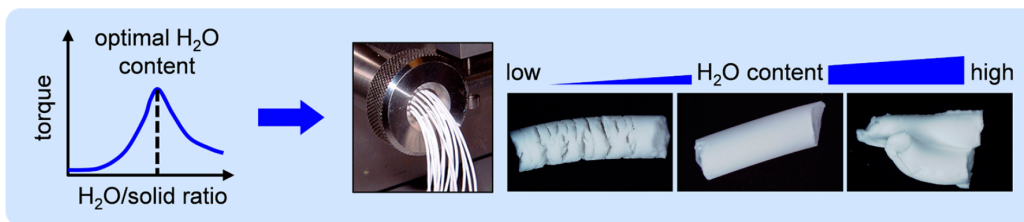


Figure 1.11 – Effet de la teneur en eau présente dans la pâte sur l'aspect des joncs de boehmite en sortie d'extrudeuse. Lorsque la teneur en eau est trop faible, la pâte est friable et l'extrudé associé est fracturé. Au contraire, lorsque la teneur en eau est trop importante, la pâte est trop fluide et l'extrudé déformable. La teneur en eau optimale se situe donc entre ces deux valeurs extrêmes. Extrait de [59].

Extrusion.— La pâte obtenue par malaxage est ensuite extrudée, c'est-à-dire poussée à travers une filière dont la forme, illustrée par la Fig. 1.12, fixe la morphologie du support [12]. Les formes de support les plus courantes sont les cylindres et les structures à plusieurs lobes. Ces légères différences de morphologie permettent de modifier le transfert externe (favorisé avec les multi-lobes) [57].

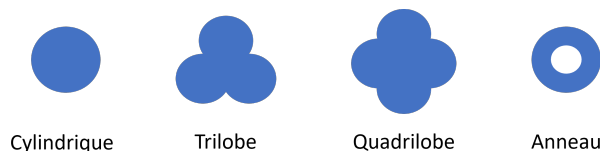


Figure 1.12 – Formes de filières d'extrudeuse

Comme précisé dans le paragraphe dédié à l'étape de malaxage, l'extrusion est fortement dépendante de la rhéologie de la pâte. Celle-ci doit être suffisamment fluide pour s'écouler sans encombre à travers la filière, tout en

étant suffisamment plastique pour que le jonc de pâte (filament de pâte obtenu en sortie d'extrudeuse) conserve la forme donnée par la filière [60, 61]. Afin d'obtenir la rhéologie optimale, les pâtes industrielles contiennent des additifs qui peuvent être lubrifiants s'ils permettent de favoriser son écoulement (éthylène glycol, glycérine, graphite, etc.) ou plastifiants s'ils favorisent plutôt la conservation de la forme après extrusion (methylcellulose, polyéthylène glycol, etc.) [1, 57]. Le choix des additifs est important car ceux-ci ne doivent pas coûter trop cher, ni dégrader la tenue mécanique du support final ou introduire d'impuretés.

Traitements thermiques.— Enfin, les joncs de boehmite sont séchés puis calcinés pour améliorer leurs propriétés mécaniques et augmenter leur porosité (cf. transition cristalline de la boehmite en alumine- γ sur la Fig. 1.5) [9, 12, 27, 62]. Notons qu'avant la calcination, les joncs séchés sont fragiles. Dès lors, ils se cassent en objets centimétriques lorsqu'ils sont transportés d'un séchoir à l'autre, dans les ateliers industriels. À l'issue des traitements thermiques, les extrudés ont généralement une surface spécifique élevée, autour de 200 m²/g, et une distribution poreuse centrée sur les mésopores (diamètre compris entre 2 et 50 nm [63]) [30, 31, 64]. Ils sont prêts à recevoir la phase active.

II.3 Imprégnation

L'imprégnation, illustrée par l'encadré vert de la Fig. 1.6, renvoie au dépôt de la phase active dans le réseau de pores du support. Pour cela, deux techniques sont mises en œuvre industriellement. La première, dite imprégnation par voie humide, correspond à l'immersion totale du support dans une solution contenant les espèces métalliques à imprégner. La seconde, appelée imprégnation à sec, consiste à arroser le support avec un volume de solution égal à son volume poreux, l'aspiration dans les pores se faisant par capillarité [12, 22, 65]. Une fois imprégné, le support est séché puis calciné pour convertir les sels métalliques présents dans la solution d'imprégnation en oxydes métalliques, et ainsi activer la phase active [12].

En résumé, ce chapitre introductif souligne l'importance du support quant à l'efficacité du catalyseur hétérogène supporté. En effet, le support favorise l'activité et la résistance mécanique de ce dernier grâce à des propriétés physico-chimiques, texturales et mécaniques adaptées. Ainsi, le contrôle et l'optimisation des propriétés du support, au cours du processus de fabrication, sont des enjeux industriels majeurs. Dans ce cadre, les étapes de synthèse de la boehmite et de mise en forme ont particulièrement été étudiées. Cependant, les travaux consacrés aux effets de mise en forme d'extrudés portent principalement sur l'influence de l'extrusion et des traitements thermiques, sans que la contribution du malaxage n'ait été autant étudiée [9, 66-68]. De plus, à ce jour, la maîtrise de l'étape de malaxage est principalement empirique et optimisée par essais / erreur. Or, cette méthode a l'inconvénient de requérir d'importants moyens expérimentaux et d'être longue, donc coûteuse à mettre en place. Enfin, elle est souvent permise par des améliorations incrémentales mais peut parfois limiter des innovations plus importantes. Ainsi, le manque de connaissances relatif aux effets du malaxage sur les pâtes de boehmite, malgré l'intérêt industriel qu'il présente, a inspiré ce sujet de thèse.

Cette thèse tente d'apporter des éléments de réponse à une question plus large qu'est la préparation de nouveaux supports innovants. La réponse à cette problématique passe par l'identification et la compréhension des phénomènes physiques impliqués dans la préparation d'extrudés aluminiques, et leurs effets sur la microstructure des supports. Ainsi, les différentes conditions opératoires des opérations unitaires de mise en forme pourront être considérées comme autant de leviers pour l'ajustement et l'optimisation de la structure des supports. Pour cela, une méthodologie de caractérisation expérimentale doit être mise en place, et des outils de représentation de la microstructure des supports doivent être développés (simulations numériques par exemple).

Chapitre 2

État de l'art

Ce chapitre présente une revue de la littérature ciblée sur les pâtes et le malaxage. La première section de ce chapitre traite de la définition structurelle des pâtes et des méthodes d'analyses adaptées à leur caractérisation. La seconde section présente le malaxage des pâtes de boehmite et l'effet de cette opération unitaire sur leurs propriétés mécaniques et texturales. Puis, la troisième section liste les différents modèles numériques utilisés dans la littérature pour représenter la phénoménologie des pâtes malaxées. Enfin, la dernière section présente l'objectif de cette thèse et précise la stratégie adoptée pour y répondre.

Sommaire

I	Définition et caractérisation des milieux pâteux	17
I.1	Description des pâtes	18
I.2	Caractérisation mécanique	22
I.3	Caractérisation texturale	30
II	État de l'art sur le malaxage et ses effets sur les propriétés des pâtes	35
II.1	Définitions générales et phénomènes physiques impliqués	36
II.2	Effets du malaxage sur les propriétés des pâtes de boehmite	38
III	Modélisation des pâtes et de leur malaxage	48
III.1	Approche continue : représentation des pâtes comme un fluide continu	48
III.2	Approche discrète : représentation des pâtes comme un ensemble de grains distincts	50
IV	Stratégie d'étude	55

I Définition et caractérisation des milieux pâteux

Les pâtes sont décrites dans la littérature comme des suspensions de particules très concentrées au comportement intermédiaire entre solide et liquide [69, 70]. En pratique, la caractérisation de la microstructure de ces systèmes est compliquée car les particules solides qui les composent sont très concentrées, donc difficile à observer directement. Ainsi, la caractérisation de leur microstructure s'obtient en comparant le comportement macroscopique des pâtes à ceux de systèmes modèles de structure connue, analysés par différentes techniques. Certaines de ces techniques mesurent les propriétés mécaniques des pâtes (voir partie I.2), tandis que d'autres analysent leurs propriétés texturales (voir partie I.3).

I.1 Description des pâtes

Les pâtes sont des systèmes denses au comportement intermédiaire entre solide et liquide [69, 70]. Les particules qui les composent sont espacées d'une distance moyenne inférieure à leur diamètre, ce qui permet la formation d'un réseau d'interactions ou de contacts à travers tout le volume [70-72]. Macroscopiquement, les pâtes sont souvent décrites comme un seul fluide effectif dont le comportement est directement influencé par la nature des interactions particulières [69, 73]. En particulier, les forces hydrodynamiques, résultantes de la dissipation visqueuse et de la répulsion liée à la lubrification, ainsi que les forces de contacts sont responsables du comportement macroscopique des suspensions denses, et dépendent de la fraction volumique en particules, ϕ . De plus, le diamètre des particules et leurs charges de surface définissent respectivement leur sensibilité au mouvement brownien et aux interactions colloïdales (répulsion de Born, force attractive de van der Waals et répulsion électrostatique, décrites par la théorie DLVO) [70, 74, 75].

Concernant les pâtes de boehmite, nous avons vu en introduction qu'elles contiennent un ensemble d'objets polydispersés dont le diamètre varie de quelques dizaines de nm pour les agrégats, à plusieurs dizaines de μm pour les agglomérats [38]. Ainsi, les pâtes de boehmite contiennent à la fois des objets colloïdaux (aussi appelés browniens), caractérisés par une taille comprise entre ~ 1 nm et ~ 1 μm et une sensibilité à l'agitation thermique $k_B T$ et des objets non-browniens, caractérisés par un diamètre supérieur à ~ 10 μm et une sensibilité à leur poids et à la poussée d'Archimède (et non plus à l'agitation thermique [74-76]). Il est donc intéressant d'étudier successivement le comportement caractéristique des deux systèmes modèles, que sont les suspensions browniennes et les suspensions non-browniennes [77].

I.1.1 Comportement des suspensions denses browniennes

Le diagramme de phase de la Fig. 2.1 rapporte quelle est la microstructure d'une suspension de particules browniennes en fonction de sa fraction volumique en particules ϕ (en abscisse) et de l'énergie thermique $k_B T$ normalisée par l'énergie d'interaction attractive U (en ordonnée). Ce diagramme de phase met en évidence deux régions de part et d'autre des transitions vitreuses (« glass lines » sur la Fig. 2.1). La zone bleue représente les phases faiblement concentrées (suspensions diluées et gels) au sein desquelles la concentration en particules est suffisamment faible pour permettre leur diffusion, tandis que la zone jaune est associée aux phases vitreuses (répulsives ou attractives) aux concentrations plus élevées [78].

Un verre est dit répulsif si les particules qui le composent n'interagissent que par exclusion de volume, c'est-à-dire que leur contact empêche leur recouvrement [76]. On parle alors de « sphères dures » [74, 76, 78]. L'augmentation de la fraction volumique ralentit progressivement le mouvement des particules jusqu'à le bloquer totalement lorsqu'elle atteint 58%. Cette fraction volumique, notée ϕ_G , est associée à la transition vitreuse et correspond à la formation d'un verre [75, 76, 79]. Les particules sont alors piégées dans des « cages » définies par la position relative des particules voisines, ce qui complique fortement la relaxation du système et le maintient hors équilibre (Fig. 2.2) [76].

La Fig. 2.2 illustre la dynamique hétérogène dans l'espace et dans le temps des particules au sein d'un verre colloïdal répulsif. Il apparaît que la plupart des particules ne bougent pas ou très peu, et que le déplacement de celles qui le peuvent résulte de mouvements collectifs sur des zones de taille très largement supérieure à celles des particules. De plus, l'insert illustre la notion de cage en représentant le suivi de la position d'une particule au cours du temps. Il apparaît que la particule se déplace dans une première zone localisée, indicatrice d'une première cage, avant de changer subitement de zone, équivalente à une seconde cage [76, 77].

Un verre est dit attractif s'il contient des particules dures en interaction attractive. Cette dernière a pour effet

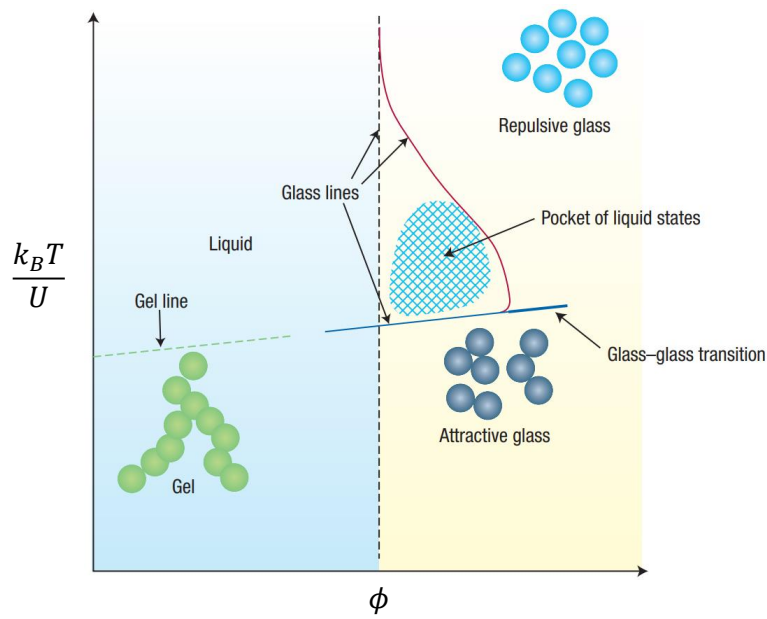


Figure 2.1 – Diagramme de phase d'une suspension colloïdale. Adapté de [78].

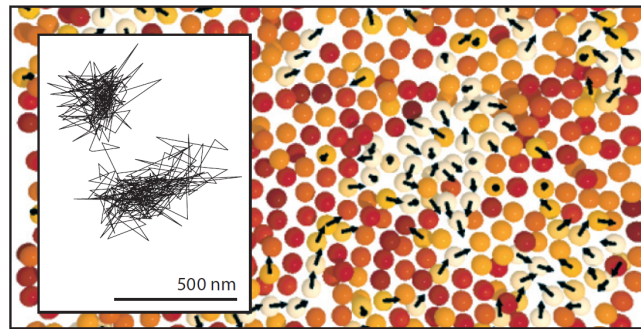


Figure 2.2 – Image d'un verre répulsif, obtenue en microscopie confocale. Les particules mobiles apparaissent en couleur et les déplacements supérieurs à $0,2 \mu\text{m}$ sont marqués d'une flèche noire (temps d'observation de 10 minutes). Insert : suivi de la trajectoire d'une particule dans l'échantillon. Extrait de [76].

de coller les particules les unes aux autres, ce qui génère une distribution spatiale hétérogène composée d'agrégats de particules entourés de liquide [76, 78]. Dans ce cas, la transition vitreuse se produit à des fractions volumiques ϕ_G légèrement supérieures à celles des verres répulsifs, du fait des regroupements entre particules qui libèrent un volume libre plus important. Ainsi, qu'un verre soit répulsif ou attractif, il est caractérisé par une structure hétérogène dense au sein de laquelle la diffusion des particules ne peut se faire que par des réarrangements collectifs sur des tailles importantes devant celles des particules [79].

Le diagramme de phase des suspensions colloïdales renseigne sur les structures organisationnelles des particules en fonction de leur fraction volumique et des interactions. Le passage structurel de la phase liquide à la phase vitreuse se manifeste macroscopiquement par une transition d'un comportement liquide à un comportement solide avec l'augmentation de la fraction volumique. Ce changement de comportement se traduit par l'augmentation puis la divergence de la viscosité de la suspension, η [74-76]. Ce paramètre, souvent normalisé par la viscosité du solvant η_0 , est fonction de la fraction volumique et du nombre de Péclet qui compare la dissipation visqueuse et l'énergie thermique suivant l'équation (2.1) [69, 72, 74].

$$Pe = \frac{6\pi\eta_0 a^3 \dot{\gamma}}{k_b T} \quad (2.1)$$

où η_0 correspond à la viscosité du solvant, a au rayon moyen des particules ; $\dot{\gamma}$ au cisaillement et $k_b T$ à l'énergie d'agitation thermique.

À cisaillement nul, c'est-à-dire dans la limite $Pe \rightarrow 0$, la viscosité relative $\eta_{r,0}$ diverge fortement à l'approche de la transition vitreuse ($\phi_G = 0,58$), comme l'illustre la Fig. 2.3 [74, 76]. Cette divergence, associée à la restriction de mouvement des particules avec l'augmentation de fraction volumique, est décrite de façon empirique par plusieurs modèles, dont ceux de Krieger-Dougherty et Maron-Pierce, de type $(1 - \phi/\phi_G)^{-\alpha}$ où α vaux respectivement $2,5 \times \phi_G$ et 2 [72-74].

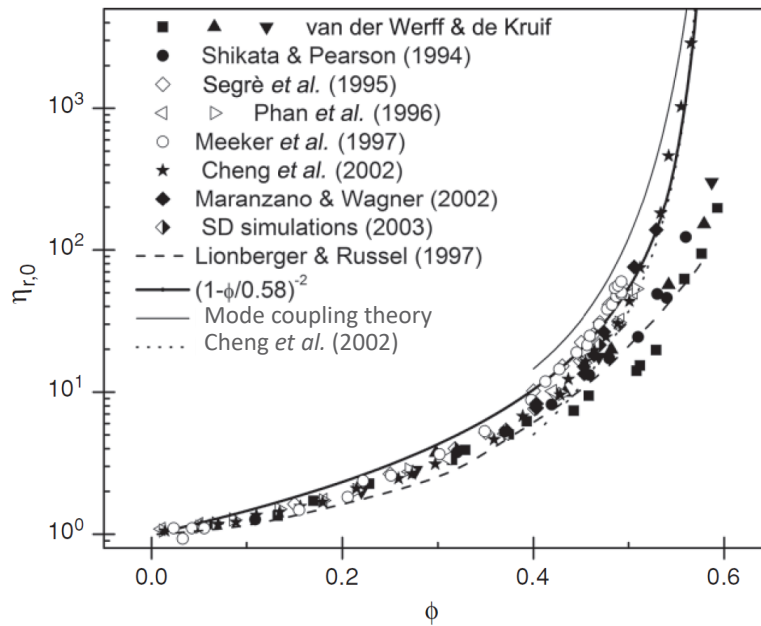


Figure 2.3 – Viscosité relative à cisaillement nul $\eta_{r,0}$ de suspensions colloïdales. Les systèmes représentés sont principalement composés de particules stabilisées par des polymères (PMMA-PHSA) ou de particules de silice de diamètre variable (de 90 à 640 nm) dans divers solvants (cyclohexane, éthylène glycol, décaline). Extrait de [74].

Sous cisaillement continu, le comportement d'une suspension brownienne est décrit par l'évolution de la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, appelée courbe d'écoulement [voir partie I.2 pour définition de ces notions]. Celle-ci dépend de la fraction volumique ϕ et du cisaillement $\dot{\gamma}$ (contenu dans le nombre de Péclet, Équation (2.1)) [72]. Expérimentalement, deux types de comportements sont clairement identifiés de part et d'autre de ϕ_G comme le montre la Fig. 2.4 [80].

En effet, les courbes d'écoulement des suspensions concentrées à $\phi < \phi_G$ présentent une évolution en loi puissance d'exposant inférieur à 1, où la contrainte σ tend vers 0 quand $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Cette réponse indique que les suspensions concentrées à $\phi < \phi_G$ ont un comportement non newtonien, de type rhéofluidifiant. Quant aux suspensions concentrées à $\phi > \phi_G$, la contrainte tend vers une valeur seuil σ_Y non nulle en limite de cisaillement. Ainsi, le dépassement de la transition vitreuse ϕ_G se manifeste par l'apparition d'un seuil d'écoulement, c'est-à-dire d'une contrainte minimale à imposer au fluide pour qu'il s'écoule. Dès lors, les suspensions les plus concentrées à $\phi > \phi_G$ se comportent comme des fluides rhéofluidifiants à seuil [80]. Ce type de comportement peut être décrit

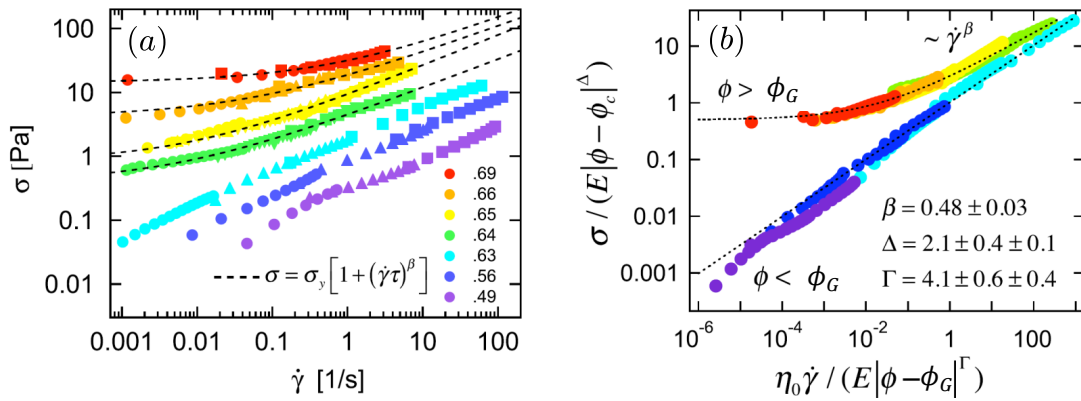


Figure 2.4 – (a) Contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour une suspension aqueuse de particules de N-isopropyl-acrylamide (NIPAM) (diamètre de l'ordre du μm). Le diamètre de ces particules a la particularité de varier avec la température, donc les variations de fraction volumique sont induites par changement de température (polydispersité de 10%). (b) Courbes maîtresses obtenues à partir des courbes à droite en utilisant les exposants critiques Δ et Λ . Extrait de [80].

par un formalisme d'Herschel-Bulkley, avec $\beta < 1$:

$$\sigma = \sigma_Y + K \dot{\gamma}^\beta \quad (2.2)$$

où K est l'indice de consistance et β l'indice d'écoulement. Les données de la Fig. 2.4 sont décrites par $\beta = 0,48$, ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature (en moyenne 0,5) pour des suspensions colloïdales [80]. Il faut noter que le paramètre β est indépendant de la fraction volumique, ce qui n'est pas le cas de K .

I.1.2 Comportement des suspensions denses non-browniennes

Les suspensions non-browniennes, aussi appelées suspensions granulaires ou athermales, ont un comportement au repos, similaire à celui observé pour les suspensions colloïdales. En effet, l'augmentation de la fraction volumique ϕ induit une divergence de la viscosité relative de la suspension $\eta_{r,0}$, illustrée sur la Fig. 2.5 [73].

Dans le cas d'une suspension non-brownienne, la viscosité $\eta_{r,0}$ diverge à une fraction volumique critique ϕ_J associée à une transition de « blocage » (jamming en anglais) à laquelle la suspension cesse de s'écouler [75, 79, 81]. Cette valeur est théoriquement égale à 0,64 pour une suspension de particules sphériques monodisperses. En pratique, elle est plutôt comprise entre 0,55 et 0,62, car elle dépend de la distribution de taille des particules, de leur forme et rugosité, et de la nature de leurs interactions. Ce paramètre ϕ_J est utilisé par plusieurs modèles pour normaliser la fraction volumique et ainsi décrire la divergence de la viscosité quelle que soit la suspension étudiée [72, 73, 82, 83]. Ces modèles reviennent à décrire l'évolution de la viscosité d'une suspension comme une loi puissance de la distance à la transition de blocage $(\phi_J - \phi)^{-\delta}$ [75]. Ainsi, les suspensions browniennes et non-browniennes ont le même comportement quant à l'évolution de leur viscosité avec ϕ . Il faut néanmoins remarquer que $\phi_G < \phi_J$, car la transition vitreuse est associée à une immobilisation des particules par capture dans des cages, tandis que la transition de blocage est liée à un empilement géométrique maximal [74, 75].

Cependant, le comportement sous cisaillement des suspensions non-browniennes est différent de celui des suspensions colloïdales. En effet, à faible cisaillement, la viscosité d'une suspension non-brownienne modèle (i.e., suspension de particules rigides dans un fluide newtonien, sans différence de densité entre le fluide et les particules) est indépendante du cisaillement $\dot{\gamma}$. En effet, l'analyse dimensionnelle donne $\eta = f(\phi, Pe, Re)$ donc $\eta = f(\phi)$ quand Re tend vers 0 [72]. Sous cisaillement, le comportement des systèmes non browniens dépend du cisaillement $\dot{\gamma}$

et de la concentration ϕ . Plusieurs phénoménologies sont discutées dans la littérature [84-87], mais ne sont pas présentées ici, car les pâtes de boehmite ne seront pas caractérisées sous cisaillement dans le cadre de ces travaux de thèse.

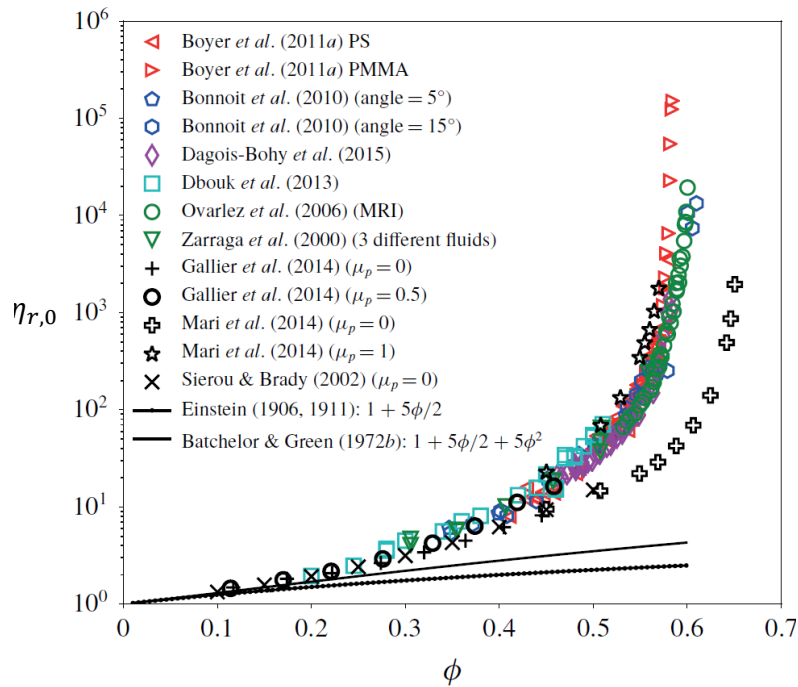


Figure 2.5 – Évolution de la viscosité relative d'une suspension non-brownienne à $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ en fonction de la fraction volumique normalisée. Les systèmes analysés sont composés de particules sphériques de polystyrènes, de PMMA ou de verres (de diamètres allant de 44 à 1100 μm) dans des solvants diverses (polyéthylène glycol, huile de silicone). Extrait de [73].

I.2 Caractérisation mécanique

Comme discuté en introduction de ce chapitre, le comportement macroscopique des pâtes dépend directement de l'arrangement des particules qui les composent et de la nature des interactions entre elles. Ainsi, les propriétés mécaniques des pâtes, mesurées à l'échelle macroscopique, apparaissent comme une signature de leur microstructure. Dans la littérature, les méthodes d'analyse les plus fréquemment appliquées à la caractérisation de pâtes sont la rhéométrie, la compression et l'indentation. Les principes de fonctionnement de ces méthodes sont brièvement présentés ci-dessous.

I.2.1 Rhéométrie

La caractérisation expérimentale de l'écoulement de fluides appartient au domaine de la rhéométrie [70]. Dans la littérature, les pâtes et les suspensions denses sont caractérisées suivant deux méthodes. La première est dite « conventionnelle » et renvoie à l'utilisation d'outils dédiés aux mesures sous cisaillement contrôlé, que sont les rhéomètres (rotatifs ou capillaires) [70, 74]. La seconde, dite systémique, regroupe les opérations unitaires et techniques quantitatives permettant d'accéder indirectement à la rhéologie des fluides étudiés à partir de grandeurs suivies in-situ. C'est notamment le cas du couple moteur pendant le malaxage (analogie de Couette [88]), ou encore le recours au simple test du cône d'Abrams appliqué par les cimentiers [89-91]. Notons que cette seconde approche est plutôt utilisée industriellement et basée sur des observations empiriques [68, 92]. Celle-ci ne sera pas détaillée d'avantage dans la suite du paragraphe, au profit de la rhéométrie rotative conventionnelle.

Le principe de la rhéométrie conventionnelle, illustré sur la Fig. 2.6, consiste à appliquer une contrainte σ , équivalente à la force F appliquée divisée par la surface A , i.e., $\sigma \equiv F/A$ (Pa), et à mesurer la déformation $\gamma \equiv \Delta y/y_0$ (%) correspondante. Si la contrainte mesurée est proportionnelle à la déformation, $\sigma = G \times \gamma$,

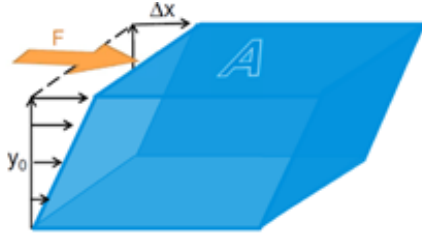


Figure 2.6 – Schéma de principe de la rhéométrie. L'application d'une force F sur une surface A engendre une déformation $\gamma \equiv \Delta x/y_0$. Extrait de [93].

l'échantillon a un comportement élastique et se comporte comme un solide dont G est le module de cisaillement (Pa). Si la contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ (grandeur appelée taux de cisaillement), $\sigma = \eta \times \dot{\gamma}$, le matériau a un comportement visqueux de type liquide caractérisé par sa viscosité η (Pa.s) [74, 94]. Cependant, de nombreux matériaux sont viscoélastiques, c'est-à-dire qu'ils ont à la fois une réponse élastique et une réponse visqueuse. La contribution de chacun des comportements est analysée par des mesures oscillatoires, en soumettant le fluide à une déformation variant sinusoidalement au cours du temps. En régime linéaire, la contrainte mesurée est également sinusoidale de même fréquence mais décalée d'un déphasage δ , comme l'illustre la Fig. 2.7 [74, 93].

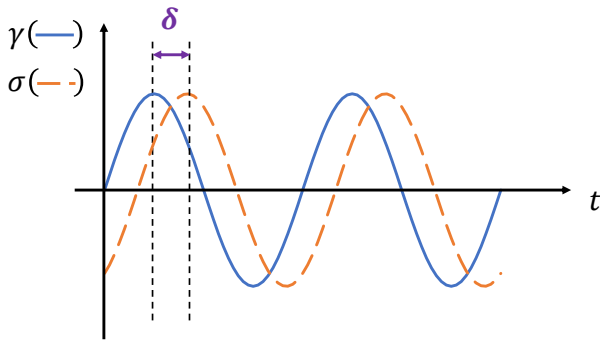


Figure 2.7 – Déphasage δ entre les signaux sinusoidaux de contrainte $\sigma(t)$ et de déformation $\gamma(t)$, mesuré en rhéométrie oscillatoire.

La déformation imposée à l'échantillon s'écrit :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \times \sin(\omega t) \tag{2.3}$$

avec γ_0 l'amplitude et ω la pulsation. Dans l'hypothèse d'une réponse linéaire, la contrainte prend la forme de l'Équation (2.4). Dans cette équation, le module élastique G' (Pa) quantifie l'élasticité du matériau, c'est-à-dire sa capacité à stocker de l'énergie, et le module visqueux G'' (Pa) mesure sa capacité à dissiper de l'énergie [74, 95].

$$\sigma(t) = \sigma \times \sin(\omega t + \delta(\omega)) = \gamma_0[G' \times \sin(\omega t) + G'' \times \cos(\omega t)] \tag{2.4}$$

Expérimentalement, la caractérisation de l'écoulement et de la viscoélasticité d'un échantillon est réalisée avec un rhéomètre rotatif. Pour cela, l'échantillon est placé entre le stator (partie fixe) et le rotor (partie mobile, concentrique et coaxiale à la partie fixe) de la géométrie, où il est cisailé. Le type de géométrie utilisé varie avec la nature de l'échantillon à caractériser. En effet, les fluides les moins visqueux sont caractérisés avec une géométrie de type Couette, tandis que les fluides moyennement à fortement visqueux seront analysés avec une géométrie cône-plan. Enfin, les fluides très visqueux et les solides mous (dont les pâtes), seront plutôt analysés

avec une géométrie plan-plan [93, 94, 96, 97]. Ces différentes géométries sont schématisées sur la Fig. 2.8.

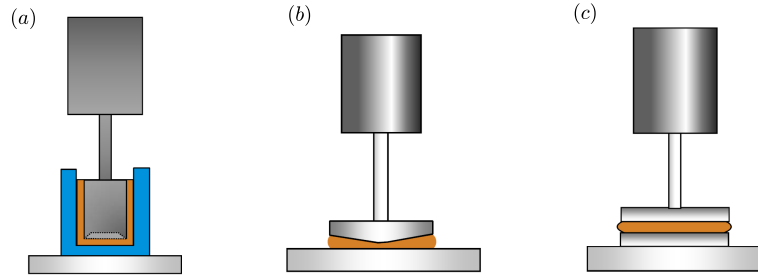


Figure 2.8 – Géométries utilisées en rhéométrie conventionnelle pour caractériser l'écoulement et la viscoélasticité d'un échantillon. (a) Géométrie de Couette, adaptée à la caractérisation d'échantillons peu visqueux ; (b) Géométrie cône-plan, adaptée aux échantillons de viscosité moyenne à élevée ; (c) Géométrie plan-plan, dédiée à la caractérisation de liquides très visqueux et de solides mous. Adapté de [93].

En plus de la géométrie, le protocole de mesure est également à adapter en fonction de la nature de l'échantillon. Les mesures les plus courantes sont réalisées à volume constant (i.e., à espacement fixé entre le stator et le rotor), mais il est aussi possible de travailler à force normale constante [94, 97-99]. Ce deuxième type de mesures est particulièrement adapté aux suspensions non-browniennes denses, dont l'étude est compliquée par la présence de contacts frictionnels [100]. Ainsi, Boyer *et al.* [100] ont montré que la caractérisation à pression constante d'un milieu granulaire permet d'accéder à son comportement en cisaillement, comme le montre la Fig. 2.9.

L'évolution de la viscosité des milieux granulaires avec la fraction volumique, présentée sur la Fig. 2.9, est conforme à celle décrite dans le paragraphe précédent. En effet, la viscosité diverge à l'approche de ϕ_C , et l'écart de ϕ à la transition de blocage ($\phi_c - \phi$) décrit correctement l'augmentation de la viscosité suivant une loi puissance (d'exposant -2 ici), conformément aux modèles de la littérature (Krieger-Dougherty en rouge pointillé sur la Fig. 2.9(a)) [100].

Enfin, il faut noter que les méthodes de caractérisation expérimentale mentionnées ci-dessus peuvent être impactées par des effets perturbateurs. On compte parmi eux le glissement aux parois et les effets de bords, induits par les dimensions limitées du rhéomètre. Les effets perturbateurs peuvent être dus au chargement de l'échantillon dans la géométrie (mauvais ébavurage ou creusement de la pâte dans l'entrefer) ou du fait de l'altération de l'échantillon pendant l'essai (phénomènes de fracturation, évaporation, migration ou sédimentation) [70, 71,

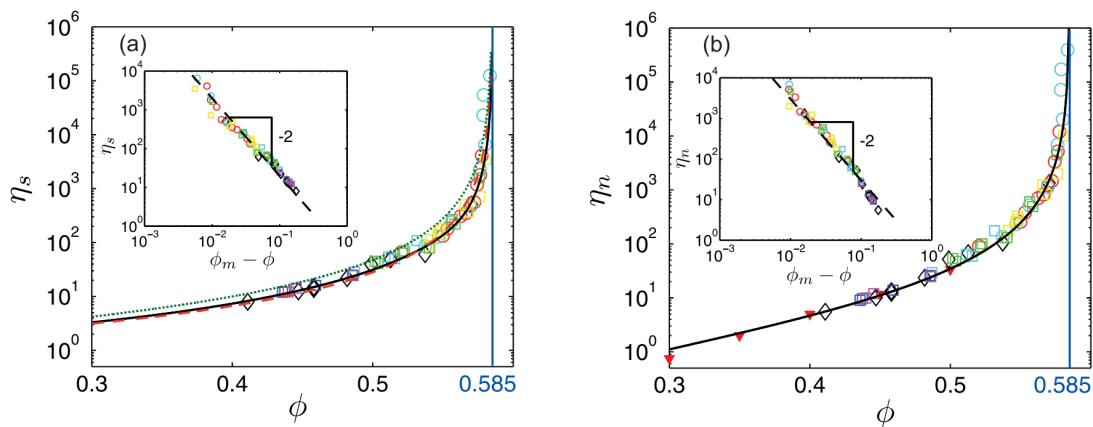


Figure 2.9 – (a) Viscosité effective de cisaillement et (b) Viscosité effective normale. Ces figures soulignent l'équivalence des mesures à volume imposé (taille de l'entrefer fixée) et à pression imposée. Extrait de [100].

101]. Cependant, ces effets sont réduits par l'utilisation d'une géométrie adaptée. Par exemple, une géométrie rugueuse limite le glissement entre l'échantillon et les parois, tandis que les géométries de type Couette aux rotors particuliers (forme hélicoïdale, pales, etc) permettent de cisailer les suspensions denses tout en limitant leur fracturation ou leur sédimentation [73, 97, 102]. Néanmoins, la caractérisation de l'écoulement des milieux pâteux sous cisaillement peut rester délicate, du fait de leur forte tendance au glissement et aux fractures [71]. Ainsi, plusieurs auteurs de la littérature proposent d'évaluer le comportement macroscopique des pâtes sous compression [68, 92, 103-105].

I.2.2 Compression

Le principe de la compression, illustré sur la Fig. 2.10(a), est d'imposer verticalement une contrainte σ , équivalente à la force appliquée divisée par la surface de l'échantillon S ($\sigma \equiv F/S$ (Pa)), en mesurant la déformation de ce dernier $\varepsilon = d/l_0$ (%).

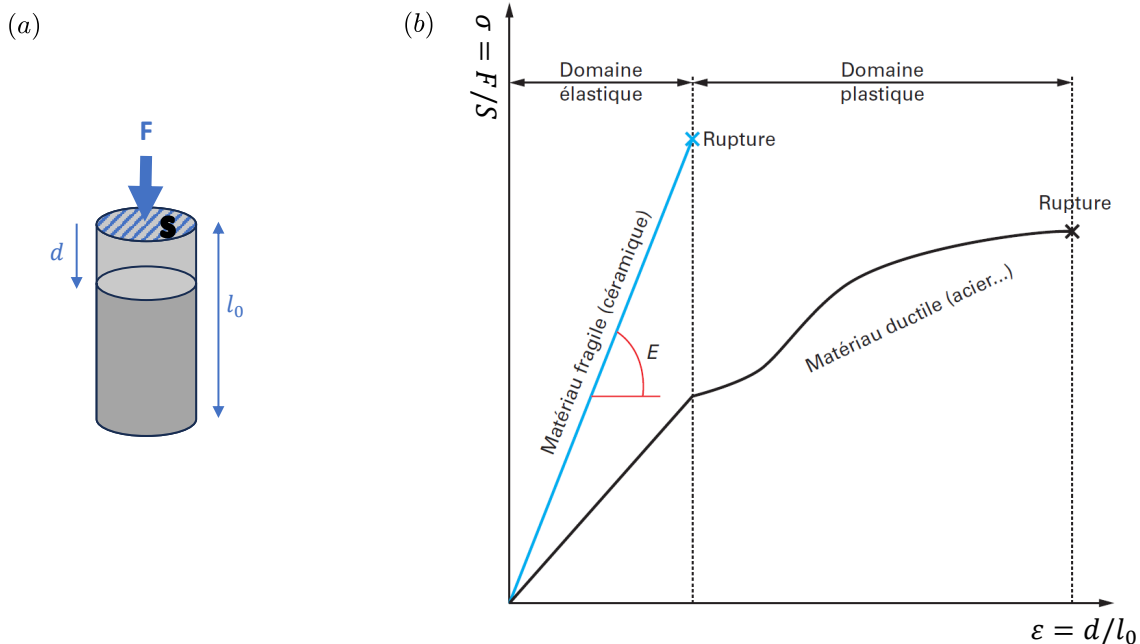


Figure 2.10 – (a) Schéma de principe de la compression. (b) Courbe de compression caractéristique de matériaux solides fragiles et ductiles. Adapté de [106].

L'évolution de la contrainte σ en fonction de la déformation ε , illustrée par la Fig. 2.10(b), est caractéristique du comportement d'un matériau. Cette courbe est divisée en deux domaines : le domaine élastique et le domaine plastique. Le domaine élastique est caractérisé par la réversibilité des déformations (l'échantillon reprend sa forme initiale si la contrainte est retirée) et l'évolution linéaire de la contrainte avec la déformation suivant $\sigma = E \times \varepsilon$, où E est le module d'élasticité en compression, aussi appelé module d'Young. Dans ce domaine, les modules de cisaillement G et de compression E sont reliés par l'expression suivante [106-109] :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \tag{2.5}$$

où ν est le coefficient de Poisson du matériau. Le domaine plastique représente quant à lui l'intervalle de déformations irréversibles.

Dans la littérature, la caractérisation par compression est utilisée pour quantifier la résistance mécanique des solides, en déterminant des grandeurs comme le module d'Young ou la limite de résistance ultime (contrainte à laquelle survient la rupture) [108]. Elle est également utilisée pour analyser l'écoulement des suspensions denses. En effet, les pâtes étant difficiles à caractériser en rhéométrie conventionnelle, plusieurs auteurs proposent d'évaluer leur comportement rhéologique en compression [60, 96, 110-112]. Pour cela, le dispositif est assez simple : un échantillon de pâte de forme cylindrique est placé entre deux plateaux circulaires, puis écrasé à vitesse constante par le plateau supérieur, pendant que la position du plateau et la force normale sont enregistrées. Deux dispositifs, légèrement différents l'un de l'autre, sont principalement utilisés [104, 113, 114]. Le premier, schématisé sur la Fig. 2.11(a), fonctionne à section constante. Dans ce cas, la taille de l'échantillon est initialement ajustée aux dimensions des mors, puis la pâte est progressivement éjectée hors de la géométrie (extrusion radiale) au cours de l'essai. Ce dispositif présente l'avantage de travailler avec une section de valeur connue, tout au long de l'essai. En revanche, l'exploitation des données est souvent faite sous l'hypothèse que la pâte à l'extérieur des mors n'impacte pas la force totale de compression [114]. Dans le cas du second dispositif, représenté sur la Fig. 2.11(b), la compression est opérée à section de contact variable, de sorte que la totalité du volume de l'échantillon est compressée tout au long de l'essai [114, 115].

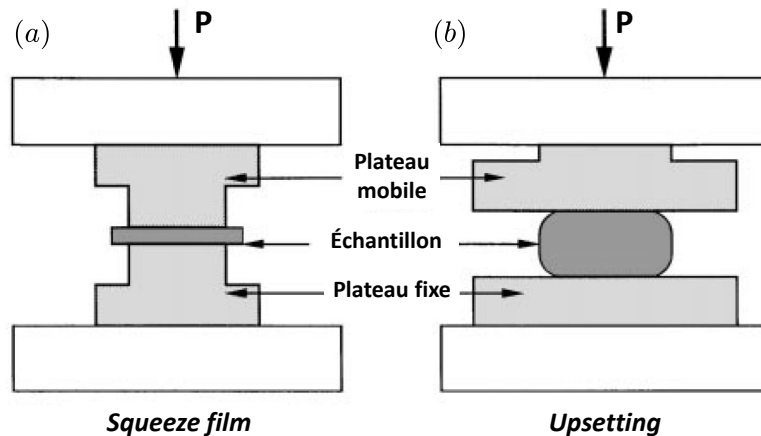


Figure 2.11 – Schéma des deux dispositifs expérimentaux les plus utilisés pour la caractérisation du comportement de pâtes. Le dispositif de la Fig.(a) fonctionne à section de compression constante : le diamètre des mors est égal au diamètre initial du cylindre de pâte à compresser, puis la pâte est progressivement éjectée hors de la géométrie. L'exploitation des mesures de force est faite en supposant que la pâte hors des mors n'impacte pas la force de compression. Le dispositif de la Fig.(b) fonctionne à volume déformé imposé, car le diamètre des mors est grand devant celui de l'échantillon, de sorte que tout le volume de pâte soit contenu dans la géométrie tout au long de l'essai. Adapté de [114].

La caractérisation du comportement rhéologique des pâtes nécessite de déterminer la déformation intrinsèque de l'échantillon pendant la compression. Pour cela, l'écoulement de la pâte est analysé expérimentalement (en compressant des échantillons composés de strates de pâtes colorées [114, 116]) ou numériquement [60, 113, 114, 117]. En fonction du comportement supposé de la pâte (Newtonnien, élasto-plastique, visco-élasto-plastique,...) et des conditions de l'essai, plusieurs méthodes d'identification des paramètres du comportement rhéologique sont proposées dans la littérature [60, 110, 111, 114, 118].

L'effet de deux paramètres opératoires est particulièrement discuté dans la littérature : l'état de surface des plateaux et la vitesse de compression. Tout d'abord, les conditions limites à l'interface plateau / échantillon impactent particulièrement la courbe de compression des pâtes. En condition lubrifiée, c'est à dire en présence de glissement à l'interface, la pâte est soumise à une contrainte élongationnelle, tandis qu'en présence de frottement (condition de non - glissement), elle est soumise à une contrainte de cisaillement [116, 119]. Ainsi, l'état de surface

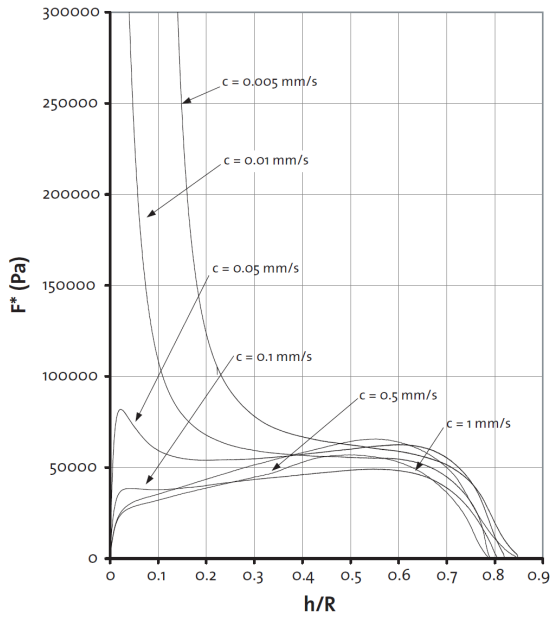


Figure 2.12 – Courbes de compression d'une pâte de kaolin contenant 38% d'eau, obtenues à différentes vitesses de compression c . Les essais ont été réalisés avec un dispositif à section de compression constante, de rayon $R = 0,04$ m et à surface lisse. Extrait de [110].

modifie l'écoulement de la pâte sous compression, donc l'allure de la courbe contrainte - déformation. Ensuite, il apparaît que la vitesse de compression n'a pas d'effet sur la courbe de contrainte - déformation tant qu'elle est supérieure à une vitesse critique v_c (Fig. 2.12). En dessous de v_c , un gradient de pression apparaît dans l'échantillon, qui a pour effet de drainer le liquide du centre vers l'extérieur. Ainsi, le centre de la pâte est asséché et l'échantillon devient d'autant plus hétérogène que la vitesse de compression est faible [60, 96, 110, 114]. La vitesse critique est estimée à $v_c = 0,1$ mm/s pour une pâte de kaolin, comme l'illustre la Fig. 2.12.

Ainsi, la compression permet de caractériser certaines propriétés mécaniques des pâtes, comme la phénoménologie de leur écoulement ou leur élasticité macroscopique. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe dédié à leur description (Paragraphe I.1), leur comportement macroscopique est hérité de leur microstructure. Ainsi, la caractérisation de ces mêmes propriétés à des échelles micro- voire nanométriques est intéressante pour en savoir davantage sur leur structure. Pour cela, les mesures par nanoindentation sont très souvent utilisées [120-123].

I.2.3 Nanoindentation

La nanoindentation est une technique de mesure locale de l'élasticité et de la dureté d'un matériau. Son principe consiste à faire pénétrer une pointe micrométrique de quelques dixièmes de micromètres dans le matériau à caractériser, et évaluer le comportement mécanique de ce dernier à partir de la réponse enregistrée par la pointe (profondeur de pénétration h (m) définie par rapport à la surface non déformée de l'échantillon et charge P (N) appliquée) [120, 123, 124]. Les mesures par indentation comportent deux phases : une phase dite de chargement (ou "loading" en anglais) pendant laquelle la pointe s'enfonce dans l'échantillon, puis une phase de déchargement pendant laquelle la pointe en est retirée. Sur la courbe de $P = f(h)$, la phase de chargement est marquée par l'augmentation de la charge jusqu'à une valeur maximale $P = P_{max}$, atteinte à la profondeur $h = h_{max}$, tandis que le déchargement correspond à la décroissance de $P = P_{max}$ à $P = 0$, atteintes respectivement $h = h_{max}$ en $h = h_f$ [voir Fig. 2.13]. La profondeur h_f correspond à la profondeur finale de la surface, une fois que la pointe est retirée de l'échantillon. Cette profondeur vaut $h_f > 0$ si la pointe a laissé une marque sur l'échantillon (déformation plastique), et vaut $h_f = 0$ sinon (déformation élastique) [123, 124]. Les régimes de déformations élastiques et plastiques dépendent des profondeurs d'indentation explorées et de la géométrie de la pointe utilisée pour la mesure [voir Fig. 2.13]. En effet, les pointes cylindriques ou sphériques déforment élastiquement les

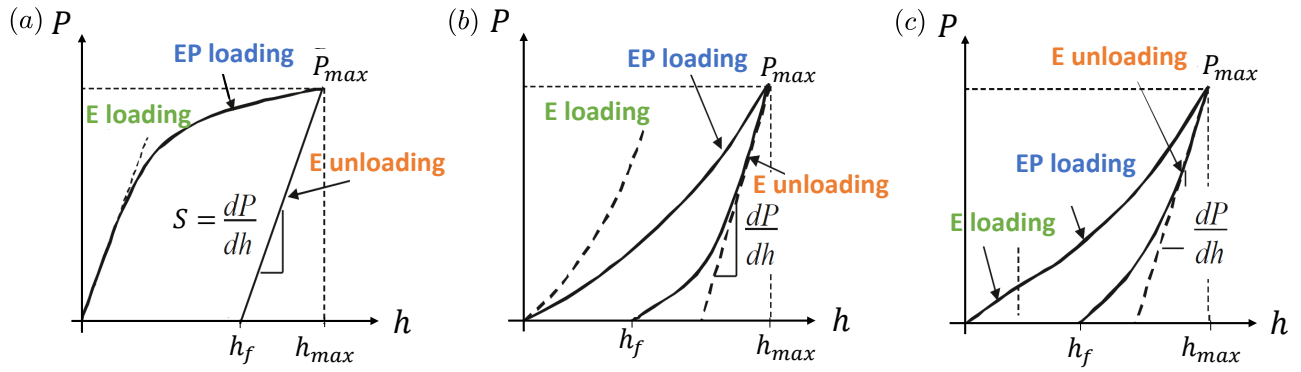


Figure 2.13 – Allure typique de courbes de charge P - profondeur d'indentation h mesurées avec trois pointes de géométrie différente : (a) pointe cylindrique, (b) pointe conique, (c) pointe sphérique. La portion de courbe du point $(0;0)$ au point $(h_{max}; P_{max})$ correspond à la phase de chargement (ou "loading" en anglais) pendant laquelle la pointe s'enfonce dans l'échantillon, et la portion de la courbe de $(h_{max}; P_{max})$ à $(h_f; 0)$ à la phase de déchargement. Les termes "E Loading", "EP loading" et "E unloading" renvoient aux régimes de chargement et déchargement élastique (E) ou élasto-plastique (EP). Adapté de [124].

échantillons aux faibles déformations des phases de chargement et de déchargement, alors que les pointes coniques ou pyramidales (pointes de Vickers ou de Berkovich) déforment de façon plastique l'échantillon dès le début de la mesure, donc le régime élastique de la phase de chargement est inexistant [voir Fig. 2.13(b)] [123, 124].

Ces courbes sont ensuite exploitées pour accéder au module élastique E et la dureté H du matériau. D'après le modèle de Doerner et Nix [125] repris par Oliver et Phaar [126, 127], E et H s'obtiennent respectivement à partir des Équations (2.6) et (2.7) et de l'Équation (2.8).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.6)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2.7)$$

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.8)$$

Dans ces équations, E_r correspond au module d'indentation effectif mesuré d'après l'Équation(2.7), où $S = dP/dh$ est la raideur élastique de déchargement [voir Fig. 2.13]. Le terme E_r prend en compte la déformation simultanée de l'échantillon (module E et coefficient de Poisson ν) et celle de l'indenteur (module E_i et coefficient de Poisson ν_i connus) [120, 124, 127]. De plus, le terme A définit la surface de contact entre la pointe et l'échantillon, atteinte au maximum de l'indentation ($h = h_{max}; P = P_{max}$). Cette grandeur dépend de la géométrie de la pointe et de la profondeur de contact h_c (distance verticale sur laquelle le contact existe), voir Fig. 2.14. Afin de calculer la valeur de A , Oliver et Phaar [126, 127] font l'hypothèse que la géométrie de l'indenteur peut être décrite par une fonction $F(h)$, qui permet de calculer l'aire externe de la pointe en contact avec l'échantillon, en fonction de la profondeur de celle-ci. Ainsi, l'aire de contact vaut

$$A = F(h_c) \quad (2.9)$$

avec F définie expérimentalement avant analyse. Enfin, la profondeur de contact h_c dépend de la profondeur maximale h_{max} et du déplacement de la surface à la périphérie du contact h_s [voir Fig. 2.14]. h_s se calcule comme suit :

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (2.10)$$

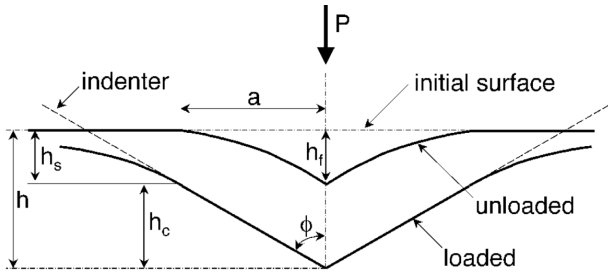


Figure 2.14 – Schéma d'une coupe verticale à travers la pointe (géométrie pyramidale de Berkovich) et l'échantillon, pendant une mesure d'indentation. La profondeur de la pointe est indiquée par la distance h . La distance h_f correspond à la profondeur résiduelle d'indentation, la distance h_s au déplacement de la surface à la périphérie du contact et h_c à la hauteur sur laquelle la pointe et l'échantillon sont en contact. Extrait de [127].

avec

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (2.11)$$

où ϵ est une constante qui dépend de la géométrie de la pointe ($\epsilon = 0,72$ pour une pointe conique, $\epsilon = 0,75$ pour une parabole de révolution et $\epsilon = 1$ pour un cylindre).

Il faut préciser que le module élastique E peut également être calculé à partir du modèle de Hertz, dans le cas précis d'une mesure d'indentation avec une pointe sphérique. Dans ce cas, un module d'Young effectif de l'échantillon E_{eff} est déterminé en fittant le régime élastique de chargement avec l'expression de la force de contact de Hertz [128] :

$$F_{Hz} = \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R_i} \cdot h^{3/2} \quad (2.12)$$

où R_i correspond au rayon de la pointe. Ce modèle, valable uniquement si h_{max} est inférieur à 16% de R_i , permet de calculer E en connaissant ν selon l'expression :

$$E = E_{eff}(1 - \nu^2) \quad (2.13)$$

En pratique, la caractérisation par nanoindentation est réalisée suivant une grille en 2 dimensions [120, 124, 129, 130]. Cette méthode permet à la fois de cartographier les propriétés mécaniques de surface (voir Fig. 2.15) et d'obtenir un nombre important de données en vue d'un traitement statistique.

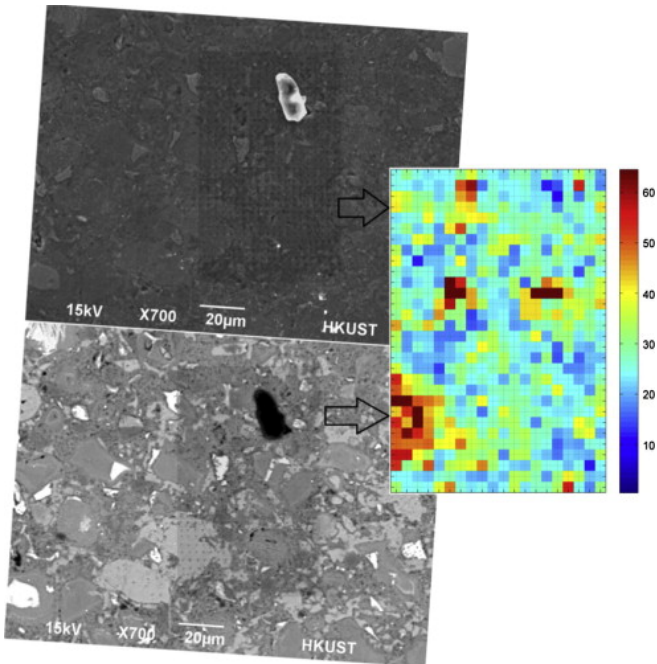


Figure 2.15 – Empreintes d'indentation imagées au microscope électronique à balayage et cartographie associée des modules élastiques mesurés sur une pâte de ciment. Extrait de [129].

Ainsi, le comportement mécanique des pâtes et des suspensions denses peut être caractérisé macroscopiquement par rhéométrie et compression, et analysé à l'échelle de quelques micromètres par nanoindentation. La section suivante présente les techniques de mesure utilisées dans la littérature pour évaluer les propriétés texturales de ces systèmes.

I.3 Caractérisation texturale

La caractérisation des propriétés texturales des pâtes apparaît comme un moyen d'obtenir des informations sur leur microstructure. En effet, le fait de sonder l'organisation spatiale des espaces vides (réseau poreux) dans la pâte renseigne indirectement sur l'organisation des particules solides [29, 131]. La fraction volumique de vide contenue dans une pâte est décrite par la porosité ε_p calculée comme suit :

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho_s}} \tag{2.14}$$

à partir du volume de vide contenu dans les pores par unité de masse de solide (V_p) et la densité structurale du solide ρ_s (i. e., la densité du solide en excluant les pores et espace entre les particules) [132]. Pour rappel, les propriétés texturales regroupent la surface spécifique (qui correspond à la surface interne du catalyseur développée par les pores, exprimée par unité de masse de catalyseur), le volume poreux spécifique (défini comme le volume de pores, exprimé par unité de masse de catalyseur) et la distribution de taille de pores [22, 29, 31]. Selon leur diamètre, les pores sont qualifiés de micro-, méso- ou macropores, d'après la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [133] ci-dessous :

- Micropores : diamètre inférieur à 2 nm ;
- Mésopores : diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Macropores : diamètre est supérieur à 50 nm.

Dans les cas de supports de catalyseurs aluminiques, ces différentes catégories de pores sont souvent associées à l'empilement respectif des cristallites, des agrégats et des agglomérats (définis au paragraphe II.1 du Chapitre 1) comme l'illustre la Fig. 2.16 [134].

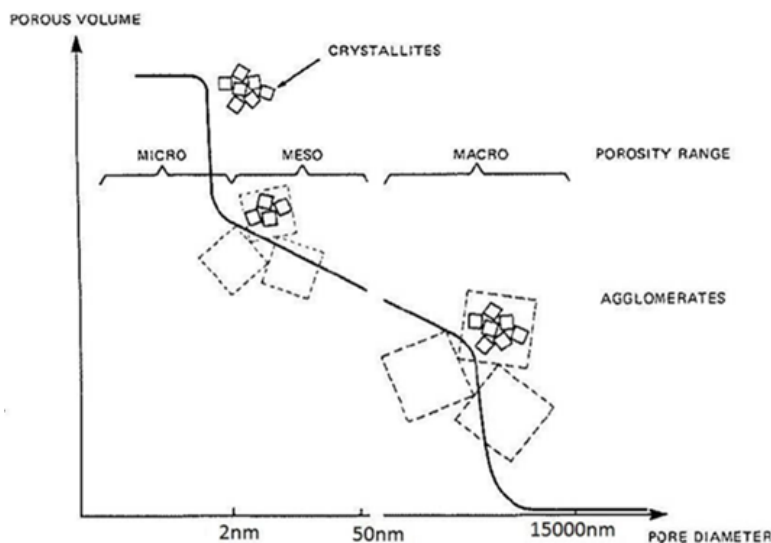


Figure 2.16 – Représentation schématique des différents types de pores en fonction de leur taille. Extrait de [134].

Dans la littérature, la caractérisation de la porosité des pâtes est réalisée sur des échantillons humides, ou sur des échantillons préalablement séchés. Les principales techniques dédiées à l'analyse des pâtes humides

sont la thermoporosimétrie et cryoporosimétrie RMN [43, 135, 136], tandis que la porosimétrie au mercure et la physisorption d'azote sont couramment utilisées pour l'analyse de pâtes séchées [8, 43, 135, 137]. Celles-ci peuvent également être caractérisées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) [138-140]. La suite de cette Section vise à présenter succinctement le principe de fonctionnement et les principales données acquises par physisorption d'azote, porosimétrie au mercure, thermoporosimétrie et MEB. La cryoporosimétrie RMN n'est pas détaillée, car non appliquée dans le cadre de ces travaux de thèse.

I.3.1 physisorption d'azote

La physisorption d'azote est la technique la plus répandue pour la caractérisation du réseau poreux d'échantillons solides. Elle est particulièrement adaptée à l'analyse d'échantillons micro- et mésoporeux dont la surface spécifique dépasse les $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette technique est basée sur l'adsorption physique et la condensation capillaire d'azote injecté dans l'échantillon. En pratique, on mesure la quantité de vapeur d'azote adsorbée à différents paliers de pressions relatives croissants (jusqu'à saturation $P/P_0 \sim 1$), puis décroissants. L'évolution de la quantité d'azote adsorbée (ou désorbée) en fonction de la pression relative est appelée isotherme d'adsorption-désorption d'azote (à température fixée). L'élaboration de ces isothermes repose sur le remplissage progressif des pores par augmentation de la pression relative en azote, illustré sur la Fig. 2.17. Aux pressions relatives inférieures à $P/P_0 \sim 0,1$, les molécules d'azote remplissent les micropores et recouvrent progressivement la surface du support. Il est considéré que cette dernière est statistiquement recouverte d'une monocouche adsorbée autour d'une pression relative de 0,3. Aux pressions partielles supérieures, les molécules d'azote s'adsorbent en couches multiples à la surface du support, jusqu'à remplir les mésopores par condensation capillaire (croissance rapide observée sur l'isotherme). Enfin, le remplissage de l'ensemble des pores est atteint lorsque la pression relative tend vers 1, synonyme de saturation du réseau poreux.

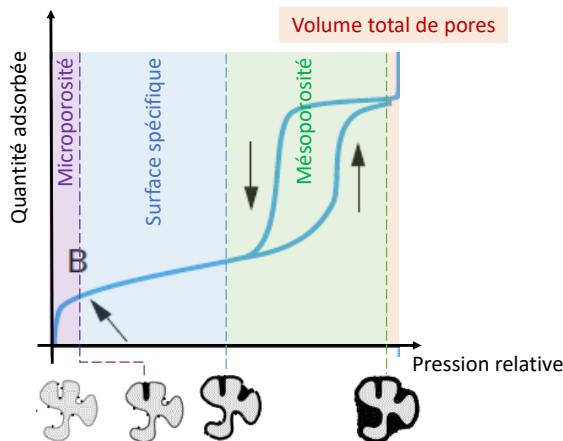


Figure 2.17 – Interprétation du remplissage progressif des pores d'après l'isotherme d'adsorption et nature de la porosité détectée.

L'allure de l'isotherme est caractéristique de la texture poreuse du solide, et a été classifiée en six types représentés sur la Fig. 2.18 [63, 141]. Les supports catalytiques ont principalement des isothermes de type I (nommé isotherme de Langmuir) et de type IV, respectivement caractéristiques de solides microporeux et mésoporeux. Les types IV et V présentent une boucle d'hystérèse aux pressions relatives supérieures à 0,3. Ce phénomène d'hystérèse s'explique par une différence de vitesse d'adsorption et de désorption de l'azote générée par la forme irrégulière des pores (en forme de « bouteille », non cylindriques) ou par leur interconnectivité [141].

Ainsi, la forme des isothermes renseigne sur la structure du réseau poreuse des échantillons analysées. Les autres données extraites des mesures de physisorption d'azote sont la surface spécifique, les volumes micro- et mésoporeux spécifiques, ainsi que la distribution de taille de pores. Toutes ces données sont extraites des

isothermes azote, en utilisant des modèles mathématiques dédiés [141]. Les modèles d'exploitation utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse seront présentés dans la section I.3.1 du Chapitre 3.

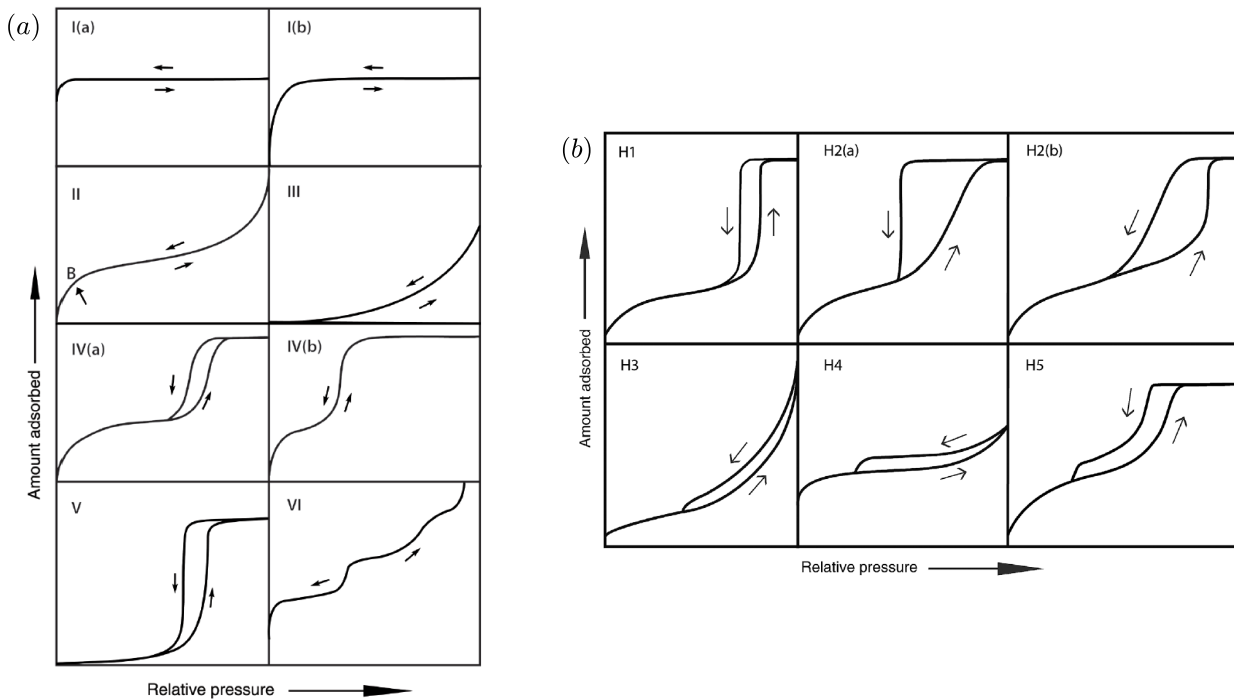


Figure 2.18 – Classification IUPAC (a) des isothermes d'adsorption et désorption azote et (b) de leur boucle d'hystérèse. Extrait de [141].

I.3.2 porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure est une autre technique couramment utilisée pour la caractérisation texturale, plutôt appliquée aux supports macroporeux. Son principe repose sur le caractère non mouillant du mercure liquide au contact d'une surface solide, qui l'empêche de pénétrer spontanément dans les pores de l'échantillon. Ainsi, il faut appliquer un excès de pression pour forcer le fluide à entrer dans les pores, l'excès étant d'autant plus important que le diamètre du pore est petit [63]. Expérimentalement, la pénétration du mercure débute dans les pores les plus larges, puis progresse dans les pores plus petits au fur et à mesure que la pression relative augmente. Ainsi, la pression d'intrusion du mercure renseigne sur le diamètre des pores pénétrés, suivant l'expression [142] :

$$D_p = 4\gamma_{SL} \frac{|\cos \theta|}{P_{intru}^{Hg}} \quad (2.15)$$

où est D_p le diamètre du pore, γ_{SL} la tension de surface du mercure liquide (de l'ordre de $0,484 \text{ N.m}^{-1}$ au contact de l'alumine gamma), θ l'angle de contact et P_{intru}^{Hg} la pression d'intrusion [143, 144]. Les propriétés texturales classiquement extraites des analyses en porosimétrie au mercure sont la surface spécifique, les volumes méso- et macroporeux, la distribution de taille de pores et la densité de grains.

I.3.3 Thermoporosimétrie

La thermoporosimétrie est adaptée à la caractérisation texturale d'échantillons humides ou de solides préalablement immergés dans un liquide, c'est-à-dire aux systèmes dont le réseau poreux est partiellement ou complè-

tement rempli de fluide [145-147]. Cette technique repose sur le fait que le changement d'état d'un corps pur est affecté par son confinement dans une matrice poreuse. Cet effet se traduit par une déviation des températures de changement d'état des corps purs confinés par rapport à celles des corps purs non confinés. En pratique, le liquide dans les pores cristallise après le liquide dans le bulk (liquide non confiné) et fond avant. Ces écarts de température dépendent la taille des pores dans lesquels le corps pur est confiné, d'après la loi de Gibbs-Thomson :

$$\Delta T = T - T_0 = -\frac{\gamma_{SL}T_0}{\rho\Delta H} \frac{dA}{dV} \tag{2.16}$$

où ΔT correspond à l'écart de température de changement d'état, entre T la température mesurée en milieu confiné et T_0 celle du corps pur en grand volume, γ_{SL} est la tension de surface entre le corps pur solide et le corps pur liquide, ρ la masse volumique du corps pur solide, ΔH l'enthalpie de changement d'état et dA/dV la courbure de l'interface corps pur solide/corps pur liquide, qui vaut $1/r$ pour des pores cylindriques et $2/r$ pour des pores sphériques (r est le rayon de courbure) [148-150]. Le rayon de courbure est alors égal au rayon du pore (à l'épaisseur de la couche de liquide non congelable près [voir Fig. 2.19(a)]) [151].

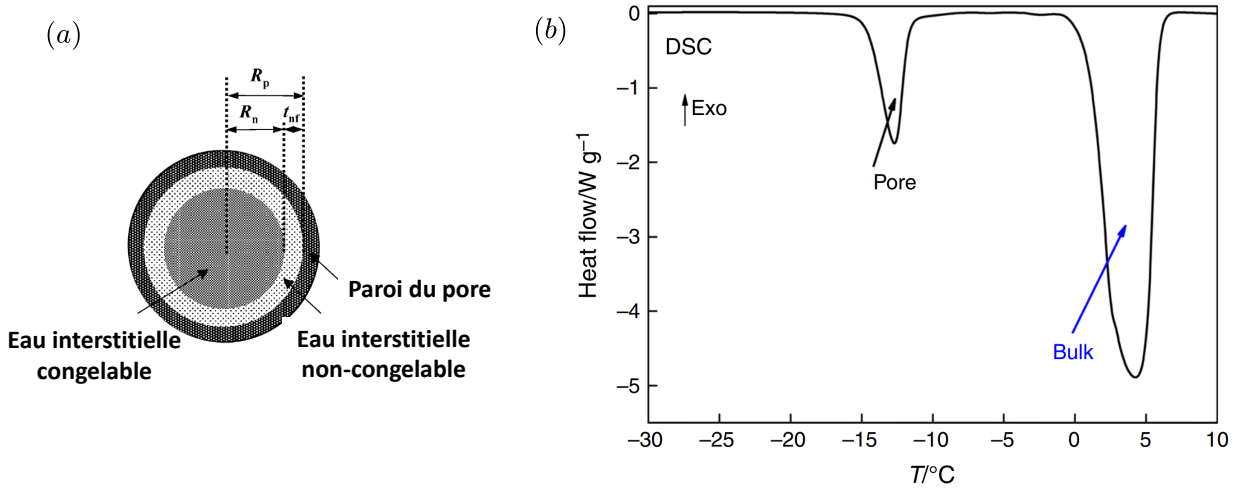


Figure 2.19 – (a) Représentation schématique des deux populations de corps pur présentes dans un pores. Seul le volume de corps pur au centre du pore change d'état avec la température, tandis qu'une fine couche de corps pur à proximité de la paroi (épaisseur $t_{nf} \sim 1$ nm) reste liquide indépendamment de la température. Adapté de [152]. (b) Exemple de courbe de fusion exploitée en thermoporosimétrie, obtenue sur une silice mésoporeuse (SBA-15) calcinée puis immergée dans l'eau. Extrait de [150].

En pratique, les mesures de thermoporosimétrie sont réalisées par analyse calorimétrique différentielle (plus connue sous l'abréviation DSC), c'est-à-dire que l'échantillon est placé dans un calorimètre puis est progressivement refroidi et réchauffé pour induire la cristallisation et la fusion du corps pur qu'il contient [150, 151]. Un exemple de courbe expérimentale apparaît sur la Fig. 2.19(b). Le premier pic endothermique correspond à la fusion du corps pur dans les pores, et le second à la fusion du corps pur hors des pores (bulk). La différence de température de fusion renseigne alors sur le rayon des pores et l'enthalpie de changement d'état (calculée comme l'aire du pic) permet de déterminer le volume de pores. Enfin, il faut préciser que la perturbation de la température de changement d'état n'est pas toujours identique à la solidification et à la fusion du corps pur confiné. Ainsi, l'écart entre les perturbations de changement d'état entre la solidification et la fusion renseigne sur la forme des pores [146, 148, 153].

I.3.4 Microscope Électronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage est un outil d'analyse qui permet d'observer la microstructure d'échantillons à des échelles allant de quelques dizaines de nm à quelques μm (topographie et composition chimique) [154]. L'obtention d'images repose sur l'acquisition des signaux émis lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons de haute énergie (2 à 1000 keV) et l'échantillon. Ces signaux, composés d'électrons ou de rayons X [voir Fig. 2.20], sont émis par les atomes de l'échantillon, depuis des profondeurs comprises en 0,01 et 10 nm selon l'énergie du faisceau et l'élément chimique touché [155, 156]. Parmi eux, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont les signaux les plus souvent exploités pour imager les échantillons analysés. Les premiers d'entre eux sont des électrons incidents déviés par le noyau des atomes de l'échantillon ou par des électrons ayant des niveaux d'énergie similaires. Le nombre d'électrons rétrodiffusés émis, comparativement au nombre d'électrons incidents, dépend du numéro atomique des atomes. Ainsi, les images MEB obtenues par analyse des électrons rétrodiffusés illustrent les contrastes de numéro atomique. Les électrons secondaires sont les électrons émis par les atomes de l'échantillon, lors de l'ionisation de ces derniers au contact du faisceau incident. Ces électrons sont principalement utilisés pour imager le contraste topographique de l'échantillon (relief de surface). Celui-ci dépend du nombre d'électrons secondaires détectés par le détecteur du microscope [156].

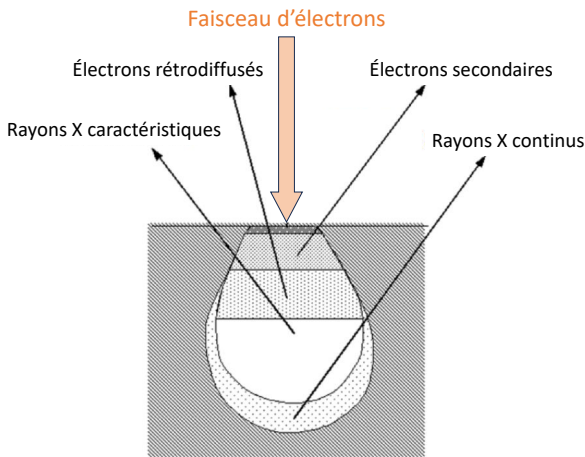


Figure 2.20 – Schéma des différents signaux émis lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons à haute énergie et un échantillon à caractériser au MEB. Les signaux émis proviennent d'une zone dont la taille (comprise entre 0,01 et 10 nm) et la forme (forme de goutte pour les éléments à faible numéro atomique et en forme de demi-sphère pour ceux à fort numéro atomique) dépendent de l'énergie du faisceau et des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. Adapté de [156].

En pratique, un microscope électronique à balayage est composé des éléments mentionnés sur la Fig. 2.21. Le canon à électrons génère et accélère le faisceau d'électrons, dont la taille et l'incidence sont contrôlées par une série de lentilles (dans une enceinte sous vide). Après interaction entre le faisceau et l'échantillon, les différents signaux émis sont détectés par plusieurs capteurs, puis l'image est reconstituée par ordinateur [154, 156-158]. L'analyse quantitative des clichés MEB peut ensuite être réalisée par analyse d'image.

Pour conclure, les propriétés texturales des pâtes peuvent être caractérisées par des techniques fiables et couramment utilisées comme la physisorption d'azote et la porosimétrie au mercure, ou par imagerie MEB. Néanmoins, celles-ci nécessitent de sécher les pâtes au préalable, ce qui risque de modifier leur structure. D'autres techniques, comme la thermoporosimétrie, permettent de caractériser les textures de pâtes sans les sécher. Le Tableau 2.1 ci-dessous résume les domaines d'applications des techniques analytiques détaillées dans ce paragraphe.

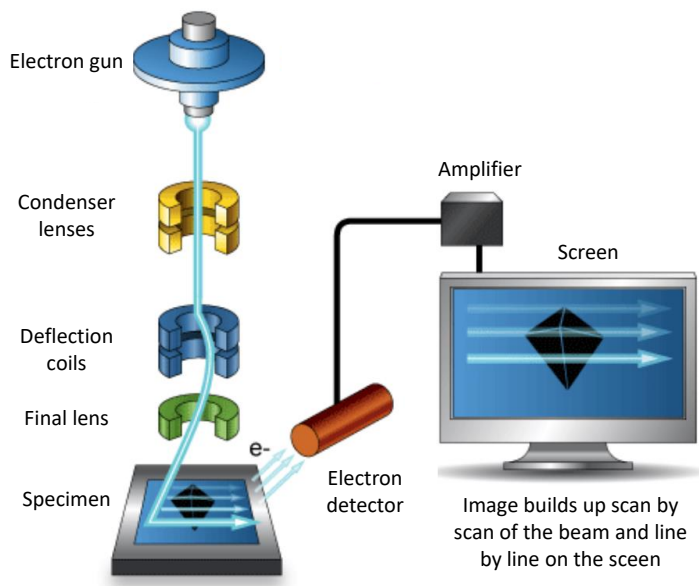


Figure 2.21 – Schéma d'un microscope électronique à balayage. L'enceinte interne du MEB est sous vide pour que les électrons ne percutent pas de molécules d'air. Extrait de [157].

Techniques	Applicable aux pâtes ?	Applicable aux solides secs ?	Grandeurs d'intérêt et gammes observables
Porosimétrie azote [159]	Non	Oui, sec ou calciné [8, 135, 137]	Diamètre et volume de pores dont le diamètre est compris entre 2 nm à 50 nm) ; Surface spécifique ($S > 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
porosimétrie au mercure [63, 142]	Non	Oui, sec ou calciné [137, 160]	Diamètre et volume des pores dont le diamètre est compris entre 3,6 nm à 7000 nm ; Densité de grain et densité structurale ; Surface spécifique
Thermoporosimétrie [148, 149, 153, 161]	Oui [145]	Oui, si immersion de l'échantillon dans un liquide au préalable [146, 147]	Diamètres et volumes de pores dont le diamètre est compris entre quelques nm à quelques centaines de nm
MEB [154, 156-158]	Non	Oui, sec ou calciné [138-140]	Observation directe de la topographie de surface de l'échantillon, à des échelles allant de quelques dizaines de nm à quelques μm . Analyse quantitative possible par analyse d'image.

Table 2.1 – Récapitulatif des techniques analytiques appliquées à la caractérisation texturale des pâtes

II État de l'art sur le malaxage et ses effets sur les propriétés des pâtes

Cette section propose une revue de la littérature dédiée au malaxage et à ses effets sur les propriétés des pâtes. Le premier paragraphe définit le malaxage de façon générale, d'après la littérature portant sur cette opération unitaire dans différents domaines d'application (génie chimique, cimentiers, etc). Le second paragraphe se concentre sur le malaxage des pâtes de boehmite, pour la fabrication de supports de catalyseurs aluminiques. Le protocole de malaxage industriel est détaillé, puis les effets des conditions opératoires sur les propriétés des pâtes sont énumérés.

II.1 Définitions générales et phénomènes physiques impliqués

Le terme de malaxage est associé au mélange de liquides très visqueux (dont la viscosité est supérieure à 10 Pa.s) voire de matériaux viscoélastiques de type solide [162]. L'objectif de cette opération est d'induire le mouvement du matériau d'intérêt par étirements et pliages successifs en régime laminaire [voir Fig. 2.22], afin de disperser les agglomérats, de favoriser les réactions chimiques et d'homogénéiser l'échantillon [162-166]. En raison de la viscosité élevée des mélanges à malaxer, donc de la forte dissipation visqueuse, le mouvement du fluide est principalement induit par la rotation des pales, dans l'ensemble du volume. La conception d'une technologie adaptée est donc cruciale pour l'efficacité du mélange, ce qui a conduit au développement de mélangeurs discontinus ou continus, de différentes formes, tailles et complexités de cuves et de pales [167-169].

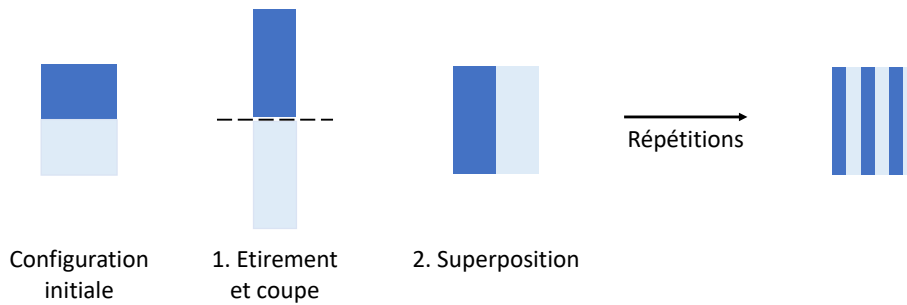


Figure 2.22 – Schéma de principe du malaxage laminaire. Adapté de [166].

Le malaxage de suspensions denses est régi par les phénomènes d'agrégation par voie humide (lors de la mise en contact des poudres et des liquides) et d'agrégation et de rupture par cisaillement [145, 170]. L'agrégation par voie humide régit le passage en pâte c'est-à-dire la formation d'une pâte par mélange de liquides et de poudres [171-175]. En effet, le mouillage progressif d'une poudre solide est soumis à différents phénomènes physiques, de nature et d'intensité variables selon la teneur en liquide. La contribution combinée de ces différents phénomènes est décrite par un ensemble de régimes de mouillage schématisés sur la Fig. 2.23.

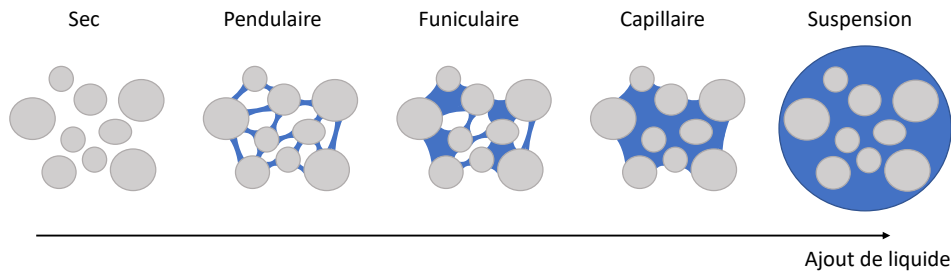


Figure 2.23 – Régimes de mouillage d'une poudre. Adapté de [171].

Le régime initial n'est autre que la poudre sèche dans lequel les particules sont sensibles aux interactions attractives de Van der Waals [176]. En pratique, ce régime ne peut pas être obtenu dans des conditions standard de température et de pression à cause de l'humidité de l'air. L'ajout de quelques gouttes de liquide conduit à la formation de films liquides à la surface des particules, qui croissent jusqu'à former des ponts capillaires aux points de contacts entre les grains. Les forces capillaires deviennent alors prédominantes (car d'intensité supérieure aux forces de Van der Waals), ce qui induit la formation d'agglomérats de poudre et marque l'apparition du régime pendulaire. Le régime suivant, dit funiculaire, correspond à un remplissage progressif de la porosité inter-grains par remplacement de la phase gazeuse par la phase liquide. Ce régime est vu comme une transition de l'état

pendulaire à capillaire [177]. Ce dernier correspond à la saturation liquide de la porosité intra-agglomérats [171-173, 175, 177]. Enfin, un ajout supplémentaire de liquide entraîne la formation de ponts capillaires entre les agglomérats jusqu'à la coalescence de l'ensemble : c'est l'obtention d'une pâte et l'apparition du régime « pâteux » [177, 178] (aussi appelé régime de « goutte » ou suspension [171]). Les particules sont alors soumises aux forces capillaires mais également aux interactions browniennes, colloïdales et hydrodynamiques décrites dans le paragraphe I.1 du fait de leur mise en suspension dans un fluide.

Ainsi, l'humidification progressive d'une poudre jusqu'à l'obtention d'une pâte est responsable du phénomène d'agglomération par voie humide et est décrite par un ensemble de régimes de mouillage successifs. Lors du malaxage, ce processus est combiné aux phénomènes d'agrégation et de rupture par cisaillement, essentiellement présents une fois le régime pâteux atteint [170]. Le retour d'expérience des cimentiers a montré que la contribution de ces trois phénomènes (agglomération par voie humide, agrégation et rupture sous cisaillement), peut être suivie à l'échelle du malaxeur, grâce au suivi temporel de la puissance ou du couple moteur fourni par le malaxeur [172, 179-181]. En effet, l'évolution temporelle de ces grandeurs est indicative de l'énergie dissipée au cours du mélange, qu'elle soit générée par friction, cohésion ou dissipation visqueuse [162, 170]. En pratique, l'évolution temporelle de la puissance fournie par le malaxeur peut être segmentée en six phases, mises en évidence sur la Fig. 2.24. [170, 179, 180].

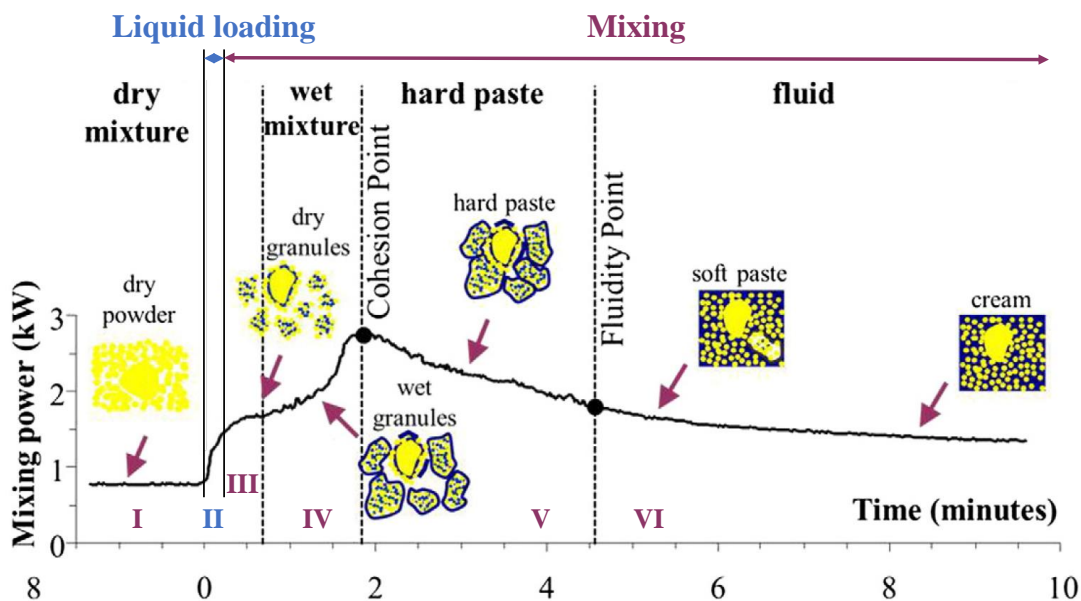


Figure 2.24 – Évolution temporelle de la puissance fournie par le malaxeur pendant la préparation d'un ciment frais et identification des phases de malaxage associées. Les schémas de la microstructure du milieu représentent la poudre de ciment en jaune et le liquide en noir. Extrait de [180].

La première phase correspond au malaxage des composants secs du ciment (poudre de ciment, sable, gravier) [170]. La puissance à fournir pour mélanger ces composants est de l'ordre de la friction résultante des contacts entre grains solides. Cette phase de mélange à sec est suivie de l'introduction du liquide (phase II), responsable d'une brutale augmentation de la puissance pendant quelques dizaines de secondes. Cette augmentation de la puissance s'explique, à l'échelle microscopique, par la formation de granules de poudre (agrégats de poudre et d'eau en régime capillaire) et par l'enrobage des grains de sable et de gravier par des particules de poudre (humidification de la surface des grains, puis collage de la poudre par capillarité). Ainsi, la cohésion du milieu est renforcée par capillarité, ce qui explique l'augmentation de puissance nécessaire au malaxage. Ensuite, la phase

III correspond à une stabilisation de la puissance du malaxeur associée microscopiquement à la croissance des granules de poudre. En effet, sous l'effet du cisaillement, les granules sont légèrement compactés, de sorte qu'une partie du liquide qu'ils contiennent est éjectée. On parle alors de phénomène de "consolidation" [170, 179]. Le liquide ainsi libéré lie aux granules existants les particules de poudre sèche encore présentes dans le milieu (voir illustration des "granules sèches" sur la Fig. 2.24). Ainsi, la taille des granules augmente jusqu'à ce que toute la poudre sèche soit consommée (agglomération sous cisaillement). La dissipation d'énergie est alors principalement frictionnelle donc indépendante de la taille des granules, ce qui explique la stabilisation de puissance moteur. La phase IV, marquée par une forte augmentation de l'énergie de malaxage, est associée à la coalescence partielle des granules. En effet, le milieu ne contient plus de poudre sèche, donc le liquide libéré par consolidation se répartit à la surface des granules. Ainsi, des ponts capillaires sont établis entre eux : les granules restent distincts les uns des autres, mais commencent à former des clusters dits en forme de "framboise" [69, 171, 179]. La cohésion du milieu augmente alors avec le nombre de ponts capillaires entre les granules. La phase V correspond au malaxage d'une pâte dite dure. Au cours de cette phase, le liquide libéré par consolidation comble progressivement les espaces entre les granules. Ainsi, les granules cohésifs percolent et forment une suspension granulaire continue. Enfin, la phase VI décrit la formation d'une pâte molle, par réarrangement de sa structure sous l'effet du cisaillement. À la fin de la phase précédente, les auteurs considèrent que quelques grumeaux de poudre sèche persistent dans la suspension granulaire. La destruction de ces grumeaux sous l'effet du cisaillement, puis le réarrangement spatial des fragments entre les agglomérats contribuent à la réduction de la dissipation visqueuse, donc à la décroissance de l'énergie de mélange [170, 180]. À l'issue de ces six phases, la pâte obtenue est considérée comme homogène [170, 182].

Plus généralement, le suivi temporel du couple a été utilisé par plusieurs auteurs comme un paramètre de suivi in-situ du malaxage des ciments. Tous observent une évolution similaire à celle présentée sur la Fig. 2.24 mais notent qu'elle peut être altérée par les conditions opératoires suivantes : la teneur en eau totale, l'ordre d'introduction des réactifs, la taille des particules ou la vitesse de malaxage [171, 179, 183, 184]. Il sera donc intéressant de comparer le comportement des pâtes de boehmite à celui des ciments, dans la mesure où ces deux systèmes sont physiquement assez proches (il s'agit de deux pâtes colloïdales attractives, au moins tant que le ciment est frais), et que la littérature dédiée au malaxage des pâtes de boehmite est assez restreinte.

Ainsi, la revue de littérature sur le malaxage, principalement basée sur l'expertise des cimentiers, montre que les phénomènes physiques impliqués dans cette étape unitaire sont l'agglomération par voie humide puis l'agglomération et la rupture sous cisaillement. Ces phénomènes modifient la microstructure du ciment tout au long de son malaxage et influencent son comportement macroscopique, comme l'indique le suivi temporel du couple ou la puissance moteur du malaxeur. Ainsi, la microstructure des pâtes étant modifiée par malaxage, leurs propriétés texturales et mécaniques le sont également. L'effet du malaxage sur celles-ci est présenté dans le paragraphe suivant.

II.2 Effets du malaxage sur les propriétés des pâtes de boehmite

Ce paragraphe porte exclusivement sur le malaxage des pâtes de boehmite, dans le processus de fabrication d'extrudés aluminiques. Dans un premier temps, le protocole de malaxage est détaillé, puis les effets des conditions de malaxage sur les propriétés des pâtes sont répertoriés.

II.2.1 Protocole de malaxage des pâtes de boehmite

Industriellement, le malaxage des pâtes de boehmite est opéré en deux phases [38, 66, 135, 139, 185]. La première phase, dite de *peptisation*, vise à disperser les agrégats de poudre par ajout d'acide ou de base. En effet,

la surface des cristallites de boehmite est couverte de groupements hydroxyles, donc les variations de pH de la pâte s'accompagnent de l'apparition de charges de surface. En particulier, l'acidification du milieu en-deçà du point isoélectrique (pH compris entre 8 et 9 [38, 45, 186]) entraîne l'adsorption de protons à la surface des cristallites, tandis que sa basification au-delà du point isoélectrique engendre l'apparition d'ions hydroxyles. L'apparition de charges de surface induit une répulsion électrostatique entre les cristallites, qui permet la désagglomération des agglomérats et des agrégats. Ainsi, la phase de peptisation permet de disperser la poudre de boehmite et tend à l'obtention d'une suspension très concentrée en agrégats *primaires* [38, 135, 186, 187]. Les agrégats primaires sont les plus petits agrégats qui peuvent être obtenus par dispersion, quelque soit la quantité d'agent peptisant ajoutée. Leur diamètre, généralement compris entre 10 et 50 nm, dépend de la dispersibilité de la poudre de boehmite utilisée, c'est à dire la capacité de la poudre à se disperser [32, 135]. Cette propriété est fixée à la synthèse de la poudre.

La seconde phase du malaxage, appelée *neutralisation*, vise au contraire à induire une réagglomération des agrégats de poudre. Pour cela, une solution de neutralisation est mélangée à la pâte (solution basique si la peptisation a été faite avec un acide, et inversement), afin de rapprocher son pH du point isoélectrique de la boehmite. Ainsi, les charges de surface diminuent et les agrégats primaires se rapprochent les uns des autres, formant à nouveau des agglomérats d'agrégats.

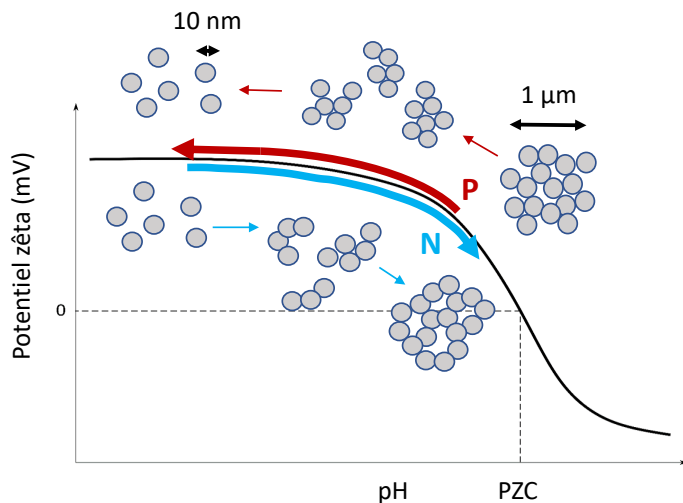


Figure 2.25 – Schéma de l'effet du malaxage sur la microstructure des pâtes. Les cercles gris représentent les agrégats primaires, la flèche rouge illustre la désagglomération induite par la phase de peptisation (notée P) et la flèche bleue schématise la ré-agglomération qui se produit lors de la phase de neutralisation (N).

Finalement, l'enchaînement des phases de peptisation et de neutralisation permet de modifier la microstructure de la pâte de boehmite, comme le schématise la Fig. 2.25. Ces variations structurales, généralement induites par une peptisation acide et une neutralisation basique, influent sur les propriétés mécaniques et texturales de pâtes et supports aluminiques. La suite de ce paragraphe est consacré aux effets du malaxage sur les propriétés des pâtes et des supports qui contiennent, pour élément aluminique principal, de la boehmite. Bien que ces effets soit peu documentés dans la littérature, il apparaît que les conditions opératoires de malaxage et la composition de la pâte sont deux types de paramètres influants.

II.2.2 Effet du protocole opératoire

Les conditions opératoires dont l'effet est discuté dans la littérature sont la durée et la vitesse de malaxage, le protocole d'ajout des composants dans le malaxeur et le type d'équipement utilisé. Premièrement, il apparaît que la durée de malaxage doit dépasser une valeur minimale en deçà de laquelle la pâte est difficile à extruder et inhomogène localement [139, 188]. Aucune valeur de durée minimale n'est précisée, mais cette notion de temps minimal de malaxage est cohérente avec les précautions prises dans le domaine des ciments [182, 189]

[d'après Fig. 2.24, pâte cimentaire homogène à partir des phases V et VI]. De plus, on imagine que ce temps minimal n'est pas universel mais dépend des propriétés intrinsèques des poudres, comme leur mouillabilité ou leur aptitude à se disperser. Une fois la durée minimale atteinte, l'augmentation du temps de malaxage induit une évolution de la texture des extrudés d'alumine. En particulier, les auteurs observent une diminution des macropores et une augmentation du diamètre moyen des mésopores avec l'allongement de la durée de malaxage [8, 139, 190]. La croissance des mésopores, illustrée sur la Fig. 2.26(a), provient de la diminution d'une population de petits mésopores (population centrée autour de 6 nm), au profit d'une population de plus gros mésopores (diamètre moyen autour de 11 nm) [8, 188]. De plus, l'allongement de la durée de malaxage s'accompagne d'une augmentation de la tenue mécanique des extrudés, comme le présente la Fig. 2.26(b), possiblement du fait de la disparition des macropores [8, 188]. Ainsi, l'allongement de la durée de malaxage modifie la texture et la résistance mécanique des extrudés aluminiques. En revanche, l'effet du temps de malaxage sur la viscoélasticité des pâtes semble dépendre de leur composition, et en particulier du ratio molaire $[\text{HNO}_3]/[\text{AlOOH}]$ [145]. En effet, le module élastique G' d'une pâte peptisée $[\text{HNO}_3]/[\text{AlOOH}] = 2\%$ croit de 30% lorsque le temps de malaxage augmente de 300 à 2000 sec, alors que celui d'une pâte peptisée à $[\text{HNO}_3]/[\text{AlOOH}] = 3\%$ n'est pas sensiblement impacté par cet allongement du malaxage. Ainsi, le vieillissement sous malaxage semble dépendre de la composition des pâtes de boehmite peptisées [145]. Les pâtes neutralisées n'ont pas été étudiées.

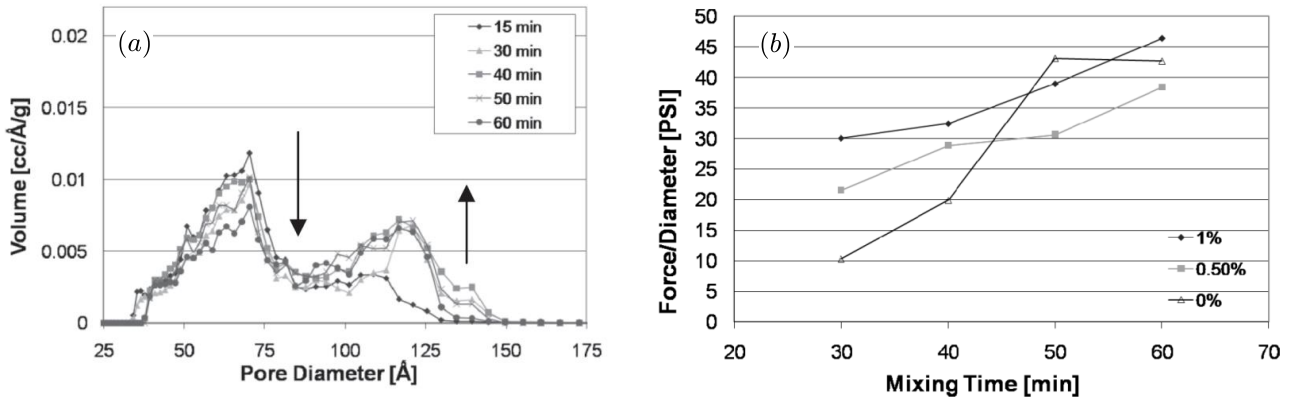


Figure 2.26 – (a) Effet de la durée de malaxage sur la distribution poreuse (extraite d'isothermes de désorption azote, exploitées par le modèle NLDFT (Non-Local Density Functional Theory)) et (b) sur la force de rupture d'extrudés aluminiques mise en forme par granulation - extrusion. Les résultats de (a) sont obtenus sur une pâte de boehmite non peptisée (0% d'acide), tandis que les courbes de (b) sont obtenues avec des pâtes peptisées à 0, 0,5 et 1% (fraction massique d'acide nitrique). Aucune de ces pâtes n'est neutralisée. Extrait de [8].

Ensuite, l'effet de la vitesse de malaxage sur les propriétés des supports aluminiques est très peu abordé. Un des seuls résultats disponibles sur les pâtes de boehmite précise que les propriétés mécaniques et texturales d'extrudés aluminiques ne sont pas modifiées par la vitesse de mélange lorsque le malaxage est piloté par le couple [188]. Le protocole de malaxage mis en place dans cette étude est illustré sur la Fig. 2.27 : une quantité fixe de solution acide est ajoutée à la pâte dès que le couple moteur atteint une valeur cible, égale à 20, 30 ou 65 N·m [20 N·m sur la Fig. 2.27]. Le malaxage prend fin quand la quantité totale de solution acide a été ajoutée et que le couple atteint la valeur cible. Avec ce protocole, il apparaît que la résistance mécanique des extrudés n'est pas significativement impactée par la vitesse de mélange, pour une valeur de couple cible donnée. De plus, la durée de malaxage nécessaire à l'obtention du niveau de couple cible est inversement proportionnelle à la vitesse de mélange.

Enfin, les derniers paramètres relatifs aux conditions opératoires de malaxage sont le protocole de préparation et le type d'équipement utilisé. Concernant le protocole de préparation, il apparaît que ni le débit de solution acide,

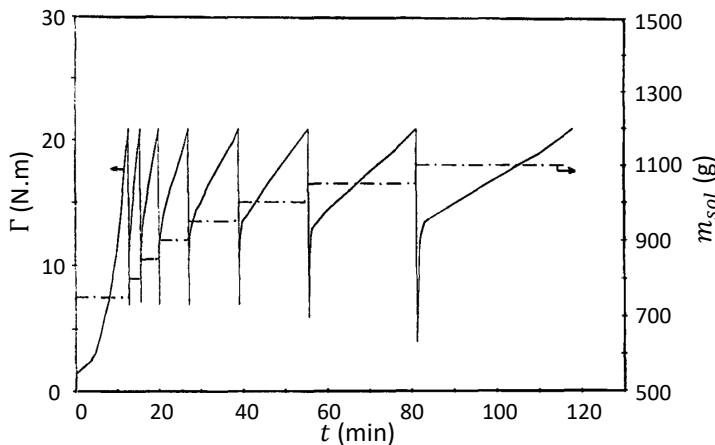


Figure 2.27 – Évolution du couple moteur du malaxeur, enregistrée pendant un malaxage à vitesse constante (ici $\Omega = 40$ rpm). Le protocole de malaxage débute avec le mélange de 1000 g de poudre de boehmite (Pural SB) avec 750 g de solution d'acide nitrique, concentrée à 0,5% massique. La pâte ainsi formée est malaxée jusqu'à ce que le couple atteigne une valeur de 20 N.m. Puis, des portions de 50 g de solution acide sont ajoutées dès que le couple atteint à nouveau la valeur de 20 N.m, et ce jusqu'à ce que la masse totale de 1100 g de solution ait été ajoutée. Extrait de [188].

ni la durée du malaxage avant introduction de la solution basique n'a d'effet sur la texture d'extrudés aluminiques [188, 190]. Au contraire, l'ordre d'ajout des constituants dans le malaxeur (poudre, solutions aqueuses, additifs, ...) peut impacter leur microstructure, si certains additifs sont des polymères [183]. Pour finir, la géométrie de l'équipement et l'intensité de malaxage impactent significativement la porosité des supports [8].

II.2.3 Effet de la composition de la pâte

Les propriétés mécaniques et texturales des pâtes et des supports aluminiques peuvent également être modifiées par leur composition. En particulier, la fraction volumique de solide, la morphologie de la poudre, et la présence d'additifs sont trois paramètres influents sur les propriétés des pâtes, relatifs à leur composition.

Fraction massique en boehmite.— Le premier paramètre influent est la fraction massique de solide ϕ . Tout d'abord, l'augmentation de la fraction volumique en boehmite s'accompagne d'un renforcement de la viscoélasticité linéaire des pâtes, et d'une modification de leur comportement en fonction de l'amplitude de déformation [voir Fig. 2.28] [145, 191, 192]. La Fig. 2.28(a) présente l'évolution de G' à cisaillement nul, en fonction de la fraction massique en boehmite (données extraites de la Fig. 2.28(b) quand $\gamma_0 \rightarrow 0$). Ainsi, plus la fraction massique de solide est élevée, plus l'élasticité des pâtes peptisées (non neutralisées) est importante [145, 192]. De plus, la Fig. 2.28(b) met en évidence que la dépendance en amplitude des pâtes peptisées est très sensible à leur fraction massique en boehmite. En effet, aux déformations d'amplitude inférieure à 3×10^{-2} , la pâte concentrée à $\phi \leq 32\%$ présente un comportement de type liquide ($G' < G''$), tandis que celles concentrées à $\phi \geq 33,8\%$ ont un comportement de type solide élastique ($G' > G''$). Au-delà d'une déformation de 7×10^{-2} , la réponse des pâtes devient non linéaire avec un comportement fortement dépendant de la concentration en boehmite. Le module élastique décroît graduellement tandis que le module visqueux croît avant de décroître [192]. La diminution de ces deux paramètres est liée à la rupture de l'échantillon.

Ensuite, la fraction massique en boehmite influe sur la tenue mécanique et la porosité des extrudés aluminiques. En effet, la Fig. 2.29(a) montre que la contrainte de rupture augmente linéairement et que la quantité de fines produite par attrition décroît avec l'augmentation de ϕ sur la gamme testée. Ainsi, l'augmentation de la fraction massique en boehmite renforce la résistance mécanique des extrudés. De plus, l'augmentation de ϕ induit une légère décroissance du volume poreux [voir Fig. 2.29(b)], du fait de la réduction des populations de gros mésopores et de macropores (en volume poreux et en écart-type respectivement) [188].

Morphologie des agrégats.— Le second paramètre influent est la morphologie des agrégats de boehmite. D'une part, ce paramètre affecte les propriétés viscoélastiques des pâtes de boehmite, comme le montre la Fig. 2.30.

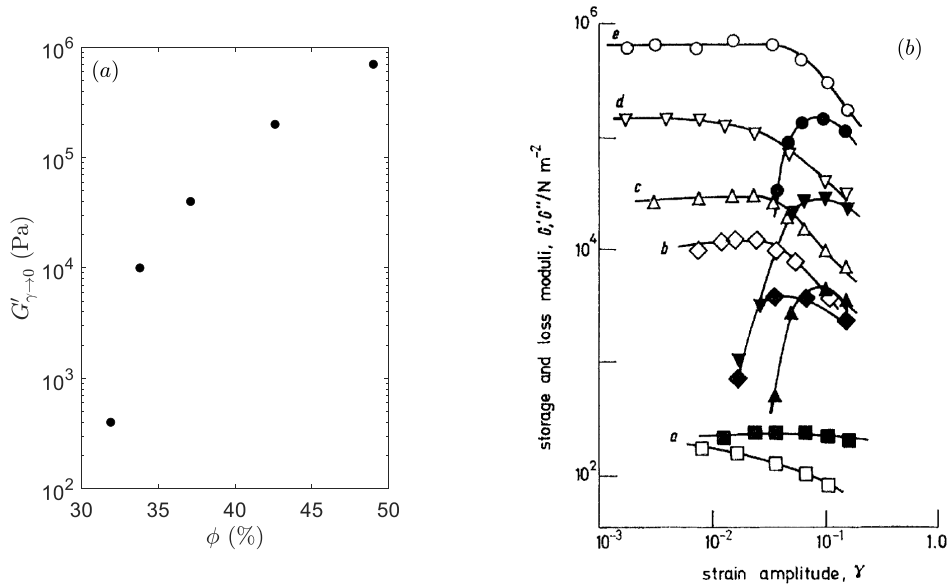


Figure 2.28 – (a) Évolution de G' à cisaillement nul, en fonction de la fraction massique en boehmite (données extraites de la Figure 2.28(b) quand $\gamma_0 \rightarrow 0$). (b) Dépendance en amplitude des modules élastiques G' (symbole ouvert) et visqueux G'' (symbole fermé) de pâtes de boehmite peptisées à $[\text{HNO}_3]/[\text{AlOOH}] = 2 \times 10^{-2}$ pour différentes concentrations solide (% massique) : (a) 31,9, (b) 33,8, (c) 37,1, (d) 42,6, (e) 49,0. Le pH de ces pâtes est compris entre 3,9 et 4,2. Les mesures sont réalisées à $\omega = 99,3 \text{ rad.s}^{-1}$ avec un rhéogognomètre de Weissenberg (ancêtre du rhéomètre à déformation imposée). Extrait de [192].

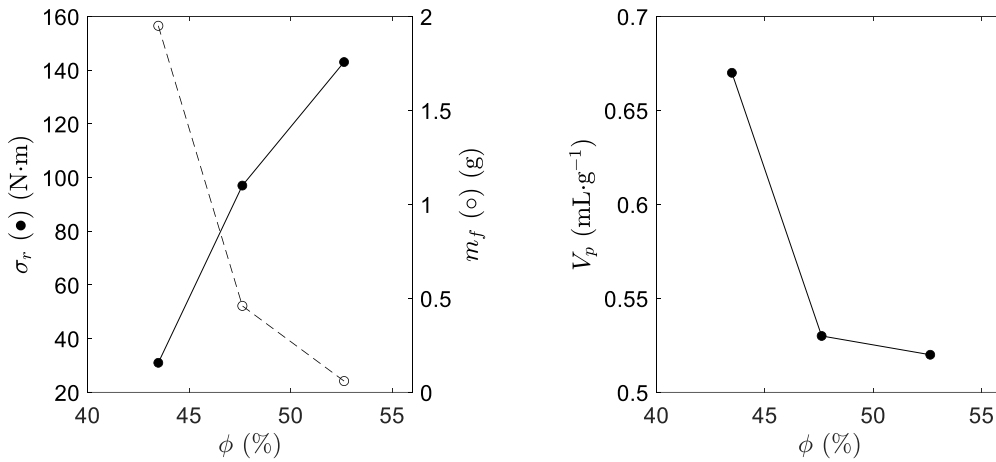


Figure 2.29 – Influence de la fraction massique en boehmite sur (a) la contrainte de rupture et la masse de fines produite par attrition, puis (b) sur le volume poreux analysé en porosimétrie au mercure. Ces données sont mesurées sur des extrudés secs et calcinés, issus d'une pâte de boehmite composée de poudre de Pural SB et de solution acide concentrée à 0,5% d'acide nitrique. Adapté de [188].

Ainsi, des variations dans la taille et la forme des agrégats engendre des réponses rhéologiques différentes [191].

D'autre part, la morphologie des agrégats impacte les propriétés texturales des supports. En effet, plus les particules de boehmite sont petites, plus le rayon des pores formés entre elles est faible, comme l'illustre la Fig. 2.31 [9, 13, 185]. La taille des pores d'un support aluminique peut également être contrôlée en mélangeant deux populations de particules de diamètres différents. Dans ce cas, les petites particules combleront les espaces laissés entre les plus grosses ce qui a pour effet de réduire la taille des pores du support et de renforcer sa tenue mécanique [185].

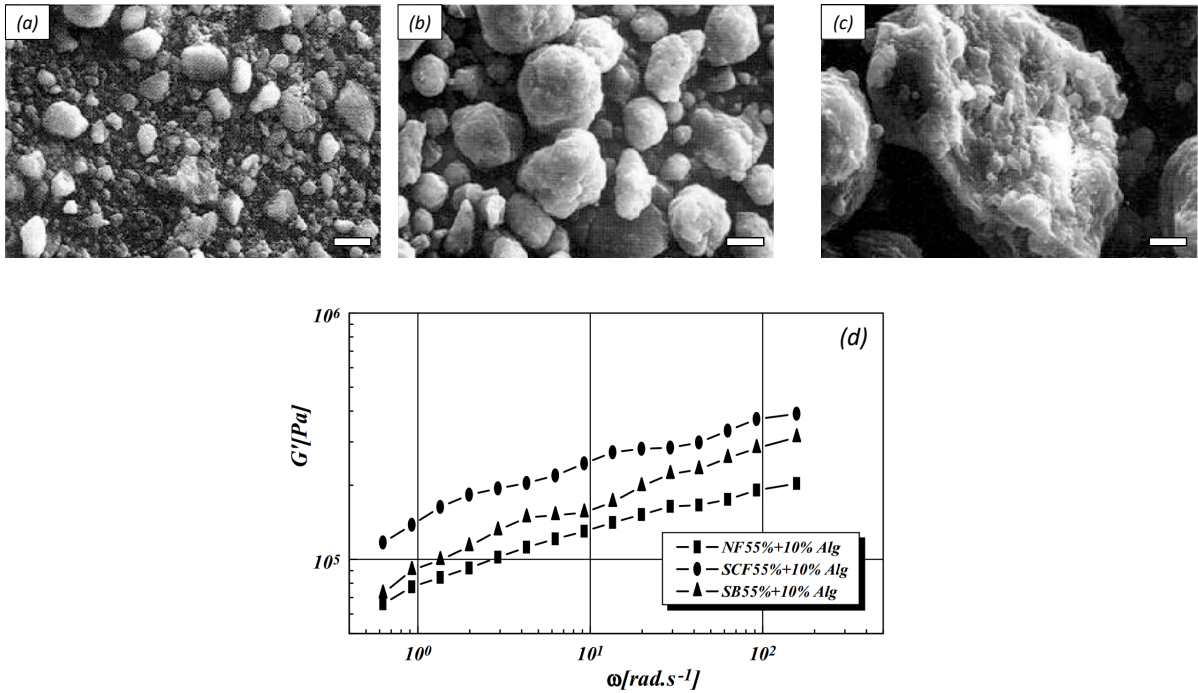


Figure 2.30 – Images MEB de trois poudres de boehmite différentes : (a) Pural NF, (b) Pural SCF et (c) Pural SB. La barre blanche en bas à droite de chaque cliché indique l'échelle, égale à $10\ \mu\text{m}$. (d) Dépendance en fréquence du module élastique G' de trois pâtes de boehmite préparées avec des poudres différentes (Pural NF, Pural SCB et Pural SB). Pâtes concentrées à 55%wt de boehmite et contenant 10% de liant organique (alginate d'ammonium). Extrait de [191].

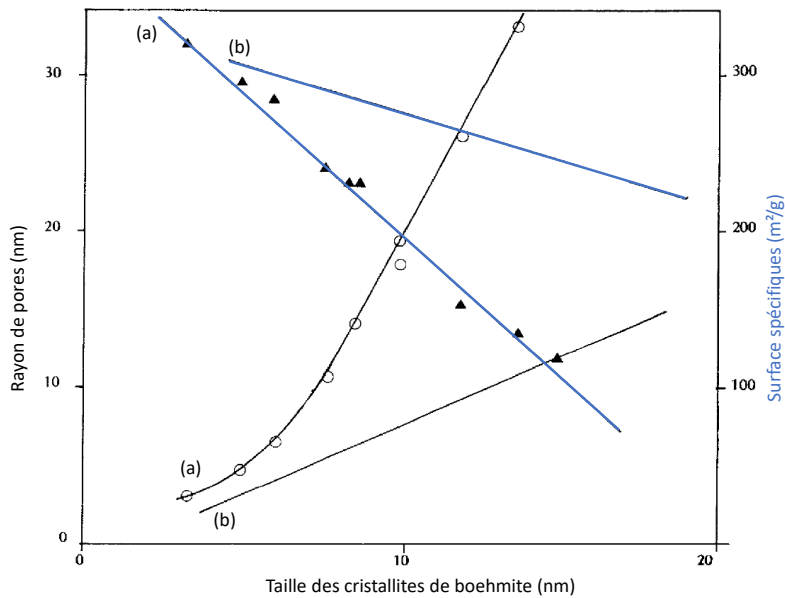


Figure 2.31 – Effet de la taille des cristallites de boehmite sur le diamètre des pores et de la surface spécifique d'alumine. Extrait de [9]. Les données sont extraites de deux articles (a) et (b), cités dans [9].

En pratique, la taille des agrégats de poudre peut être contrôlée de deux façons. La première est d'ajuster les conditions opératoires de synthèse de la boehmite pour obtenir des agrégats primaires de taille et de forme choisies. Cet aspect est présenté dans le paragraphe II.1 du Chapitre 1. La seconde est de peptiser la poudre de boehmite au début du protocole de malaxage, afin de contrôler son niveau d'agglomération [135, 187]. En effet, plusieurs auteurs

ont montré que l'augmentation de la concentration en agent peptisant favorise la désagglomération de la poudre, comme l'illustre la Fig. 2.32 [38, 186, 187]. Néanmoins, ce phénomène n'est pas linéaire avec l'augmentation de la

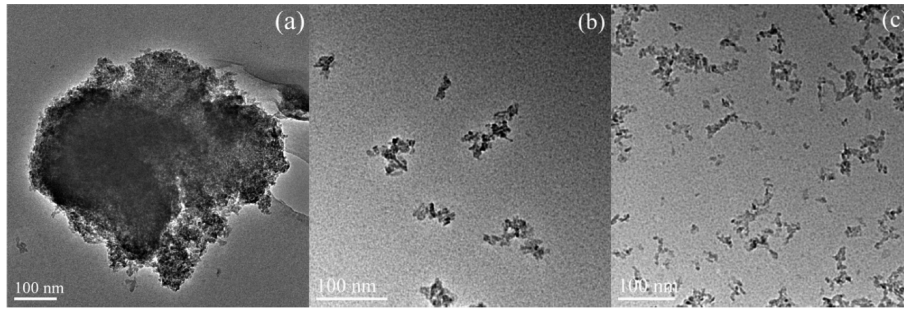


Figure 2.32 – Images TEM d'agrégats de boehmite présents dans le surnageant après centrifugation de pâtes aux ratios molaires acide chlorhydrique/alumine de (a) 0, (b) 0,02, et (c) 0,11. Extrait de [187].

concentration en agent peptisant, comme le montre la Fig. 2.33 [187]. En effet, la taille des agrégats décroît très rapidement lors des premiers ajouts d'agent peptisant (en l'occurrence, l'acide chlorhydrique), puis se stabilise autour 3,5 nm soit la valeur du rayon des agrégats primaires. Ensuite, leur taille augmente progressivement à partir d'un rapport molaire de 0,12. Cette évolution du rayon des agrégats primaires s'explique via celle du potentiel zêta. En effet, celui-ci croît initialement du fait de l'intensification de la répulsion électrostatique induite par l'ajout d'acide. Puis, à partir d'un rapport molaire de 0,12, le potentiel zêta décroît du fait de la quantité non négligeable d'anions en solution (contre-ions de l'espèce acide, Cl^- ici). Les charges positives de surface sont alors écrantées, ce qui favorise la réaggrégation des agrégats primaires donc la croissance du rayon analysé [38, 187]. De plus, plusieurs études ont montré que l'augmentation de la concentration en agent peptisant n'a pas d'effet sur la taille des cristallites [38, 42, 135].

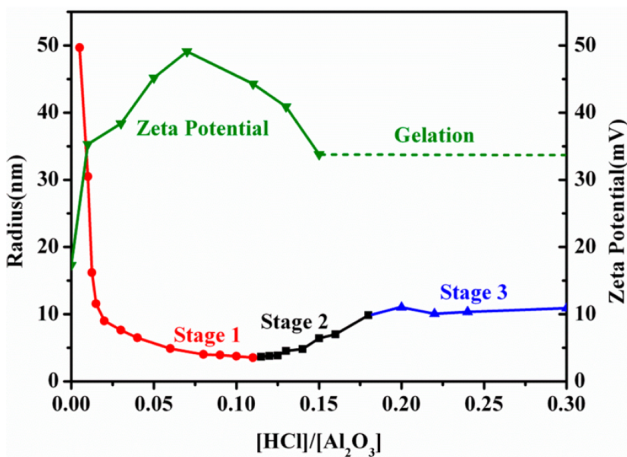


Figure 2.33 – Effet du ratio acide chlorhydrique/alumine sur la distribution de taille des agrégats de boehmite et le potentiel zêta. Les agrégats étudiés sont contenus dans le surnageant après centrifugation de pâtes à ratios acide / alumine mentionnés en abscisse. Extrait de [187].

L'effet de la peptisation sur les propriétés des pâtes de boehmite et des supports aluminiques est de loin le plus documenté de la littérature. Premièrement, il apparaît qu'une variation de la concentration en agent peptisant induit une modification des propriétés viscoélastiques des pâtes peptisées. En effet, la Fig. 2.34(a) montre que les modules élastiques et visqueux des pâtes peptisées sont influencés de façon non monotone par la quantité d'acide introduite [145]. Dans le cas limite où la déformation tend vers 0, l'effet combiné de l'augmentation de la fraction volumique et de la peptisation induit un renforcement de l'élasticité, comme le montre la Fig. 2.34(b) [192]. Au delà des tendances, il est intéressant de noter que les modules élastiques s'élèvent à des valeurs de l'ordre du

MPa, pour des échantillons concentrés à $S/L = 0,9^1$ [145, 178].

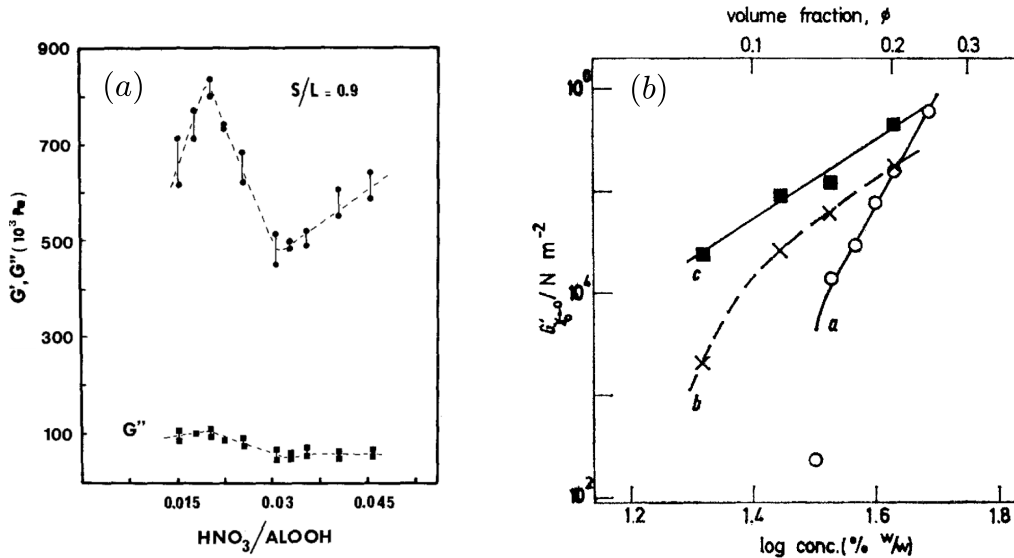


Figure 2.34 – (a) Propriétés viscoélastiques, sondées à 4 Hz, en fonction du rapport molaire $HNO_3/AIOOH$ pour des pâtes de concentration solide fixée ($S/L = 0,9$). Extrait de [145]. (b) Modules élastiques quand la déformation tend vers 0, en fonction de la fraction volumique, pour des suspensions de boehmite à $[HNO_3]/[AIOOH]$ variable : (a) et (c) 2×10^{-2} , (b) 4×10^{-2} . Pour les données (c), des contre-ions sont ajoutés NO_3^- à hauteur de $[NO_3^-] = 0,4 \text{ mol.l}^{-1}$. Extrait de [192]

Deuxièmement, la peptisation de la boehmite influence les propriétés texturales et mécaniques des supports secs. Plusieurs auteurs rapportent que la peptisation de la boehmite induit la disparition des macropores initialement présents dans la poudre sèche [voir Fig. 2.35(a)] [1, 139, 188]. Cependant, une fois la poudre peptisée, le volume poreux n'évolue pas linéairement avec la concentration en agent peptisant, comme le montre la Fig. 2.35(b). En effet, à la fin du malaxage, le support le plus peptisé n'est pas le plus poreux ($V_p(0\%) < V_p(1\%) < V_p(0,5\%)$ où le pourcentage correspond à la fraction massique en acide).

Enfin, la concentration en agent peptisant influe sur la résistance mécanique des extrudés, comme le montre la Fig. 2.36 [1, 66, 139, 188]. Sur cette Figure, l'augmentation de la concentration en agent peptisant induit une augmentation linéaire de la contrainte de rupture, et une chute très nette de la production de fines dès l'ajout de 2,5 g d'acide nitrique pour 1000 g de boehmite. Ainsi, la peptisation de la pâte renforce le résistance des extrudés. Les auteurs de cette étude expliquent ce résultat par le fait que la peptisation réduit la taille des agrégats, donc celles des espaces entre les agrégats (les pores), ce qui renforce sa résistance mécanique [188]. Cependant, il faut noter que les concentrations en agent peptisant, présentées sur la Fig. 2.36, sont beaucoup plus faibles que celles utilisées dans le cadre des études sur la viscoélasticité des pâtes et sur la texture des supports [voir Figs. 2.34 et 2.35]. Ainsi, on peut supposer qu'à l'instar des résultats précédemment cités, la résistance mécanique cesse d'évoluer linéairement lorsque la concentration en acide est de l'ordre de 1% massique.

Il est important de préciser que l'effet de la peptisation sur la taille des agrégats de boehmite, donc son effet sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes et des extrudés, dépend fortement de la dispersibilité ²

1. Le rapport S/L correspond au rapport massique entre les quantités de solide et de liquide introduites dans la pâte. Le seul composant solide est généralement la poudre de boehmite, tandis que le terme L prend en compte l'eau, les solutions acides, basiques, etc)

2. La dispersibilité d'une poudre est quantifié par certains auteurs par un indice de peptisation PI [135]. Celui-ci est évalué par centrifugation d'une suspension de boehmite à 3000 rpm. La portion d'échantillon sédimentée correspond à la quantité non peptisable, m_{NP} , tandis que les agrégats restés en suspension sont considérés comme la portion peptisable, m_P . Ainsi, la dispersibilité, synonyme de peptisabilité, est évaluée par le rapport massique suivant : $PI = m_P / (m_P + m_{NP})$.

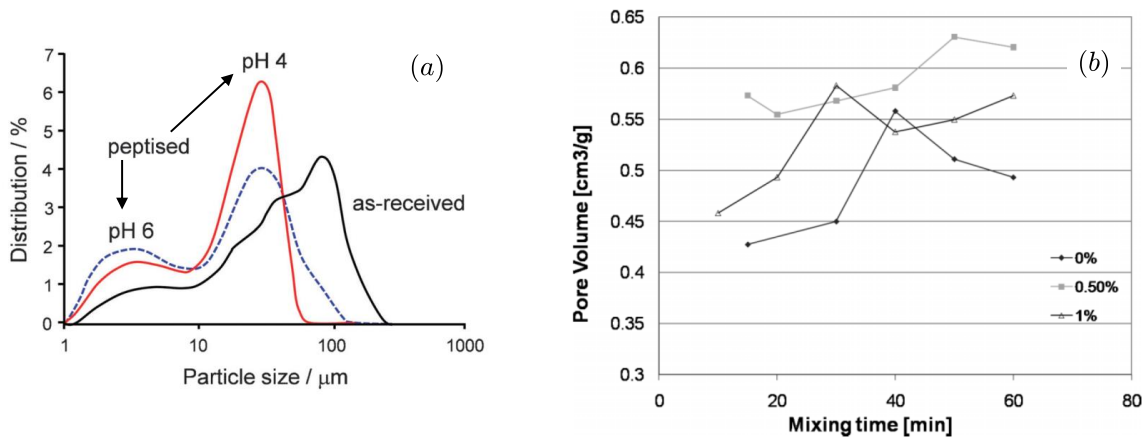


Figure 2.35 – (a) Distribution poreuse d'une boehmite commerciale avant et après peptisation par une solution d'acide acétique. Extrait de [1]. (b) Effet du temps de malaxage et de la fraction massique d'acide sur le volume poreux de supports aluminiques mis en forme par granulation de pâte de boehmite. Les différents fractions massiques d'acide nitrique testées sont 0, 0,5 et 1% massique. Extrait de [8].

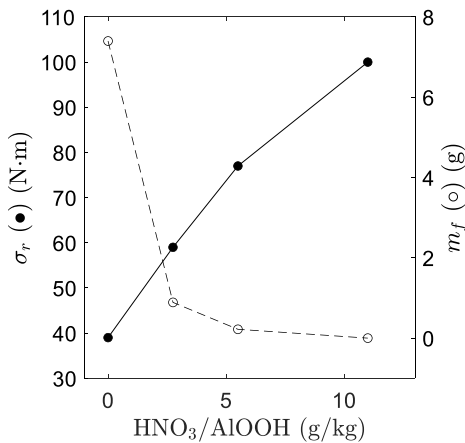


Figure 2.36 – Effet du ratio acide nitrique/boehmite sur la contrainte de rupture et la quantité de fines produites par attrition, mesurées sur des extrudés secs. Ceux-ci sont obtenus à partir de pâte seulement peptisées, malaxées d'après le protocole illustré sur la Fig. 2.27. Extrait de [188].

de la poudre. Ce paramètre est très important industriellement car il détermine le degré d'influence que peut avoir le malaxage (lors des étapes de peptisation et neutralisation), notamment sur les textures des poudres mises en forme [135]. En effet, la microstructure de poudres faiblement ou fortement peptisables ne sera que peu modifiée lors du malaxage, tandis que celle d'une poudre partiellement peptisable sera sensiblement affectée, comme le schématise la Fig. 2.37 [135]. Plus particulièrement, une poudre dite non dispersible est insensible aux variations de pH car sa surface n'a pas la capacité à se protoner / déprotoner. Cette poudre n'est donc soumise à aucune modification structurelle au cours des changements de pH induits par les phases de peptisation puis neutralisation. Au contraire, une poudre totalement peptisable est complètement dispersée en agrégats primaires (en théorie, mais controversé en milieu concentré) lors de la peptisation sans pour autant que la distance entre les particules (donc leur arrangement) ne change significativement avant et après mise en forme [38, 135]. Enfin, une poudre partiellement dispersible est sensiblement affectée, car dans un premier temps, la peptisation disperse une partie des agglomérats en agrégats plus petits et en agrégats primaires (décalage de la distribution de taille vers des petits objets), ce qui densifie l'assemblage de la boehmite. Puis, les agrégats s'agglomèrent sous l'effet de la neutralisation, avant de s'arranger à nouveau dans un état plus ordonné que celui défini initialement [135]. Ainsi, la sensibilité de la poudre à la peptisation est un paramètre primordial du point de vue du contrôle des propriétés texturales.

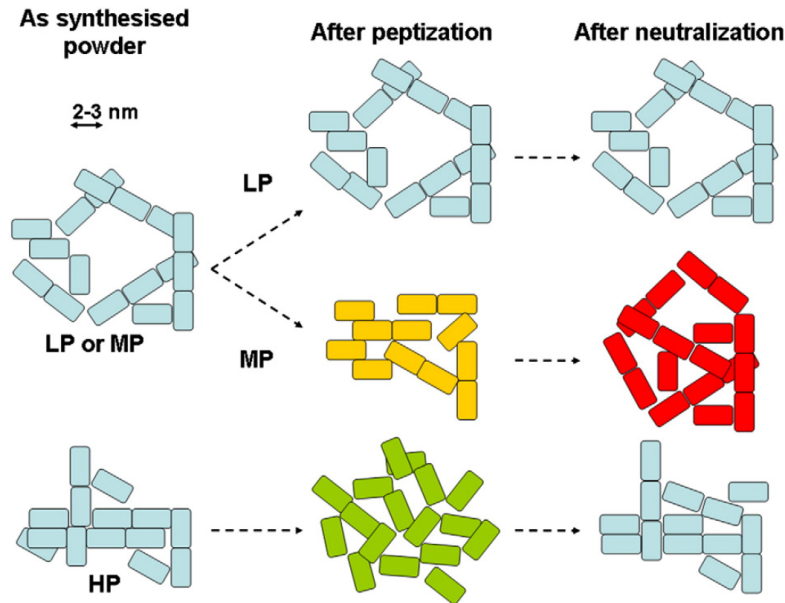


Figure 2.37 – Illustration schématique de l'assemblage de nanoparticules de boehmite et leur évolution au cours du processus de mise en forme en fonction de la dispersibilité des poudres : LP – Faiblement peptisable, MP – moyennement peptisable, HP - fortement peptisable. Extrait de [135].

Ajout d'additifs.— Le dernier paramètre influant sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes, et relatif à la composition de ces dernières, concerne l'utilisation d'additifs. Ceux-ci permettent d'ajuster les propriétés rhéologiques des pâtes, de contrôler la tenue mécanique et la porosité des supports, ou encore de booster l'efficacité de la phase active. Ainsi, les additifs se présentent comme des constituants indispensables à l'élaboration de catalyseurs supportés industriels qui soient à la fois les plus actifs, sélectifs et stables possible [1]. Dans le cadre de cette thèse, l'effet des additifs ne sera pas étudié, au profit des deux paramètres d'influence du malaxage précédemment évoqués. C'est pourquoi ce paragraphe ne propose qu'une rapide revue de la littérature associée aux effets des additifs.

Les additifs sont regroupés par fonction, comme l'illustre le Tableau 2.2. Quelques exemples d'additifs utilisés pour la mise en forme de supports aluminiques sont également mentionnés. Le contenu du Tableau 2.2 souligne le fait qu'un même additif peut assurer plusieurs fonctions à la fois, comme le polyéthylène glycol par exemple. De plus, certains additifs peuvent être mélangés pour compléter leurs fonctions respectives, comme les lubrifiants et les plastifiants, qui œuvrent tous les deux pour limiter les dommages structuraux lors des étapes mécaniques (malaxage et extrusion), en limitant les frottements par exemple. Enfin, notons que si l'utilisation des additifs paraît plutôt attirante pour optimiser les conditions de mises en forme ou contrôler les propriétés des pâtes et des extrudés, elle pose tout de même quelques difficultés pratiques. Parmi elles, sont mentionnées les difficultés pour homogénéiser les mélanges de poudres et d'additifs lors du malaxage, ou le risque de fissure induit par une mauvaise élimination des porogènes organiques lors de la calcination [140, 183]. À ces difficultés opératoires s'ajoute le risque d'introduction d'impuretés dommageables pour l'efficacité du catalyseur et le coût élevé de certains additifs [199].

En résumé, l'étape de malaxage influence les propriétés mécaniques et texturales des pâtes et des supports aluminiques selon deux types de paramètres, résumés dans les Tableaux 2.3 et 2.4. Le premier regroupe les conditions opératoires telles que la durée et la vitesse de malaxage et l'ordre d'introduction des composants. Le second concerne la composition de la pâte c'est-à-dire la fraction volumique de solide, la taille des grains de poudre et le recours aux additifs. Il faut cependant rappeler que l'effet du malaxage sur les propriétés des

Type d'additifs	Fonction	Exemples liés aux supports aluminiques
Liant	Renforcer la cohésion de la pâte humide lors de sa mise en forme et/ ou améliorer la résistance mécanique du support après traitement thermique	Liants organiques (dérivés de cellulose, agar), liants inorganiques (alumine, boehmite peptisée) [1, 31, 68, 104, 185, 193, 194]
Diluant	Diluer la phase active pour optimiser sa répartition ou réduire son activité	Alumine
Lubrifiant	Réduire les frottements lors des étapes mécaniques	Polyéthylène glycol, poly vinyl alcool [1, 140, 195]
Modificateur	Améliorer l'efficacité du catalyseur supporté	Métaux, précurseurs d'oxydes métalliques (acide borique) [190, 196]
Plastifiant	Réduire la viscosité des pâtes pour faciliter leur manipulation lors des étapes mécaniques	Hydroxyethyl-cellulose, polyéthylène glycol, sucre, argile [66, 193, 197]
Porogène	Générer de la porosité de taille contrôlée en (1) libérant de l'espace lorsque l'additif est éliminé à la calcination [66, 198, 199] ou (2) en modifiant l'assemblage des particules de poudre par le biais d'interactions physico-chimiques [9, 200]	Polymères sacrificiels porogènes suivant mode d'action (1) (dérivés de cellulose) ou additifs organiques et inorganiques porogènes suivant le mode d'action (2) (sels d'aluminium, polyéthylène glycol) [9]

Table 2.2 – Tableau récapitulatif des additifs utilisés lors de la mise en forme de supports aluminiques par fonction. Adapté de [1].

pâtes de boehmite est peu documenté dans la littérature, comme le souligne le faible nombre d'articles cités dans cette Section II.2. De ce fait, la base de données expérimentale accessible est assez restreinte, ce qui complique le travail d'identification des tendances d'évolution des propriétés des pâtes avec les conditions de malaxage. Il sera donc important, dans le cadre des travaux de cette thèse, de tenter de rationaliser l'impact de chaque paramètre individuellement sur la structure des pâtes. De plus, il sera intéressant de s'intéresser aux propriétés des pâtes neutralisées, dont le comportement n'est presque pas abordé dans la littérature.

Ainsi, ce paragraphe clôture la revue de littérature associée aux effets du malaxage sur les propriétés des pâtes de boehmite et des supports aluminiques. Le paragraphe suivant porte sur les modèles utilisés dans la littérature pour décrire le comportement des milieux pâtes (au sens large, pas uniquement les systèmes aluminiques). Ces outils numériques, fondés sur différentes représentations des pâtes, permettent de prédire leur écoulement ou de reproduire leurs réponse pour en apprendre d'avantage sur leur microstructure.

III Modélisation des pâtes et de leur malaxage

Dans la littérature, les deux approches les plus utilisées pour modéliser le comportement des pâtes sont l'approche continue, dans laquelle la pâte est considérée comme un fluide continu, et l'approche discrète, dans laquelle la pâte est représentée comme un ensemble de grains distincts [201-203]. Ce paragraphe vise à présenter ces deux approches et leur utilisation dans l'étude du comportement des pâtes. Dans ce paragraphe, l'ensemble des milieux pâteux étudiés dans la littérature sont adressés, sans se restreindre aux systèmes aluminiques.

III.1 Approche continue : représentation des pâtes comme un fluide continu

La première approche, dite continue, consiste à modéliser les pâtes comme des fluides continus [201]. Cette approche n'est présentée que brièvement ici, car elle ne sera pas appliquée dans ces travaux de thèse. Cependant, elle est mise en oeuvre dans de nombreuses études dédiées à la modélisation des pâtes.

Paramètres	Effets sur les propriétés mécaniques	Effets sur les propriétés texturales
Durée de malaxage	<ul style="list-style-type: none"> • Un temps minimal est nécessaire pour atteindre l'homogénéité de la pâte et permettre son extrusion [139, 188] • L'augmentation du temps de malaxage induit une augmentation de la résistance mécanique (visible par augmentation de la contrainte de rupture et diminution de la production de fines) des supports aluminiques [8, 188]. • La sensibilité du module élastique d'une pâte peptisée dépend de la concentration en acide, évaluée par le ratio $[\text{HNO}_3]/[\text{AlOOH}]$. En effet, le module élastique d'une pâte concentrée à $[\text{HNO}_3]/[\text{AlOOH}] = 2\%$ croit de 30% lorsque le temps de malaxage augmente de 300 à 2000 sec, alors que celui d'une pâte peptisée à $[\text{HNO}_3]/[\text{AlOOH}] = 3\%$ n'est pas sensiblement impacté par cet allongement du malaxage [145]. 	L'augmentation du temps de malaxage fait disparaître la macroporosité [188, 190] et augmenter le diamètre moyen des micro- et mésopores [8, 188, 190].
Vitesse de malaxage	Aucun effet notable n'est observé sur la résistance mécanique des supports aluminiques, lorsque le malaxage des pâtes de boehmite est arrêté quand le couple atteint une valeur cible. Dans ces conditions, un malaxage deux fois plus rapide dure deux fois moins longtemps [188].	Aucun effet notable n'est observé sur la texture des supports aluminiques, lorsque le malaxage des pâtes de boehmite est arrêté quand le couple atteint une valeur cible. [188].
Protocole d'addition des composés	La tenue mécanique des extrudés n'est pas affectée par le protocole d'ajout de la solution acide, en particulier, que la quantité totale soit ajoutée en une ou plusieurs fois [188].	Les textures des supports aluminiques ne sont pas sensibles au protocole d'ajout de solutions d'acide nitrique [188] et d'ammoniaque [190].

Table 2.3 – Tableau récapitulatif des effets des conditions opératoires de malaxage sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes de boehmite et des supports aluminiques.

L'approche continue repose sur la résolution des équations de conservation de la masse et de quantité de mouvement, appliquées à un fluide continu [201]. Dans ces équations, le comportement rhéologique de la pâte est représenté par un modèle constitutif (souvent de type Herschel-Bulkley) [60, 71, 195, 204, 205]. Ces bilans sont résolus numériquement (souvent par la méthode des éléments finis [204, 206, 207]) afin d'accéder aux champs moyens de vitesse et de pression (entre autre) générés lors de l'écoulement des pâtes [201]. Ce type d'approche ne renseigne donc pas directement sur la microstructure des pâtes, c'est pourquoi elle n'a pas été retenue dans le cadre de cette thèse.

Dans le cadre de la simulation des pâtes, l'approche continue est principalement utilisée pour simuler l'extrusion de pâtes céramiques [60, 114, 204, 208] ou l'écoulement de bétons dans des moules (coffrage par exemple) ou lors de tests au cône d'Abram [201, 205, 209, 210]. Pour cela, les études sont souvent réalisées avec des outils de calcul CFD (mécanique des fluides numériques) comme COMSOL, ANSYS ou OpenFoam [211]. L'approche continue peut également être utilisée pour simuler des milieux multiphasiques [201, 210, 212]. Dans ce cas, chacune des phases est considérée comme un fluide continu à part entière. Cependant, la modélisation continue d'un

Paramètre	Effets sur les propriétés mécaniques	Effets sur les propriétés texturales
Fraction volumique de solide	<ul style="list-style-type: none"> — L'augmentation de la fraction volumique de boehmite renforce la résistance des supports aluminiques [188]. — L'augmentation de la fraction volumique de boehmite renforce le comportement "solide" des pâtes en augmentant le seuil d'écoulement sous cisaillement continu [191], et les modules élastiques en cisaillement oscillatoire [145, 192]. 	L'augmentation de la fraction volumique en boehmite entraîne simultanément une disparition des macropores, une augmentation du diamètre moyen des grands mésopores et une diminution du diamètre moyen des petits mésopores [188].
Taille des agrégats de poudre	La polydispersité des grains de poudre permet de renforcer la résistance mécaniques de supports aluminiques [178].	La taille des pores est de l'ordre de grandeur de la taille des agrégats de poudre [9, 13].
Peptisation de la poudre de boehmite	La peptisation de la poudre de boehmite tend à renforcer l'élasticité des pâtes peptisées et à augmenter la contrainte de rupture et à diminuer la sensibilité des supports secs à l'attrition [8, 145, 188]. En revanche, l'évolution de ces propriétés ne croit pas de façon monotone avec le rapport $[HNO_3]/[AlOOH]$ [8, 145].	La peptisation de la poudre provoque la disparition des macropores [66, 139, 188], et l'augmentation du diamètre moyen des mésopores [8].
Utilisation d'additifs	Certains additifs modificateurs peuvent renforcer la résistance mécanique des supports (comme du bore [190]) [1].	Les additifs porogènes sont utilisés pour générer des pores de tailles contrôlées [1, 66].

Table 2.4 – Tableau récapitulatif des effets de la composition des pâtes de boehmite sur leurs propriétés mécaniques et texturales et celles des supports aluminiques.

écoulement multiphasique est beaucoup plus complexe et nécessite la mise en place de méthodes dédiées (voir Référence [201] pour plus de détails).

III.2 Approche discrète : représentation des pâtes comme un ensemble de grains distincts

L'approche discrète consiste à représenter les pâtes comme un ensemble de grains distincts. Les méthodes de résolution numérique associées sont qualifiées de "méthodes des éléments discrets" (*Discrete Element Method*, abrégée DEM en anglais). Celles-ci sont basées sur l'intégration successive du bilan de forces appliqué à chaque particule de l'échantillon [201, 213]. Ces méthodes ont l'avantage de permettre la simulation de la microstructure d'un échantillon à l'échelle particulaire, et de visualiser le mouvement de chaque particule [214, 215]. Par contre, elles sont très consommatrices en puissance et en temps de calcul, et ne s'appliquent qu'à un nombre limité de particules, compris entre 4000 et 438000 selon les études [201, 216-218].

Dans la littérature, la méthode des éléments discrets est souvent utilisée pour modéliser des systèmes granulaires secs ou humides [201, 207, 213]. Leur modélisation repose sur la résolution de la seconde loi de Newton, pour chaque grain du système. Cette loi définit le mouvement de translation et rotation de chaque particule i ,

suivant l'expression de l'équation (2.17) [216, 219, 220] :

$$\begin{aligned} m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} &= m_i \vec{g} + \vec{f}_i \\ \vec{I}_i \frac{d^2 \vec{\omega}_i}{dt^2} &= \vec{T}_i \end{aligned} \quad (2.17)$$

où \vec{g} est l'accélération gravitationnelle, m_i et \vec{r}_i renvoient respectivement à la masse et au vecteur position de la particule i , tandis que \vec{I}_i et $\vec{\omega}_i$ correspondent à son moment d'inertie et à sa vitesse angulaire. \vec{f}_i et \vec{T}_i renvoient respectivement à la force totale et au couple total appliqués à la particule i .

Au sein des milieux granulaires, les grains, modélisés par des sphères indéformables, interagissent par contact. Or, la nature des contacts dépend fortement de la quantité de liquide présente dans le système, de sorte que les forces modélisées par le terme \vec{f}_i de l'équation 2.17 diffèrent selon le degré d'humidité du milieu [217]. Ainsi, la suite de ce paragraphe présente les principales forces modélisées dans deux systèmes aux degrés d'humidité différents : les milieux granulaires partiellement humides et les pâtes.

III.2.1 Modélisation discrète des milieux granulaires partiellement humides

Les milieux granulaires humides les plus étudiés dans la littérature sont ceux en régime pendulaire. Ce régime de mouillage est caractérisé par la présence de ponts capillaires distincts et localisés entre les grains (voir Fig. 2.23). Ces ponts de liquide sont responsables de l'apparition de forces cohésives. Ainsi, à chaque contact particule-particule ou particule-paroi, la particule i subit une force totale égale à la somme des forces de contact \vec{f}_c , des forces de cohésion \vec{f}_{coh} , et des forces visqueuses \vec{f}_{vis} :

$$\vec{f}_i = \vec{f}_c + \vec{f}_{coh} + \vec{f}_{vis} \quad (2.18)$$

dont les expressions sont détaillées ci-dessous.

Forces de contact.— Les forces de contact sont représentées avec un modèle de "ressort - amortisseur" (*spring - dashpot* en anglais), dont la forme généralisée est la suivante [203, 219, 221] :

$$\begin{aligned} \vec{f}_{c,n} &= k_n \delta_n^\alpha + C_n \dot{\delta}_n \\ \vec{f}_{c,t} &= k_t \delta_t^\beta + C_t \dot{\delta}_t \end{aligned} \quad (2.19)$$

où $\vec{f}_{c,n}$ et $\vec{f}_{c,t}$ correspondent aux composantes normales et tangentielles de la force de contact. Celles-ci contiennent un terme de rebond élastique (terme de gauche) et un terme d'amortissement (à droite), respectivement associés à des phénomènes de répulsion et de dissipation. La répulsion dépend de la raideur des grains, notée k_n et k_t , de la distance de recouvrement normal δ_n entre les particules et de leur déplacement tangentiel relatif δ_t . La dissipation dépend quant à elle des facteurs d'amortissement C_n et C_t et de la vitesse relative des particules.

Les auteurs utilisent principalement deux couples de valeurs pour les exposants α et β . Certains utilisent le modèle linéaire (loi de Hooke) en fixant $\alpha = \beta = 1$ [216, 222, 223]. D'autres utilisent le modèle de Hertz-Mindlin où $\alpha = 3/2$ et $\beta = 1$ [217, 218, 224]. La composante normale de ce modèle est alors définie par le modèle de Hertz (où $k_n = 4/3E\sqrt{a_{Hz}}$ avec E le module d'Young des particules et a_{Hz} le rayon de contact), et la composante tangentielle par la théorie proposée par Mindlin et Deresiewicz [voir références [225] et [226] pour détails sur le calcul de k_t] [128, 220, 221].

De plus, la composante tangentielle de la force de contact est bornée par la loi de Coulomb, quelque soit la

valeur de l'exposant β et les expressions de k_n et k_t , de sorte que

$$\vec{f}_{c,t} = -\min\{(k_t\delta_t^\beta + C_t\dot{\delta}_t), \mu_p\vec{f}_n\} \quad (2.20)$$

où μ_p est le coefficient de friction inter-particulaire [219, 221].

Forces de contact cohésives.— Les forces de cohésion f_{coh} sont principalement décrites par deux modèles dans la littérature. Ceux-ci ne présentent qu'une composante normale, sans terme tangentiel. Le premier modèle décrit de façon générale la cohésion, qu'elle provienne d'interactions de Van der Waals, de forces électrostatiques ou de ponts capillaires. Ce modèle général est proposé par Johnson, Kendall et Roberts (abrégé JKR) à partir du modèle de Hertz [227]. Les auteurs ont observé que l'aire de contact entre deux sphères cohésives est plus importante que celle prédite par le modèle de Hertz, comme l'illustre la Fig. 2.38 [221, 227, 228].

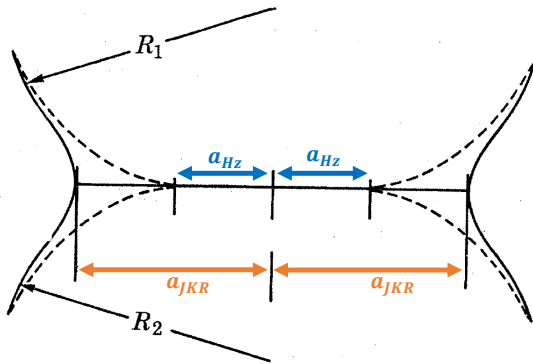


Figure 2.38 — Schéma des contacts considérés dans le modèle de Hertz (Hz, en bleu) et dans le modèle de Johnson, Kendall et Roberts (JKR, en orange), qui néglige et considère respectivement la cohésion entre deux particules. Les rayons de contact sont indiqués par a_{Hz} et a_{JKR} . Adapté de [227].

Ainsi, le modèle JKR prédit qu'une même surface de contact est atteinte à un recouvrement $\delta_{n,JKR}$ inférieur à celui calculé par le modèle de Hertz $\delta_{n,HZ}$. Ceux-ci sont alors reliés par l'expression suivante :

$$\delta_{n,JKR} = \delta_{n,HZ} - \frac{2\pi\Gamma^{1/2}}{E^*} (R^* \delta_{n,HZ})^{1/4} \quad (2.21)$$

où Γ est l'énergie effective de surface (aussi appelée énergie d'adhésion de surface), où E^* et R^* sont respectivement le module d'Young effectif et le rayon effectif de la particule [221, 229]. En injectant l'expression ci-dessus dans l'expression de la force du modèle de Hertz, on obtient la force de cohésion suivante :

$$f_{JKR,n} = 4/3E^*R^{*1/2}\delta_{n,HZ}^{3/2} - (8\pi E^*\Gamma)^{1/2}R^{*3/4}\delta_{n,HZ}^{3/4} \quad (2.22)$$

Le second modèle utilisé pour représenter la cohésion des milieux granulaires décrit uniquement les forces capillaires. Celui-ci est souvent utilisé dans la littérature pour décrire les forces exercées par les ponts liquides formés entre les grains en régime pendulaire [217, 219, 222, 228, 230]. Dans ce régime de mouillage, les ponts capillaires sont supposés distincts et seulement présents aux points de contact (illustrés sur la Fig. 2.39) [219]. La force attractive exercée par la tension de surface du liquide est alors décrite par la loi de Laplace-Young [219, 222, 231].

En pratique, l'intensité de la force capillaire dépend de l'éloignement δ_n entre les particules. Au moment où deux particules entrent en contact (recouvrement $\delta_n > 0$), leurs surfaces se touchent et la force capillaire est maximale. Après le contact ($\delta_n < 0$), les particules s'éloignent et le film de liquide est étiré jusqu'à ce qu'il rompe.

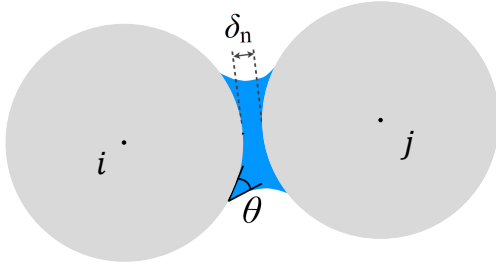


Figure 2.39 – Schéma d'un pont capillaire de volume V_b entre une particule i et une particule j espacée d'une distance δ_n . L'angle de contact est noté θ . Adapté de [219].

Ainsi, la force capillaire suit l'expression de l'équation (2.23).

$$f_{coh,n} = \begin{cases} -f_{cap}^{max} & \text{si } 0 < \delta_n \\ -f_{cap} & \text{si } d_{rupt} < \delta_n < 0 \\ 0 & \text{si } \delta_n < d_{rupt} \end{cases} \quad (2.23)$$

Plusieurs formalismes sont utilisés pour calculer la force capillaire en fonction de l'éloignement f_{cap} et la force maximale f_{cap}^{max} . Les plus souvent utilisés sont ceux proposés par Maugis [128, 217], Willet *et al.* [222, 223, 232, 233] ou Richefeu *et al.* [219, 234, 235]. Les forces capillaires ne sont pas prises en compte dans les modèles développés dans le cadre de ces travaux de thèse, donc ces formalismes ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

Forces visqueuses.– Les forces visqueuses f_{vis} sont les dernières forces considérées dans le bilan de forces. Elles ne sont pas toujours prises en compte dans les travaux cités précédemment. Néanmoins, certains auteurs proposent d'introduire les effets de lubrification dans les forces visqueuses, modélisées comme suit [213, 219, 235] :

$$f_{vis,n} = \frac{3}{2} \pi R^2 \eta \frac{v_n}{\delta_n} \quad (2.24)$$

où η est la viscosité du liquide contenu dans les ponts capillaires, et v_n la composante normale de la vitesse relative des particules.

Ainsi, les forces prises en compte pour modéliser le comportement de milieux granulaires en régime pendulaire sont les forces de contact avec et/ou sans adhésion et les forces de lubrification. Cependant, du fait du taux d'humidité plus important dans les pâtes que dans les milieux granulaires partiellement humides, la modélisation des milieux pâteux diffère légèrement de celle présentée dans ce paragraphe. En effet, les pâtes sont associées à un régime de mouillage dit pâteux (ou de suspension), dans lequel les forces capillaires sont absentes car les particules sont entourées de liquide (les ponts capillaires ont fusionné) [217]. La modélisation de ces systèmes proposée dans la littérature est mentionnée ci-dessous.

III.2.2 Modélisation discrète des pâtes

Dans la littérature, la modélisation discrète des pâtes est principalement appliquée aux bétons. Dans ce cas, la microstructure des pâtes est représentée comme un ensemble de sphères recouvertes de films fluides uniformes illustrés sur la Fig. 2.40 [202, 236, 237]. Les sphères représentent alors les plus gros éléments solides présents dans les bétons (gravier, sable, ..) et les films fluides modélisent les pâtes cimentaires qui les entourent (suspension de petites particules dont ciment et additifs). Ainsi, les grains solides interagissent entre eux par le biais des couches de fluide qui les entourent. Les forces de contact alors mises en jeu peuvent être modélisées de deux façons.

Un premier modèle, proposé par Krenzer *et al.*, utilise le modèle de Hertz-Mindlin pour calculer les forces de contact entre noyaux solides, conformément à ce qui est fait pour les milieux granulaires humides. Quant

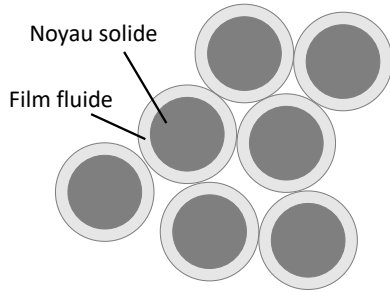


Figure 2.40 – Schéma des particules considérées pour la modélisation discrète des bétons. Chaque grain est composé d'un noyau solide (gravier, sable) entouré d'un film uniforme représentant la pâte cimentaire. Le comportement de cette dernière est souvent modélisé comme celui d'un fluide à seuil de type fluide de Bingham. Adapté de [236].

aux forces de contact entre les films fluides, elles sont évaluées localement suivant un algorithme développé par les auteurs [202, 206, 230]. Cet algorithme débute avec le calcul approché du taux de cisaillement au point de contact, à partir de la distance entre les grains et de leur vitesse relative. Puis, connaissant le cisaillement local, la contrainte est évaluée en supposant que la couche de liquide a le comportement rhéologique d'un fluide à seuil de type fluide de Bingham. Enfin, la force de contact est évaluée en divisant la contrainte locale par la surface de contact (calculée à partir des tailles de grains et de leur position) [202, 230]. La viscosité et la contrainte seuil des films liquides sont calculées à partir des modèles constitutifs en fonction de la fraction volumique de solide (voir la Référence [230] pour plus de détails), dont les paramètres sont ajustés expérimentalement [206, 230].

Un second modèle combine les outils utilisés pour la modélisation des milieux granulaires partiellement humides, à savoir le ressort, l'amortisseur et le roulement (qui sont aussi des outils utilisés classiquement pour la modélisation rhéologique) à un terme de contact [voir Fig. 2.41(a)]. La combinaison de ces différents éléments permet de définir une force de contact entre les grains et de simuler respectivement la perte ou la création d'interaction lorsque deux grains s'éloignent ou se rapprochent [206, 237-239]. En pratique, la combinaison de ces différents éléments permet de modéliser l'évolution de la force de contact avec la distance entre les grains, comme le montre la Fig. 2.41(b). Ainsi, la force de contact est définie par des modèles de ressorts et d'amortisseurs, dont les paramètres dépendent de l'éloignement entre deux grains, comme le résume le Tableau 2.5. Lorsque deux grains sont en contact, la force dépend linéairement de leur recouvrement, tandis que lorsque qu'ils s'éloignent une force de traction est exercée par les films fluides. Ainsi la force croît jusqu'à ce qu'une valeur maximale soit atteinte à $\delta = \delta_0$, avant de décroître linéairement jusqu'à une valeur nulle, atteinte à $\delta = \delta_{rupt}$. Passée cette distance, les grains n'interagissent plus [237-239]. Notons que la composante normale de la première phase de traction peut être complexifiée pour représenter le comportement de fluide à seuil des pâtes cimentaires. Pour cela, les auteurs proposent d'introduire une force seuil τ_Y aux faibles déformations, pour limiter la déformation des films fluides aux petites déformations (voir la référence [238] pour plus de détails).

Éloignement	Composante normale	Composante tangentielle
$\delta > 0$ Compression	$k_{n,comp}$ $C_{n,comp}$	$k_{t,comp}$ $C_{t,comp}$ μ_p
$0 > \delta > \delta_0$ Tension	$k_{n,tens}$ $C_{n,tens}$ τ_Y	$k_{t,tens}$ $C_{t,tens}$ μ_p
$\delta_0 > \delta > \delta_{rupt}$ Tension décroissante	$k_{n,sf}$ $C_{n,sf}$	$k_{t,sf}$ $C_{t,sf}$ μ_p

Table 2.5 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour la modélisation des forces de contact. Les paramètres $k_{x,x}$ et $C_{x,x}$ sont respectivement des termes de raideur et d'amortissement. Le terme τ_Y est introduit pour représenter le comportement non-Newtonien à seuil des pâtes cimentaires. Adapté de [237, 238].

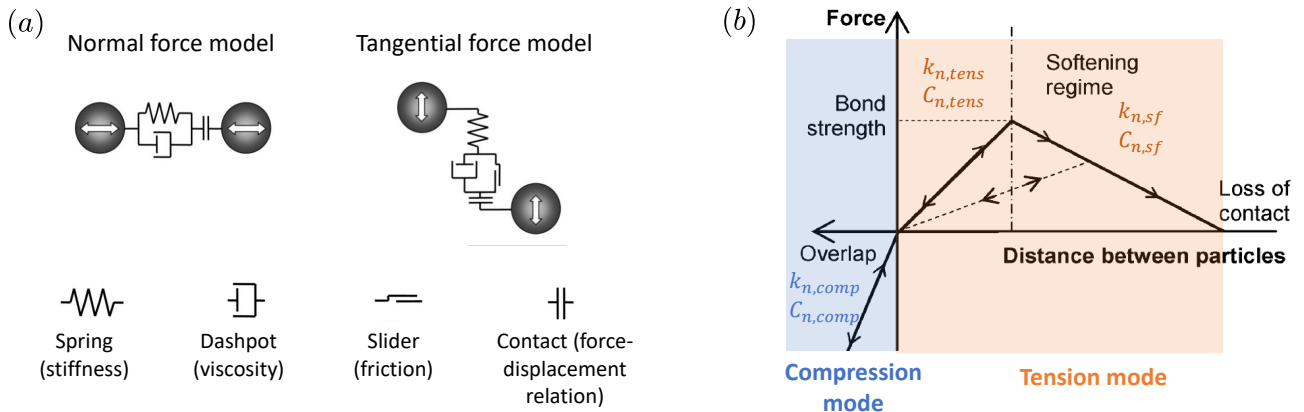


Figure 2.41 – (a) Modèles d’interactions particulaires. (b) Évolution de la composante normale de la force de contact correspondant au modèle schématisé dans (a). Adapté de [237, 238].

En pratique, les deux modèles présentés dans ce paragraphe sont développés pour simuler l’écoulement de bétons lors du remplissage d’un moule ou lors d’un test au cône d’Abram [202, 206, 230, 237, 238]. Les simulations sont développées par les auteurs ou implémentées dans des logiciels prévus pour la modélisation discrète comme LIGGTHS ou EDEM [238].

IV Stratégie d’étude

Cette étude bibliographique a permis d’identifier l’influence du malaxage sur les propriétés des pâtes de boehmite et des extrudés aluminiques, mis en forme par malaxage-extrusion. Bien que cet aspect soit peu traité dans la littérature, il apparaît que les conditions opératoires de malaxage (vitesse et durée) et la composition de la pâte (fraction volumique de solide, acidité et additifs) influent sur les propriétés texturales et mécaniques des pâtes et des supports. Expérimentalement, l’influence du malaxage sur les propriétés mécaniques des pâtes peut être caractérisée par rhéométrie, compression ou indentation. Quant à l’effet de cette opération unitaire sur les propriétés texturales des pâtes, il peut être sondé sur des échantillons humides, par thermoporosimétrie par exemple, et/ou sur des échantillons de pâtes séchées, par physisorption d’azote ou porosimétrie au mercure notamment. De plus, la modélisation des pâtes par méthode des éléments discrets apparaît comme un outil intéressant pour étudier numériquement leur microstructure. Ces éléments nous ont permis de définir une stratégie d’étude pour répondre à la problématique suivante : **Quels sont les effets du malaxage sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes de boehmite ?** Pour répondre à cette question, une stratégie globale est de modéliser les réarrangements structuraux au cours du malaxage en prenant en compte les différentes conditions opératoires influentes identifiées dans l’état de l’art, puis de relier la structure obtenue aux propriétés d’intérêt (en particulier texturales - diamètre et volume de pores, surface spécifique - mais aussi rhéologiques en vu de l’extrusion). L’objectif de cette thèse est de développer les premiers éléments de cette stratégie, tant d’un point de vue pratique que méthodologique, notamment concernant les deux axes majeurs suivants :

- rationaliser l’effet de certains paramètres opératoires sur les propriétés des pâtes formées et des solides séchés, et rechercher des paramètres de contrôle macroscopiques associés,
- élaborer une méthodologie permettant de relier la structure des pâtes (taille et distribution des agrégats) aux propriétés étudiées. La microstructure étant difficilement observable aux concentrations en solide des pâtes, une modélisation numérique a été développée.

Le chapitre 3 de ce manuscrit présente tout d’abord le protocole de préparation des pâtes de boehmite, mis

en place sur un malaxeur pilote, puis liste l'ensemble des techniques analytiques utilisées pour caractériser l'effet du malaxage sur les propriétés des pâtes. Enfin, ce chapitre détaille le contenu des modèles discrets utilisés pour représenter la microstructure des pâtes de boehmite.

Les chapitres 4 et 5 sont dédiés à la caractérisation expérimentale de l'influence du malaxage sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes. Plus particulièrement, ces deux chapitres portent respectivement sur l'effet des conditions opératoires de malaxage (durée et vitesse de malaxage - Chapitre 4) et sur l'effet de la composition (pH) des pâtes (Chapitre 5). L'objectif de ces deux chapitres est de distinguer l'effet mécanique du malaxage de celui de la composition de la pâte, ce qui n'a pas été fait à ce jour dans la littérature, puis de rationaliser ces deux effets en identifiant un (ou plusieurs) paramètre(s) opératoire(s) de contrôle. Pour cela, différentes pâtes de boehmite (malaxées dans diverses conditions de vitesse et durée, et de différentes compositions) sont caractérisées mécaniquement par rhéométrie, compression et nanoindentation, puis sont séchées et analysées par physisorption d'azote et porosimétrie au mercure.

Le chapitre 6 porte sur la modélisation discrète d'un échantillon de pâte de boehmite. La modélisation proposée dans ce chapitre vise à représenter la microstructure d'une pâte comme un empilement de sphères dures. Ainsi représentée, la pâte numérique est soumise à une étape de séchage et à des tests de caractérisation mécanique (compression et cisaillement oscillant) simulés par deux modèles distincts. L'optimisation itérative des paramètres des modèles devrait permettre de reproduire numériquement le comportement de l'échantillon mesuré expérimentalement.

Enfin, le chapitre 7 résume les principaux résultats obtenus dans cette thèse et liste les perspectives.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

Ce chapitre présente tout d’abord les matières premières, les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisées pour caractériser expérimentalement les effets du malaxage sur les propriétés des pâtes de boehmite. Ensuite, ce chapitre présente les trois modèles discrets utilisés dans cette thèse. Après optimisation des paramètres des différents modèles, leur enchaînement permet de représenter la microstructure des pâtes de boehmite et de reproduire leur comportement mécanique.

Sommaire

I	Outils expérimentaux	57
I.1	Matières premières	57
I.2	Dispositif expérimental et protocole de malaxage	58
I.3	Techniques de caractérisation des effets du malaxage	61
II	Outils numériques	73
II.1	Modèle de génération stochastique	74
II.2	Modèle de séchage	75
II.3	Modèle mécanique	78

I Outils expérimentaux

I.1 Matières premières

La caractérisation expérimentale des effets du malaxage est évaluée sur une pâte préparée à partir de poudre de boehmite et de solutions aqueuses. Les solutions utilisées sont l’acide nitrique concentré à 60% massique (Thermo Scientific) et l’ammoniaque à 20% massique (LCH Chimie), diluées à l’eau distillée.

La poudre retenue pour cette étude est une boehmite commerciale 100% cristalline (Pural SB3, produite par voie sol-gel par Sasol). Cette poudre est principalement composée de grains micrométriques [voir Fig. 3.1(a)–(b)], eux même constitués d’agglomérats de plaquettes (cristallites). Celles-ci, observables au Microscope Électronique en Transmission (MET) après dispersion de la poudre dans une solution d’acide nitrique, ont une longueur moyenne de 18 nm et une largeur moyenne de 8 nm [voir Fig. 3.1(c)]. La détermination de leur taille est néanmoins délicate car il est difficile de distinguer les plaquettes unitaires d’agrégats de plaquettes. Les tailles analysées peuvent donc varier d’une technique d’analyse à l’autre.

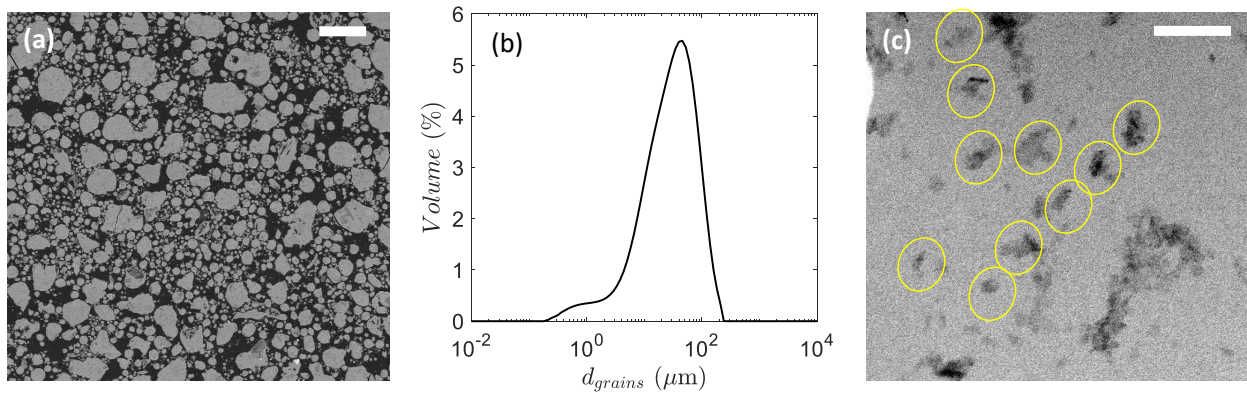


Figure 3.1 – (a) Cliché obtenu au Microscope Électronique à Balayage en contraste chimique sur section polie (grossissement $\times 100$, à 15,00 kV). Les grains de poudre de Pural SB3 apparaissent en gris, et la résine polymère dans laquelle sont immobilisés les grains apparaît en noir. On distingue deux populations de grain : une population de grains sphériques dont le diamètre varie de 2 à 40 μm environ et une population de grains sans forme particulière dont la taille peut dépasser les 120 μm. L'échelle du cliché est indiquée par la barre blanche, qui représente 100 μm. (b) Distribution des diamètres de grains en pourcentage volumique, analysée en granulométrie laser. (c) Cliché obtenu au Microscope Électronique à Transmission de poudre de Pural SB3, après dispersion dans une solution d'acide nitrique concentrée à $[\text{HNO}_3] = 1,75 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'échelle du cliché est indiquée par la barre blanche, qui représente 100 nm.

Quant à ces propriétés macroscopiques, la poudre de boehmite utilisée ici possède une densité structurale de $2877 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (déterminée par pycnométrie hélium). Elle est poreuse et présente une surface spécifique de $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un volume mésoporeux de $0,38 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, analysés par physisorption d'azote (détail de l'exploitation présenté dans le paragraphe I.3.2 de ce Chapitre). Sa distribution poreuse, centrée sur les mésopores, apparaît sur la Fig. 3.2.

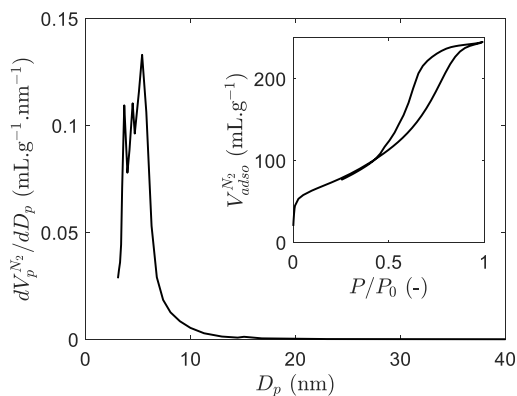


Figure 3.2 – Distribution poreuse de la poudre de Pural SB3, déterminée de la branche de désorption de l'isotherme azote (isothermes d'adsorption et de désorption affichées en insert), par application du modèle BJH.

I.2 Dispositif expérimental et protocole de malaxage

Le mélange de la poudre de boehmite et des solutions aqueuses se fait dans un malaxeur de laboratoire (Plastograph, Brabender), illustré sur la Fig. 3.3. Cet équipement dispose d'une cuve de malaxage en acier inoxydable d'un volume utile de 80 cm^3 , au centre de laquelle tournent deux bras contrarotatifs de type « rotors à cames ». Un seul bras est entraîné par le moteur (celui de gauche), tandis que l'autre est mis en rotation par le biais d'une boîte à pignons. Le rapport de vitesse entre le bras moteur et le bras entraîné est de $2/3$, le bras entraîné étant le plus rapide. Notons que les valeurs de vitesse mentionnées dans la suite de ce rapport font référence au bras le plus rapide.

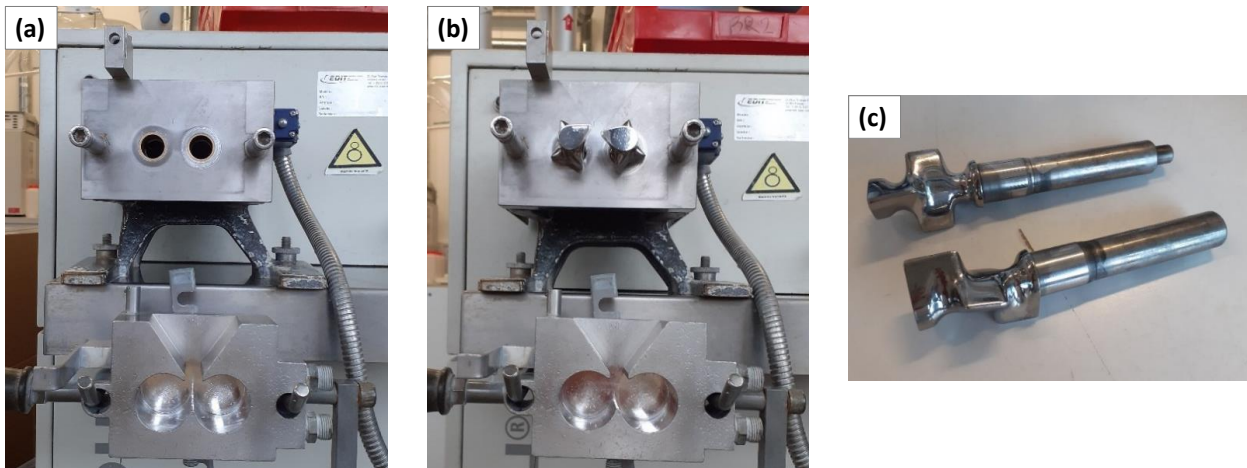


Figure 3.3 – Photos du malaxeur pilote utilisé pour la préparation des pâtes. (a) Cuve ouverte et bras non positionnés. (b) Cuve ouverte et bras positionnés. (c) Bras à cam. Seule l'extrémité du bras ayant la géométrie "cam" (à gauche de la photo) est placée dans la cuve de malaxage. La partie cylindrique (à droite) sert de fixation.

Le malaxeur de laboratoire est équipé d'un capteur de vitesse, qui mesure la vitesse de rotation Ω du bras entraîné, d'un capteur de force (HBM) pour mesurer le couple moteur Γ , et d'une sonde Pt100 insérée dans la paroi de la cuve et affleurant à la pâte, qui permet de mesurer la température T dans la cuve. L'ensemble de ces mesures est enregistré à une fréquence d'échantillonnage imposée par l'outil, dont la valeur (constante au cours de l'essai) varie de $0,125$ à $0,25 \text{ s}^{-1}$ selon la vitesse de malaxage et la durée de l'essai. Les mesures sont affichées en temps réel sur le logiciel de pilotage du malaxeur (Winmix).

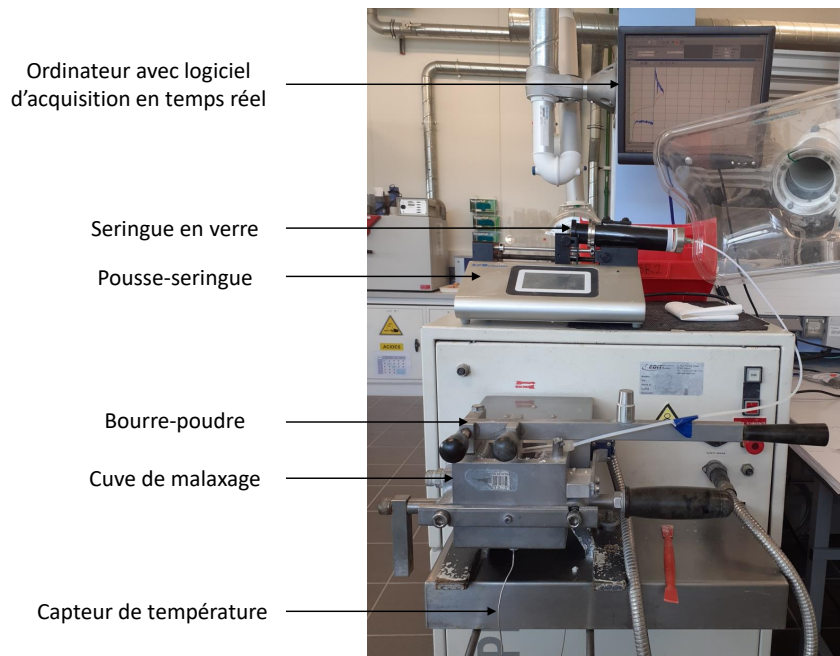


Figure 3.4 – Montage expérimental.

Le montage expérimental, centré sur le malaxeur, apparaît sur la Fig. 3.4. En fonctionnement, la cuve du malaxeur est fermée par une barre métallique, appelée "bourre-poudre", qui vient obstruer la trémie entre les deux

lobes de la cuve. Ce bourre-poudre permet, comme son nom l'indique, de pousser la poudre dans le malaxeur au moment de son chargement, mais aussi de maintenir la pâte dans la cuve une fois celle-ci formée et de limiter l'évaporation des solutions aqueuses. De plus, le montage expérimental comprend une seringue en verre et un pousse seringue automatique, qui permettent d'introduire les solutions aqueuses à débit contrôlé. En pratique, seule la solution basique est ajoutée avec le pousse seringue, car elle est introduite alors que la pâte est déjà formée. La solution acide est quant à elle introduite dans le malaxeur vide [voir protocole détaillé ci-dessous] donc il n'est pas nécessaire de contrôler son débit d'injection.

La préparation des pâtes de boehmite est opérée suivant le protocole détaillé ci-après. Celui-ci a fait l'objet de plusieurs études préliminaires [voir Annexe A] qui ont permis de vérifier la non-sensibilité des propriétés des pâtes à certains paramètres opératoires, et d'améliorer la reproductibilité du protocole retenu. Dans ce protocole, les paramètres suivants sont fixes :

- la masse de poudre de boehmite malaxée, fixée à $m_{AlOOH} = 32,9$ g. Cette valeur correspond à la masse sèche de poudre malaxée (hors eau physisorbée captée dans l'air pendant son stockage). En pratique, l'humidité de la poudre (captée pendant son stockage) est d'environ 14%_m, donc la masse de poudre humide utilisée pour préparer les pâtes est $m_{AlOOH,H_2O} = 38,3$ g.
- la fraction massique en boehmite de la pâte finale, fixée à $\phi = 41\%$ _m (calculée avec m_{AlOOH} , donc tient compte de l'humidité initiale de la poudre),
- la quantité d'acide nitrique, définie par le taux de peptisation $t_a = \frac{m_{HNO_3}}{m_{AlOOH}}$, pris égal à $t_a = 3,4\%$ _m (rapport massique),
- le débit d'injection d'ammoniaque, fixé à $Q_{NH_3} = 4,11$ mL · min⁻¹.

Les paramètres variables sont listés ci-dessous :

- la vitesse de malaxage Ω (vitesse du bras le plus rapide),
- la durée de malaxage Δt ,
- la quantité d'ammoniaque, définie par le taux de neutralisation $t_b = \frac{n_{NH_3}}{n_{HNO_3}}$ (rapport molaire).

Chacun de ces paramètres variables a une valeur dite "de référence", qui est la valeur utilisée lorsque le paramètre en question n'est pas celui dont l'effet est étudié. Ces valeurs de référence, résumées dans le Tableau 3.1, sont introduites dans les différentes étapes du protocole de référence présentées ci-dessous :

1. Monter le malaxeur. Peser la masse m_{AlOOH,H_2O} de poudre de boehmite, puis la répartir dans des creusets par lot de 9,5 g environ. Préparer 30,2 mL de solution acide concentrée à 3,8%_m en diluant l'acide nitrique dans de l'eau distillée (cette concentration permettra d'atteindre $t_a = 3,4\%$ _m une fois la solution acide et la boehmite mélangée). Introduire la solution acide dans le malaxeur à l'arrêt, à l'aide d'une seringue manuelle.
2. Démarrer le malaxeur. Alors que le bras entraîné tourne à une vitesse $\Omega_A = 50$ rpm, introduire la poudre par lots de 9,5 g pendant $\Delta t_P = 4$ min, en versant un lot par minute. Il s'agit de l'étape de peptisation.
3. Laisser le malaxeur tourner pendant $\Delta t_A = 30$ min à $\Omega_A = 50$ rpm. Cette phase, opérée à la même vitesse que la phase de peptisation, correspond au malaxage acide (Phase II). Elle permet la formation de la pâte granulaire illustrée sur la Fig. 3.5(a).

Pendant le malaxage acide, préparer la solution basique¹ concentrée à 1,0%_m en diluant l'ammoniaque dans de l'eau distillée (cette concentration est utilisée pour préparer une pâte neutralisée à $t_b = 40\%$). Introduire la solution dans une seringue en verre placée sur le pousse seringue automatique.

4. Après 30 min de malaxage acide, introduire la solution basique à $Q_{NH_3} = 4,11$ mL · min⁻¹ pendant $\Delta t_N = 3$ min. Il s'agit de la phase de neutralisation.

1. Il est conseillé de retarder autant que possible la préparation de la solution basique pour limiter la désorption de l'ammoniac.

5. Laisser le malaxeur tourner à $\Omega_B = 50$ rpm pendant $\Delta t_B = 2$ h, pour la phase de malaxage basique (Phase IV). À l'issue de cette étape, la pâte granulaire obtenue paraît légèrement plus cohésive que la pâte peptisée (voir Fig. 3.5).
6. Une fois le malaxage terminé, récupérer la pâte concentrée à $\phi = 41\%$ m en boehmite (illustrée sur la Fig. 3.5). Si l'échantillon est destiné aux analyses de propriétés mécaniques, le stocker dans un flacon scellé de parafilm, sinon le placer à l'étuve à 80°C pendant 20 heures pour le faire sécher.

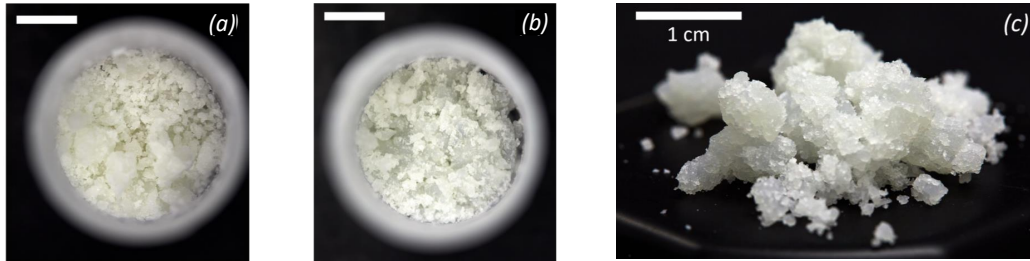


Figure 3.5 – Photos des pâtes de boehmite prélevée à la fin de (a) la phase de peptisation (a) et (b)–(c) de neutralisation du protocole de référence. La pâte peptisée présente d'avantage de grumeaux divisés et distincts, ce qui lui donne un aspect plus "sec", moins cohésif que celui de la pâte neutralisée. La barre blanche donne l'échelle et correspond à 1 cm.

Conditions opératoires variables	Ω_A	Δt_A	Ω_B	Δt_B	t_b
Valeur de référence	50 rpm	30 min	50 rpm	2 h	40%

Table 3.1 – Valeurs de référence des paramètres opératoires variables. Celles-ci sont utilisées quand les paramètres listés dans le tableau ne sont pas ceux dont l'effet est étudié. Par exemple, lors de l'étude de l'effet du taux de neutralisation, les vitesses et durées de malaxage sont constantes et égales à leurs valeurs de référence.

Expérimentalement, l'influence du malaxage a été quantifiée sur des pâtes préparées dans différentes conditions de vitesse, durée et composition. Pour cela, les paramètres variables prennent des valeurs différentes de celles de référence. En l'occurrence, les vitesses Ω_A et Ω_B testées varient de 10 à 100 rpm, et peuvent prendre des valeurs égales ($\Omega_A = \Omega_B$) ou différentes. La durée du malaxage acide Δt_A peut varier de 3 à 30 min, et celle du malaxage basique Δt_B de 3 min à 4 h. La composition de la pâte varie seulement avec le taux de neutralisation t_b , qui fluctue entre 10 et 130%. Ces variations de t_b s'accompagnent de modification du pH des pâtes, de $\text{pH} = 5$ à $\text{pH} = 9$ [mesuré avec une électrode pour solide InLab Solids Pro-ISM (Mettler Toledo)]. Deux informations sont à préciser à ce stade. La première est qu'avant neutralisation, les pâtes dites peptisées ont un $\text{pH} \simeq 4,3$ (pendant la phase de malaxage acide) et une fraction massique en boehmite de $\phi = 48\%$. Cette dernière est plus élevée avant neutralisation qu'après, car la neutralisation consiste à ajouter une solution aqueuse à la pâte. La seconde est que, puisque les pâtes neutralisées ont une fraction massique ϕ fixée, un même volume de solution basique est introduit à la neutralisation, quelque soit le pH final de l'échantillon. Ainsi, les variations de pH des pâtes sont seulement induites par modification de la concentration en ammoniacque des solutions basiques.

I.3 Techniques de caractérisation des effets du malaxage

I.3.1 Caractérisation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont évaluées par rhéométrie, indentation et compression sur des échantillons de pâtes humides, vieux de 2 à 10 jours. Cette gamme de vieillissement a été définie après avoir suivi les propriétés rhéologiques d'une pâte de référence sur plusieurs jours, et montré qu'un vieillissement de 48h est nécessaire à la stabilisation de ses propriétés. Par précaution, les pâtes malaxées depuis plus de 10 jours ne sont plus analysées, car elles risquent d'avoir séché.

La caractérisation mécanique des pâtes de boehmite étudiées ici est délicate à mettre en œuvre expérimentalement. En effet, nos échantillons se présentent comme des grumeaux divisés et irréguliers [voir Fig. 3.6(a)], à la fois cohésifs et friables. Or, l’homogénéité de l’échantillon est importante pour les mesures au rhéomètre, et la régularité de la surface est primordiale pour les mesures en indentation. C’est pourquoi, les pâtes sont mises en forme au préalable, sous forme de pastilles à l’aide d’une presse manuelle faite sur mesure. Le fait de pastiller la pâte (i.e., d’en faire des pastilles) permet d’avoir un échantillon nettement plus continu et homogène qu’initialement, aux surfaces beaucoup plus régulières. La suite de ce paragraphe présente le protocole de préparation des pastilles, puis les techniques de caractérisation mécanique.

Protocole de pastillage.— Le protocole de pastillage, illustré par les photos de la Fig. 3.6, débute avec le dépôt de $3,4 \text{ g}^2$ de pâte dans un moule circulaire de 40 mm de diamètre et 10 mm de haut (voir plan technique du moule dans l’Annexe B). Le moule est ensuite fermé par un couvercle de même diamètre [montage illustré sur la Fig. 3.6(b)], sur lequel est déposée une masse de 6 kg. Sous l’effet du poids de la masse, la partie inférieure du couvercle descend de quelques mm dans le moule, ce qui pousse la pâte à occuper tout l’espace du moule et la presse. La masse est maintenue une dizaine de secondes³, puis retirée et la pastille est démoulée. Notons que son démoulage est facilité par la présence de parafilm entre la pâte et les parties supérieures et inférieures du moule. La pastille ainsi obtenue possède une épaisseur $e_{\text{past}} \simeq 1,8 \text{ mm}$ et un diamètre de 40 mm. Cependant, ses bords latéraux ont été fragilisés au démoulage et apparaissent craquelés et friables. C’est pourquoi une pastille finale de diamètre $d_{\text{past}} = 25 \text{ mm}$ est découpée à l’emporte-pièce dans la pastille pressée. Ce découpage permet de définir proprement les bords latéraux et d’ajuster le diamètre de la pastille à celui de la géométrie associée au rhéomètre.

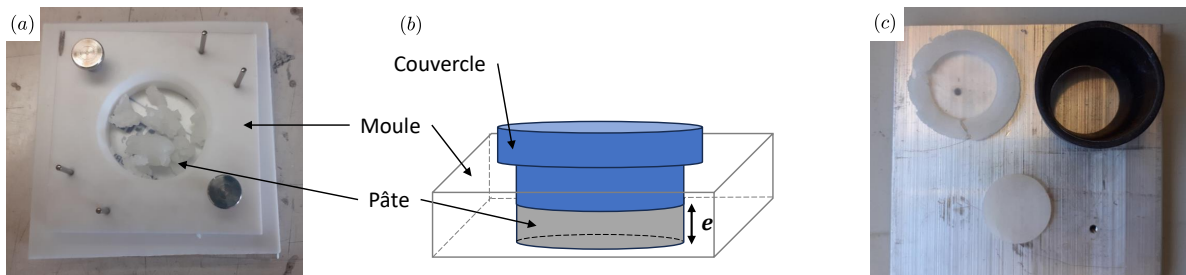


Figure 3.6 — Illustration du protocole de pastillage des pâtes, appliqué pour la préparation des échantillons caractérisés mécaniquement. (a) Dépôt des grumeaux de pâtes dans le moule cylindrique de diamètre 40 mm. (b) Schéma de la presse à pastiller, une fois le couvercle posé sur le moule cylindrique. (c) Découpe de la pastille pressée (en haut à gauche, diamètre 40 mm) à l’emporte-pièce (pièce noire à droite), pour obtenir une pastille de 25 mm de diamètre (en bas au centre de l’image) dont les bords latéraux sont nettement définis.

Rhéométrie.— Les propriétés rhéologiques des pâtes sont caractérisées avec un rhéomètre à contrainte imposée MCR 302 (Anton Paar), équipé d’une géométrie plan-plan rugueuse de diamètre $D = 25 \text{ mm}$. La rugosité de la géométrie est assurée grâce à deux disques de papier de verre de rugosité de $46,2 \pm 1,5 \mu\text{m}$, collés sur le rotor et le stator. Les essais sont réalisés à une température $T = 20^\circ\text{C}$, maintenue constante par un système de régulation thermique (système Peltier, réglé à $\pm 0,1 \cdot \text{C}$). De plus, la géométrie est couverte d’une cloche pour limiter l’évaporation de l’eau présente dans la pâte pendant la mesure.

2. Cette masse permet de réaliser la plus fine pastille possible avec le protocole de pastillage décrit dans ce paragraphe. En dessous de cette masse, la quantité de pâte n’est pas suffisante pour que les pastilles puissent être démoulées : elles sont trop fines et trop fragiles.

3. La verticalité de la masse pendant la compression est surveillée à l’aide d’un niveau à bulle posé sur la partie supérieure de la masse.

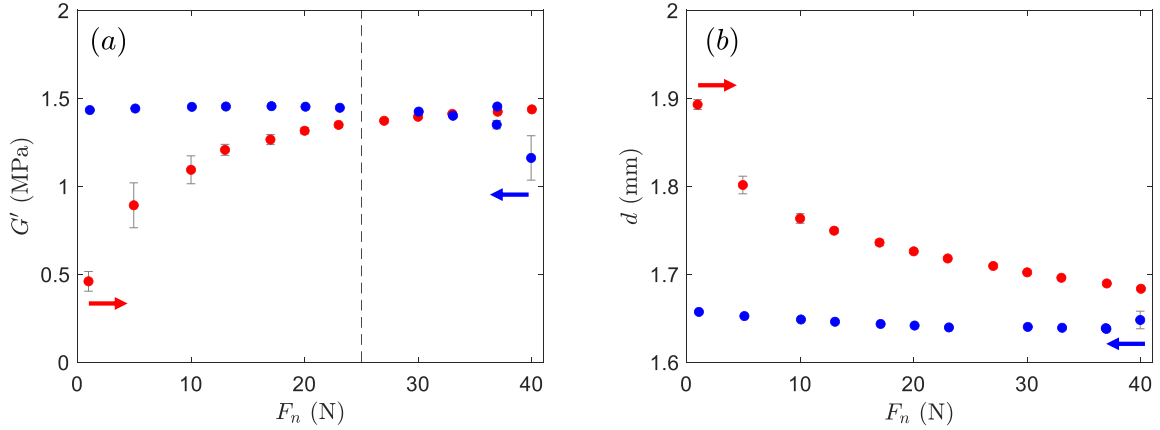


Figure 3.7 – Évolution (a) du module élastique G' d'une pâte de référence (sondée à $f = 1$ Hz, $\gamma = 0,1\%$) et (b) de l'épaisseur de l'entrefer d , au cours de deux chargements par paliers de force normale F_n . Les points correspondent à la moyenne sur chaque palier de force normale imposée, et les barres d'erreur à l'écart-type associé. La couleur indique le sens croissant (rouge) ou décroissant (bleu) de balayage de l'intervalle.

La caractérisation des pastilles de pâtes est réalisée à force normale F_n imposée (non à volume constant, i.e., à espacement d fixé entre le stator et le rotor) car le volume d'échantillon à cisailer est défini par celui de la pastille. Pour ce faire, l'échantillon est placé au centre du stator, puis le rotor est abaissé jusqu'à ce que la force normale atteigne une valeur cible. La valeur cible utilisée dans cette étude a été choisie en considérant plusieurs critères. Premièrement, la force normale retenue doit être suffisamment importante pour que le rotor soit en contact avec la face supérieure de la pastille, et pas seulement posé sur d'éventuelles aspérités macroscopiques de surface (possiblement générées par le retrait du parafilm au démoulage de la pastille par exemple). Deuxièmement, la force normale choisie ne doit pas être trop proche de la limite de saturation du capteur (égale à 42 N sur le rhéomètre utilisé), pour des raisons de sensibilité de mesure de F_n et d'intégrité du rhéomètre. Enfin, les propriétés viscoélastiques mesurées doivent être indépendantes de la valeur de F_n imposée.

Afin de déterminer la valeur de F_n à imposer, l'épaisseur de l'entrefer d et les modules élastique G' et visqueux G'' d'une pâte de référence ont été mesurés à différentes forces normales. Pour cela, deux protocoles de chargement par paliers ont été appliqués, parcourant une gamme de 1 N et 40 N en 12 paliers de force constante, maintenus pendant 180 s chacun. La Fig. 3.7 présente les évolutions de d et de G' mesurées à force normale imposée croissante et décroissante. Sur cette Figure, les points et les barres d'erreur correspondent respectivement à la moyenne et à l'écart-type des données mesurées sur chaque intervalle de F_n . La Fig. 3.7(a) montre que le module élastique est indépendant du sens de parcours de la rampe de force à partir de la même valeur $F_n = 25$ N. Puis, les résultats de la Fig. 3.7(b) montrent que, bien que l'épaisseur de l'entrefer d décroisse sensiblement pour des valeurs croissantes de la force normale, d semble se stabiliser une fois que $F_n \geq 25$ N. Ainsi, $F_n = 25$ N est choisie comme valeur de force normale à imposer pour la caractérisation des pastilles de pâtes. Les valeurs de force comprises entre 30 N et 40 N, pourraient également être utilisées car elles satisfont les mêmes critères de sélection. Cependant, elles sont plus proches de la limite de saturation du capteur, égale à $F_n = 42$ N sur le MCR 302 utilisé, donc n'ont pas été retenues.

Cette valeur de force normale est ensuite utilisée dans le protocole de caractérisation de la viscoélasticité des pâtes, dont les trois étapes de mesures sont détaillées ci-dessous :

- La première étape consiste à mesurer les modules élastique G' et visqueux G'' de la pastille sous cisaillement oscillant pendant 1200 s, à fréquence et amplitude constantes. La fréquence est fixée à $f = 1$ Hz et l'amplitude à $\gamma = 0,1\%$, tandis que la force normale est maintenue à $F_n = 25$ N.

- La pastille est ensuite soumise à un balayage en fréquence qui permet d'évaluer la dépendance des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence f , sur l'intervalle compris entre $f = 10$ à $0,01$ Hz. L'amplitude des oscillations reste fixée à $\gamma = 0,1\%$, et la force normale à $F_n = 25$ N.
- Enfin, la pastille est soumise à un balayage en amplitude qui permet d'étudier la réponse non linéaire de la pâte en la soumettant à des oscillations d'amplitude comprise entre $\gamma = 0,01\%$ et $\gamma = 100\%$, à fréquence $f = 1$ Hz constante. Ce type de mesure ne peut pas être réalisé à force normale imposée, car le capteur de force normale sature aux grandes déformations. Dès lors, ces mesures sont faites à volume imposé, en fixant la hauteur du rotor (taille de l'entrefer) à la position qu'il occupe à la fin du balayage en fréquence.

Ce protocole de mesure, appliqué aux pâtes préalablement pastillées, permet de faire des mesures reproductibles, mais dont l'incertitude est assez élevée. En effet, la Fig. 3.8 présente les mesures de viscoélasticité réalisées sur 6 pastilles différentes, préparées à partir de deux pâtes identiques (3 prélèvements par pâtes), neutralisées à $tb = 40\%$ et malaxées dans des conditions de référence. Ces résultats montrent que les mêmes tendances sont mesurées pour les différents échantillons, mais qu'à t fixé [Fig. 3.8(a)] ou à f fixée [Fig. 3.8(b)], les modules élastiques et visqueux mesurés sur les différentes pastilles couvrent un intervalle de valeur assez large. Par exemple, G' couvre $0,1$ MPa à $t = 0$ s puis $0,5$ MPa à $t = 1200$ s, sur la Fig. 3.8(a). Ainsi, l'allure des mesures est répétable mais les valeurs ont une incertitude importante, évaluée ici à 16% pour l'ensemble du protocole de mesure rhéologique. L'incertitude est prise égale à la moyenne des $2 \times \sigma/\mu$, calculés pour chaque point de chaque étape de mesure, à partir de l'écart-type σ et de la moyenne μ des G' et G'' des six pastilles analysées. D'après l'insert de la Fig. 3.8(a), les différences d'épaisseur de pastille (assimilée à l'épaisseur de l'entrefer d) ne semblent pas expliquer les écarts de spectre visco-élastique. En effet, les modules des échantillons 5 et 6 sont plus élevés que ceux des autres pastilles, pourtant, seule l'épaisseur de la pastille 5 est significativement plus importante. D'autres critères, comme la planéité de la pastille, peuvent entrer en jeu, mais n'ont pas été mesurés.

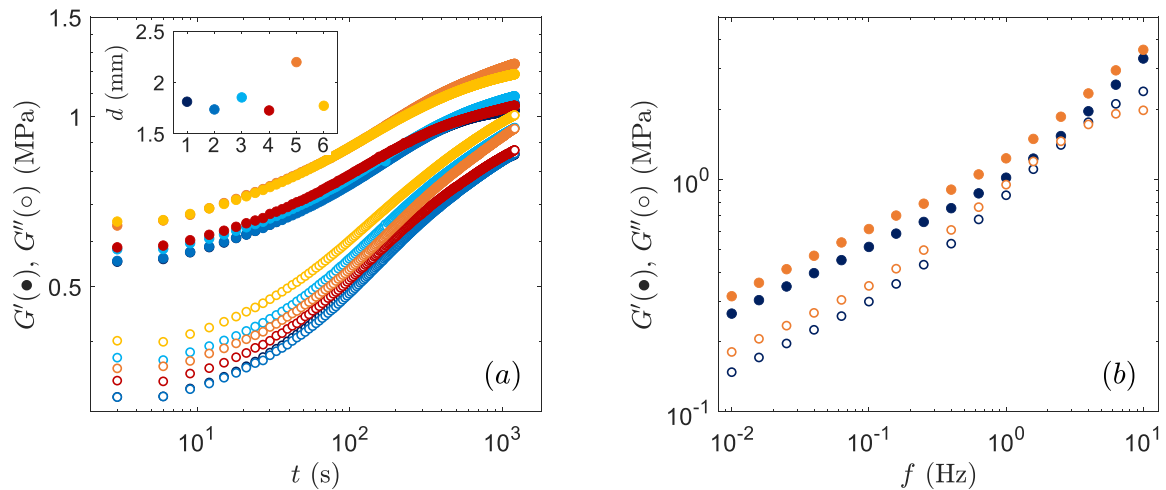


Figure 3.8 – Tests de reproductibilité réalisés sur 6 pastilles de pâtes différentes. (a) Évolution temporelle des modules élastiques G' et visqueux G'' mesurés pendant les 1200 s qui suivent le chargement des pastilles. Ces propriétés viscoélastiques sont mesurées sous cisaillement oscillant à faible amplitude ($f = 1$ Hz et $\gamma = 0,1\%$). L'insert présente la taille de l'entrefer d , assimilée à l'épaisseur des différentes pastilles. (b) Spectre en fréquence de deux pastilles provenant des deux pâtes différentes, mesurés à $\gamma = 0,1\%$. Les six pastilles proviennent de deux pâtes différentes, neutralisées à $tb = 40\%$ et malaxées dans des conditions de référence (3 prélèvements par pâte : 1 à 3 pour la première représentée en couleur froide, et 4 à 6 pour la seconde illustrée par les couleurs chaudes).

Bien que la différence d'épaisseur de pastille ne semble pas expliquer les écarts mesurés lors des tests de reproductibilité, l'effet de ce paramètre mérite d'être prospecté d'avantage. Pour cela, les propriétés viscoélastiques mesurées lors des tests de reproductibilité, sur des pastilles d'épaisseur moyenne $d \simeq 1,8$ mm, sont comparées à

celles analysées sur une pastille deux fois plus épaisse (pastillage d’une masse deux fois plus importante de pâte). La Fig. 3.9 révèle alors que les modules élastiques et visqueux de la pastille la plus épaisse sont deux fois plus importants que ceux précédemment mesurés. De plus, l’augmentation de l’épaisseur de la pastille semble modifier la dynamique de vieillissement de la pâte, pendant les 1200 s qui suivent son chargement dans le rhéomètre. Le doublement de l’épaisseur des pastilles impacte donc les mesures rhéologiques.

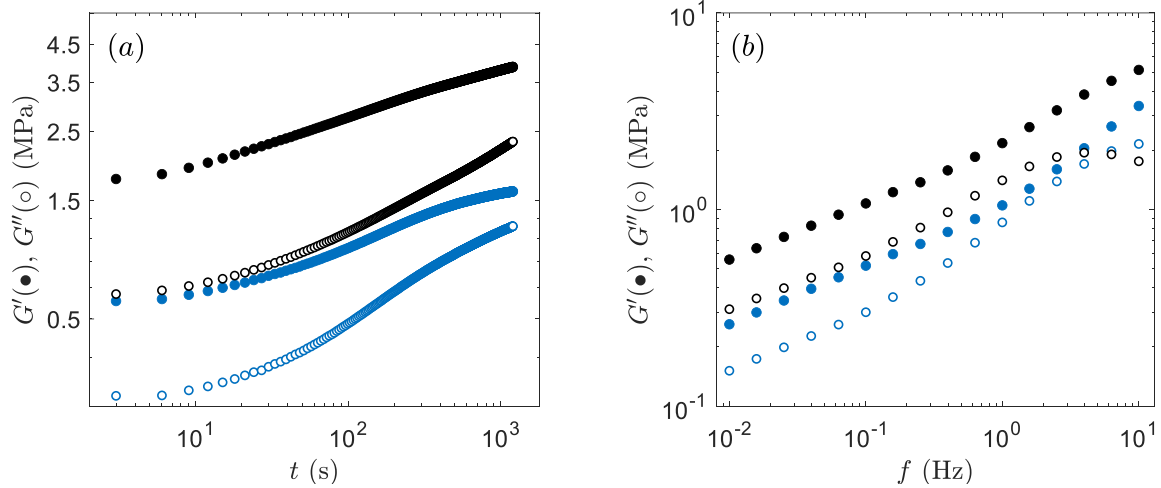


Figure 3.9 – Effet de l’épaisseur de la pastille de pâtes sur les mesures de viscoélasticité (a) pendant les 1200 s qui suivent le chargement de la pastille dans la géométrie (cisaillement oscillant à faible amplitude : $f = 1$ Hz et $\gamma = 0,1\%$), et (b) lors du balayage en fréquence ($\gamma = 0,1\%$). La couleur code l’épaisseur de la pastille : 1,74 mm (bleu, échantillon 2 sur la Fig. 3.8), 3,28 mm (noir).

Ainsi, ce paragraphe propose un protocole reproductible de caractérisation des propriétés viscoélastiques des pâtes pastillées. Néanmoins, l’incertitude de mesure est évaluée à 16%, et la modification de certains paramètres comme la force normale imposée ($F_n = 25$ N) ou l’épaisseur des pastilles ($d \simeq 1,8$ mm) peuvent impacter l’allure des résultats obtenus.

Nano-indentation.– La caractérisation par nano-indentation est mise en œuvre avec un nano-indenteur Piuma (Optics 11), équipé d’une pointe sphérique de rayon $R_{ind} = 27,5 \mu\text{m}$ et de raideur $k_{ind} = 3,54 \text{ N} \cdot \text{m}$. Cette technique est utilisée pour évaluer les propriétés viscoélastiques des pâtes en compression, dont le module d’Young effectif E_{eff} et les modules élastiques E'_{eff} et visqueux E''_{eff} .

Tout d’abord, le module d’Young effectif est caractérisé par des mesures en régime quasi-statique. Pour cela, le support de la pointe descend de $10 \mu\text{m}$ en 2 s (phase de chargement), reste à cette position pendant 1 s (phase de maintien), puis revient à sa position initiale en 2 s (phase de déchargement). Son déplacement induit celui de la pointe, qui va déformer la surface de l’échantillon et y pénétrer de quelques dixièmes de microns. Cependant, la résistance mécanique de l’échantillon empêche la pointe de s’enfoncer, ce qui induit un fléchissement du levier (voir la Fig. 3.10) et une force de réaction. Ce fléchissement est mesuré par interférométrie optique, ce qui permet de déterminer la profondeur d’indentation h_{ind} , tandis que la force F_{ind} exercée par le support pour poursuivre sa course malgré la résistance de la pâte est enregistrée.

La détermination du module d’Young effectif E_{eff} est basée sur l’exploitation de l’évolution de la force F_{ind} en fonction de la profondeur d’indentation h_{ind} , illustrée sur la Fig. 3.11. Plus particulièrement, c’est la portion de la courbe associée à la phase de chargement qui est exploitée avec le modèle du contact de Hertz, dont l’expression

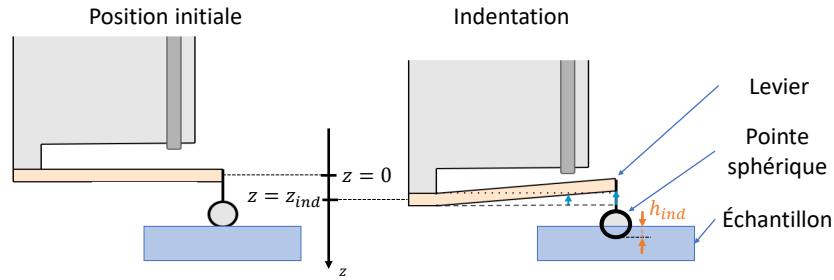


Figure 3.10 – Illustration du principe de l'indentation. Initialement, la pointe est posée sur la surface de l'échantillon (hauteur initiale du support $z = 0$). Puis le support descend, entraînant le levier et la pointe. Du fait de la résistance de l'échantillon, la pointe ne s'enfonce que d'une distance h_{ind} sous la surface ($h_{ind} < z_{ind}$), ce qui induit le fléchissement du levier. Ce fléchissement est mesuré par interférométrie optique, ce qui permet de déterminer h_{ind} .

est précisée ci-dessous [128] :

$$F_{ind} = \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R_{ind}} \cdot h_{ind}^{3/2}. \quad (3.1)$$

Le fit des données expérimentales, affiché en rouge sur la Fig. 3.11, est calculé par le logiciel de traitement de données fourni avec le nano-indenteur Piuma (Optics11 DataViewer). En pratique, le modèle de Hertz est ajusté sur les données inférieures à 80% de F_{ind}^{max} , où F_{ind}^{max} correspond à la valeur maximale de F_{ind} (dernier point de la fin de la phase de chargement). Si le coefficient de détermination R^2 du modèle est supérieur à 97%, la valeur du module E_{eff} est considérée comme valide (donc utilisée).

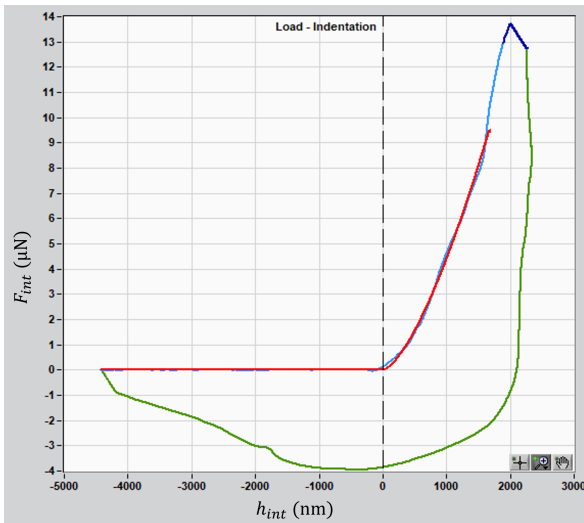


Figure 3.11 – Exemple d'évolution de la force F_{ind} en fonction de la profondeur d'indentation h_{ind} . Les portions de courbes bleu clair, bleu foncé et vertes sont respectivement associées aux phases de chargement, maintien et déchargement. Le fit de la phase de charge avec le modèle de Hertz est affiché en rouge.

Par ailleurs, les modules élastiques E'_{eff} et visqueux E''_{eff} sont déterminés par des mesures en régime dynamique. Pour ce type de mesure, la position du support est d'abord abaissée de $5 \mu\text{m}$, pour que la pointe pénètre dans la pastille (phase de chargement identique aux mesures quasi-statiques). Puis, la position du support oscille à différentes fréquences, autour de la position de maintien $z_{ind} = 5 \mu\text{m}$. Les fréquences testées sont 1, 2, 4 et 10 Hz maintenues sur 5 périodes, avec une amplitude de $0,5 \mu\text{m}$. Comme le montre la Fig. 3.12, les quatre trains d'onde sont espacés de deux secondes. Enfin, la position du support est ramenée à sa valeur initiale en 2 s.

Comme pour le mode quasi-statique, la force F_{ind} et la profondeur de pénétration h_{ind} sont mesurées tout au long de l'essai. L'exploitation du déphasage entre ces signaux, pendant la phase de maintien, permet de déterminer la valeur des modules élastique E'_{eff} et visqueux E''_{eff} en fonction de la fréquence. Les différentes étapes de cette exploitation sont présentées dans l'Annexe C.

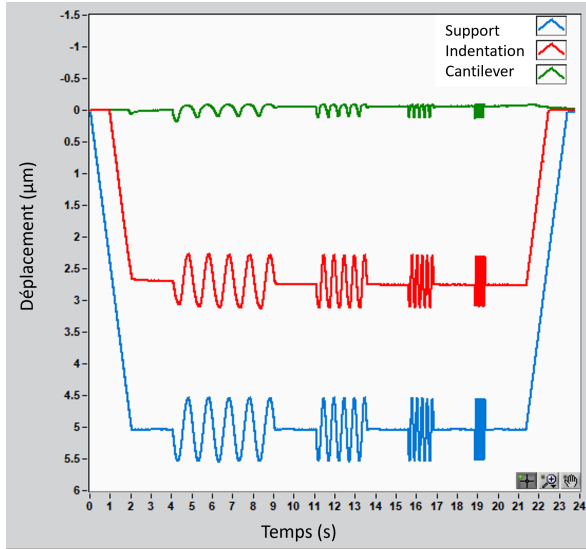


Figure 3.12 – Évolution temporelle de la position du support (en bleu), de la profondeur d’indentation (en rouge) et du fléchissement du levier (en vert).

En pratique, indépendamment du mode de mesure, plusieurs indentations sont réalisées sur chaque pastille caractérisée. Pour cela, les indentations sont réparties sur une grille de forme carrée, sur laquelle elles ont espacées d’une distance $d_{ind} = 30 \mu\text{m}$. Notons que la distance d_{ind} a été prise largement supérieure au diamètre de contact entre la pointe et la pâte, estimé en moyenne à $4,8 \mu\text{m}$ (pâte de référence caractérisée par l’analyse quasi-statique), pour que chaque indentation soit indépendante de ces voisines. Les grilles appliquées pour la caractérisation quasi-statique comptent $10 \times 10 = 100$ indentations. Celles utilisées en caractérisation dynamique contiennent seulement $8 \times 8 = 64$ indentations, car chaque indentation prend plus de temps du fait des oscillations (22 s par indentation dynamique, contre 10 s par indentation quasi-statique). Le nombre d’indentation est donc réduit en dynamique, pour éviter que la pâte ne sèche significativement entre le début et la fin de la mesure. Les deux analyses durent à peu près le même temps : 30 min pour le mode quasi-statique, et 35 min pour le mode dynamique.

Grâce à la mise en place de ces grilles d’indentation d’un peu moins de $0,1 \text{ mm}^2$, une centaine de modules d’Young peuvent être déterminés par pastille en mode quasi-statique, respectivement une soixantaine en mode dynamique. Ceci permet, d’une part, de cartographier localement la viscoélasticité des pâtes sondées en indentation, et d’autre part, d’acquérir rapidement un nombre important de données en réduisant le nombre d’essais.

Compression.— Enfin, le module d’Young effectif des pâtes est caractérisé par compression. Les tests sont réalisés sur un banc de traction-compression Instron (modèle mono-colonne de la Série 6800), équipé d’un capteur de force de 1 kN, et d’un capteur de position du plateau. Le dispositif expérimental mis en place est schématisé sur la Fig. 3.13. Il est composé d’un support de plexiglas fixe sur lequel est posé la pastille de pâte à caractériser, et d’un disque de plexiglas de 20 cm de diamètre mobile, relié au capteur de force. Sous le support fixe est placé un miroir incliné à 45° . Celui-ci permet de suivre, par enregistrement vidéo, l’étalement de la pastille sous compression.

Les pastilles de pâtes sont compressées à vitesse constante $v_{comp} = 0,1 \text{ mm.s}^{-1}$, jusqu’à ce que l’une des deux conditions suivantes soit atteinte : (1) la distance entre le plateau supérieur et inférieur est inférieure à 0,05 mm, ou (2) la force excède 970 N. Pendant la compression, l’étalement des pastilles est suivi par la prise successive d’images assurée par une caméra, dont la fréquence d’acquisition est fixée à 10 images/sec. La position du plateau supérieur, qui est utilisée pour le calcul de la déformation de compression, est indiquée par rapport à celle du plateau inférieur. Précisons que pour ces essais, le diamètre des pastilles a été réduit à $d_{past} = 14 \text{ mm}$, afin de retarder la saturation du capteur de force, et leur épaisseur augmentée à $e_{past} \simeq 3,5 \text{ mm}$.

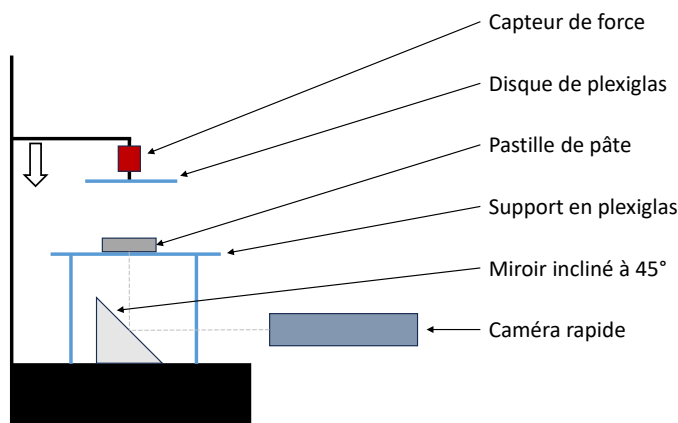


Figure 3.13 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de compression. Le banc Instron est représenté en noir, tandis que les supports de plexiglas apparaissent en bleu. L'étallement de la pastille est suivi par un enregistrement vidéo.

I.3.2 Caractérisation des propriétés texturales

Les propriétés texturales des pâtes sont caractérisées par physisorption d'azote, porosimétrie au mercure et imagerie au Microscope Électronique à Balayage (MEB)⁴, sur des échantillons secs. Comme précisé dans le paragraphe I.2, les pâtes destinées aux analyses de textures sont séchées dès leur sortie du malaxeur, en passant 20 h dans une étuve à 80°C. Les grumeaux secs sont ensuite stockés dans des flacons scellés de parafilm, puis analysés plusieurs jours, voire plusieurs mois, après leur malaxage. Pendant cette phase de stockage, les échantillons peuvent se réhumidifier du fait de l'humidité de l'air ambiant. Ainsi, avant analyse, les échantillons sont soumis à une étape dite de pré-traitement, en étant placés dans une enceinte à 110°C sous vide pendant 6h. L'objectif du pré-traitement est d'éliminer l'eau libre présente dans les échantillons, qui pourrait obstruer certains pores et altérer les mesures [137].

Il faut noter que les phases de séchage et de pré-traitement sont opérées à des températures basses devant la température de déshydratation de la boehmite (autour de 500°C), pour éviter sa conversion en alumine. Cependant, même sans changement cristallographique, le séchage des pâtes risque de modifier leur microstructure. Ainsi, afin d'évaluer la sensibilité de la porosité des échantillons aux conditions de séchage, une pâte peptisée et une pâte neutralisée ont été exposées à des séchages de différentes sévérités (voir Tableau 3.2), puis analysés en physisorption d'azote et porosimétrie au mercure (après avoir appliqué un pré-traitement à 110°C). Les résultats, présentés sur la Fig. 3.14, révèlent que les propriétés texturales mesurées ne dépendent pas de la température. Ainsi, la température de séchage n'a pas d'effet sur la surface spécifique et les volumes méso- et macroporeux des pâtes peptisées et neutralisées (ou bien les trois températures de séchage ont le même effet).

Conditions de séchage	Température	Durée
Séchage n°1	40°C	24h
Séchage n°2	80°C	20h
Séchage n°3	120°C	6h

Table 3.2 – Conditions opératoires de séchage appliquées pour évaluer l'influence de la sévérité du séchage sur la porosité des pâtes. Les pâtes ont été séchées en étuve (air sec) puis caractérisées par physisorption d'azote et porosimétrie au mercure.

Dès lors, les pâtes sont systématiquement séchées (80°C pendant 20h) puis prétraitées (110°C pendant 6h) avant les analyses texturales. Celles-ci comprennent la physisorption d'azote, la porosimétrie au mercure et l'imagerie MEB, et sont réalisées à ma demande par la direction de recherche « *Physique et Analyses* » de

4. Quelques échantillons sont également caractérisés par thermoporosimétrie, mais les résultats de ces analyses n'ont pas été exploités avant la soumission de ce manuscrit.

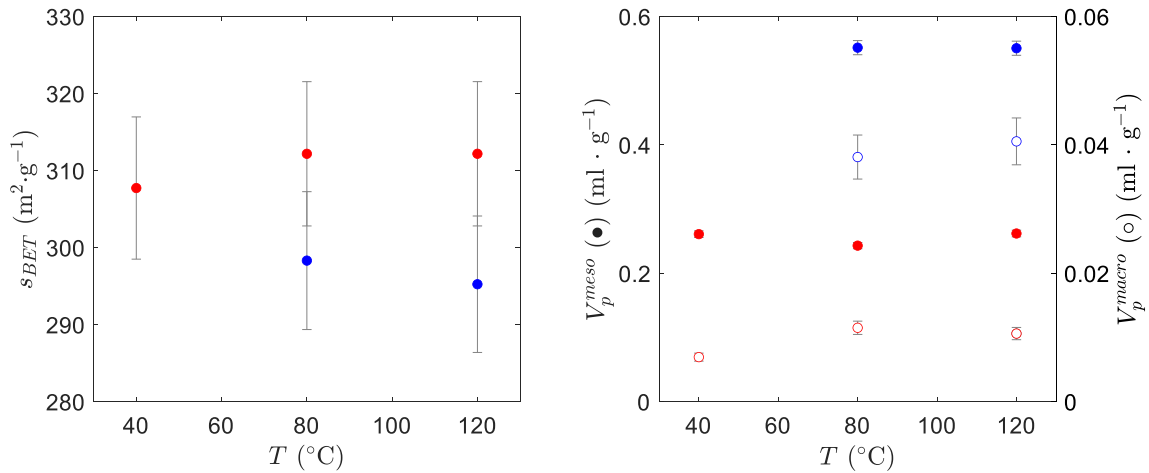


Figure 3.14 – Effet de la température de séchage sur (a) la surface spécifique caractérisée en physisorption d’azote, et (b) sur les volumes méso- (●) et macroporeux (○) analysés en porosimétrie au mercure. Les points rouges et bleus sont respectivement associés aux pâtes peptisées et neutralisées. Les barres d’erreurs sont de 3% sur les mesures de surface spécifique, de 2% pour le volume mésoporeux et de 9% pour le volume macroporeux. Ces valeurs sont ici des tests de reproductibilité présentés dans le paragraphe I.3.2 de ce chapitre.

l’IFPEN (de même que le pré-traitement à 110°C avant physisorption d’azote et porosimétrie au mercure). Les différentes propriétés caractérisées par chacune de ces trois techniques sont listées dans la suite de ce paragraphe.

Physisorption d’azote.– Les analyses de physisorption d’azote sont réalisées à -190°C sur un équipement ASAP 2420 (Micromestrics). Trois grandeurs sont déterminées en physisorption d’azote : la surface spécifique, le volume mésoporeux et la distribution poreuse. Elles sont évaluées à partir de l’isotherme azote en utilisant différents modèles, choisis parmi les plus connus et les couramment utilisés dans la littérature. Tout d’abord, la surface spécifique est déterminée par le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [159], qui est très souvent cité dans la littérature. Celui-ci, réservé à l’exploitation des isothermes de type I et IV uniquement [141] [voir formes des isothermes sur la Fig. 2.18, dans le paragraphe I.3 du Chapitre 2], comporte deux étapes de calcul [137, 141]. La première consiste à transformer l’isotherme d’adsorption selon l’expression de l’Équation (3.2), qui relie la quantité d’azote adsorbée n à la pression relative P/P_0 et à la quantité d’azote n_m requise pour recouvrir la surface d’une monocouche :

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m \times C} + \frac{C - 1}{n_m \times C} \times P/P_0 \quad (3.2)$$

où C est un paramètre traduisant l’affinité entre l’azote et l’échantillon. L’objectif de cette première étape est de calculer n_m . Pour cela, l’Équation (3.2) est dérivée dans la gamme de pression partielle où l’isotherme transformée évolue linéairement (généralement de 0,05 à 0,30). La seconde étape de la méthode, consiste à calculer la surface spécifique s_{BET} comme suit :

$$s_{BET} = \frac{n_m \times N_a \times \sigma_m}{m} \quad (3.3)$$

où σ_m correspond à la section d’une molécule d’azote ($\sigma_m = 0,162 \text{ nm}^2$ dans les conditions de l’analyse ici), N_a est le nombre d’Avogadro et m la masse d’échantillon.

Deuxièmement, le volume mésoporeux est pris égal au volume d’azote mesuré à saturation ($P/P_0 = 1$), en faisant l’hypothèse que le volume microporeux est négligeable (hypothèse vérifiée avec la méthode t-plot). Le volume d’azote injecté à saturation correspond à un volume de gaz injecté par masse d’échantillon (volume spécifique). Or, l’azote est condensé dans les pores, donc le volume des pores correspond au volume de gaz injecté

dans la cellule multiplié par le facteur de densité $D_\rho = 0,0015468$ (dans les conditions de l'analyse), qui permet de convertir le volume d'azote gazeux en volume d'azote liquide.

Enfin, la distribution de la taille des pores est calculée en appliquant le modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [240] à l'isotherme de désorption azote. Ce modèle suppose que les pores sont cylindres, et que l'azote adsorbé se trouve sous deux formes dans les pores de l'échantillon : adsorbé en multicouche d'épaisseur t sur les parois des pores, et condensé au centre des pores (diamètre du condensat $r_k = r_p - t$ avec r_p le rayon du pore). La condensation / évaporation de l'azote au centre du pore se produit à une pression partielle P/P_0 qui dépend de son rayon, d'après la loi de Kelvin mentionnée ci-dessous [137, 141, 240] :

$$\ln(P/P_0) = -\frac{2\gamma \cos \theta}{RT \times \Delta\rho(r_p - t)} \quad (3.4)$$

où γ est la tension de surface de la phase condensée, θ correspond à l'angle de contact entre la multicouche d'azote adsorbé et les parois du pore ($\theta = 0^\circ\text{C}$ pour l'azote à $T = 83\text{ K}$), R est la constante des gaz parfaits et $\Delta\rho$ la différence de densités entre les phases liquides et gazeuses [137]. Ainsi, le modèle BJH exploite le fait qu'à chaque décrétement de pression relative de la phase de désorption, le volume d'azote ΔV_n désorbé provient (1) de l'évaporation des pores dont le rayon est solution l'Équation (3.4) et (2) d'une diminution de l'épaisseur des multicouches adsorbées (uniquement celles des pores dont le centre ne contient plus d'azote condensé). Ainsi, la variation de volume d'azote mesurée au décrétement n de pression relative s'écrit :

$$\Delta V_n = \frac{V_{pn}}{R_n} - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} c_j A_{pj} \quad (3.5)$$

avec V_{pn} correspond au volume d'azote évaporé dans les pores de rayon r_{pn} , $R_n = r_{pn}^2 / (r_{kn} + \Delta t_n)^2$ où r_{kn} est le rayon libéré par l'évaporation de l'azote au centre du pore et Δt_n est la diminution de l'épaisseur de la multicouche adsorbée aux parois. Le deuxième terme de l'Équation (3.5) indique la perte de volume due à la diminution des multicouche des pores dont le centre ne contient plus d'azote condensé (évaporation aux décrétements de pression précédents). Le terme c_j vaut $c_j = (r_{pj} - t_{rj}) / r_{pj}$ où t_{rj} est l'épaisseur des couches adsorbées à la pression relative en cours [240]. Finalement, l'utilisation couplée des Équations (3.4) et (3.5) permet de connaître le diamètre et le volume des pores dont s'évapore l'azote, à chaque décrétement de pression relative, donc de déterminer la distribution poreuse des échantillons analysés en physisorption d'azote.

Porosimétrie au mercure.— Les analyses de porosimétrie au mercure sont mises en œuvre sur un équipement Autopore 9500 (Micrometrics), balayant une gamme de pression comprise entre 3,5 kPa et 413,4 MPa. Trois grandeurs sont déterminées à partir des analyses de porosimétrie au mercure : le volume mésoporeux, le volume macroporeux et la distribution de taille de pores. Celles-ci sont déterminées à partir de l'Équation de Washburn ci-dessous [144] :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad (3.6)$$

qui relie l'incrément de pression de mercure ΔP dans la cellule de mesure au rayon r_p des pores (supposés cylindriques) dans lesquels le mercure pénètre. En pratique, la tension de surface du mercure liquide est prise égale à $\gamma = 0,485\text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ et l'angle de contact à $\theta = 140^\circ$.

Ainsi, le volume mésoporeux correspond au volume de mercure injecté sur la gamme de pression associée à $2r_p \in [3,6; 50]\text{ nm}$. Il faut noter que la borne inférieure de diamètre détectable en mercure est $2r_p = 3,6\text{ nm}$, et non 2 nm en raison de la taille importante des atomes de mercure, donc le volume mésoporeux analysé en mercure est un volume tronqué. Le volume macroporeux est quant à lui défini comme le volume de mercure injecté sur

la gamme de pression associée à $2r_p \subset [50; 7000]$ nm. Ici, la borne supérieure est fixée à $2r_p = 7000$ nm, en considérant que les pores dont le diamètre dépasse cette valeur résultent de l'empilement de l'échantillon dans la cellule de mesure et ne sont plus indicatifs de sa microstructure. Enfin, la distribution de taille de pores est obtenue en traçant la dérivée de volume en fonction du diamètre. En pratique, les distributions de taille de pores analysées sur les pâtes de boehmite, en porosimétrie au mercure comme en physisorption d'azote, sont bimodales [voir Fig. 3.15]. Deux populations de pores sont donc extraites des distributions, en déconvoluant les données expérimentales en somme de deux gaussiennes. Les échantillons sont donc caractérisés par deux grandeurs de plus : les diamètres moyens des populations de petits et grands mésopores.

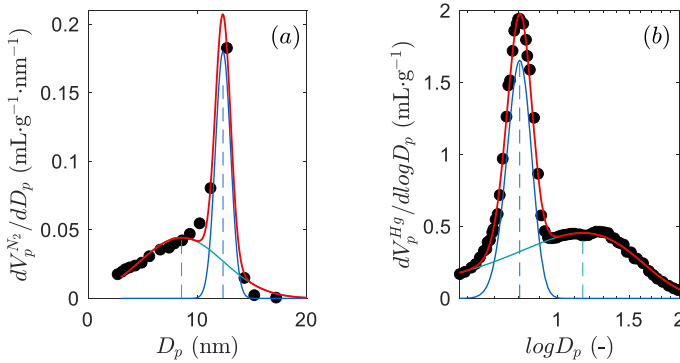


Figure 3.15 – Distributions de taille de pores, extraites (a) de l'isotherme de désorption azote et (b) de l'isotherme d'intrusion au mercure, mesurées sur une pâte de référence sèche. Ces distributions sont décomposées en deux populations gaussiennes, illustrées par les courbes bleues, dont la somme est indiquée en rouge. Le diamètre moyen est pris égal à la moyenne de chaque gaussienne, en l'occurrence 8,5 et 12,3 nm sur la distribution analysée à l'azote, et $10^{0,80} = 6,3$ nm et $10^{1,15} = 14,1$ nm sur celle analysée au mercure.

L'incertitude de mesure des propriétés texturales mesurées par physisorption d'azote et porosimétrie mercure est évaluée sur 14 prélèvements, provenant de deux pâtes neutralisées à $t_b = 40\%$, malaxées dans les conditions opératoires de référence. Les valeurs d'incertitude, prises égales au double de l'écart-type des propriétés mesurées sur les 14 prélèvements, sont résumées dans le Tableau 3.3.

physisorption d'azote		porosimétrie au mercure	
Surface spécifique	3%	Volume mésoporeux	2%
Volume mésoporeux	4%	Volume macroporeux	9%
Diamètre moyen des populations déconvoluées	7%	Diamètre moyen des populations déconvoluées	2%

Table 3.3 – Tableau récapitulatif des incertitudes de mesure sur les propriétés texturales caractérisées par physisorption d'azote et porosimétrie au mercure.

Microscope Electronique à Balayage.— L'analyse de pâtes au microscope électronique à balayage est réalisée sur un équipement Nova NanoSEM. Les clichés obtenus résultent de l'analyse des électrons rétrodiffusés (contraste chimique). Deux types de clichés sont obtenus. Les premiers sont des clichés en observation directe, qui montrent la topographie de surface des grumeaux de pâtes séchées (amas centimétriques de pâte, voir Fig. 3.5) à des grossissements compris entre $\times 30$ et $\times 10000$. Pour réaliser ces images, les grumeaux sont posés sur un scotch carbone. Les seconds sont des clichés dits "en section polie" qui illustrent l'intérieur des grumeaux, sur une fenêtre de $5,29 \times 3,53$ mm à un grossissement $\times 24$. Pour être imagés en section polie, les grumeaux sont d'abord enrobés dans une résine polymère (qui polymérise à 70 bars et 45°C), puis polis au papier SiC (sous 15 N avec une rugosité de $22 \mu\text{m}$ et $14 \mu\text{m}$, pendant 20 s par rugosité) et avec une finition diamant (4 rugosités de $15 \mu\text{m}$, $9 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$, appliquées chacune 5 min). Le rôle de la résine est d'assurer la tenue mécanique de l'échantillon pendant le polissage et d'apporter du contraste chimique sur les clichés, i.e., de différencier l'échantillon solide des pores dans lesquels la résine s'est introduite [voir Fig. 3.16(a)].

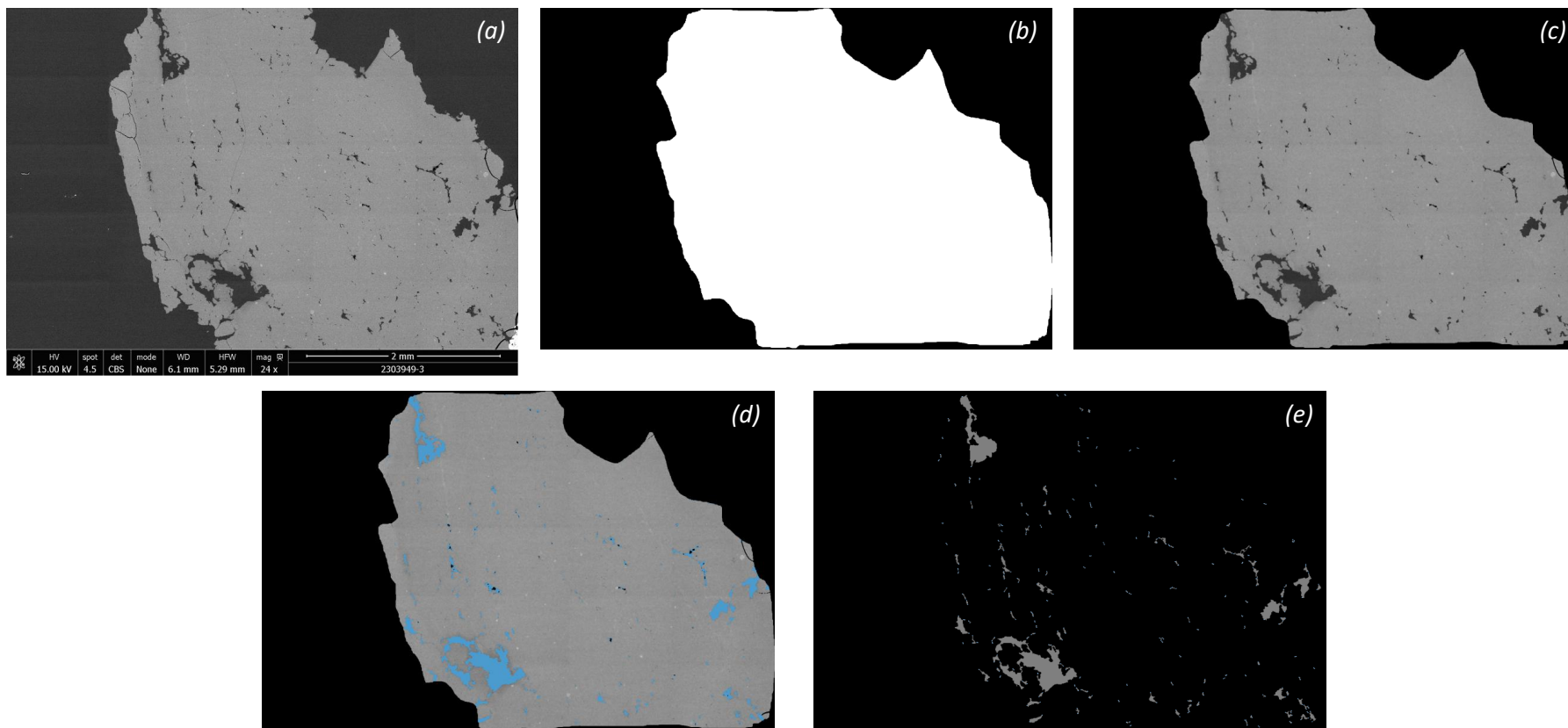


Figure 3.16 – Illustration du protocole de traitement d'image des clichés MEB en section polie. Ce protocole, mis en place avec le logiciel plug im! [241], permet d'identifier les pores micrométriques observables sur les grumeaux de pâtes séchées, puis de quantifier leur taille et leur nombre. (a) Cliché de départ, (b) définition de la zone à analyser détournée à la main, (c) application d'un filtre moyen sur la zone à analyser pour diminuer le bruit de l'image, (d) identification des pores par segmentation de l'image, i.e., par contraste de niveau de gris, (e) mise en évidence de pores identifiés.

Les clichés en observation directe sont exploités qualitativement, tandis que les clichés en section polie sont analysés quantitativement grâce à des outils d’analyse d’image développés à l’IFPEN (logiciel plug im! [241]). En particulier, le nombre et la taille des pores observables sur les clichés en section polie [voir exemple de la Fig. 3.16(a)] sont déterminés par analyse d’image, après avoir identifiés les pores avec le protocole suivant. Les contours du grumeau de pâte séchée sont d’abord dessinés manuellement, puis le centre de l’image détourné manuellement est identifié comme la zone à analyser (utilisation des plugins [242] et [243] de plug im! [241]) [voir Fig. 3.16(b)]. Un filtre médian est ensuite appliqué à la zone à analyser, pour réduire le bruit de l’image et simplifier l’identification des pores [voir Fig. 3.16(c)]. L’image filtrée est ensuite segmentée, c’est à dire que les pores sont identifiés grâce à leur niveau de gris plus foncé que celui de la matrice de l’échantillon (utilisation du plugin [244] de Plug Im!) [voir détection de pores sur la Fig. 3.16(d)]. Les niveaux de gris distingués à la segmentation sont ajustés pour exclure les nombreuses fissures visibles certains clichés [voir paragraphe III.2 du Chapitre 4]. Ainsi, la surface des pores, leur taille et leur nombre peuvent être évalués en analysant le nombre et la répartition des pixels identifiés par segmentation sur chaque cliché. La porosité surfacique est également calculée en divisant le nombre de pixels relatifs aux pores par le nombre de pixel associée à la zone analysée. Les longueurs et surfaces sont d’abord évaluées en pixels, puis multipliées par $3,44 \mu\text{m}/\text{pixel}$ (résolution spatiale des images en section polie) pour être converties en m. Il faut préciser que le protocole d’analyse d’image détaillé dans ce paragraphe a été mis en place et appliqué, à ma demande, par la technicienne qui a réalisé les analyses MEB.

II Outils numériques

Trois modèles discrets, développés en Fortran 90, sont utilisés dans cette thèse pour décrire la microstructure et le comportement mécanique des pâtes. Le premier est un modèle stochastique qui permet la génération de l’échantillon numérique de pâte. Le second représente le séchage de cet échantillon numérique, en vue de la comparaison entre les porosités numériques calculées et expérimentales mesurées sur pâte séchée. Enfin, le troisième modèle simule les tests de compression et de cisaillement oscillant, afin de reproduire le comportement mécanique des pâtes. L’enchaînement de ces trois outils numériques est illustré sur la Fig. 3.17.

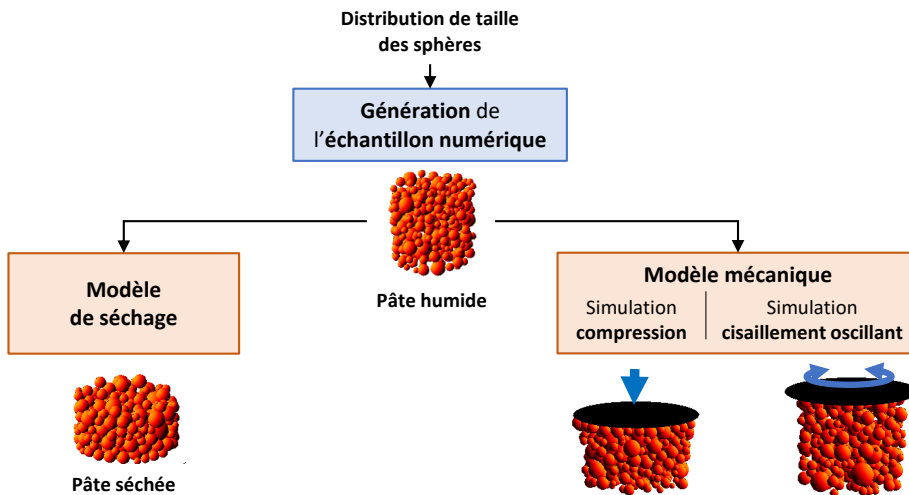


Figure 3.17 – Schéma de l’enchaînement des modèles développés dans le cadre de cette étude.

Dans ces modèles, l’échantillon de pâte numérique est représenté comme un ensemble de sphères lisses, où les

sphères décrivent les agrégats primaires. Ceux-ci ne sont certainement pas sphériques ni lisses en pratique, mais cette hypothèse permet de simplifier la représentation du système. Leurs positions sont données en coordonnées cartésiennes, dans le repère illustré sur la Fig. 3.18. Le centre du repère est fixé au centre de l'échantillon de hauteur H_0 . Enfin, le nombre maximal d'agrégats pouvant être généré est borné à 4000. Ce nombre, assez faible comparativement aux données de la littérature (4000 et 438000 particules d'après le paragraphe III.2 du Chapitre 2), est fixé à cette valeur pour avoir suffisamment d'espace mémoire pendant toute la durée des simulations. En pratique, 300 à 400 agrégats seulement sont générés pour réduire la durée des simulations.

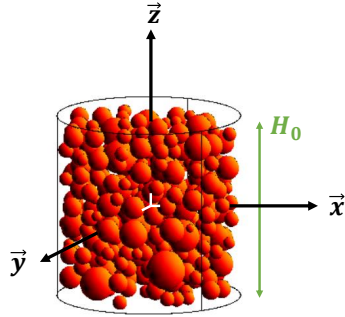


Figure 3.18 – Illustration du repère de coordonnées cartésiennes utilisé dans les trois modèles discrets de cette étude. Le centre du repère est placé au centre de l'échantillon généré avec le premier modèle (croix blanche). La hauteur initiale de ce dernier est notée H_0 .

II.1 Modèle de génération stochastique

Le modèle de génération stochastique a pour but de générer un empilement de sphères par tirages aléatoires, assimilé à un échantillon de pâte numérique. Dans cet empilement, les sphères représentatives des agrégats primaires sont espacées d'une distance minimale h , introduite pour modéliser la présence de solvant.

L'algorithme de construction de l'empilement stochastique, schématisé sur la Fig. 3.19, est le suivant :

1. Une sphère d'indice i est générée. Son diamètre d_i est tiré aléatoirement dans la distribution de taille des agrégats définie par l'utilisateur [voir liste des paramètres d'entrée].
2. Une sphère d'indice j , déjà existante dans l'empilement, est choisie aléatoirement comme voisine de l'agrégat i .
3. La position de l'agrégat i , relativement à l'agrégat j , est définie par deux angles θ_i et ϕ_i , tirés aléatoirement dans deux distributions angulaires paramétrées par l'utilisateur. Ces deux angles indiquent la future position de i par rapport à j en coordonnées sphériques.
4. Si la position envisagée pour i est comprise dans la géométrie de l'échantillon et qu'elle se trouve à une distance minimale $d_i/2 + h$ du bord des particules existantes, la sphère i est placée. Sinon, une nouvelle position est tirée au sort.

Cet algorithme prend fin lorsque le nombre maximal de particules est atteint ou que tout le volume de l'échantillon est rempli.

Il faut préciser que la première particule générée est placée au centre de l'échantillon. De plus, la probabilité de désigner la sphère d'indice j comme voisine de la future sphère i générée est définie par une distribution gaussienne. La moyenne μ et l'écart-type σ de cette distribution dépendent du nombre n_p de particules déjà présentes dans l'échantillon, avec $\mu = a \times n_p$ et $\sigma = 10 \times n_p$, où a est un paramètre dont la valeur est choisie par l'utilisateur entre 0 et 1. Ainsi, au fur et à mesure que l'empilement grossit, donc que n_p augmente, la probabilité que la particule j tirée soit proche des particules générées en dernier est d'autant plus grande. Ainsi, les nouvelles particules sont préférentiellement positionnées en périphérie de l'échantillon en construction. Ceci permet de faciliter la résolution du deuxième test sur la position de la particule i (respect de la distance minimale entre

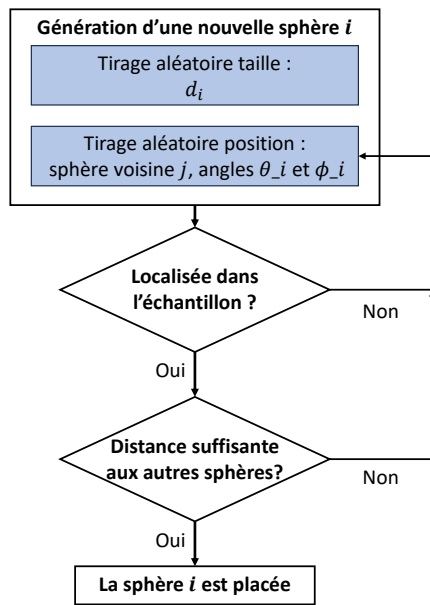


Figure 3.19 – Schéma de principe de l’algorithme de génération stochastique d’une particule i .

la nouvelle particule et les voisines existantes) et donc de réduire le temps de calcul, mais aussi de ne pas trop densifier l’empilement.

Pour chaque échantillon généré, l’utilisateur doit renseigner les valeurs des paramètres suivants :

- Le nombre maximal de particules à générer,
- La taille d_{box} de l’échantillon (cylindre de rayon d_{box} et de hauteur $2 \times d_{\text{box}}$),
- Le type de distribution (normale ou log-normale) selon laquelle sont distribuées les diamètres des sphères, ainsi que la moyenne et l’écart-type associés,
- Le paramètre a qui fixe la moyenne de la distribution gaussienne utilisée pour les tirages des indices j ,
- La moyenne et l’écart-type des distributions gaussiennes décrivant les probabilités de tirage des angles θ et ϕ ,
- La distance minimale h entre deux sphères, qui modélise la présence du solvant.

En sortie, le modèle indique le diamètre et la position, en coordonnées cartésiennes, de toutes les particules générées dans l’échantillon numérique. Ces données sont stockées dans un fichier .txt, et peuvent être visualisées avec Scilab (voir Fig. 3.18).

II.2 Modèle de séchage

Le second modèle représente le séchage d’un échantillon en décrivant ce phénomène comme une rétractation de l’échantillon dans une ou plusieurs directions. L’objectif de ce modèle est de fournir la microstructure d’un échantillon numérique sec, dont on puisse extraire des propriétés texturales comparables à celles mesurées expérimentalement. Ici, il est important d’insister sur le fait que l’on ne souhaite pas obtenir une représentation exacte des phénomènes d’évaporation du fluide, mais seulement une structure de l’échantillon numérique qui puisse être comparée aux échantillons analysés, ce qui permet d’utiliser une approche simplifiée.

Dans ce modèle, la rétractation de l’échantillon due à son séchage est représentée par le rapprochement des agrégats à partir de la position qu’ils occupent dans l’échantillon humide. Seul le déplacement des agrégats est évalué, sans que le liquide ne soit considéré. En particulier, les agrégats, dont le diamètre est supposé constant,

se déplacent sous l'effet de trois forces : une force de rétractation, une force de contact, qui survient lors de collision agrégat-agrégat ou agrégat-paroi⁵, et une force d'amortissement globale, qui empêche que les agrégats ne s'entrechoquent infiniment. Ainsi, le modèle de séchage repose sur la résolution du bilan de forces suivant, appliqué à chaque agrégat i :

$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_r - k_{\text{vis}} \vec{v}_i + \sum \vec{F}_c \quad (3.7)$$

où m_i , a_i et v_i sont respectivement la masse, l'accélération et la vitesse de l'agrégat i , k_{vis} est un coefficient d'amortissement global et F_r et F_c représentent les forces de rétractation et de contact. Il faut remarquer ici que le formalisme de ce bilan de forces est proche de celui des modèles de "ressort-amortisseur" utilisés dans la littérature des milieux granulaires (en particulier pour décrire les contacts), mais ne comprend pas exactement les expressions citées dans le paragraphe III.2 du Chapitre 2. En effet, la rotation des sphères est négligée et le terme d'amortissement utilisé ici est un terme global pour tous les chocs subis par l'agrégat i (et non un terme local), qui dépend de la vitesse absolue de chaque agrégat et non d'une vitesse relative entre deux sphères en contact i et j . Par manque de temps, celles-ci n'ont pas pu être modifiées avant le rendu de ce manuscrit. Le seul terme écrit conformément aux formalismes de la littérature est le terme des forces de contact F_c (sphère - sphère $F_{c,ij}^{ss}$ ou sphère - paroi $F_{c,i}^{sp}$), qui sont décrites par le modèle de Hertz :

$$\begin{aligned} F_{c,ij}^{ss} &= \frac{4}{3} E^* R_{eq}^{1/2} \delta^{3/2} \\ F_{c,i}^{sp} &= \frac{4}{3} E^* r_i^{1/2} \delta^{3/2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

où δ est le recouvrement (avec $\delta < 0$ lors de contact), E^* est le module d'Young effectif des sphères et R_{eq} est le rayon de contact équivalent, calculé comme suit :

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \quad (3.9)$$

avec r_i et r_j les rayons de sphères i et j en contact. Quant à la force de rétractation, son expression dépend de l'orientation de la rétractation, variable selon les versions du modèle (voir Tableau 3.4).

Aux vues des différences entre le formalisme des modèles classiquement utilisés dans la littérature et celui du modèle de séchage actuel, il faut garder à l'esprit que la dynamique de séchage des échantillons numériques n'est pas décrite rigoureusement. Ainsi, seule la structure de l'empilement obtenue à la fin de la simulation est exploitée dans le Chapitre 6.

Une fois établi, le bilan de forces est résolu par un algorithme implicite de Verlet [245], dont l'expression développée selon \vec{z} apparaît à l'Équation (3.12). Dans cet algorithme, la vitesse et l'accélération de la sphère i au temps t dépendent des vitesses et accélérations aux temps précédents $t - dt$ et $t - 2dt$, où dt est le pas d'intégration :

$$v_{z,i}(t) = \frac{z_i(t) - z_i(t - dt)}{dt} \quad (3.10)$$

$$a_{z,i}(t) = \frac{v_{z,i}(t) - v_{z,i}(t - dt)}{dt} = \frac{z_{z,i}(t) - 2z_{z,i}(t - dt) + z_{z,i}(t - 2dt)}{dt^2}. \quad (3.11)$$

5. Les parois correspondent aux limites de l'échantillon initial (cylindre de rayon d_{box} et de hauteur $2 \times d_{\text{box}}$) qui sont conservées pour que l'empilement sec garde une forme cylindrique quand les agrégats se déplacent. Sans elles, les sphères s'étaleraient en un plan, ou se positionneraient respectivement au-dessus et en dessous des plans supérieurs et inférieurs de l'échantillon humide, ce qui n'est pas réaliste.

Avec cette méthode d'intégration, le bilan de forces s'écrit :

$$m_i \times \frac{z_i(t) - 2z_i(t - dt) + z_i(t - 2dt)}{dt^2} = F_{r,z}(t) - k_{\text{vis}} \frac{z_i(t) - z_{z,i}(t - dt)}{dt} + \sum F_{c,z}(t) \quad (3.12)$$

A chaque itération (instant t simulé), un critère de convergence est calculé sous forme d'une énergie cinétique apparente $E_{c,\text{app}}$ de l'empilement comme suit :

$$E_{c,\text{app}}(t) = \frac{1}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} \frac{1}{2} v_i(t)^2 \quad (3.13)$$

On remarquera l'absence de la masse de chaque sphère dans ce critère afin que la vitesse de toutes les particules, mêmes celle des plus petites, tende vers zéro. Cette variable augmente dans un premier temps, car les agrégats prennent de la vitesse sous l'effet de la force de rétraction, puis décroît lorsque ceux-ci se stabilisent grâce au terme d'amortissement. L'énergie cinétique apparente $E_{c,\text{app}}(t)$ tend donc vers 0 avec l'immobilisation des sphères. Lorsque que $E_{c,\text{app}}(t) < E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}}$, l'empilement est considéré comme stabilisé et la simulation s'arrête. Ainsi, ce modèle compte trois paramètres à ajuster pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux :

- le module d'Young effectif E^* ,
- le facteur d'amortissement k_{vis} ,
- la valeur seuil d'énergie cinétique $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}}$ à atteindre pour que les sphères soient considérées comme immobiles (i.e., le séchage de l'échantillon est terminé).

De son coté, la force de rétraction n'est pas à ajuster. En effet, dans une première version du modèle, celle-ci est prise égale à la force de gravité ($F_r = m_i \times \vec{g}$ orientée suivant l'axe vertical, et dirigée vers le bas). Cette première version simule donc le séchage d'une pâte par chute gravitaire des agrégats qui la composent, et résulte en un tassement vertical de l'échantillon. Cette modélisation n'est donc pas très réaliste pour représenter le séchage d'une pâte, qui se manifeste plutôt par une rétraction de l'échantillon vers son centre. Afin de proposer

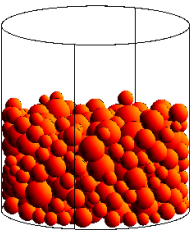
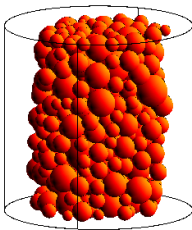
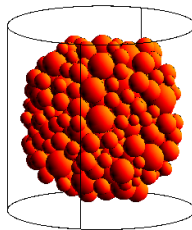
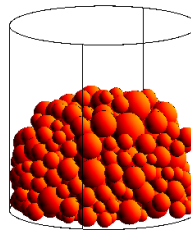
Version n°1	Version n°2	Version n°3	Version n°4
Rétraction verticale	Rétraction vers l'axe central	Rétraction vers le centre de l'échantillon	Rétraction vers le centre de la face inférieure de l'échantillon
$F_{r,\vec{x}} = 0$ $F_{r,\vec{y}} = 0$ $F_{r,\vec{z}} = F_r = m_i \times g$	$F_{r,\vec{x}} = F_r \times x_i/d_{i,0}$ $F_{r,\vec{y}} = F_r \times y_i/d_{i,0}$ $F_{r,\vec{z}} = 0$	$F_{r,\vec{x}} = F_r \times x_i/d_{i,0}$ $F_{r,\vec{y}} = F_r \times y_i/d_{i,0}$ $F_{r,\vec{z}} = F_r \times z_i/d_{i,0}$	$F_{r,\vec{x}} = F_r \times x_i/d_{i,0}$ $F_{r,\vec{y}} = F_r \times y_i/d_{i,0}$ $F_{r,\vec{z}} = F_r \times (z_i + d_{\text{box}})/2d_{i,0}$
			

Table 3.4 – Tableau comparatif des différentes versions du modèle de séchage. La seconde ligne présente la répartition de la force de rétraction suivant les axes \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} , pour un agrégat i . La norme de la force vaut $|F_r| = m_i \times g$, et sa répartition sur les différents axes dépend de la distance de l'agrégat $d_{i,0}$ au plan (Version n°1), à l'axe (Version n°2) ou aux points de rétraction (Versions n°3 et 4). La dernière ligne du Tableau présente des visualisations des échantillons secs réalisées avec Scilab. Elles illustrent les différentes géométries d'échantillons secs obtenus à partir d'un même échantillon humide composé de 361 sphères. Les sphères représentent les agrégats primaires de boehmite, et les traits noirs indiquent le volume initial de l'échantillon humide (cylindre de rayon d_{box} et de hauteur $2d_{\text{box}}$).

une représentation plus réaliste du séchage, trois versions supplémentaires sont développées. Dans celles-ci, la force de rétractation conserve la même norme, mais est répartie dans plusieurs directions de l'espace, comme le présente le Tableau 3.4.

II.3 Modèle mécanique

Enfin, le troisième et dernier modèle vise à reproduire le comportement mécanique de la pâte, sondé en compression uniaxiale et en cisaillement oscillant. Pour cela, un unique modèle mécanique a été développé, basé sur la résolution du bilan de forces présenté ci-dessous. Les spécificités de chaque mode d'utilisation de ce modèle (compression ou cisaillement) sont présentées à la fin de ce paragraphe.

II.3.1 Bilan de forces

La simulation des essais de compression et de cisaillement oscillant repose sur la résolution du bilan de forces suivant. Celui-ci néglige la rotation des agrégats.

$$m_i \vec{a} = \vec{F}_{vis} + \sum \vec{F}_c \quad (3.14)$$

où m_i est la masse de l'agrégat i sur lequel s'exerce la force visqueuse F_{vis} et la somme des forces de contact F_c .

Force visqueuse.— La force visqueuse est une force de lubrification, modélisée comme suit pour deux sphères i et j éloignées d'une distance δ_n (>0) :

$$F_{vis} = \frac{3}{2} \pi R'^2 k_{vis} \frac{v_n}{\delta_n + \varepsilon_{vis}} \quad (3.15)$$

où $R' = \sqrt{R_i R_j}$ est la moyenne géométrique des rayons des deux agrégats i et j , k_{vis} est le coefficient visqueux (homogène à une viscosité) et v_n correspond à la vitesse normale relative entre les deux agrégats. Le paramètre ε_{vis} est ajouté au dénominateur pour empêcher la divergence de la force F_{vis} quand $\delta_n \rightarrow 0$. Il est fixé en pratique à $\varepsilon_{vis} = 1 \times 10^{-10}$ m et définit la répulsion maximale induite par lubrification. Cette force s'exerce uniquement dans la direction normale.

Forces de contact.— Les forces de contact considérées sont au nombre de trois : la première résulte d'un contact entre deux sphères et les deux autres décrivent les contacts sphère / plateau (plateau supérieur et inférieur). Les forces de contact entre deux sphères sont modélisées par les composantes normales $F_{c,n}$ et tangentielles $F_{c,t}$ suivantes :

$$\begin{aligned} F_{c,n} &= F_{c,n}^s + F_{c,n}^d \\ F_{c,t} &= F_{c,t}^s + F_{c,t}^d \end{aligned} \quad (3.16)$$

où $F_{c,n}^s$ et $F_{c,n}^d$ sont les termes statiques et dynamiques de la composante normale, tandis que $F_{c,t}^s$ et $F_{c,t}^d$ sont les termes statiques et dynamiques de la composante tangentielle. Les termes statiques sont modélisés par le modèle de Johnson, Kendall et Roberts (JKR) [227], qui représente des contacts cohésifs (voir paragraphe III.2 dans le Chapitre 2). Dans ce modèle, les forces de contact commencent à s'exercer sur les agrégats alors qu'ils sont éloignés d'une distance dite d'attraction $\delta_0 > 0$, c'est-à-dire avant qu'ils ne se touchent, grâce à une force attractive entre agrégats. Les termes dynamiques, considérés uniquement pour les contacts agrégat / agrégats, sont calculés d'après le modèle de Mindlin [246].

Le terme statique de la composante normale, issu du modèle JKR, est le plus complexe à calculer. Son expression est la suivante (cas simplifié d'un contact entre deux sphères de même énergie de surface Γ_{surf}) [247] :

$$F_{c,n}^s = \frac{4}{3}E^* \frac{a^3}{R_{eq}} - \sqrt{16\pi\Gamma_{\text{surf}}E^*a^3} \quad (3.17)$$

où E^* est le module d'Young effectif des agrégats, $R_{eq} = (R_i + R_j)/(R_i \times R_j)$ est le rayon de contact équivalent entre les sphères i et j en contact et a est le rayon de contact adhésif, supérieur à celui prédit par le modèle de Hertz (voir paragraphe III.2 dans le Chapitre 2). Le rayon de contact a correspond à la racine positive de l'équation suivante [247] :

$$a^3 = \frac{3R_{eq}}{4E^*} \left[F_n^s + 6\pi\Gamma_{\text{surf}}R_{eq} + \sqrt{F_n^s \times 12\pi\Gamma_{\text{surf}}R_{eq} + (6\pi\Gamma_{\text{surf}}R_{eq})^2} \right]. \quad (3.18)$$

En pratique, la valeur du rayon de contact a est calculée d'après la solution analytique de l'Équation (3.19), proposée par la Référence [248] :

$$c_4a^4 + c_3a^3 + c_2a^2 + c_1a^1 + c_0 = 0 \quad (3.19)$$

avec $c_4 = 1$, $c_3 = 0$, $c_2 = -2R_{eq}(-\delta_n)$, $c_1 = -4\pi\Gamma_{\text{surf}}\frac{R_{eq}^2}{E^*}$ et $c_0 = R_{eq}^2(-\delta_n)^2$. Les facteurs précédents dépendent de $-\delta_n$, dans ce modèle, car δ_n est négatif en cas de pénétration des agrégats. La racine réelle de l'Équation (3.19) vaut :

$$a = \frac{1}{2} \left(w + \sqrt{\omega^2 - 4(c_2 + s + \lambda)} \right) \quad (3.20)$$

avec

$$\begin{aligned} P &= -\frac{c_2^2}{12} - c_0 \\ Q &= -\frac{c_2^3}{108} + \frac{c_2c_0}{3} - \frac{c_1^2}{3} \\ U &= \left(-\frac{Q}{2} + \sqrt{\frac{Q^2}{4} + \frac{P^3}{27}} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$s = \begin{cases} -\frac{5c_2}{6} + U - \frac{P}{3U} & \text{si } P \neq 0 \\ -\frac{5c_2}{6} - Q^{1/3} & \text{si } P = 0 \end{cases} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{c_2 + 2s} \\ \lambda &= \frac{c_1}{2\omega}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Le terme dynamique de la composante normale est calculé d'après le modèle de Mindlin [225, 226, 246] :

$$F_{c,n}^d = -2\sqrt{\frac{5}{6}}\beta\sqrt{S_nM_{eq}v_n} \quad (3.24)$$

où M_{eq} est la masse équivalente ($1/M_{eq} = 1/m_i + 1/m_j$) et v_n est la vitesse normale relative des agrégats i et j en contact. β correspond au taux d'amortissement et dépend du coefficient de restitution e d'après l'Équation (3.25). S_n est le coefficient de raideur normal calculée selon l'Équation (3.26).

$$\beta = \frac{-\ln e}{\sqrt{\ln^2 e + \pi^2}} \quad (3.25)$$

$$S_n = 2E^* \sqrt{R_{eq}(-\delta_n)}. \quad (3.26)$$

Enfin, la composante tangentielle de la force de contact est modélisée comme suit :

$$\begin{cases} F_{c,t}^s = -S_t \delta_t \\ F_{c,t}^d = -2\sqrt{\frac{5}{6}}\beta \sqrt{S_t M_{eq}} v_t \end{cases} \quad (3.27)$$

où δ_t est déplacement tangential relatif, calculé comme le produit de la vitesse tangentielle relative v_t et du pas de temps dt . S_t est le coefficient de raideur tangential :

$$S_t = 8G^* \sqrt{R_{eq}(-\delta_n)} \quad (3.28)$$

calculé avec le module de cisaillement effectif G^* . La composante tangentielle de la force de contact est limitée par la loi de Coulomb :

$$F_{c,t} = \min\{F_{c,t}^s + F_{c,t}^d; \mu F_{c,n}\} \quad (3.29)$$

où μ est le coefficient de friction. F_0 correspond à la force de traction maximale, définie comme la force d'arrachement :

$$F_0 = 3\pi\Gamma_{\text{surf}}R_{eq}. \quad (3.30)$$

Les forces de contact sphères / plateau sont uniquement décrites par la composante normale $F_{c,n} = F_{c,n}^s + F_{c,n}^d$, avec $F_{c,n}^s$ et $F_{c,n}^d$ respectivement calculées selon les Équations (3.17) et (3.24). Dans ce cas, le rayon équivalent R_{eq} est pris égal au rayon de la particule i .

Paramètres à ajuster.— Le modèle mécanique compte 6 paramètres à ajuster, listés ci-dessous :

- Module de Young effectif E^* des contacts agrégats / agrégats. Une valeur différente peut être prise pour les contacts agrégats / paroi,
- Module de cisaillement effectif G^* des contacts agrégats / agrégats. Une valeur différente peut être prise pour les contacts agrégats / paroi,
- Énergie attractive de surface Γ_{surf} ,
- Coefficient de friction μ (valeur prise entre 0 et 1),
- Coefficient de restitution e (compris entre 0^+ et 1),
- Coefficient visqueux k_{vis} .

Dans le cadre de ce travail, ces paramètres sont ajustés de manière itérative pour reproduire au mieux les comportements expérimentaux des pâtes modélisées. En particulier, l'objectif est de proposer un seul jeu de paramètres pour reproduire à la fois les caractérisations par compression et cisaillement oscillant. En pratique, le jeu de paramètres est ajusté sur les essais de compression, et simplement vérifié sur les tests de cisaillement oscillant.

II.3.2 Schéma d'intégration

Une fois établi, le bilan de forces est résolu par un algorithme de Beeman [249], qui a été historiquement développé afin de simuler un grand nombre de particules dans des simulations de dynamique moléculaire. Cette méthode d'intégration est d'ordre 2, ce qui signifie que la position de chaque particule au temps $t + dt$ est évaluée à partir de celle au temps t et d'un pas de calcul intermédiaire. Le recours à un pas de calcul intermédiaire permet de réduire l'incertitude de calcul à $O(dt^3)$ (contre $O(dt^2)$ pour l'algorithme de Verlet utilisé dans le modèle de

séchage). La variante implicite de l'algorithme de Beeman étant plus stable grâce à sa forme prédicteur-correcteur pour les vitesses, cette version a été préférée. Les différentes étapes de cette méthode d'intégration sont illustrées ci-dessous, sur la composante x . Dans le code, ces calculs sont appliqués aux trois composantes x , y et z , et pour chaque particule de l'échantillon numérique.

1. Calcul de la position au temps t à partir de la position, de la vitesse et de l'accélération au temps $t - dt$, ainsi que l'accélération au temps $t - 2dt$:

$$x(t) = x(t - dt) + v_x(t - dt)dt + \left(\frac{4}{3}a_x(t - dt) - \frac{1}{3}a_x(t - 2dt) \right) \frac{dt^2}{2}; \quad (3.31)$$

2. Calcul de la vitesse intermédiaire (prédicteur) au temps t à partir de la vitesse et de l'accélération au temps $t - dt$, ainsi que l'accélération au temps $t - 2dt$:

$$v_x^{\text{inter}}(t) = v_x(t - dt) + \left(\frac{2}{3}a_x(t - dt) - \frac{1}{2}a_x(t - 2dt) \right) dt; \quad (3.32)$$

3. Calcul de l'accélération au temps t via la résolution du bilan de forces en utilisant la position $x(t)$ et la vitesse intermédiaire $v_x^{\text{inter}}(t)$;
4. Calcul de la vitesse définitive (correcteur) à partir de la vitesse intermédiaire $v_x^{\text{inter}}(t)$ au temps t et des accélérations aux temps t , $t - dt$ et $t - 2dt$:

$$v_x(t) = v_x^{\text{inter}}(t) + \left(\frac{5}{12}a_x(t) + \frac{2}{3}a_x(t - dt) - \frac{1}{12}a_x(t - 2dt) \right) dt. \quad (3.33)$$

Ainsi, ces quatre étapes permettent de calculer la position et la vitesse de chaque particule au temps t . La position et la vitesse au pas suivant sont calculées en incrémentant le temps de dt ($t = t + dt$) et en appliquant à nouveau l'algorithme de Beeman, jusqu'à ce que le temps simulé atteigne le temps maximal t_{max} (variable selon le mode d'utilisation du simulateur). Lorsque $t > t_{\text{max}}$, la simulation s'arrête. Notons que pour réduire le temps de calcul, l'intégration du bilan de forces est parallélisée en utilisant l'interface de programmation OpenMP.

La présentation du schéma d'intégration clôture la description du modèle mécanique. La suite de ce paragraphe est dédiée à la présentation des deux modes d'utilisation de ce modèle unique : la compression uniaxiale et le cisaillement oscillant. Dans ces deux modes, l'échantillon numérique est placé entre deux plaques virtuelles : la plaque supérieure peut se déplacer de haut en bas (mode *compression*) ou osciller dans le plan $(\vec{x}; \vec{y})$ (mode *cisaillement*), tandis que la plaque inférieure est immobile.

II.3.3 Modélisation de la compression

En mode *compression*, la plaque supérieure descend à une vitesse de compression constante v_{comp} . La position de la plaque $z_p(t)$ est donc donnée par :

$$z_p(t) = z_p(t - dt) - v_{\text{comp}} \times dt \quad (3.34)$$

Les sphères en contact avec le plateau [i. e., avec le plan $(\vec{x}; \vec{y})$ situé en $z = z_p(t)$] suivent un mouvement descendant à cause de la force de contact entre la sphère et la plaque. Ainsi, les particules en contact avec la face supérieure de l'échantillon descendent et poussent les particules situées au-dessous. Précisons que la position de ces dernières est libre, et calculée par résolution du bilan de forces [Éq. (3.14)]. De plus, au fur et à mesure que le plateau descend l'échantillon s'étale, donc le nombre de particules en contact avec le plan $(\vec{x}; \vec{y})$ à $z = z_p(t)$

augmente. La visualisation de la simulation d'un essai de compression est illustrée sur la Fig. 3.20.

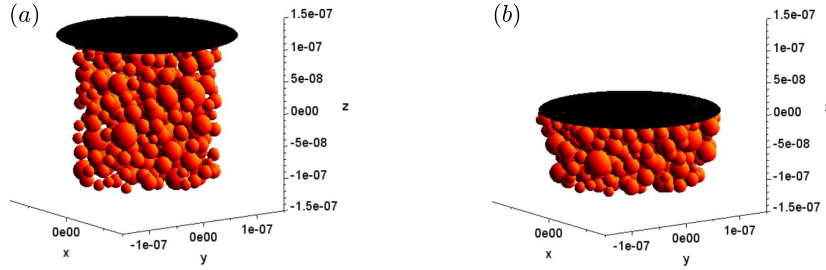


Figure 3.20 – Visualisation sous Scilab de la compression d'un échantillon de pâte numérique, simulée avec le modèle mécanique. (a) $z_p = d_{box}$: 0% de compression, (b) $z_p = 0$: 50% de compression. Le disque noir représente le plateau supérieur dont le diamètre est fixé sur ces images à 120% de d_{box} .

Quantitativement, ce mode vise à reproduire la courbe de compression expérimentale, c'est à dire l'évolution de la contrainte exercée sur le plateau supérieur en fonction de la déformation imposée à l'échantillon. Pour cela, les variables numériques d'intérêt sont la force de compression, calculée comme la somme des forces de contact exercées sur le plateau supérieur (contact sphère / plateau), et la surface de contact, approximée par l'aire d'un disque de rayon R . Celui-ci est calculé par rapport à la position de la sphère la plus éloignée du centre de l'échantillon, indiquée "edge", et vaut :

$$R = d_{edge} + r_{edge}; \quad (3.35)$$

où d_{edge} est la distance du centre de la particule "edge" au milieu de l'échantillon [dans le plan $(\vec{x}; \vec{y})$], et r_{edge} son rayon. Finalement, la contrainte de compression σ_{comp} est calculée comme le rapport de la force de compression sur la section de contact. Elle est tracée en fonction de la déformation de compression ε calculée comme suit :

$$\varepsilon = \frac{H_0/2 - z_p}{H_0} \quad (3.36)$$

avec H_0 la hauteur initiale de l'échantillon (voir Fig. 3.18). La simulation du test de compression prend fin lorsque la déformation ε atteint la valeur cible ε_{lim} , fixée par l'utilisateur. Ainsi, le temps maximal t_{max} de simulation dépend de la déformation cible, de la position initiale du plateau $z_{p,init}$ et de la vitesse de compression selon :

$$t_{max} = \frac{z_{p,init} + H_0(\varepsilon_{lim} - 1/2)}{v_{comp}}. \quad (3.37)$$

Initialement, le plateau est positionné au dessus de l'échantillon, à $z_{p,init} = 1,1 \times H_0/2$, pour pouvoir observer les premiers instants de la compression, à la visualisation des résultats. D'après l'Équation (3.36), la déformation de compression est nulle tant que $z_p > H_0/2$.

II.3.4 Modélisation du cisaillement oscillant

En mode *cisaillement*, le modèle mécanique reproduit des essais de cisaillement oscillant (en géométrie plan-plan) en calculant les modules élastique et visqueux analysés par balayage en fréquence. Ce mode d'utilisation fonctionne donc comme un rhéomètre numérique, donc les grandeurs d'intérêt sont calculées conformément aux principes de la rhéométrie (voir Section I.2 du Chapitre 2). En l'occurrence, l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_0 et de fréquence f pendant que la contrainte exercée sur le plateau supérieur est mesurée (signal sinusoïdal d'amplitude σ_0 , en régime linéaire). Le déphasage δ entre ces deux grandeurs est

utilisé pour calculer les modules élastique G' et visqueux G'' , d'après l'expression de l'Équation (3.38).

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \\ G'' &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Ces mêmes expressions sont utilisées dans le modèle pour évaluer la viscoélasticité des pâtes numériques. Ceci nécessite donc la mise en place de l'oscillation du plan supérieur puis le calcul de la contrainte.

Oscillation du plateau supérieur.— Numériquement, l'oscillation du plateau est simulée en imposant un déplacement oscillant aux sphères en contact avec plan supérieur. L'oscillation du plateau est repérée par l'angle α dont l'évolution temporelle est :

$$\alpha(t) = \frac{\gamma_0}{2} \sin(2\pi ft). \quad (3.39)$$

Ainsi, la déformation temporelle appliquée à l'échantillon vaut :

$$\gamma(t) = \alpha(t) \frac{R}{z_p(t)} \quad (3.40)$$

avec R calculé selon l'Équation (3.35), et $z_p(t)$ est la position du plateau selon l'axe \vec{z} . Il faut noter que $z_p(t)$ est constante pendant l'oscillation. Généralement, $z_p(t) \neq H_0$ car l'échantillon est d'abord compressé jusqu'à une déformation cible ε_{lim} choisie par l'utilisateur (en pratique de l'ordre de 10%). Cette compression initiale, dont l'effet sur les résultats doit être quantifier pour chaque nouveau jeu de paramètre, permet d'assurer le contact entre le plateau supérieur et les sphères à la surface de échantillon (à l'instar du chargement expérimental à force normale imposée). Enfin, la position d'une sphère oscillante i , repérée au temps t par les coordonnées $(x_i(t); y_i(t))$, dépend de ses coordonnées au temps $t - dt$ et de la rotation du plateau sur la durée dt [définie par l'angle $d\alpha(t) = \alpha(t) - \alpha(t - dt)$, voir Fig. 3.21(a)], selon :

$$\begin{aligned} x_i(t) &= x_i(t - dt) \cos(d\alpha(t)) - y_i(t - dt) \sin(d\alpha) \\ y_i(t) &= x_i(t - dt) \sin(d\alpha(t)) + y_i(t - dt) \cos(d\alpha). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Pour rappel, seules les positions des sphères en contact avec le plan supérieur sont imposées. Les positions des autres agrégats sont calculées par résolution de bilan de forces présenté par l'Équation (3.14).

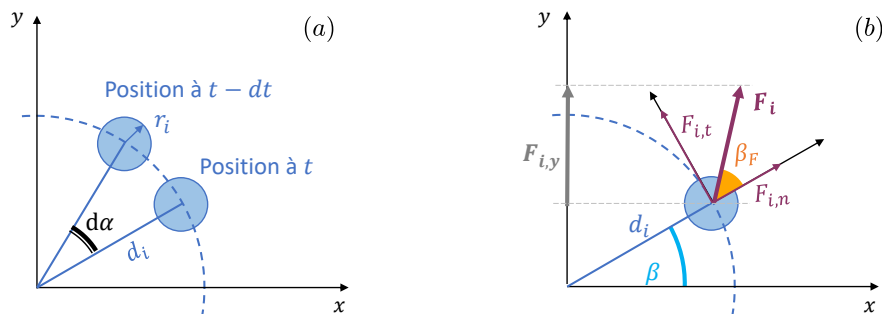


Figure 3.21 – (a) Schéma d'une particule i en contact avec le plateau supérieur aux temps t et $t - dt$. Son mouvement, imposé pour simuler l'oscillation du plateau, dépend de l'angle $d\alpha$, qui représente la rotation du plateau sur la durée dt . (b) Angles et forces considérés pour le calcul du couple exercé par la sphère i sur le plateau supérieur, à l'instant t . Le rayon de la sphère est noté r_i et sa distance au centre de l'échantillon d_i .

Calcul de la contrainte.— Le développement du rhéomètre se poursuit avec le calcul de la contrainte exercée par l'échantillon sur le plateau supérieur. Celle-ci vaut :

$$\sigma_{\text{shear}}(t) = \Gamma_t(t) \frac{2}{\pi R^3} \quad (3.42)$$

où Γ_t correspond à la composante tangentielle du couple exercé sur le plateau supérieur. Au temps t , la composante $\Gamma_t(t)$ correspond à la somme des composantes tangentielles des couples appliqués par chaque particule i en contact avec le plateau :

$$\Gamma_t(t) = \sum \Gamma_{i,t}(t) = \sum d_i \times F_{i,t}(t) \quad (3.43)$$

où d_i est la distance entre le centre de l'échantillon et la particule i , et $F_{i,t}(t)$ correspond à la force tangentielle exercée par chaque particule i au temps t . Celle-ci se calcule comme suit :

$$\begin{aligned} F_{i,t} &= \sin(\beta_F) \times |F_i| \text{ avec} \\ \beta_F &= \arcsin\left(\frac{F_{i,y}}{|F_i|}\right) - \beta \end{aligned} \quad (3.44)$$

avec β et β_F les angles définis sur la Fig. 3.21(b). Le terme $F_{i,y}$ correspond à la projection de la force F_i sur l'axe \vec{y} .

Ainsi, les Équations (3.40) et (3.42) permettent respectivement de calculer la déformation et la contrainte à chaque temps t de la simulation. Ces grandeurs sont calculées jusqu'à ce que le temps t_{max} soit atteint. En mode *cisaillement*, t_{max} dépend de la durée de la phase de compression initiale (voir Équation (3.37), reprise ci-dessous), mais aussi du nombre et de la fréquence des oscillations contenues dans balayage en fréquence :

$$t_{\text{max}} = \frac{z_{p,\text{init}} + H_0(\varepsilon_{\text{lim}} - 1/2)}{v_{\text{comp}}} + n_T \sum_{k=1}^{n_f} \frac{1}{f_k} \quad (3.45)$$

où n_f est le nombre de fréquences f contenue dans la gamme $[f_{\text{min}}; f_{\text{max}}]$ à imposer et n_T correspond au nombre d'oscillations (nombre de périodes) par fréquence. Les valeurs des paramètres f_{min} , f_{max} , n_f et n_T sont fixées par l'utilisateur. Enfin, deux fonctions sinusoïdales d'amplitude γ_0 et $\sigma_{\text{shear},0}$ et de phases Φ_γ et Φ_σ sont extraites des signaux temporels $\gamma(t)$ et $\sigma_{\text{shear}}(t)$. Ces paramètres sont utilisés pour calculer le déphasage $\delta = \Phi_\gamma - \Phi_\sigma$, puis les modules élastiques G' et visqueux G'' d'après l'Équation (3.38).

Pour conclure, les deux derniers paragraphes présentent les deux modes d'utilisation du modèle mécanique. Le Tableau 3.5 fait la synthèse des paramètres d'entrée et de sortie spécifiques à chaque mode.

Paramètres	Compression	Cisaillement oscillant
Paramètres mécaniques à ajuster	<ul style="list-style-type: none"> • Module de Young effectif E^* des contacts agrégats / agrégats ; • Module de cisaillement effectif G^* des contacts agrégats / agrégat ; <ul style="list-style-type: none"> • Énergie attractive de surface Γ_{surf} ; • Coefficient de friction μ ; • Coefficient de restitution e (compris entre 0^+ et 1) ; • Coefficient visqueux k_{vis}. 	
Entrées spécifiques : valeurs définies par l'utilisateur	<ul style="list-style-type: none"> • Vitesse de compression v_{comp} ; • Déformation maximale à simuler ε_{lim} ; • Pas de temps dt utilisé pour l'intégration. 	<ul style="list-style-type: none"> • Phase préliminaire de compression : déformation $\varepsilon_{\text{lim},s}$ à atteindre avant le début du cisaillement. La vitesse de compression est prise égale v_{comp}, définie dans le mode <i>compression</i> ; • Amplitude des oscillations γ_0 ; • Gamme de fréquences à balayer : $f_{\text{max}}, f_{\text{min}}, n_f, n_T$; • Pas de temps dt utilisé pour l'intégration.
Sorties comparées aux données expérimentales	Courbe de compression : $\sigma_{\text{comp}} = f(\varepsilon)$.	Modules élastiques G' et visqueux G'' , calculés après fit de $\sigma_{\text{shear}}(t)$ et de $\gamma(t)$ avec des fonctions sinusoïdales.

Table 3.5 – Tableau récapitulatif des paramètres d'entrée et de sortie des deux modes d'utilisation du modèle mécanique.

Chapitre 4

Étude de l'effet des conditions opératoires de malaxage sur les propriétés des pâtes

Ce chapitre présente la caractérisation de l'influence des conditions opératoires de malaxage sur les propriétés des pâtes. En particulier, les effets de la vitesse Ω et de la durée de malaxage Δt sont évalués *in-situ* via le suivi du couple délivré par le moteur du malaxeur pilote, puis sont quantifiés sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes de boehmite analysées *ex-situ*. Dans ce chapitre, la composition des pâtes de boehmite est fixée pour s'affranchir des effets de ce paramètre. En l'occurrence, seules les pâtes peptisées (composition toujours fixée à $t_a = 3,4\%$ et $\phi = 48\%$ m) et les pâtes neutralisées à $t_b = 40\%$ ($t_a = 3,4\%$ et $\phi = 41\%$ m) sont étudiées ici. Cette étude révèle que les conditions opératoires de malaxage et l'étape de neutralisation influent sur la microstructure des pâtes à des échelles spatiales comprises ~ 10 nm et ~ 1 μ m.

Sommaire

I	Caractérisation <i>in-situ</i> : expériences de malaxage	87
II	Caractérisation mécanique <i>ex-situ</i>	90
II.1	Rhéométrie oscillatoire : mesures macroscopiques	90
II.2	Nano-indentation : mesures locales	96
III	Caractérisation texturale <i>ex-situ</i>	100
III.1	Physisorption d'azote et porosimétrie au mercure : porosité comprise entre le nanomètre et le micromètre	100
III.2	Microscope électronique à balayage : porosité supérieure au micromètre	102
IV	Synthèse sur l'effet du protocole de malaxage	105

I Caractérisation *in-situ* : expériences de malaxage

L'effet des conditions opératoires de malaxage est tout d'abord analysé pendant le malaxage des pâtes dans l'outil pilote, grâce au suivi du couple Γ délivré par le moteur du malaxeur et de la température T dans la cuve. Il apparaît tout d'abord que les évolutions temporelles de ces deux paramètres sont fortement impactées par les différentes étapes du protocole. En effet, les données enregistrées au cours du malaxage peuvent être divisées en quatre intervalles de temps qui coïncident avec les étapes du protocole [voir phases I à IV sur la Fig. 4.1(a)]. L'intervalle I est marqué par une forte croissance du couple moteur Γ pendant les 5 premières minutes du protocole. Cette brusque augmentation du couple s'explique par la formation de la pâte, par ajout

de la poudre de boehmite à la solution d'acide nitrique, qui induit l'augmentation de la cohésion du milieu [170, 179]. Sur l'intervalle II, on observe une stabilisation du couple autour d'une valeur plateau. Celle-ci indique une stabilisation de la texture de la pâte, confirmée par les photographies de la Fig. 4.1(b). En effet, les pâtes prélevées à $\Delta t_A = 3$ min (point P1) et à $\Delta t_A = 25$ min (point P3) ont un aspect visuel similaire (i.e., elles présentent des grumeaux centimétriques de taille équivalente). Ensuite, la neutralisation de la pâte (intervalle III de $t = 35$ à $t = 38$ min) engendre une soudaine croissance du couple, du fait de l'agglomération des agrégats de boehmite induite à l'échelle microscopique. Enfin, le couple présente une lente décroissance pendant l'intervalle IV, associée à l'homogénéisation de la pâte. Tout au long du processus de malaxage, la température T [visible en trait pointillé sur la Fig. 4.1(a)] augmente de manière significative. Cependant, la cause exacte de cette augmentation de température n'est pas évidente et pourrait être attribuée à de multiples facteurs tels que la dissipation visqueuse résultant du mélange, la dilution de l'acide et la protonation de la surface de la boehmite [162, 168, 179, 250, 251].

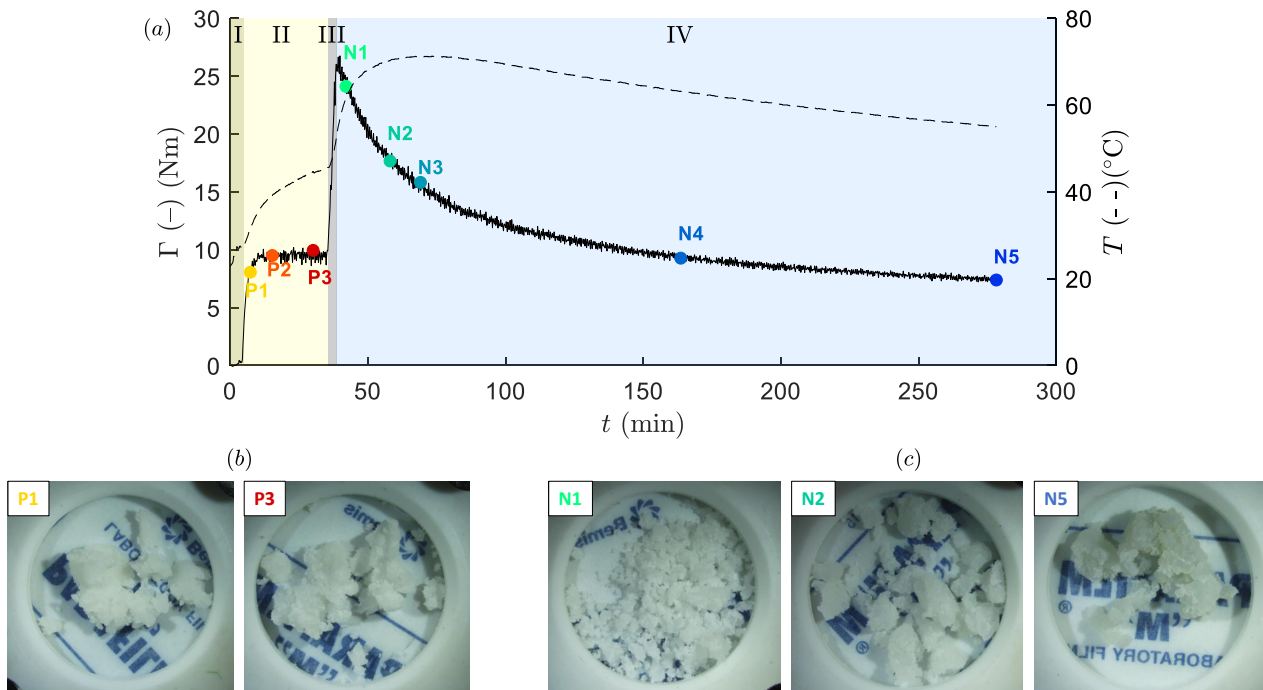


Figure 4.1 – (a) Évolutions temporelles du couple Γ et de la température T mesurées *in-situ* lors d'un essai en conditions opératoires de référence ($t_b = 40\%$, $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm, $\Delta t_A = 30$ min [voir paragraphe 1.2 du Chapitre 3]) et $\Delta t_B = 4$ h (durée différentes de la durée de référence, fixée à $\Delta t_B = 2$ h). Les phases numérotées I à IV renvoient aux phases du protocole : I- Peptisation, II- Malaxage acide, III- Neutralisation, IV- Malaxage basique. Photos d'une pâte de référence prises après prélèvement d'un échantillon au cours du malaxage : (b) pâtes peptisées prélevées à $\Delta t_A = 3$ min (point P1) et à $\Delta t_A = 25$ min (point P3), (c) pâtes neutralisées prélevées à $\Delta t_B = 3$ min (point N1), à $\Delta t_B = 20$ min (point N2) et à $\Delta t_B = 4$ h (point N5). L'échelle des photos est indiquée par le diamètre du moule dans lequel sont déposées les pâtes, égal à 40 mm. Chaque moule contient environ 2,1 g de pâte.

Au-delà de la sensibilité de $\Gamma(t)$ et $T(t)$, la Fig. 4.1 souligne les variations de textures (aspect visuel) des pâtes au cours du malaxage. On observe que les pâtes peptisées forment des grumeaux centimétriques, donc sont plutôt cohésives. Au contraire, la pâte fraîchement neutralisée a un aspect très sec, car elle est divisée en grains millimétriques peu cohésifs. La cohésion de la pâte augmente au cours du malaxage basique, comme le montre la croissance des grains sur les photos de la Fig. 4.1(c). Il apparaît alors que la pâte neutralisée prélevée à la fin du malaxage basique est plus cohésive que celle prélevée à la fin du malaxage acide.

Ensuite, il apparaît que les mesures du couple et de la température sont impactées par des variations de la vitesse et de la durée de malaxage. En effet, la Fig. 4.2(a) révèle que les évolutions de $\Gamma(t)$ et $T(t)$ enregistrées lors d'essais réalisés à différentes vitesses de malaxage sont significativement différentes les unes des autres. Néanmoins, la Fig. 4.2(b) montre que les mesures de couple présentent une évolution temporelle commune, lorsqu'elles sont tracées en fonction de la déformation cumulée γ_{cum} . Cette grandeur γ_{cum} , équivalente au nombre de révolutions de la pâle lente imposée à la pâte depuis le début son malaxage, est calculée comme suit :

$$\gamma_{\text{cum}} = \sum_i \Omega_i dt_i \quad (4.1)$$

où Ω_i fait référence à la vitesse du bras le plus lent à l'intervalle i et dt_i à l'intervalle de temps entre les mesures i et $i+1$. La somme est appliquée à l'ensemble des points enregistrés pendant l'essai. On en déduit qu'à composition fixée, γ_{cum} est le paramètre de contrôle de l'évolution du couple. Quant aux mesures de température, il semble que le paramètre de contrôle soit la vitesse de rotation des pales. En effet, la température augmente de façon quadratique avec la vitesse de mélange pour une déformation totale fixée [voir insert de la Fig. 4.2(a)]. Cette observation est compatible avec le fait que ce soit l'énergie cinétique des pales en rotation qui détermine la température de la pâte en cours de malaxage.

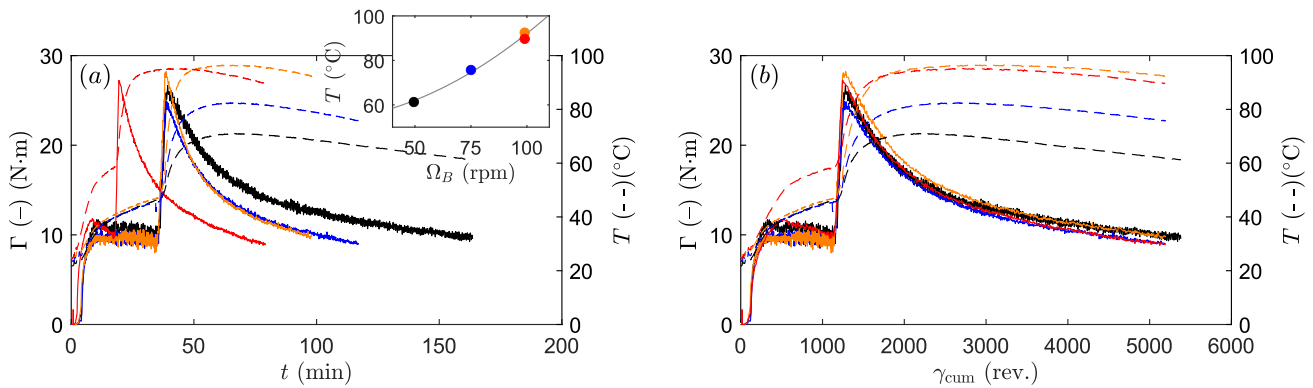


Figure 4.2 – Évolutions du couple Γ et de la température T , mesurées *in-situ* pendant le malaxage de pâtes neutralisées à $t_b = 40\%$, en fonction (a) du temps et (b) de la déformation cumulée. La couleur du trait fait référence à la paire de vitesses (Ω_A, Ω_B) utilisée pour les phases de malaxage acide et basique : (50 rpm, 50 rpm) en noir, (50 rpm, 75 rpm) en bleu, (50 rpm, 100 rpm) en orange et (100 rpm, 100 rpm) en rouge. En insert de la Fig. (a) : évolution de la température mesurée en fin de malaxage (à $\gamma_{\text{cum}} = 5150$ rev.) en fonction de la vitesse de malaxage Ω_B , selon l'équation quadratique $y = 0,0040x^2 + 52$.

Dans un second temps, l'influence des conditions opératoires de malaxage est caractérisée *ex-situ* sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes de boehmite. En particulier, l'effet de la durée de malaxage est quantifié sur une série de 8 pâtes malaxées à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm. Trois d'entre elles sont des pâtes peptisées prélevées pendant le malaxage acide (points P1 à P3 sur la Fig. 4.1, respectivement prélevées à $\Delta t_A = 3, 10$ et 25 min) et les 5 autres sont des pâtes neutralisées prélevées pendant le malaxage basique (points N1 à N5 sur la Fig. 4.1, respectivement prélevées à $\Delta t_B = 3$ min, 20 min, 30 min, 2h et 4h). L'effet de la vitesse de malaxage est quant à lui évalué en comparant deux pâtes peptisées et deux pâtes neutralisées malaxées à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm et $\Omega_A = \Omega_B = 100$ rpm. La durée de malaxage de ces pâtes est ajustée pour qu'elles subissent la même déformation cumulée γ_{cum} , égale à 490 tours pour les pâtes peptisées (point P2 sur la Fig. 4.1) et 1896 tours pour les pâtes neutralisées (point N2 sur la Fig. 4.1). L'effet de la vitesse et de la durée de malaxage est d'abord caractérisé sur les propriétés mécaniques des pâtes, présentées dans la Section II de ce chapitre, puis est évalué sur leurs propriétés texturales, mentionnées dans la Section III.

II Caractérisation mécanique *ex-situ*

L'effet des conditions opératoires de malaxage est évalué sur les propriétés mécaniques de pâtes humides pastillées [voir détails sur le protocole de pastillage dans le paragraphe I.3.1]. En particulier, leur viscoélasticité est sondée à l'échelle macroscopique par rhéométrie, puis à l'échelle micrométrique par nanoindentation. L'objectif de ces mesures est de définir si la vitesse et la durée de malaxage influent sur la microstructure des pâtes de boehmite, et à quelles échelles.

II.1 Rhéométrie oscillatoire : mesures macroscopiques

II.1.1 Évolution temporelle de G' , G'' à f et γ fixées

La viscoélasticité macroscopique des pâtes est d'abord mesurée au repos, pendant les 1200 s qui suivent leur chargement dans la géométrie du rhéomètre. Pour cela, les pâtes sont soumises à un cisaillement oscillant de faible amplitude ($f = 1$ Hz, $\gamma = 0,1\%$), appliqué à force normale imposée $F_n = 25$ N. Au cours de cette étape de mesure, les modules élastiques G' sont strictement supérieurs aux modules visqueux G'' , à tout temps et pour chaque pâte, donc les pâtes de boehmite peuvent être qualifiées de solides viscoélastiques (voir Figs. 4.3 et 4.4). De plus, G' et G'' évoluent sur les 1200 s, ce qui indique que la structure des échantillons se réarrange sous contrainte. Les modules des pâtes peptisées croissent de façon monotone [voir Fig. 4.3(a)–(b)], tandis que ceux des pâtes neutralisées croissent jusqu'à un point d'inflexion puis tendent vers un plateau [voir Fig. 4.4(a)–(b)]. Ces dépendances temporelles distinctes indiquent que les microstructures des pâtes peptisées et neutralisées se réarrangent différemment sous contrainte, donc qu'elles sont différentes. Néanmoins, les évolutions temporelles observées sont certainement très dépendantes du protocole de chargement (vitesse de changement, force normale, etc). Au delà de leurs tendances d'évolution, les valeurs de G' à $t = 1200$ s sont de l'ordre du MPa pour les deux types de pâtes, et les valeurs de G'' sont respectivement de l'ordre de 0,5 MPa et de 1 MPa pour les pâtes peptisées et neutralisées. Ces ordres de grandeur sont donc cohérents avec ceux obtenus par Drouin *et al.* sur des pâtes peptisées concentrées à la même fraction massique $S/L = 0,9$ [145] (voir Fig. 2.34 du Chapitre 2). Quant au facteur de perte $\tan \delta$, il présente des valeurs proches de l'unité à tout temps et pour chaque pâte [voir Figs. 4.3(c) et 4.4(c)]. Ce résultat souligne que, bien que $G' > G''$, la composante visqueuse des pâtes de boehmite reste importante. En effet, les solides élastiques modèles ont un facteur de perte $\tan \delta \ll 1$ (puisque $G'' \ll G'$) donc les valeurs mesurées ici, de l'ordre de l'unité, indique que le caractère liquide des pâtes de boehmite est significatif. Enfin, les valeurs de $\tan \delta$ augmentent de [0,4;0,6] à [0,5;0,8] avec l'étape de neutralisation, donc la composante liquide des pâtes neutralisées est légèrement plus marquée que celle des pâtes peptisées.

L'effet de la durée de malaxage peut être quantifié en comparant l'ensemble des résultats obtenus pour les pâtes malaxées à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm. Les modules G' , G'' et $\tan \delta$ des pâtes peptisées montrent des évolutions temporelles similaires pour les trois durées de malaxage, mais des valeurs absolues légèrement en dehors des barres d'erreur (voir Fig. 4.3 pour les résultats et paragraphe I.3.1 du Chapitre 3 pour détail sur l'estimation des barres d'erreurs). De plus, à $t = 1200$ s, les modules élastique et visqueux ne suivent pas d'évolution monotone avec l'allongement de la durée de malaxage [voir l'insert de la Fig. 4.3(a) par exemple à $t = 1200$ s]. L'allongement de la durée de malaxage acide ne semble pas avoir d'effet sur la réponse mécanique des pâtes peptisées. La conclusion est identique pour celles des pâtes neutralisées. En effet, G' , G'' et $\tan \delta$ ont les mêmes dépendances temporelles pour les différents échantillons neutralisés, et des valeurs compatibles aux barres d'erreur près (voir Fig. 4.4). Après 1200 s de mesure, les modules élastiques et visqueux moyens valent respectivement 1,2 MPa et 0,94 MPa.

L'effet de la vitesse de malaxage est ensuite quantifiable en comparant les mesures réalisées sur les pâtes

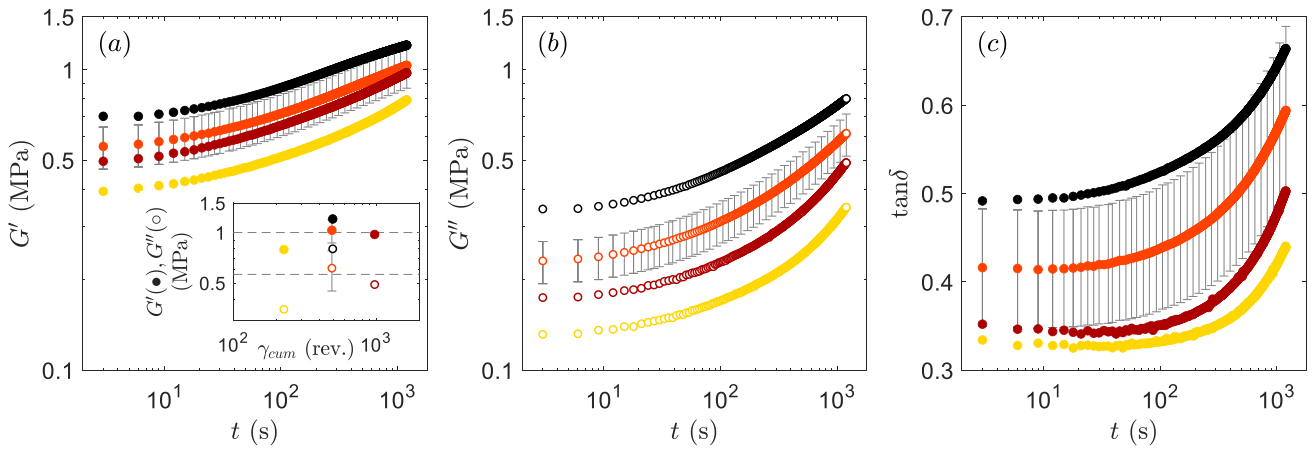


Figure 4.3 – Évolution temporelle des modules (a) élastique G' , (b) visqueux G'' et (c) du facteur de perte $\tan \delta$ de pâtes peptisées, mesurés pendant les 1200 s qui suivent leur chargement. La couleur des données fait référence aux conditions de vitesse et de durée (Ω_A , Δt_A) utilisées pour la préparation des échantillons : (50 rpm, 3 min) (●), (50 rpm, 10 min) (●), (50 rpm, 25 min) (●) et (100 rpm, 5 min) (●). Les barres d'erreur correspondent à 16% des valeurs [voir détails de leur estimation dans le paragraphe I.3.1 du Chapitre 3]. La viscoélasticité des pâtes est mesurée sous cisaillement oscillant à faible amplitude ($f = 1$ Hz et $\gamma = 0,1\%$). L'insert présente les valeurs de G' et G'' mesurées à $t = 1200$ s, tracées en fonction de la déformation cumulée γ_{cum} . Les droites tracées en tirets gris indiquent les valeurs moyennes des modules, respectivement de 1,0 MPa pour G' et de 0,56 MPa pour G'' .

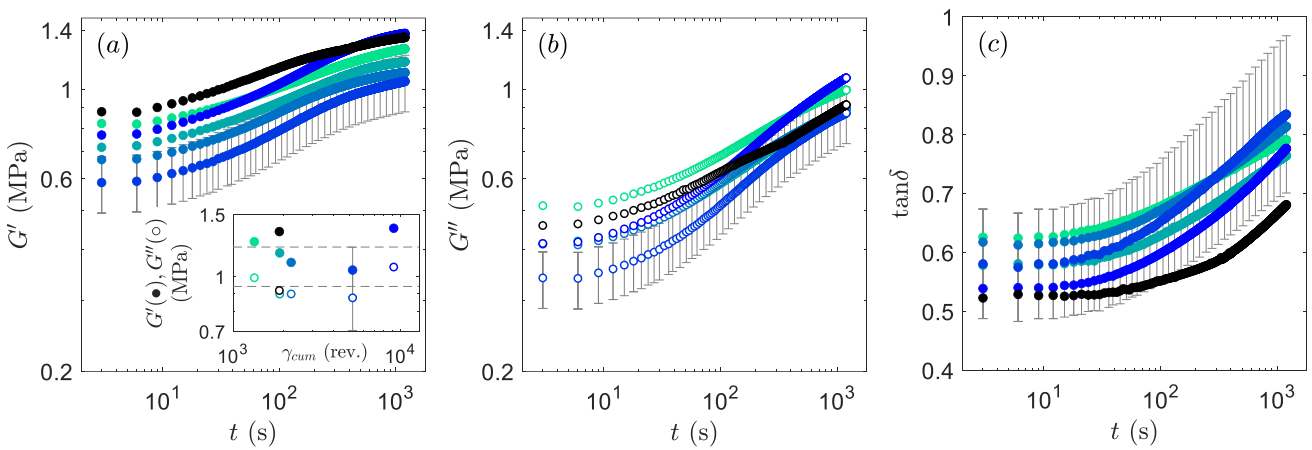


Figure 4.4 – Évolution temporelle des modules (a) élastique G' , (b) visqueux G'' et (c) facteurs de perte $\tan \delta$ de pâtes neutralisées à $t_b = 40\%$, mesurés pendant les 1200 s qui suivent leur chargement. La couleur des données fait référence aux conditions de vitesse et de durée ($\Omega_A = \Omega_B$, Δt_B) utilisées pour la préparation des échantillons : (50 rpm, 3 min) (●), (50 rpm, 20 min) (●), (50 rpm, 30 min) (●), (50 rpm, 2h) (●), (50 rpm, 4h) (●) et (100 rpm, 10 min) (●). Les barres d'erreur correspondent à 16% des valeurs [voir détails de leur estimation dans le paragraphe I.3.1 du Chapitre 3]. La viscoélasticité des pâtes est mesurée sous cisaillement oscillant à faible amplitude ($f = 1$ Hz et $\gamma = 0,1\%$). L'insert présente les valeurs de G' et G'' mesurées à $t = 1200$ s, tracées en fonction de la déformation cumulée γ_{cum} . Les droites tracées en tirets gris indiquent les valeurs moyennes des modules, respectivement de 1,2 MPa pour G' et de 0,84 MPa pour G'' .

malaxées à déformation cumulée constante. Les Figs. 4.3 et 4.4 montrent des évolutions temporelles de G' , G'' et $\tan \delta$ similaires pour les pâtes malaxées à 50 et 100 rpm, qu'elles soient peptisées ou neutralisées. Il apparaît également que les modules élastiques et visqueux des pâtes malaxées à 100 rpm sont supérieurs à ceux des pâtes préparées à 50 rpm, pour les deux types de pâte. En revanche, les valeurs de G' et G'' sont comparables aux incertitudes près. Les valeurs de $\tan \delta$ sont également comprises dans l'incertitude de mesures mais les tendances d'évolution semblent légèrement différentes en particulier pour les pâtes neutralisées [voir Fig.4.4(c)]. Ainsi, il

semblerait que la vitesse de malaxage n'impacte pas non plus la viscoélasticité des pâtes, à l'exception de la dynamique de vieillissement des pâtes neutralisées.

II.1.2 Spectres viscoélastiques

Les propriétés rhéologiques des pâtes de boehmite sont ensuite caractérisées par un balayage en fréquence à force normale imposée $F_n = 25$ N (voir Fig. 4.5). Par souci de lisibilité, seuls trois des spectres analysés sur des pâtes neutralisées sont présentés sur la Fig. 4.5(b). La Fig. 4.5 montre que les modules élastiques G' et visqueux G'' des pâtes peptisées et neutralisées évoluent en loi de puissance avec la fréquence. Cette dépendance indique que les pâtes présentent une large gamme de temps de relaxation et que leurs propriétés mécaniques résultent de déformations se produisant à des échelles spatiales couvrant plusieurs ordres de grandeurs (dans la gamme accessible en rhéométrie) [252, 253]. En particulier, le comportement sondé à haute fréquence, donc sur des temps courts, renseigne sur la microstructure des échantillons aux “petites” échelles spatiales, tandis que leur réponse aux basses fréquences, donc aux temps longs, résulte de leur structure aux “grandes” échelles spatiales. Ces notions de “petites” et “grandes” échelles spatiales sont relatives, et le lien entre échelle spatiale et échelle temporelle sera établi en comparant les résultats des mesures de rhéométrie et d'indentation.

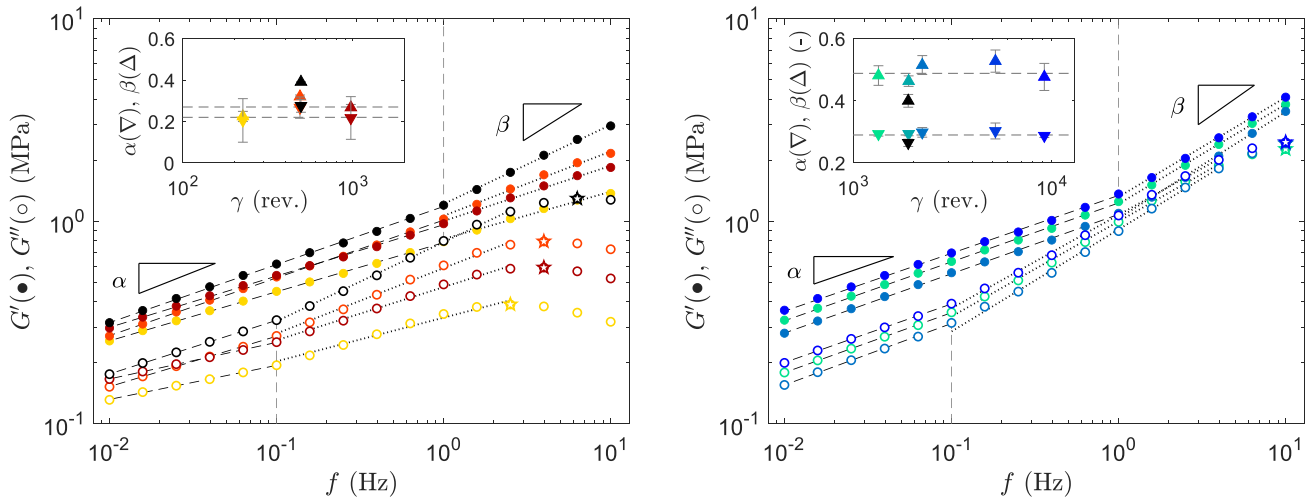


Figure 4.5 – Dépendance en fréquence des modules élastiques G' et visqueux G'' de pâtes (a) peptisées et (b) neutralisées à $t_b = 40\%$. Pour chaque échantillon, les évolutions de G' et G'' sont ajustées par quatre lois puissances, représentées par les droites tracées en tirets noirs et en pointillés noirs. Deux de ces lois puissance modélisent l'évolution de G' sur les intervalles de fréquences $[0, 0,1; 1]$ Hz et $[1; 10]$ Hz, et les deux autres décrivent l'évolution de G'' sur les intervalles $[0, 0,1; 0, 1]$ et $[0, 1; f_{\max}]$. L'exposant modélisant les données de G' et G'' , sur leur intervalle respectif de basse fréquence, est noté α . L'exposant modélisant les données de G' et G'' , sur leur intervalle respectif de haute fréquence, est noté β . Les valeurs de α et β présentées en insert sont les valeurs moyennes entre $(\alpha(G')$ et $\alpha(G'')$), et $(\beta(G')$ et $\beta(G'')$), respectivement, et les barres d'erreur sont prises égales à 2 fois leurs écarts-type. Les droites tracées en tirets gris indiquent la valeur moyenne des exposants moyens, respectivement de 0,22 pour α et de 0,27 pour β sur la Fig.(a), et 0,29 pour α et de 0,49 pour β sur la Fig.(b). La couleur des symboles renvoie aux conditions de malaxage des pâtes (a) peptisées malaxées à $(\Omega_A, \Delta t_A)$: (50 rpm, 3 min) (●), (50 rpm, 10 min) (●), (50 rpm, 25 min) (●) et (100 rpm, 5 min) (●); et (b) pâtes neutralisées malaxées à $(\Omega_B, \Delta t_B)$: (50 rpm, 3 min) (●), (50 rpm, 20 min) (●), (50 rpm, 30 min) (●), (50 rpm, 2h) (●), (50 rpm, 4h) (●) et (100 rpm, 10 min) (●).

Sur la Fig. 4.5, on observe deux évolutions en loi de puissance de part et d'autre d'une fréquence “critique” f_c , commune à tous les échantillons. Celle-ci vaut $f_{c,G'} = 1$ Hz pour les données de G' et $f_{c,G''} = 0,1$ Hz pour les données de G'' . L'observation d'un tel changement de régime à $f = f_c$ renvoie à l'existence d'une taille caractéristique dans l'échantillon. Celle-ci, visiblement identique entre les pâtes peptisées et neutralisées, est difficile à quantifier en ne considérant que les résultats de rhéométrie. De plus, il faut garder à l'esprit que les

propriétés viscoélastiques des pâtes de boehmite évoluent sur des temps longs [G' , G'' non stationnaires après 1200 s de mesure sur les Figs. 4.3 et 4.4], donc que ces spectres ne sont pas strictement stationnaires. De part et d'autre de f_c , les modules G' et G'' évoluent suivant une loi de puissance d'exposant α sur les intervalles de basses fréquences ($[0, 01 \text{ Hz}; f_c]$), et d'exposant β sur les intervalles de hautes fréquences ($[f_c; f_{\max}] \text{ Hz}$), où f_{\max} est la borne supérieure des fréquences utilisées pour l'ajustement. Celle-ci vaut 10 Hz pour G' (soit la plus haute fréquence testée), 2,5 Hz pour G'' des pâtes peptisées et 4,0 Hz pour G'' des pâtes neutralisées. Au delà de f_{\max} , G'' n'évolue plus en loi puissance mais tend vers un maximum G''_{\max} puis décroît. Dans la suite de ce paragraphe, nous proposons d'interpréter ces exposants comme des indicateurs de la dimension fractale d'un réseau percolé, à l'image des travaux de Muthukumar [254] bien que cette approche ait été initialement développée pour les polymères au point de gélification, puis vérifiée sur des gels colloïdaux déformables [255, 256]. Le réseau en question ici correspond au réseau formé par les chaînes de forces qui porte la réponse mécanique de l'échantillon. Celles-ci sont réparties de façon hétérogène dans l'échantillon, conformément à la propagation des forces observée dans les gels et les milieux granulaires, donc participent à l'obtention de spectres viscoélastiques évoluant en loi de puissance [257].

Avant neutralisation, les exposants α et β ne dépendent pas de γ_{cum} [voir insert de la Fig. 4.5(a)] donc la microstructure des pâtes peptisées n'est pas impactée par la vitesse et la durée de malaxage aux "grandes" échelles spatiales. En revanche sur la gamme de fréquence [$f_{\max}; 10 \text{ Hz}$], la fréquence à laquelle est atteint le module G''_{\max} augmente avec l'allongement de la durée de malaxage et avec l'augmentation de la vitesse Ω_A [voir points \star sur la Fig. 4.5(a)], donc la microstructure des pâtes aux "petites" échelles spatiales est sensible aux conditions opératoires de malaxage. Sur cette gamme de fréquence, la décroissance de G'' renforce la prédominance de G' , donc le comportement de type liquide s'estompe devant le comportement de type solide. Cette évolution indique que la réponse mécanique est pilotée par les contacts frictionnels entre des objets solides, dont la taille est du même ordre de grandeur que les échelles spatiales sondées. Cela signifie que plus G''_{\max} est atteint à des hautes fréquences (dans la gamme [$f_{\max}; 10 \text{ Hz}$]), plus les objets responsables des contacts frictionnels sont petits. Ainsi, l'augmentation de la fréquence d'apparition de G''_{\max} , avec celle de Δt_A (à Ω_A fixée) et celle de Ω_A (à γ_{cum} fixée), révèle une diminution de la taille des objets responsables de la réponse mécanique à haute fréquence. De ce fait, on peut conclure que les conditions opératoires de malaxage modifient la microstructure des pâtes en cassant les gros objets présents dans la pâte et en les dispersant.

Après neutralisation, les exposants α et β ne dépendent pas de γ_{cum} [voir insert de la Fig. 4.5(b)] donc la microstructure des pâtes neutralisées n'est pas sensible à la vitesse et la durée de malaxage aux "grandes" échelles spatiales. De même, la fréquence d'apparition de G''_{\max} est constante avec γ_{cum} donc la taille des objets responsables de la réponse macroscopique aux hautes fréquences ("petite" échelle spatiale) n'est pas modifiée pendant le malaxage basique.

Après avoir étudié séparément l'effet des conditions opératoires des étapes de malaxage acide et de malaxage basique, il est intéressant d'évaluer l'effet de l'étape de neutralisation. Tout d'abord, l'exposant α varie peu avant et après neutralisation (0,22 pour les pâtes peptisées et 0,29 pour les pâtes neutralisées), donc les grandes échelles spatiales sont peu impactées par la neutralisation. Deuxièmement, l'exposant β est multiplié par 2 après neutralisation, donc les petites échelles spatiales de la microstructure des pâtes de boehmite sont modifiées par cette étape du protocole de malaxage. En faisant une analogie entre les systèmes étudiés par Muthukumar et les pâtes de boehmite, la valeur de l'exposant β peut être reliée à la dimension fractale d_f du réseau de force porteur de la réponse mécanique de l'échantillon. Ainsi, la décroissance de β s'accompagne d'une diminution de la dimension fractale du réseau de force, de $d_f = 2,25$ avant neutralisation (pâtes peptisées, $\beta = 0,27$) à $d_f = 2,00$ après neutralisation (pâtes neutralisées, $\beta = 0,49$). Ainsi, les changements structuraux induits

par la neutralisation modifient la répartition spatiale des chaînes de force. Avant neutralisation, la répartition spatiale du réseau de force peut être visualisée comme une structure cubique avec des trous ($2 < d_f < 3$). Après neutralisation, les chaînes de forces sont plutôt réparties en un ensemble de plans ($d_f = 2$).

Ainsi, l'étude des spectres viscoélastiques montre que la neutralisation et les conditions opératoires du malaxage acide impactent la microstructure des pâtes de boehmite aux "petites" échelles (dans la gamme de taille accessible en rhéométrie). Pour tenter de relier les échelles temporelles de la réponse mécanique des pâtes (spectre en fréquence) aux échelles spatiales de leur microstructure, leurs propriétés mécaniques sont caractérisées à l'échelle de quelques micromètres, par nanoindentation.

II.1.3 Viscoélasticité non-linéaire

Enfin, la viscoélasticité macroscopique des pâtes est caractérisée par un balayage en amplitude à entrefer d'épaisseur imposé, i.e., à force normale libre (voir Fig. 4.6). Cette étape de mesure permet tout d'abord de définir le régime linéaire des pâtes, c'est-à-dire la gamme d'amplitude de déformation γ dans laquelle la contrainte σ croît linéairement. Au-delà de la borne supérieure de cette gamme, notée γ_{NL} , l'amplitude de la déformation est suffisante pour induire des réarrangements plastiques dans la microstructure des échantillons, ce qui se traduit macroscopiquement par un changement d'évolution de la contrainte. On parle alors de régime non-linéaire. Les résultats des Figs. 4.6(a) et 4.6(c) permettent de définir les régimes linéaires des pâtes peptisées et neutralisées, respectivement. Pour cela, l'évolution linéaire de la contrainte aux faibles déformations est ajustée par une

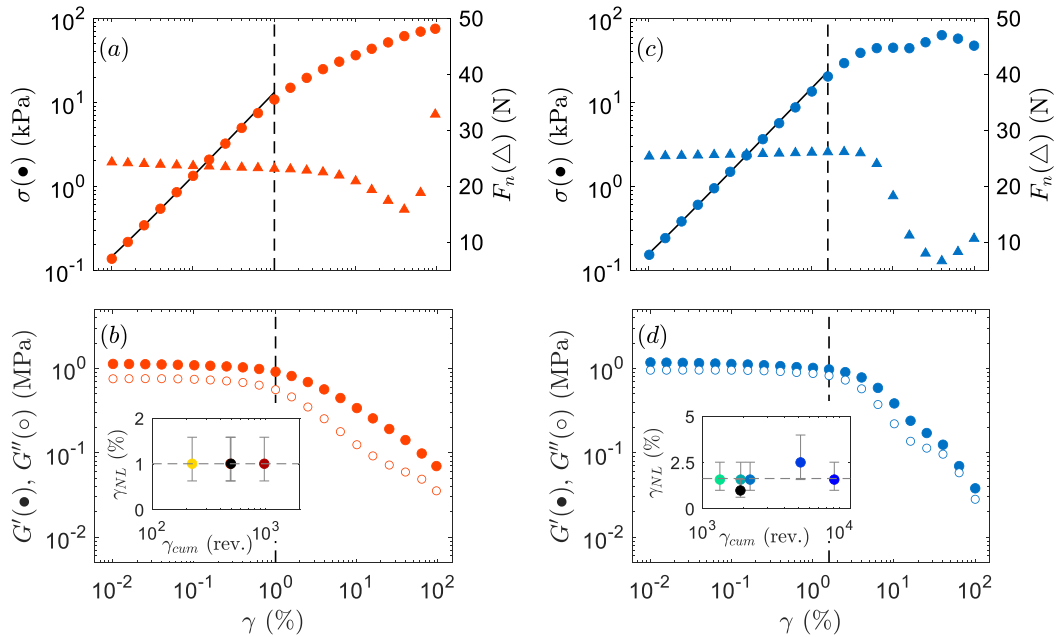


Figure 4.6 – Dépendance en déformation γ de la contrainte σ et force normale F_n ((a) et (c)) et des modules élastiques G' et visqueux G'' ((b) et (d)). Les Figs. (a) et (b) correspondent à l'analyse d'une pâte peptisée malaxée à $\Omega_A = 50$ rpm pendant $\Delta t_A = 10$ min (Point P2), et les Figs. (c) et (d) correspondent à l'analyse d'une pâte neutralisée à $t_b = 40\%$, malaxée à $\Omega_B = 50$ rpm pendant $\Delta t_B = 30$ min (Point N3). Les droites continues soulignent l'évolution linéaire de la contrainte σ aux faibles déformations. Les droites verticales tracées en pointillés indiquent le début du régime non-linéaire, atteint à la déformation γ_{NL} , dès lors que l'évolution de σ n'est plus linéaire avec γ . Les deux inserts présentent l'évolution de γ_{NL} en fonction de la déformation cumulée appliquée pendant le malaxage des pâtes peptisées [Fig. (a)] et neutralisées [Fig. (c)]. Les droites horizontales tracées en tirets gris soulignent l'absence d'effet de la déformation cumulée sur γ_{NL} [guide pour les yeux : $\gamma_{NL} = 1,0\%$ en (a) et $\gamma_{NL} = 1,7\%$ en (b)]. Ces données sont mesurées sous un cisaillement oscillant à $f = 1$ Hz.

fonction linéaire [voir les droites noires continues sur la Fig. 4.6], et les écarts relatifs entre la contrainte prédite par l’ajustement et les valeurs mesurées sont calculés. Il a été considéré qu’un écart de 25% entre le fit linéaire et la contrainte mesurée représente une déviation significative du comportement linéaire, et marque le début du régime non-linéaire. La déformation seuil γ_{NL} est donc définie comme l’amplitude de déformation à laquelle la contrainte cesse d’évoluer linéairement. Elle est matérialisée par une droite verticale noire tracée en pointillés sur les Figures discutées. Il faut préciser que les valeurs de γ_{NL} correspondent à des valeurs de déformation mesurées (points expérimentaux). En effet, les déformations intermédiaires ne sont pas extrapolées, donc l’incertitude associée à γ_{NL} est assimilée à l’intervalle de déformation compris entre les deux points de mesure qui encadrent γ_{NL} [voir inserts de Figs. 4.6(b) et (d)]. Les inserts des Figs. 4.6(b) et 4.6(d) indiquent qu’il y a peu de variations de la limite de linéarité avec l’allongement de la durée de malaxage et l’augmentation de la vitesse, aussi bien avant qu’après neutralisation. En effet, l’amplitude de déformation seuil γ_{NL} est atteinte entre 1 à 3%, pour tous les échantillons. En pratique, ce résultat est nécessaire pour fixer la valeur de la déformation lors de mesure à amplitude constante, comme le balayage en fréquence. Tant que $\gamma < \gamma_{NL}$, la microstructure des échantillons n’est pas altérée, et les modules élastique G' et visqueux G'' sont indépendants de la déformation [voir Figs. 4.6(b) et (d)].

Deuxièmement, les résultats du balayage en amplitude renseignent sur la dynamique de rupture de la microstructure des pâtes aux grandes déformations. Dans le régime non-linéaire, les modules élastique G' et visqueux G'' décroissent continûment pour des valeurs croissantes de l’amplitude de la déformation, avec $G' \gtrsim G''$ sur toute la gamme de déformation. Ce résultat signifie que la composante solide reste prédominante devant la composante liquide, donc que la structure de la pâte rompt sans s’écouler. Cette rupture peut provenir de réarrangements locaux de la structure granulaire de la pâte, permettant sa déformation. D’après l’aspect visuel de la pastille à la fin du balayage en amplitude (voir Fig. 4.7), la déformation de cette dernière s’accompagne de l’apparition de fractures, ce qui suggère un scénario de rupture fragile. La présence de fracture indique également que les valeurs de G' et G'' mesurées dans le régime de déformation non-linéaire sont à considérer avec prudence. En effet, à partir du moment où l’échantillon est fracturé, il ne remplit plus tout le volume de l’entrefer donc les grandeurs mesurées (calculées sous l’hypothèse que tout le volume de l’entrefer est cisailé) n’ont plus vraiment de sens.

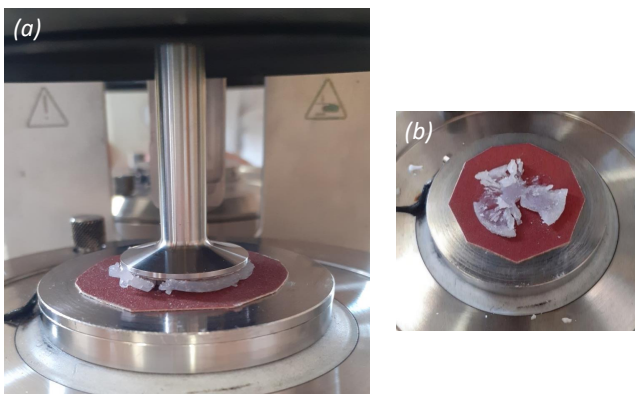


Figure 4.7 – Photos d’une pastille de pâte prises à la fin du balayage en amplitude, (a) après ouverture de la cloche (accessoire permettant de limiter l’évaporation de l’eau pendant la mesure), et (b) après déchargement. Le diamètre de la géométrie $D = 25$ mm (identique à celui de la pastille) donne l’échelle.

Ainsi, ce paragraphe révèle que l’allongement du temps de malaxage et l’augmentation de la vitesse des pâtes ont peu d’effet sur les propriétés rhéologiques des pâtes, malgré l’aspect significativement différent que présentent les pâtes en sortie de malaxeur (avant pastillage). De plus, ce paragraphe met en évidence que l’étape de neutralisation modifie la microstructure des pâtes en induisant l’agrégation des agrégats de boehmite à “petites” échelles [voir Figs. 4.3, 4.4 et 4.6]. Afin d’identifier les tailles associées aux “petites” échelles, les propriétés macroscopiques mesurées en rhéométrie sont comparées aux propriétés locales analysées en nano-indentation.

II.2 Nano-indentation : mesures locales

L'effet des conditions de malaxage sur les propriétés mécaniques des pâtes est ensuite évalué à l'échelle de quelques micromètres, par nano-indentation. Les modules d'Young effectifs E_{eff} mesurés avec cette technique sont tout d'abord analysés statistiquement en fonction de la déformation cumulée γ_{cum} . Pour cela, toutes les données acquises sur chaque échantillon (mesurées sur plusieurs grilles, chaque grille étant réalisée sur une pastille de pâte différente) sont regroupées pour obtenir les résultats présentés sur la Fig. 4.8. Ceux-ci montrent premièrement qu'à vitesse $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm fixée, l'allongement de la durée de malaxage acide de $\Delta t_A = 3$ min ($\gamma_{\text{cum}} = 222$ rev.) à $\Delta t_A = 25$ min ($\gamma_{\text{cum}} = 975$ rev.) engendre une faible augmentation du module d'Young E_{eff} de 1,25 à 1,9 MPa (valeurs médianes de l'intervalle jaune sur la Fig. 4.8). Après neutralisation, l'allongement du temps de malaxage basique de $\Delta t_B = 3$ min ($\gamma_{\text{cum}} = 1370$ rev.) à $\Delta t_B = 4$ h ($\gamma_{\text{cum}} = 9220$ rev.) induit une diminution de E_{eff} de 2 à 0,6 MPa (valeurs médianes de l'intervalle bleu sur la Fig. 4.8). Ainsi, l'élasticité des pâtes, sondée à l'échelle de quelques micromètres, semble sensible à la durée de malaxage. De plus, ce traitement statistique indique qu'à γ_{cum} fixée, l'augmentation de la vitesse de malaxage de 50 rpm à 100 rpm engendre une croissance du module E_{eff} médian de 1,6 à 4,6 MPa pour les pâtes peptisées (prélevées à $\gamma_{\text{cum}} = 486$ rev.) et de 1,4 à 2,5 pour les pâtes neutralisées (prélevées à $\gamma_{\text{cum}} = 1720$ rev.). Ainsi, le doublement de la vitesse de malaxage induit respectivement une multiplication de E_{eff} par 2,8 et 1,8 pour les pâtes peptisées et neutralisées. Ce renforcement de la résistance mécanique des pâtes avec l'augmentation de la vitesse de malaxage, est cohérent avec les résultats obtenus en rhéométrie.

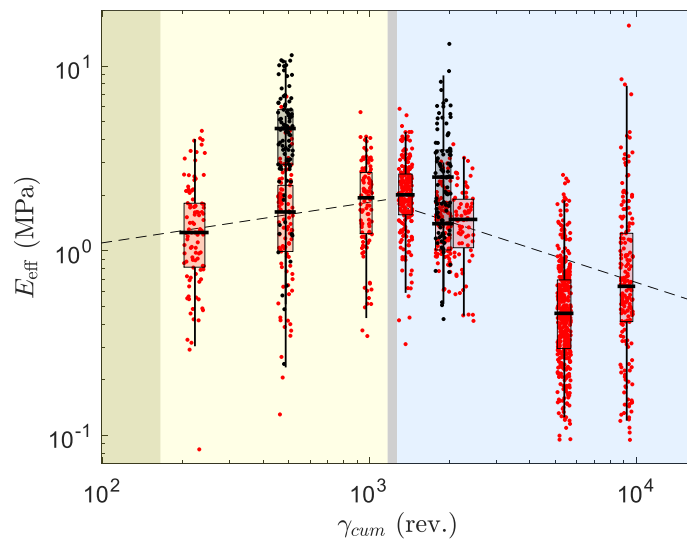


Figure 4.8 – Évolution du module effectif d'indentation E_{eff} en fonction de la déformation cumulée γ_{cum} appliquée à la pâte pendant le malaxage. Chaque point correspond à une valeur de E_{eff} , mesurée sur une pâte malaxée à 50 rpm (en rouge) ou à 100 rpm (en noir). Les diagrammes en boîte tracés en noir indiquent la répartition statistique des modules par échantillons, évaluées respectivement sur 99, 98, 100, 196, 100, 72, 389 et 182 valeurs pour les pâtes P1 à P3 et N1 à N5 malaxées à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm, et sur 92 et 96 valeurs pour les pâtes P2 et N2 malaxées à $\Omega_A = \Omega_B = 100$ rpm. Les droites tracées en tirets gris soulignent l'évolution moyenne des modules d'indentation (guides pour les yeux, $E_{\text{eff}} \sim \gamma_{\text{cum}}^{0,22}$ pendant le malaxage acide puis $E_{\text{eff}} \sim \gamma_{\text{cum}}^{-0,47}$ pendant le malaxage basique).

Deuxièmement, l'effet de la durée de malaxage est évalué sur la répartition spatiale des modules effectifs E_{eff} . Pour cela, les cartographies de l'élasticité de surface des échantillons malaxés à 50 rpm, et les histogrammes associés, sont analysés (voir Figs. 4.9 et 4.10). Tout d'abord, les cartographies renseignent sur la répartition spatiale de l'élasticité de surface. Les pâtes peptisées apparaissent comme des damiers hétérogènes [voir Figs. 4.9(a)–(c)] dont l'élasticité moyenne augmente au cours du malaxage acide. Cette observation est cohérente avec la légère

augmentation du E_{eff} médian observée sur la Fig. 4.8. Après neutralisation, l'élasticité de surface des pâtes paraît plus homogène [voir Figs. 4.10(a)–(e)] et semble décroître avec l'allongement de la durée du malaxage basique Δt_B . Cette diminution de l'élasticité locale peut contribuer à la décroissance du couple délivré par le moteur du malaxeur, observée pendant le malaxage basique (voir Fig. 4.1). Au-delà de cette homogénéisation relative, on distingue localement des zones plus dures qui persistent malgré le ramollissement moyen de l'échantillon. Ces inclusions, particulièrement visibles sur les Figs. 4.10(d)–(e), ont une taille de l'ordre de celle de la cartographie, soit $300 \mu\text{m}$. Ainsi, la structure des pâtes neutralisées, sondée à l'échelle de quelques centaines de micromètres, se compose d'inclusions dures de plusieurs centaines de μm entourées d'une matrice molle, dont l'élasticité diminue avec l'augmentation de Δt_B .

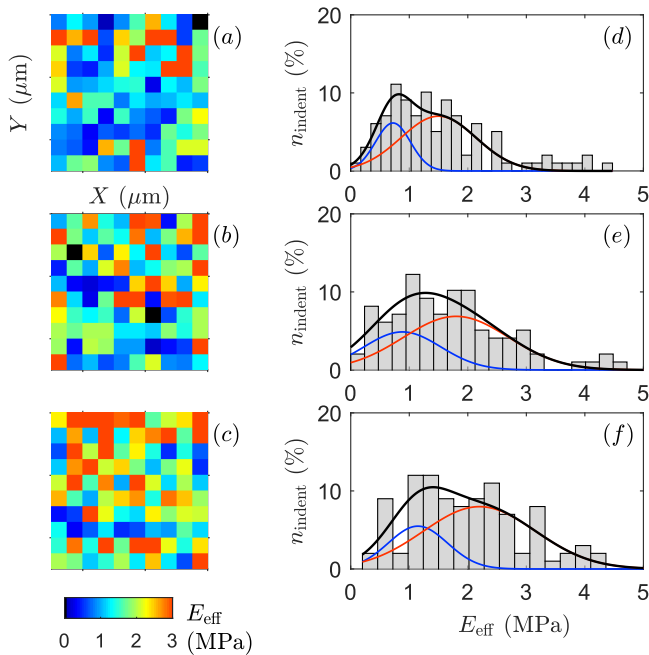


Figure 4.9 – Évolution des modules d’indentation effectifs E_{eff} de pâtes peptisées malaxées à $\Omega_A = 50 \text{ rpm}$ pendant $\Delta t_A = 3 \text{ min}$ (P1), 10 min (P2) et 25 min (P3) (de haut en bas), mesurés sur une grille 2D. Les Figs. 4.9(a) à (c) sont des cartographies de l’élasticité des pâtes, sur une surface de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ (10×10 indentations, espacées de $30 \mu\text{m}$). La couleur des cases code la valeur de E_{eff} , à l’exception de la couleur noire qui indique que la mesure ne satisfait pas les conditions d’exploitation. Les Figs. 4.9(d) à (f) présentent les fonctions de distributions des modules d’indentation E_{eff} . Celles-ci sont décomposées en somme de deux gaussiennes : les courbes bleues et rouges représentent les deux gaussiennes et la courbe noire indique leur somme.

Statistiquement, les valeurs de E_{eff} des sept pâtes analysées peuvent être classées en deux populations d’élasticité différente. En effet, les histogrammes des Figs. 4.9 et 4.10 peuvent être représentés de façon satisfaisante par la somme de deux gaussiennes (courbes rouges sur Figs. 4.9 et 4.10), où chacune d’elle représente une population dite “molle” (faibles valeurs de E_{eff}), et une population dite “dure” (grandes valeurs de E_{eff}). Chaque gaussienne est décrite par une valeur d’élasticité moyenne $E_{\text{eff}}^{\text{moy}}$, le nombre maximal d’indentation $n_{\text{indent}}^{\text{max}}$ (ordonnée du pic) et sa proportion surfacique x , calculée comme le rapport entre l’aire couverte par la gaussienne et l’aire de la somme des deux gaussiennes. L’évolution de ces paramètres au cours du malaxage est illustrée sur la Fig. 4.11(a). L’élasticité moyenne de la population molle suit les tendances observées sur les résultats de l’analyse statistique (voir Fig. 4.8). En revanche, l’élasticité de la population dure croît pendant le malaxage acide, puis reste constante pendant le malaxage basique. Ainsi, le renforcement de l’élasticité des pâtes pendant le malaxage acide provient du renforcement simultané des deux populations de E_{eff} , alors que la décroissance de l’élasticité des pâtes pendant le malaxage basique résulte de la diminution de celle de la population molle uniquement. Ces variations d’élasticité locale s’accompagnent d’évolutions de la proportion de chacune des deux populations [voir Fig. 4.11(b) et (c)]. Pendant le malaxage acide, le nombre maximal d’indentation est équivalent entre les deux populations, bien que les modules E_{eff} mesurés appartiennent d’avantage à la population “dure”. Au cours du malaxage basique, la tendance s’inverse et la population molle devient la population la plus représentée. En effet, le nombre d’indentation $n_{\text{indent}}^{\text{max}}$ de la population molle devienne deux fois plus important que celui de la population dure, et la majorité des données appartiennent à la population molle (d’après répartition spatiale x). La

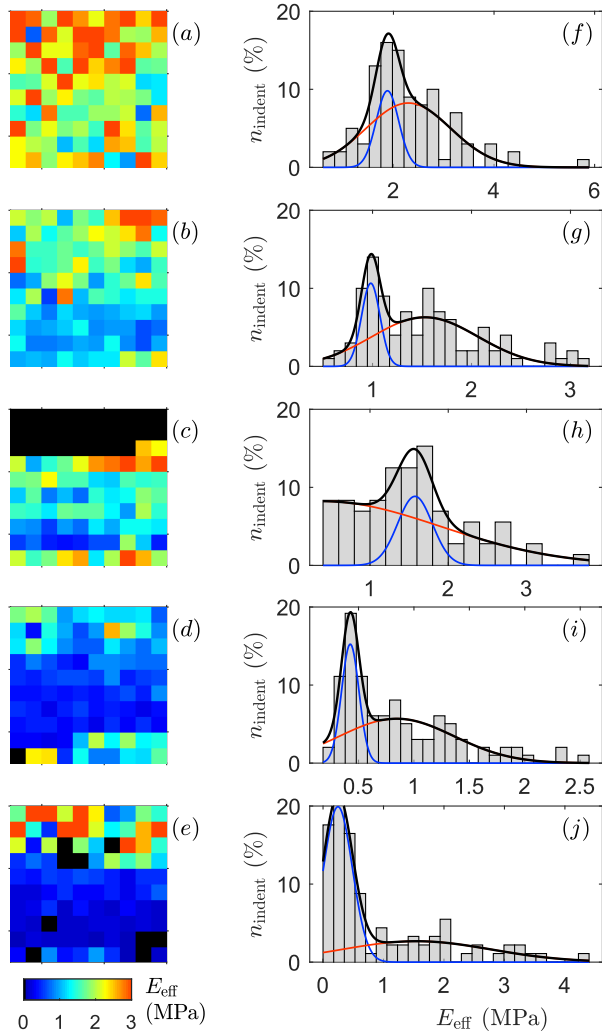


Figure 4.10 – Évolution des modules d’indentation effectifs E_{eff} de pâtes neutralisées à $t_b = 40\%$ malaxées à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm pendant $\Delta t_B = 3$ min (N1), 20 min (N2), 30 min (N3), 2 h (N4) et 5 h (N5) (de haut en bas), mesurés sur une grille 2D. Les Figs. 4.10(a) à (e) sont des cartographies de l’élasticité des pâtes, sur une surface de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ (10×10 indentations, espacées de $30 \mu\text{m}$). La couleur des cases code la valeur de E_{eff} , à l’exception de la couleur noire qui indique que la mesure ne satisfait pas les conditions d’exploitation [présentées dans le paragraphe I.3.1 du Chapitre 3]. Les Figs. 4.10(f) à (j) présentent les fonctions de distributions des modules d’indentation E_{eff} . Celles-ci sont décomposées en somme de deux gaussiennes : les courbes bleues et rouges représentent les deux gaussiennes et la courbe noire indique leur somme.

diminution du nombre $n_{\text{indent}}^{\text{max}}$ de la population dure indique que l’indenteur “tombe” de moins en moins souvent sur les inclusions dures, donc que la taille de ces dernières et/ou leur nombre diminuent avec l’allongement du malaxage basique. Ainsi, l’étape de malaxage basique modifie la microstructure des pâtes à l’échelle de quelques centaines de μm , et permet d’homogénéiser l’élasticité des pâtes.

Enfin, les mesures d’indentation dynamiques (DMA) permettent de caractériser la viscoélasticité linéaire des pâtes, à l’échelle de quelques microns (taille de la surface de contact entre la pointe de l’indenteur et la pastille). Par manque de temps, seule une pâte neutralisée a été analysée (préparée dans les conditions opératoires de référence, point N4), sur une gamme de fréquence restreinte comprise entre 1 et 4 Hz (voir Fig. 4.12). Sur cette gamme de fréquence, les propriétés viscoélastiques couvrent une large distribution, répartie sur quatre ordres de grandeur. Néanmoins, on observe qu’en moyenne les modules élastiques E'_{eff} sont indépendants de la fréquence d’indentation, tandis que les modules visqueux E''_{eff} décroissent quand celle-ci augmente. Ce type de spectre viscoélastique est caractéristique d’un comportement vitreux, mis en évidence dans les suspensions denses [255, 258]. Celui-ci indique donc que la microstructure des pâtes de boehmite est vitreuse, à l’échelle de quelques microns. L’allure du spectre viscoélastique mesuré en indentation rappelle celui obtenu en rhéométrie aux hautes fréquences (voir à Fig. 5.4). On peut donc supposer que les échelles spatiales responsables de la réponse des pâtes en nano-indentation sont du même ordre de grandeur que celles sondées en rhéométrie oscillatoire à haute fréquence. Dès lors, les échelles spatiales sollicitées à haute fréquence ne dépassent pas quelques microns, car

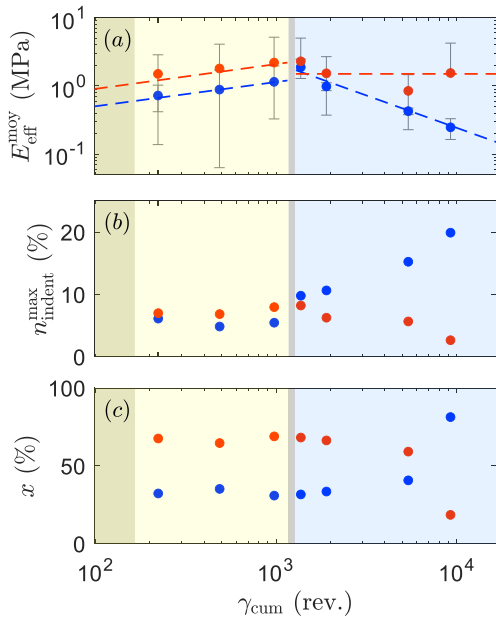


Figure 4.11 – Effet de la déformation cumulée sur les paramètres décrivant les populations de E_{eff} , déconvoluées des fonctions de distribution des Figs. 4.9 et 4.10 (pâtes malaxées à 50 rpm seulement) : (a) module d'indentation moyen $E_{\text{eff}}^{\text{moy}}$ (l'incertitude de mesure associée correspond à l'écart-type de la gaussienne), (b) nombre maximal d'indentation $n_{\text{indent}}^{\text{max}}$, et (c) proportion surfacique x de chaque population, calculée comme le rapport entre l'aire couverte par chaque gaussienne et l'aire de la somme des deux gaussiennes. Les paramètres relatifs à la pâte prélevée à $\gamma_{\text{cum}} = 2260$ rev. ne sont pas représentés car l'histogramme des valeurs de E_{eff} n'est pas correctement décrit par une somme de deux gaussiennes. Les symboles bleus et rouges caractérisent respectivement les populations molles et dures. Les droites tracées en tirets soulignent l'évolution moyenne des modules d'indentation de populations molles (en bleu) et dures (en rouge) (guides pour les yeux. Pendant le malaxage acide : $E_{\text{eff}}^{\text{moy}} \sim \exp(0,3\gamma_{\text{cum}})$ pour les deux populations. Pendant le malaxage basique : $E_{\text{eff}}^{\text{moy}} \sim \exp(-0,8\gamma_{\text{cum}})$ pour la population molle et $E_{\text{eff}}^{\text{moy}} \simeq 1,6$ MPa).

cette taille est la taille maximale mobilisable en indentation (définie par la surface de contact entre la pointe de l'indentateur et l'échantillon). Ainsi, on peut conclure que la réponse mesurée à haute fréquence en rhéométrie oscillatoire provient des échelles de taille de l'ordre du μm . Ainsi, la correspondance entre échelles spatiales et échelles temporelles est établie.

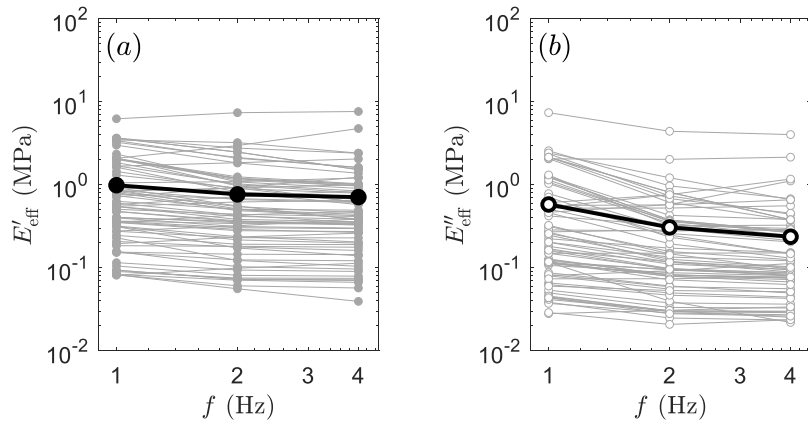


Figure 4.12 – Dépendance en fréquence des modules d'indentation (a) élastiques E'_{eff} et (b) visqueux E''_{eff} , mesurée sur une pâte neutralisée à $t_b = 40\%$, malaxée dans les conditions opératoires de référence. Les points noirs, reliés par des droites épaisses, représentent l'évolution moyenne de E'_{eff} et E''_{eff} avec la fréquence.

Ce paragraphe clôture l'étude de l'influence des conditions opératoires du malaxage sur les propriétés mécaniques des pâtes de boehmite. Cette étude a montré que les conditions opératoires de malaxage acide modifient la microstructure des pâtes aux échelles spatiales inférieures au μm . Plus précisément, l'étape de malaxage acide permet de casser et de disperser des objets dont la taille est du même ordre de grandeur que les échelles concernées, i.e., inférieure au μm . Après le malaxage acide, l'étape de neutralisation provoque des changements structurels aux échelles spatiales responsables de la réponse mécanique à $f \in [f_c; f_{\text{max}}]$, donc à des échelles spatiales supérieures au μm . Enfin, le malaxage basique influe sur la microstructure des pâtes neutralisées à l'échelle de $300 \mu\text{m}$, et favorise leur homogénéisation. La suite de ce chapitre porte sur l'identification des effets du malaxage à des échelles plus petites que celles précédemment étudiées, grâce à la caractérisation de la texture des pâtes

par physisorption d'azote, porosimétrie au mercure et microscopie électronique à balayage (MEB).

III Caractérisation texturale *ex-situ*

III.1 Physisorption d'azote et porosimétrie au mercure : porosité comprise entre le nanomètre et le micromètre

Pour aller plus loin dans la caractérisation des effets des conditions opératoires, les pâtes sont soumises à des analyses de physisorption d'azote, porosimétrie au mercure et microscopie électronique à balayage. Pour cette étude, le nombre d'échantillons malaxés à 100 rpm a été augmenté, comparativement à l'étude des propriétés mécaniques, pour avoir autant d'échantillons malaxés à 100 rpm qu'à 50 rpm. Le nombre de points expérimentaux est donc porté à $2 \times 8 = 16$ échantillons (contre $8 + 2 = 10$ dans la Section II).

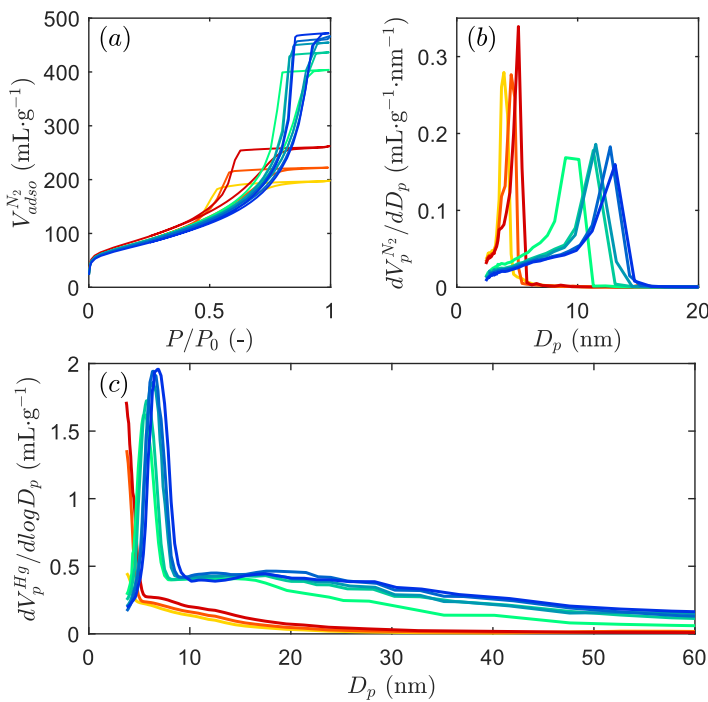


Figure 4.13 – Influence de la déformation cumulée sur la distribution de taille des pores d'une pâte de boehmite avant et après neutralisation à $t_b = 40\%$, et préparée à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm. (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (b) distribution de la taille des pores calculée à partir du modèle BJH appliqué à l'isotherme de désorption de l'azote. (c) Distribution de la taille des pores estimée à partir de mesures de porosimétrie au mercure. Celle-ci n'est affichée que jusqu'à 60 nm, car elle tend vers 0 au delà. Le code couleur, identique à celui utilisé précédemment et introduit sur la Fig. 4.1(a), indique un niveau croissant de déformation accumulée par la pâte de boehmite tout au long du protocole de malaxage. Les échantillons sont extraits aux moments indiqués dans la Fig. 4.1(a) et étiquetés P1 à P3 (● à ●) dans la phase de peptisation et N1 à N5 (● à ●) dans la phase de neutralisation.

L'effet de la durée de malaxage sur la texture des pâtes est d'abord évalué, à partir des résultats obtenus sur les échantillons peptisés et neutralisés malaxés à 50 rpm (voir Fig. 4.13). Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de ses échantillons sont présentées sur la Fig. 4.13(a). On observe que chaque isotherme est de type IV avec une hystérèse H2, conformément à la classification IUPAC [133]. Cette observation suggère que tous les échantillons de boehmite extraits à différents stades du malaxage sont principalement mésoporeux, et comportent des pores interconnectés et/ou en forme de bouteille [133]. Ainsi, l'isotherme d'adsorption peut être exploitée avec le modèle BET pour le calcul de la surface spécifique (isotherme de type IV requis [voir paragraphe I.3.2]) et l'isotherme de désorption avec le modèle BJH pour la détermination de la distribution poreuse (hypothèse de mésoporosité satisfaite, mais pas celle relative à la forme des pores, supposés cylindriques). De plus, les résultats de la Fig. 4.13(b) semblent indiquer que la microporosité des échantillons est négligeable (pores inférieurs à 2 nm). En effet, bien que l'analyse à l'azote réalisée ici ne couvre que les pores de diamètre supérieur à $1,7 \text{ nm}^1$ (et non

1. Le plus petit diamètre de pore mesurable dépend de l'augmentation de la pression relative appliquée à chaque étape de la mesure de l'isotherme. Plus les paliers de pression relative sont faibles, meilleure est la sensibilité de l'analyse aux micropores.

toute la gamme des micropores de 0 à 2 nm), les distributions poreuses tendent vers zéro à faible diamètre, ce qui suggère une présence négligeable de micropores. De plus, l'absence de micropores a été vérifiée avec la méthode t-plot (voir paragraphe I.3.2 du Chapitre 3). Ainsi, les isothermes de la Fig. 4.13(a) peuvent être utilisés pour déterminer le volume mésoporeux des échantillons, en le prenant égal au volume d'azote adsorbé à saturation ($P/P_0 = 1$). Sous cette hypothèse, on peut conclure que le volume poreux augmente avec l'allongement de la durée de malaxage, aussi bien pendant le malaxage acide que pendant le malaxage basique, et que l'étape de neutralisation a pour effet de doubler le volume mésoporeux des pâtes de boehmite. En effet, le volume moyen des échantillons peptisés est de $226 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ contre $445 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ pour les échantillons neutralisés. Il faut préciser que ces volumes d'azote correspondent aux volumes de gaz injecté, contrairement aux données de la Fig. 4.14(b) qui indiquent le volume d'azote condensé dans les pores [passage de l'un à l'autre en multipliant le volume de gaz par le facteur de densité D_ρ , voir paragraphe I.3.2 du Chapitre 3]. Ainsi, la caractérisation des pâtes de boehmite en physisorption d'azote souligne le caractère mésoporeux de ces matériaux. Ces pâtes sont ensuite caractérisées par porosimétrie au mercure pour sonder leur porosité sur une plus grande gamme de tailles.

L'exploitation des isothermes azote et mercure, avec les modèles mentionnés dans la Section I.3.2 du Chapitre 3, permet d'extraire les distributions de taille de pores rapportées sur les Figs. 4.13(b) et 4.13(c). Premièrement, on observe que les distributions poreuses, obtenues avec les deux techniques, couvrent les mêmes gammes de diamètre. L'absence de populations poreuses dans la gamme des macropores ($50 \text{ nm} < D_p < 7 \text{ }\mu\text{m}$) mesurable en porosimétrie au mercure), confirme le fait que les pâtes de boehmite sont des échantillons majoritairement mésoporeux. De plus, l'exploitation de l'isotherme de désorption azote avec le modèle BJH révèle que les pâtes neutralisées ont des pores plus grands que ceux des pâtes peptisées, un résultat cohérent avec l'augmentation de volume discutée ci-dessus. Les distributions poreuses analysées au mercure et à l'azote montrent également que l'allongement de la durée de malaxage s'accompagne d'une croissance des diamètres de pores pour les deux types de pâtes. Cet effet est quantifié sur le diamètre moyen des deux populations de pores déconvoluées des distributions poreuses, compte tenu de la nature bimodale de ces dernières (pour les détails sur la déconvolution, voir la Section I.3.2 du Chapitre 3).

La Fig. 4.14 résume l'influence de la vitesse et de la durée de malaxage sur les propriétés texturales des pâtes de boehmite préparées à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ ou $\Omega_A = \Omega_B = 100$ rpm. Il apparaît que la déformation cumulée γ_{cum} est le paramètre de contrôle de l'évolution de la surface spécifique et du volume poreux [voir Figs. 4.14(a) et 4.14(b)], mais aussi du diamètre moyen des deux populations de pores [Figs. 4.14(c) et 4.14(d)] car les ensembles de données obtenues à deux vitesses différentes forment une courbe maîtresse, à l'incertitude expérimentale près. Plus généralement, l'évolution des diamètres moyens, qui reflète la tendance du volume poreux, révèle que la population de grands pores (pores inter-agrégats) est la population la plus touchée par la déformation cumulée tout au long du malaxage. Ainsi, les conditions opératoires de malaxage influent sur l'arrangement spatial des agrégats de boehmite, sans modifier l'arrangement des cristallites qui les composent. De plus, en comparant les volumes mésoporeux ou les diamètres moyens de pore tirés des mesures de physisorption d'azote et d'intrusion de mercure, on s'aperçoit qu'il existe un écart entre les valeurs fournies par ces deux techniques, à γ_{cum} fixée [voir Figs. 4.14(b-d)]. Néanmoins, les deux séries de valeurs présentent une tendance cohérente. Les écarts en valeur absolue peuvent être attribués aux différentes gammes de taille de pores accessibles par chaque technique (précisées dans le paragraphe I.3.2 du Chapitre 3) et aux différentes hypothèses considérées dans les modèles d'exploitation [132].

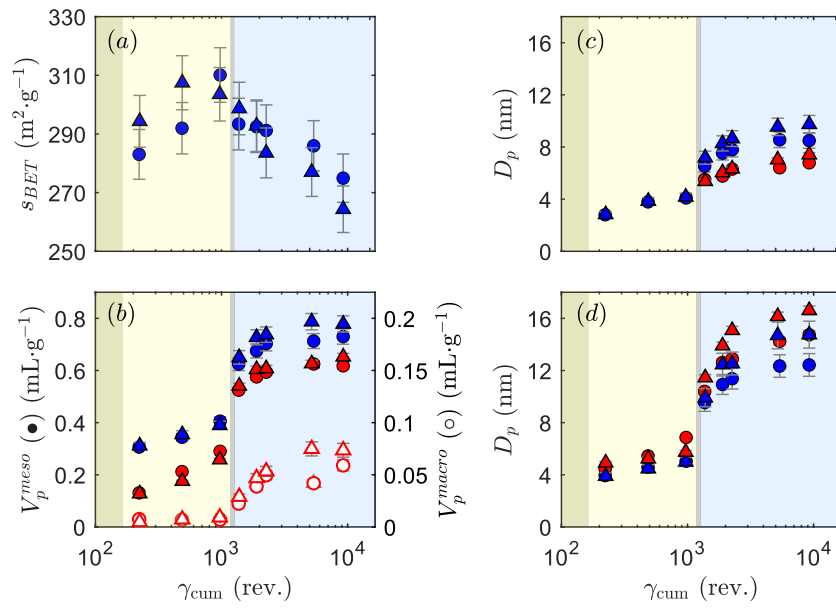


Figure 4.14 – Influence de la déformation cumulée sur les propriétés texturales d'une pâte de référence au cours du malaxage. (a) Surface spécifique s_{BET} , (b) volume mésoporeux V_p^{meso} (symboles pleins) et macroporeux V_p^{macro} (symboles vides), et diamètre moyen D_p des populations de (c) petits et de (d) grands pores déconvoluées en fonction de la déformation cumulée γ_{cum} (voir paragraphe I.3.2 du Chapitre 3 pour les détails concernant la déconvolution). Les symboles représentent la vitesse de rotation des bras de 50 rpm (\circ) et de 100 rpm (\triangle). Les couleurs des symboles correspondent à la technique de caractérisation : adsorption d'azote (bleu) et porosimétrie du mercure (rouge). Les points manquants dans les données relatives au mercure résultent du fait que la technique ne détecte pas les pores d'un diamètre inférieur à 3,7 nm. Les barres d'erreur indiquent l'incertitude telle qu'elle est expliquée dans la paragraphe I.3.2 du Chapitre 3. Les zones colorées correspondent aux différentes phases du protocole de malaxage, conformément à celles illustrées sur la Fig. 4.1.

III.2 Microscopie électronique à balayage : porosité supérieure au micromètre

La texture des échantillons est ensuite évaluée à une échelle beaucoup plus grande, allant de quelques micromètres au millimètre, grâce à l'imagerie au microscope électronique à balayage. Pour cela, l'intérieur des grumeaux de pâtes séchées, analysés plus tôt en porosimétrie azote et mercure, est imagé par contraste chimique sur une section polie (voir paragraphe I.3.2 du Chapitre 3 pour plus de détails sur la préparation des échantillons et leur analyse). Pour chaque pâte, trois grumeaux (amas centimétriques de pâtes séchées) différents sont imagés à faible grossissement ($\times 24$).

Les clichés à faible grossissement peuvent d'abord être discutés qualitativement [voir Fig. 4.15]. Ceux-ci révèlent la présence de nombreuses fractures et l'existence de pores micrométriques. Les fractures apparaissent comme des brèches rectilignes noires qui traversent à la fois la matrice de boehmite (zone en gris clair sur les images) et les pores remplis de résine (taches gris foncé de la même couleur que les zones unies aux bords des images) comme le montre les cercles jaunes de la Fig. 4.15(a). Le niveau de gris des fractures étant différent de celui des zones remplies de résine (en l'occurrence noir contre gris foncé), donc les fractures ne sont pas remplies de résine. Ainsi, les échantillons fracturent après enrobage, certainement pendant la phase de polissage. Dès lors, la présence de ces fractures renseigne sur la fragilité des grumeaux de pâtes. Qualitativement, les pâtes peptisées sont beaucoup plus fracturées que les pâtes neutralisées. La résistance des pâtes au polissage semble donc augmenter avec la neutralisation. De même, l'allongement de la durée de malaxage semble renforcer la résistance mécanique des pâtes séchées. En effet, à composition fixée (i.e., pâtes peptisées d'une part, et pâtes neutralisées d'autre part), le nombre de fractures diminue avec l'augmentation de Δt_A et Δt_B .

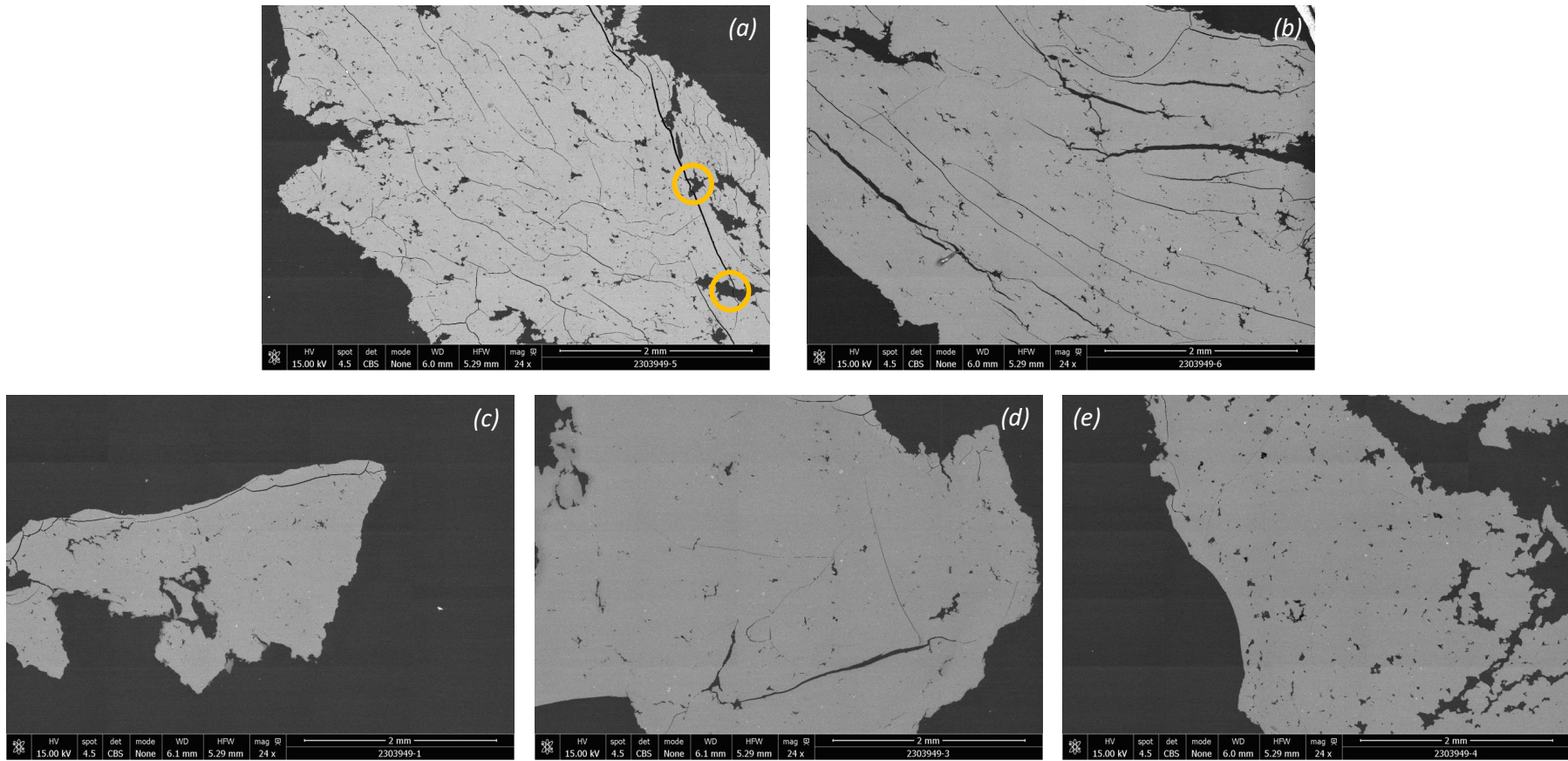


Figure 4.15 – Images MEB d'une pâte neutralisée à $t_b = 40\%$, malaxée à $\Omega_A = \Omega_B = 50\text{rpm}$ et prélevée au cours du malaxage acide à : (a) $\Delta t_A = 3\text{ min}$ (Point P1 sur la Fig. 4.1), (b) $\Delta t_A = 25\text{ min}$ (Point P3), (c) $\Delta t_B = 3\text{ min}$ (Point N1), et pendant le malaxage basique à (d) $\Delta t_B = 30\text{ min}$ (Point N3), (e) $\Delta t_B = 4\text{ h}$ (Point N5). Les échantillons imagés sont des grumeaux de pâte séchée à 110°C , enrobés d'une résine polymère puis polis sur une section plane, pour imager l'intérieur du grumeau. Sur les images, la résine apparaît en gris foncé, et la pâte de boehmite en gris clair. Les cercles jaunes sur la Fig. (a) mettent en évidence la propagation d'une fracture (brèche rectiligne noire) dans un pore rempli de résine, ce qui indique que l'échantillon fissure après l'enrobage de la résine.

Pour aller plus loin, la taille et le nombre de fractures pourraient être évalués par analyse d'image, afin de quantifier leur évolution. Par manque de temps, seule l'analyse quantitative des macropores est présentée ci-dessous.

L'analyse quantitative de l'évolution de la taille et du nombre de pores repose sur l'analyse d'image des clichés à faible grossissement. Le protocole de traitement d'image utilisé pour identifier et dénombrer les pores est présenté dans le paragraphe I.3.2 du Chapitre 3. Ce protocole permet d'exclure les fractures et d'identifier les pores dont le diamètre D_p est supérieur ou égal à $3,44 \mu\text{m}$ (résolution spatiale). Afin d'avoir une évaluation statistique de l'effet de la durée de malaxage sur les pores micrométriques, trois clichés à faible grossissement sont analysés par pâte. Les fonctions de distribution du diamètre des pores D_p , des six pâtes imagées, évoluent selon des lois log-normales de paramètre $(\mu; \sigma^2)$ [voir un exemple sur la Fig. 4.16(a)]. Le diamètre géométrique moyen et l'écart-type géométrique associé σ_{D_p} sont calculés avec les paramètres $(\mu; \sigma^2)$ d'après [259] :

$$D_p^{\text{moy}} = \exp(\mu + \sigma^2/2) \quad (4.2)$$

$$\sigma_{D_p} = \exp(\sigma) \quad (4.3)$$

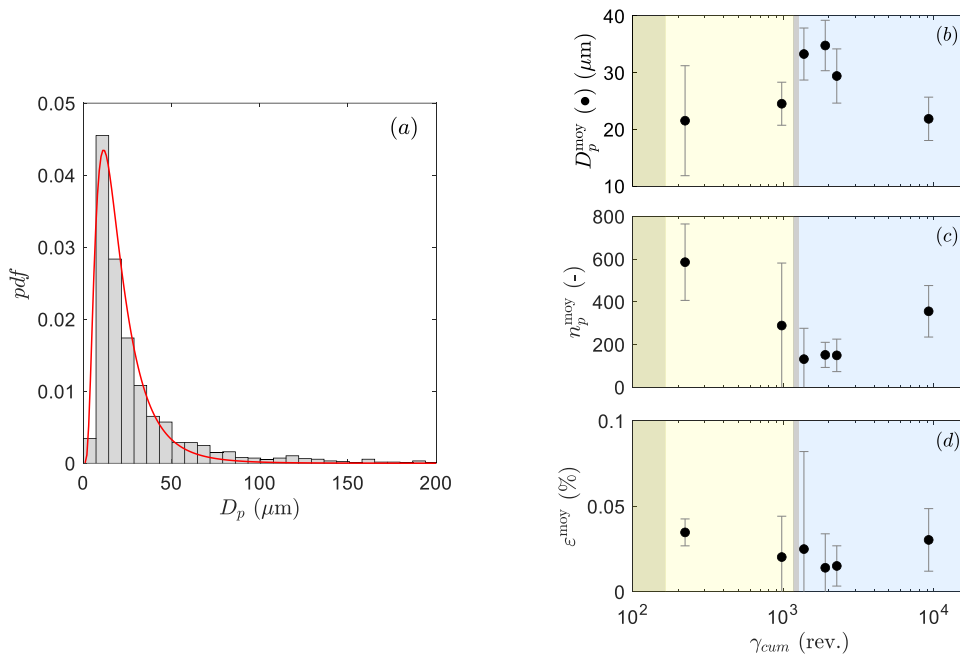


Figure 4.16 – (a) Fonction de distribution du diamètre des pores micrométriques observables au MEB dans une pâte peptisée prélevée à $\Delta t_A = 3 \text{ min}$ (Pâte P1). La courbe rouge illustre le fit des données par une loi log-normale de paramètre $(\mu; \sigma^2)$. Évolutions temporelles (b) du diamètre moyen géométrique D_p^{moy} (calculé d'après l'Équation (4.2)), (c) du nombre moyen de pores par cliché et (d) de la porosité surfacique des pâtes en fonction de la déformation cumulée. Les barres d'erreur en (b) correspondent aux écart-types géométriques calculés selon l'Équation (4.3), et les barres d'erreur en (c) et (d) correspondent à deux fois l'écart-type de chaque série de points. Le diamètre et le nombre de pores sont détectés par analyse d'image sur les clichés MEB obtenus sur section polie à faible grossissement ($\times 24$) (voir protocole de traitement d'image dans le paragraphe I.3.2 du Chapitre 3). Pour chaque pâte, trois clichés sont analysés et les résultats moyennés. Les plus petits pores détectés ont une taille de $3,44 \mu\text{m}$ car la résolution spatiale est de $3,44 \mu\text{m}/\text{pixel}$.

Sur l'ensemble du protocole de malaxage, les pores observables au MEB ont un diamètre moyen compris entre 20 et $35 \mu\text{m}$ [voir Fig. 4.16(b)]. Ceux-ci sont trop gros pour être détectés en porosimétrie au mercure (le diamètre maximal détecté au mercure est $7 \mu\text{m}$), c'est pourquoi ils n'ont pas été observés dans le paragraphe III.1. Pendant le malaxage acide, leur diamètre moyen est constant et environ égal à $23 \mu\text{m}$, alors que le nombre de pores moyen

par cliché diminue sensiblement, en chutant de 685 à 285 pores par image en 25 min [voir Figs. 4.16(b) et (c)]. Après neutralisation, les pores ont un diamètre plus élevé ($D_p^{\text{moy}} = 33 \mu\text{m}$) mais sont moins nombreux qu'à la fin du malaxage acide. Puis, on observe qu'au cours du malaxage basique, leur diamètre moyen diminue pour atteindre $D_p^{\text{moy}} \simeq 20 \mu\text{m}$ après $\Delta t_B = 4 \text{ h}$, tandis que leur nombre moyen est presque multiplié par 3 sur cet intervalle de temps. Ainsi, les tendances du diamètre et du nombre moyen sont inversées sur l'ensemble du protocole de malaxage : le diamètre des pores micrométrique est maximal quand leur nombre est minimal. Ces tendances indiquent que la proportion de pores millimétriques dans la pâte est globalement constante toute au long du malaxage, ce qui est confirmé par l'évolution de la porosité surfacique [voir Fig. 4.16(d)]. Ainsi, l'analyse d'image des clichés MEB permet de définir la taille moyenne de pores micrométrique et de constater que leur proportion surfacique n'évolue pas au cours du malaxage.

IV Synthèse sur l'effet du protocole de malaxage

Pour conclure, ce chapitre révèle tout d'abord que la comparaison des propriétés mécaniques et texturales, caractérisées par rhéométrie, nano-indentation, physisorption d'azote et porosimétrie, permet de sonder la microstructure des pâtes de boehmite sur des tailles couvrant 7 ordres de grandeurs, réparties entre le centimètre (taille maximale sondée en rhéométrie) et le nanomètre (taille minimale analysable en porosimétrie). Ce large intervalle de taille peut être scindé en 2, de part et d'autre de $1 \mu\text{m}$. Cette échelle de taille, identifiée grâce à la similitude des spectres viscoélastiques mesurés en rhéométrie et nano-indentation, marque la frontière entre les petites ($[1 \text{ nm}; 1 \mu\text{m}]$) et les grandes ($[1 \mu\text{m}; 1 \text{ cm}]$) échelles spatiales présentes dans la microstructure des pâtes de boehmite. Notons que l'intervalle des grandes échelles spatiales comporte une taille caractéristique intermédiaire, associée à la fréquence de coupure f_c des spectres en fréquence mesurés en rhéométrie, mais que dans ce cas, la correspondance entre échelle spatiale et échelle temporelle n'a pas pu être établie (voir "?" sur la Fig. 4.17). En pratique, la gamme de petites tailles est principalement sondée par porosimétrie (physisorption d'azote et porosimétrie au mercure) et nano-indentation, tandis que les grandes échelles spatiales sont détectées par rhéométrie et nano-indentation (voir résumé sur la Fig. 4.17). L'ensemble de ces techniques permet de montrer que parmi les 7 ordres de grandeurs sondés, 6 d'entre eux sont impactés par les conditions opératoires de malaxage ou l'étape de neutralisation. En effet, l'influence du protocole de malaxage s'étend de l'arrangement spatial des agrégats, localisé à l'échelle de la dizaine de nanomètres d'après les résultats de porosimétrie, à l'échelle de la pastille de pâte placée dans le rhéomètre (taille maximale accessible, de l'ordre du cm).

Deuxièmement, ce chapitre met en évidence l'effet des trois étapes du protocole de malaxage sur la microstructure des pâtes. Le malaxage acide affecte peu les grandes tailles de la microstructure des pâtes peptisées. En effet les exposants α et β des spectres viscoélastiques mesurés en rhéométrie sont indépendants des conditions opératoires de cette étape (voir paragraphe II.1.2), et l'élasticité n'augmente que légèrement pendant cette première phase du protocole (voir paragraphe II.2). En revanche, la décroissance du module visqueux G'' à des fréquences de plus en plus élevées (dans la gamme des hautes fréquences $f \in [1 \text{ Hz}; 10 \text{ Hz}]$, voir paragraphe II.1.2) avec l'allongement de la durée Δt_A ou la vitesse Ω_A indique que le malaxage acide induit la rupture d'objets micrométriques. Ce résultat est tout à fait cohérent avec la nette augmentation de la surface spécifique mesurée en physisorption d'azote (voir paragraphe III.1), car la division de gros objets en plus petits peut créer de la surface, en libérant de la porosité non accessible initialement par la molécule sonde. Cependant, le diamètre des pores n'est pas affecté à l'échelle de quelques nanomètres, donc l'effet des conditions opératoires du malaxage acide n'impactent pas ces échelles. Ainsi, le malaxage acide affecte principalement la microstructure des pâtes à l'échelle de quelques micromètres. Ensuite, l'étape de neutralisation induit des changements structuraux aux échelles spatiales responsables de la réponse mécanique aux fréquences comprises entre $[f_c; 10 \text{ Hz}]$, d'après la

modification de l'exposant β (voir paragraphe II.1.2), donc sur l'intervalle de taille encadré par $\sim 1 \mu\text{m}$ et la taille non identifiée (voir "?" sur la Fig. 4.17). Aux plus petites échelles, l'étape de neutralisation² induit la multiplication par 2 du volume poreux et du diamètre des pores inter-agrégats (voir paragraphe III.1). Le doublement de ces propriétés texturales plaide en faveur d'un réarrangement spatial des agrégats par agglomération, pendant la neutralisation. Enfin, le malaxage basique favorise l'homogénéisation des pâtes à l'échelle de $300 \mu\text{m}$, d'après l'évolution de la répartition spatiale de l'élasticité de surface sondée en nano-indentation (voir paragraphe II.2). L'effet des conditions opératoires de cette étape apparaît également à l'échelle de la dizaine de nanomètres, d'après l'évolution des propriétés texturales sondées en porosimétrie. Celles-ci sont pilotées par la déformation γ_{cum} imposée à la pâte depuis le début du malaxage.

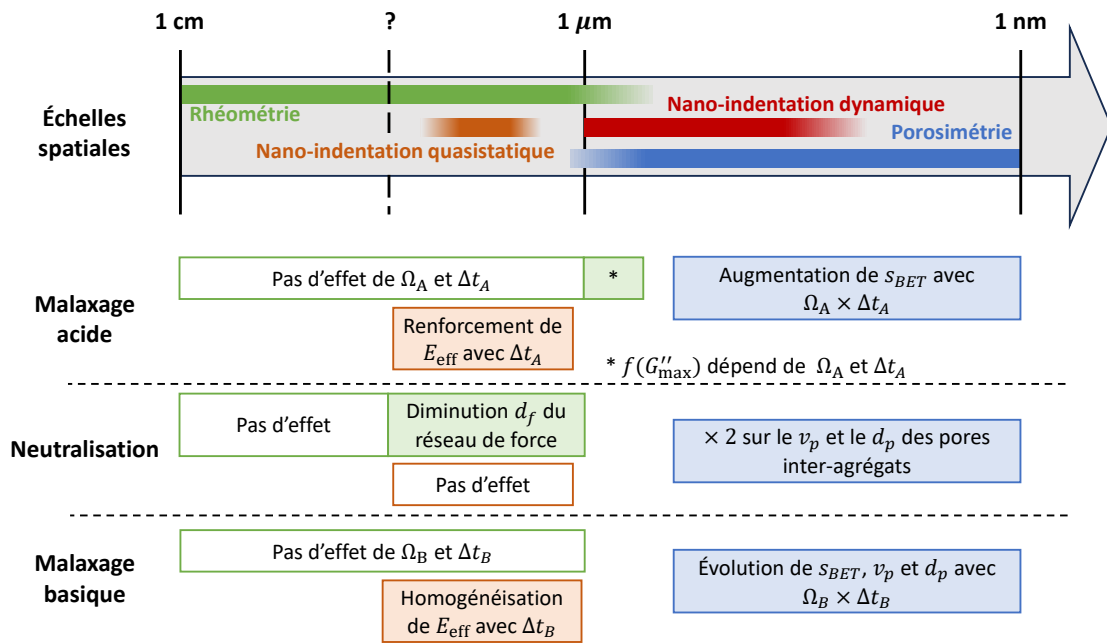


Figure 4.17 – Schéma récapitulatif des gammes de taille sondées par les différentes techniques analytiques, et des principaux effets des étapes de protocole de malaxage (malaxage acide, neutralisation et malaxage basique). La flèche grise schématise les échelles spatiales sondées, et les techniques de caractérisation associées : rhéométrie (encadrés verts), nano-indentation statique ou dynamique (encadrés oranges et rouges) et porosimétrie (physisorption d'azote et porosimétrie au mercure, encadrés bleus). La flèche est définie entre le cm (taille maximale sondée en rhéométrie) et le nm (taille minimale analysable en porosimétrie), avec deux tailles critiques intermédiaires. L'une d'entre elle vaut $\sim 1 \mu\text{m}$ (identifiée grâce à la similitude des spectres viscoélastiques mesurés en rhéométrie et nano-indentation) et marque la frontière entre les petites ([1 nm ; 1 μm]) et les grandes ([1 μm ; 1 cm]) échelles spatiales présentes dans la microstructure des pâtes de boehmite. La seconde, marquée par "?", est associée à la fréquence de coupure f_c des spectres en fréquence mesurés en rhéométrie, mais son ordre de grandeur est inconnu car la correspondance entre échelle spatiale et échelle temporelle n'a pas pu être établie. Nous savons simplement qu'elle est comprise dans l'intervalle des grandes échelles de taille. Sous la flèche grise, les principales observations relatives à l'effet des différentes étapes du protocole de malaxage sont résumées. La couleur de l'encadré renvoie à la technique d'analyse qui a permis l'observation décrite. L'astérisque présent dans l'encadré vert relatif au malaxage acide fait référence au texte en dessous.

2. La neutralisation discutée ici est celle permettant d'atteindre un taux de neutralisation de référence $t_b = 40\%$.

Chapitre 5

Étude de l'effet de la composition des pâtes sur leurs propriétés

Ce chapitre présente la caractérisation de l'influence de la composition des pâtes de boehmite sur leurs propriétés. Plus spécifiquement, on compare ici les propriétés mécaniques et texturales de pâtes neutralisées à des taux de neutralisation t_b variables, compris entre 10 et 130%. Les variations de ce paramètre opératoire induisent *in fine* une variation du pH des échantillons, à fraction massique ϕ en boehmite constante. Afin de s'affranchir des effets dus aux conditions opératoires de malaxage, la vitesse de malaxage est fixée à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm, et la durée totale à 160 min (soit $\gamma_{cum} = 5270$ rev.). L'influence du taux de neutralisation est évaluée sur le suivi *in-situ* du couple délivré par le moteur du malaxeur, puis sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes respectivement caractérisées par rhéométrie et nanoindentation, et par physisorption d'azote, porosimétrie au mercure et microscopie électronique. Les résultats de ces différentes analyses révèlent que le taux de neutralisation impacte significativement la microstructure des pâtes, surtout aux petites échelles spatiales comprises entre ~ 10 nm et ~ 1 μ m. Pour clôturer l'étude expérimentale dédiée aux effets du malaxage, la dernière section de ce chapitre compare l'influence des conditions opératoires de malaxage (étudiés dans le Chapitre 4) et de la composition des pâtes sur leurs propriétés. Le taux de neutralisation apparaît comme le paramètre le plus influent.

Sommaire

I	Caractérisation <i>in-situ</i> : expériences de malaxage	108
II	Caractérisation mécanique <i>ex-situ</i>	109
II.1	Rhéométrie oscillatoire : mesures macroscopiques	109
II.2	Nano-indentation : mesures locales	112
III	Caractérisation texturale <i>ex-situ</i>	114
III.1	Physisorption d'azote et porosimétrie au mercure : porosité comprise entre le nanomètre et le micromètre	114
III.2	Microscope électronique à balayage : porosité supérieure au micromètre	115
IV	Synthèse générale sur les effets des conditions opératoires et de la composition des pâtes, et recherche de descripteurs macroscopiques associés	119

I Caractérisation *in-situ* : expériences de malaxage

L'étude de l'effet de la composition des pâtes est centrée sur celui du taux de neutralisation. Les pâtes analysées sont donc préparées avec des taux t_b variables, tandis que le taux de peptisation et la fraction massique de solide, respectivement fixés à $t_a = 3,4\%$ et $\phi = 41\%$, sont gardés constants. Dans ces conditions, les variations des taux de neutralisation t_b s'obtiennent en modifiant le pH des 11,74 g de solution basique ajoutés lors de l'étape de neutralisation (volume fixé par la conservation de la fraction massique de solide $\phi = 41\%$ wt). La dépendance entre le pH de la solution basique, le taux de neutralisation t_b et le pH final des pâtes neutralisées apparaît sur la Fig. 5.1. Cette Figure indique d'une part que le pH des pâtes évolue linéairement avec t_b , et d'autre part, qu'une faible augmentation du pH de la solution basique de 11,3 à 11,9 suffit à parcourir toute la gamme de t_b étudiée et à induire une forte variation du pH des pâtes (de 5,2 à 8,7).

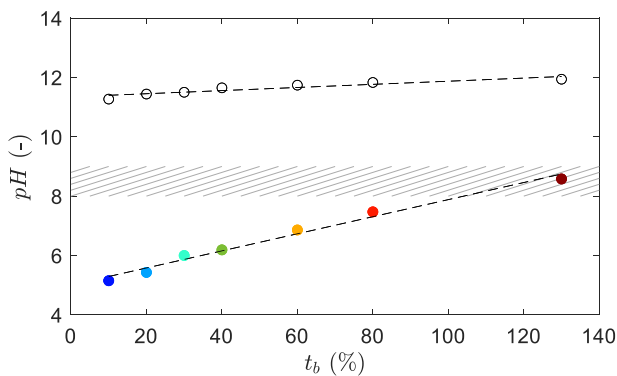


Figure 5.1 – Évolution du pH des pâtes (symboles colorés) et de la solution de neutralisation (symboles vides) en fonction du taux de neutralisation t_b . Le point isoélectrique de la boehmite est indiqué par l'intervalle horizontal hachuré (valeurs extraites de Ref. [192]). Les droites tracées en pointillés soulignent l'évolution linéaire du pH des pâtes et du pH de la solution basique avec le taux de neutralisation t_b .

Ces variations ont deux effets sur le couple et la température mesurés *in-situ*, comme le montre la Fig. 5.2. Tout d'abord, le taux de neutralisation t_b affecte fortement l'évolution du couple, qui présente deux comportements distincts en fonction du pH de la solution basique. En effet, pour $t_b < 30\%$, c'est-à-dire lors de l'injection d'une solution d'ammoniac avec un pH inférieur à 11,5, une chute brutale du couple $\Gamma(t)$ est observée. En revanche, pour $t_b \geq 30\%$, c'est-à-dire lors de l'ajout d'une solution basique dont le pH est supérieur à 11,5, une augmentation rapide de $\Gamma(t)$ est déclenchée. Ce comportement dual résulte de la compétition entre la dilution de la pâte, induite par de l'ajout d'une solution aqueuse, et l'agglomération des agrégats de boehmite favorisée par l'augmentation du pH. Cette compétition est également visible sur la valeur du couple atteinte à la fin du malaxage basique, relevée après $\gamma_{cum} = 5270$ révolutions [Fig. 5.2(b)]. Cette dernière croît fortement avec le taux de neutralisation t_b , jusqu'à une valeur plateau d'environ $12,5 \text{ N} \cdot \text{m}$, atteinte à $t_b \simeq 80\%$. La croissance du couple final peut être considérée comme une manifestation macroscopique de l'agglomération des agrégats, favorisée à l'échelle nanométrique par l'augmentation du pH. Il est intéressant de noter que la saturation du couple se produit à $t_b \simeq 80\%$, pour lequel le pH est inférieur au point isoélectrique (voir la zone rayée dans la Fig. 5.1). Cet effet peut être dû au confinement des agrégats de boehmite, qui sont densément empilés dans les échantillons pâteux. En effet, les mesures de point isoélectrique sont généralement réalisées en milieu dilué, donc dans des suspensions de boehmite où les agrégats sont libres de s'agréger ou de se disperser selon le pH et la force ionique de la solution. Dans les milieux pâtes, la fraction volumique de solide est élevée donc les agrégats de boehmite sont très proches les uns des autres (leur espacement est de l'ordre de leur taille, d'après la définition des pâtes donnée dans le Section I du Chapitre 2), donc leur arrangement est contraint. On peut supposer que le niveau maximal d'agrégation est atteint avant le point isoélectrique dans les pâtes, du fait du confinement des agrégats. Enfin, il faut préciser que les phénomènes de dilution et d'agglomération influent également sur le volume de pâte dans le malaxeur. En effet, la phase de neutralisation a pour effet de réduire le volume des pâtes à $t_b < 30\%$, tandis qu'elle produit une expansion du volume des pâtes à $t_b \geq 30\%$. Le gain de volume est d'autant plus important

que t_b est élevé, ce qui pose des problèmes opératoires en pratique car la pâte peut sortir du malaxeur, après que la totalité de la solution basique ait été introduite. Ces changements de volume peuvent être interprétés comme une manifestation macroscopique de l'agglomération induite par la neutralisation aux petites échelles spatiales.

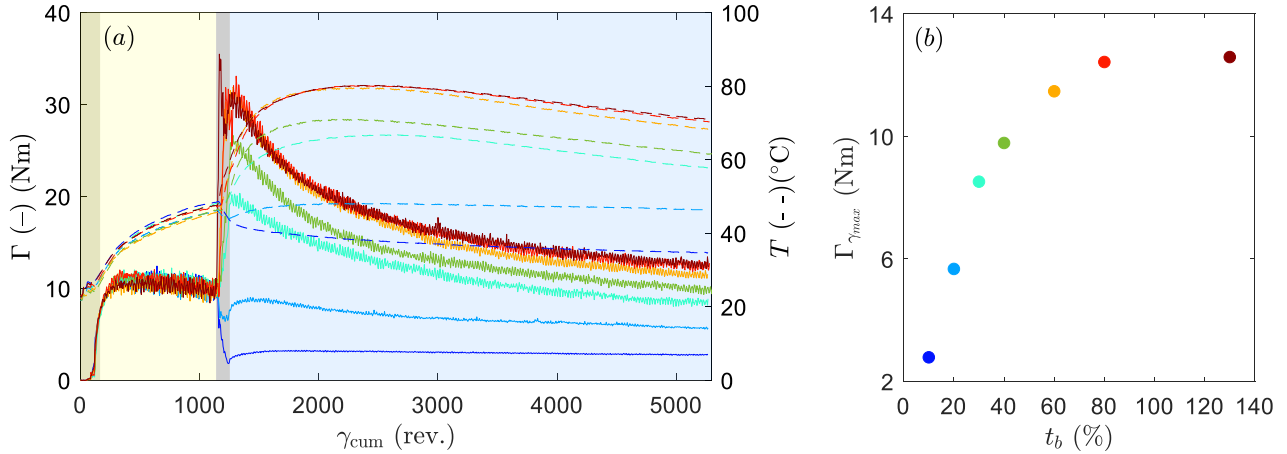


Figure 5.2 – (a) Évolution du couple Γ et de la température T en fonction de la déformation cumulée, pour différentes valeurs de t_b . (b) Valeur finale de couple atteinte à la fin du protocole de référence ($\gamma_{cum} = \gamma_{max} = 5270$ rev.), en fonction du taux de neutralisation. La couleur des courbes indique le taux de neutralisation t_b de l'échantillon malaxé : 10% (●), 20% (●), 40% (●), 60% (●), 80% (●), 130% (●).

II Caractérisation mécanique *ex-situ*

L'effet du taux de neutralisation est ensuite évalué sur la réponse macroscopique des pâtes, sondée par rhéométrie oscillatoire, et sur les propriétés mécaniques analysées par nano-indentation, à l'échelle micrométrique. Dans cette Section, le nombre d'échantillons est réduit à 5. Les taux de neutralisation analysés sont les suivants : 10%, 20%, 40%, 60% et 80%.

II.1 Rhéométrie oscillatoire : mesures macroscopiques

II.1.1 Évolution temporelle de G' , G'' à f et γ fixés

La Fig. 5.3 présente l'évolution temporelle des modules élastique G' et visqueux G'' , et du facteur de perte $\tan \delta$ au cours des 1200 s qui suivent le chargement des pastilles dans le rhéomètre. Ces évolutions, mesurées à force normale imposée $F_n = 25$ N, diffèrent selon le taux de neutralisation t_b de l'échantillon, avec des écarts supérieurs à l'incertitude de mesure. Ainsi, le pH des pâtes affecte leur dynamique de relaxation sous contrainte. Le taux de neutralisation impacte également les valeurs de G' et G'' , à t fixé. Ceux-ci sont d'autant plus importants que t_b est élevé [voir insert de la Fig. 5.3(a) pour $t = 1200$ s], donc l'augmentation du pH de la pâte (toutes choses égales par ailleurs) renforce sa viscoélasticité. Cette dernière est donc beaucoup plus sensible à leur pH, qu'aux conditions opératoires de malaxage étudiées dans le Chapitre 4. Enfin, l'augmentation du taux de neutralisation s'accompagne d'une croissance du facteur de perte [exemple à $t = 1200$ s : $\tan \delta = 0,52$ pour $t_b = 10\%$ à $\tan \delta = 0,90$ pour $t_b = 80\%$, voir Fig. 5.3(c)]. Ainsi, le renforcement de la composante visqueuse des pâtes de boehmite, induit à l'étape de neutralisation (voir paragraphe II.1.1 du Chapitre 4), est d'autant plus marqué que le taux de neutralisation est important.

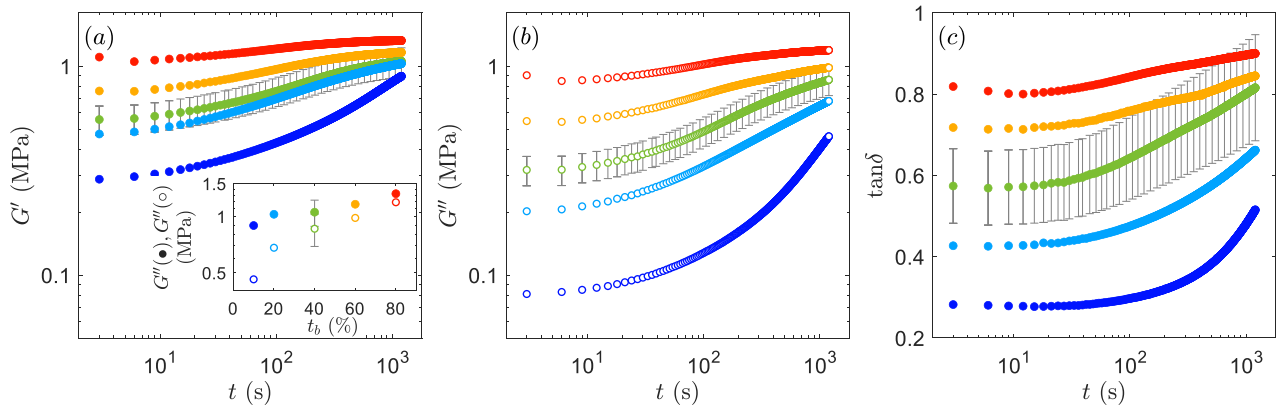


Figure 5.3 – Évolution temporelle du (a) module élastique G' , (b) module visqueux G'' , et (c) facteur de perte $\tan \delta$ mesurés pendant 1200 s après le chargement dans l'entrefer du rhéomètre, sous une force normale $F_n = 25$ Ns. La couleur des symboles indique le taux de neutralisation t_b de chaque échantillon : 10% (●), 20% (◐), 40% (◑), 60% (◒), 80% (◓). La viscoélasticité des pâtes est mesurée en imposant un cisaillement oscillant de faible amplitude ($f = 1$ Hz et $\gamma = 0,1\%$). L'insert présente les valeurs de G' et G'' mesurées à $t = 1200$ s, en fonction de t_b .

II.1.2 Spectres viscoélastiques

Le renforcement de la viscoélasticité des pâtes avec l'augmentation de t_b est également observé à d'autres fréquences (voir Fig. 5.4). En effet, pour chaque fréquence testée lors du balayage en fréquence, on observe $G'(t_b = 80\%) > G'(t_b = 40\%) > G'(t_b = 10\%)$ (idem pour G'').

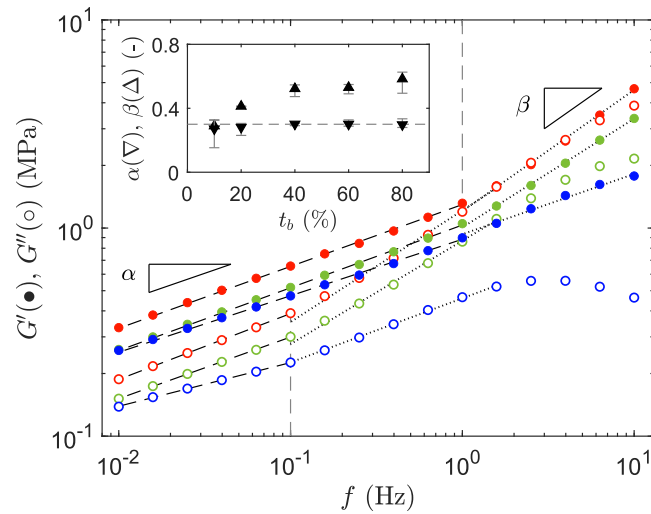


Figure 5.4 – Dépendance en fréquence des modules élastique G' et visqueux G'' de pâtes neutralisées à différents t_b . Seules trois compositions sur cinq sont affichées, pour plus de lisibilité. Les modules G' et G'' présentent deux évolutions en loi puissance, de part et d'autre d'une fréquence critique f_c ($f_c = 0,1$ Hz pour G' et $f_c = 1$ Hz pour G''), matérialisée par une demi-droite verticale. Les données de G' et G'' de chaque échantillon sont décrites par deux fits en loi de puissance, l'un d'exposant α sur l'intervalle basse fréquence $[f_{min}; f_c]$ et l'autre d'exposant β sur l'intervalle haute fréquence $[f_c; f_{max}]$. f_{min} vaut 0,01 Hz pour G' et G'' , et f_{max} vaut 1,58 Hz pour G' (évolution différente d'une loi de puissance au-delà de $f > f_{max}$) et 1 Hz pour G'' . L'insert présente les valeurs moyennes des exposants α et β d'un même échantillon, respectivement calculés comme les moyennes suivantes : $\alpha = 1/2(\alpha(G') + \alpha(G''))$ et $\beta = 1/2(\beta(G') + \beta(G''))$. La couleur des symboles indique le taux de neutralisation t_b de chaque échantillon : 10% (●), 40% (◑), 80% (◓).

Le taux de neutralisation t_b affecte peu l'allure des dépendances en fréquences des modules élastique G' et visqueux G'' (voir Fig. 5.4). En effet, ceux-ci présentent deux évolutions en loi puissance, de part et d'autre d'une

fréquence critique f_c commune aux cinq échantillons de pH différent. Les fréquences critiques associées à G' et G'' valent respectivement 0,1 Hz et 1 Hz, soit les mêmes valeurs que celles relevées dans le chapitre dédié aux effets de la vitesse et de la durée de malaxage (voir paragraphe II.1 du Chapitre 4). L'existence de fréquences communes implique que la réponse mécanique de tous les échantillons dépend d'une même taille caractéristique, qui n'est impactée ni par la vitesse et la durée de malaxage, ni par leur pH. Ainsi, la correspondance entre échelles spatiales et échelles temporelles établie dans le Chapitre 4 grâce à la comparaison des spectres analysés en rhéométrie et en indentation dynamique, reste valable pour l'étude des pâtes neutralisées. Sur l'intervalle de fréquence $[0,01 \text{ Hz}; f_c]$, les spectres viscoélastiques suivent une loi de puissance d'exposant α . Celui-ci est indépendant de t_b (voir insert de la Fig. 5.4), donc le pH des pâtes n'induit pas de changements structuraux aux échelles spatiales responsables de la réponse mécanique des pâtes aux basses fréquences. Au contraire, sur l'intervalle $[f_c; 10 \text{ Hz}]$, l'exposant β augmente avec le taux de neutralisation, donc la microstructure des pâtes est modifiée aux échelles spatiales associées (comprises entre $\sim 1 \mu\text{m}$ et une taille supérieure non identifiée inférieure au cm). À l'instar de l'interprétation proposée dans la paragraphe II.1.2 du Chapitre 4, les variations de β peuvent être reliées à une évolution de la dimension fractale d_f du réseau percolé qui porte la réponse mécanique, en utilisant les travaux de Muthukumar [254]. En l'occurrence, l'augmentation de β de 0,30 pour $t_b = 10\%$ à 0,58 pour $t_b = 80\%$ entraîne une diminution de d_f de 2,2 à 1,9. Ainsi, la répartition spatiale du réseau de force des pâtes peu neutralisées est intermédiaire entre un cube ($d_f = 3$, les forces se propagent dans toutes les directions de l'espace) et un ensemble de plan ($d_f = 2$), tandis que celle des pâtes fortement neutralisées est intermédiaire entre l'ensemble de plan et une structure fibrillaire ($d_f = 1$).

II.1.3 Viscoélasticité non-linéaire

Enfin, le balayage en amplitude révèle que la viscoélasticité non-linéaire des pâtes ne dépend pas du taux de neutralisation, sur la gamme de déformation testée. Ainsi, seul le comportement d'une pâte sur les cinq est présenté sur la Fig. 5.5, en l'occurrence la pâte neutralisée à $t_b = 60\%$, puisque les autres sont similaires. Aux faibles déformations, la contrainte σ croît linéairement jusqu'à $\sigma = 1,6 \text{ kPa}$, comme le souligne le fit linéaire représenté par la droite noire sur la Fig. 5.5(a). Dans cette gamme d'amplitudes de déformation, appelée régime linéaire, la structure de l'échantillon est sondée sans être altérée donc sa réponse est indépendante de γ : les modules G' et G'' sont constants. À partir de la déformation seuil γ_{NL} , indépendante de t_b , la contrainte cesse d'évoluer linéairement (voir insert et traits noirs verticaux sur la Fig. 5.5). On entre alors dans le régime

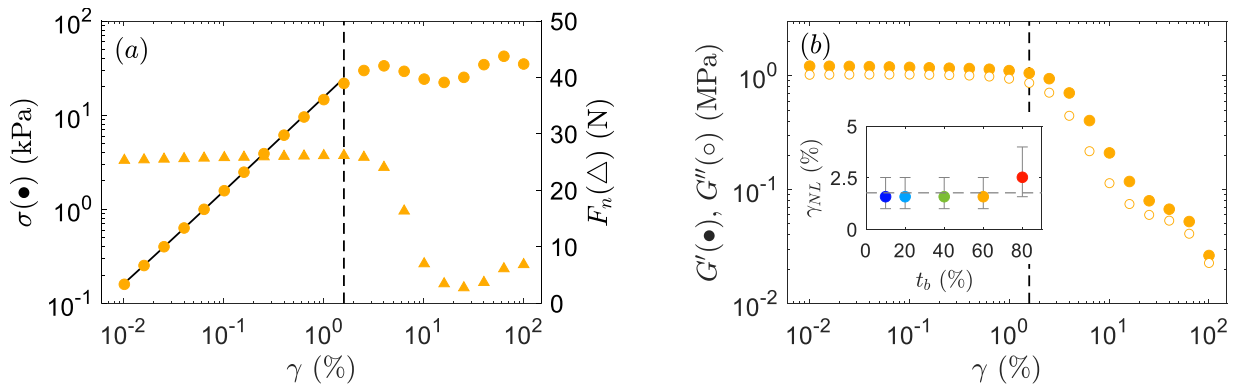


Figure 5.5 – Dépendance en amplitude de déformation γ (a) de la contrainte σ et de la force normale F_n et (b) des modules élastiques G' et visqueux G'' , pour une pâte neutralisée à $t_b = 60\%$ sondée à $f = 1 \text{ Hz}$. La droite noire continue souligne l'évolution linéaire de la contrainte σ aux faibles déformations (régime linéaire). La déformation γ_{NL} de sortie du régime linéaire est indiquée par les traits noirs verticaux. L'insert présente l'évolution de γ_{NL} en fonction du taux de neutralisation t_b .

non-linéaire, dans lequel les déformations sont suffisamment importantes pour modifier la microstructure des échantillons. Dès lors, G' et G'' décroissent avec l'augmentation de γ . Néanmoins, le module élastique G' reste strictement supérieur au module visqueux G'' , donc la structure de la pâte se déforme mais ne s'écoule pas. De plus, la chute de la force normale F_n et l'allure de la pastille après le déchargement du rhéomètre, identique à celle observée sur la Fig. 4.7, indiquent que cette déformation s'accompagne d'une facturation du matériau. Cette dernière rappelle que l'évolution des modules viscoélastiques est à considérer avec prudence dans le régime non-linéaire, puisqu'après fracturation, l'échantillon ne remplit plus l'entière de l'entrefer. Enfin, il faut noter que les spectres en amplitude présentés sur la Fig. 5.5 sont identiques à ceux observés dans la sous-partie dédiée à l'étude des effets de la vitesse et de la durée de malaxage. Ainsi, la viscoélasticité non-linéaire des pâtes, sondée à différentes déformations, ne dépend ni des conditions opératoires de malaxage, ni de leur pH.

Pour conclure, cette section révèle que le taux de neutralisation des pâtes de boehmite affecte leur dynamique de relaxation après chargement à $F_N = 25 N$. De plus, le pH des pâtes modifie leur réponse aux hautes fréquences ($f \in [f_c; 10 \text{ Hz}]$) donc leur microstructure aux échelles spatiales comprises entre $\sim 1 \mu\text{m}$ et une taille supérieure non identifiée inférieure au cm. En revanche, le taux de neutralisation n'influe pas sur leur structure aux grandes échelles spatiales (comprises entre la taille intermédiaire et $\sim 1 \text{ cm}$), ni sur leur comportement non-linéaire qui reste fragile quelque soit le pH de l'échantillon. Afin de compléter l'identification des effets de la composition des pâtes sur leur microstructure, l'élasticité de surface est caractérisée par nano-indentation quasistatique.

II.2 Nano-indentation : mesures locales

Premièrement, les modules effectifs d'indentation E_{eff} sont analysés statistiquement en fonction du taux de neutralisation des pâtes. D'après les résultats de la Fig. 5.6, E_{eff} croît exponentiellement avec t_b . Ainsi, le renforcement de la viscoélasticité des pâtes avec l'augmentation du pH, observé à l'échelle macroscopique dans le paragraphe précédent, est aussi observé à l'échelle de quelques micromètres. Cependant, la dynamique de croissance des modules d'indentation E_{eff} est plus rapide que celle des modules G' qui augmentent plutôt linéairement (voir insert de la Fig. 4.3). De ce fait, les valeurs de E_{eff} couvrent 2 décades sur la gamme de t_b analysée, alors que celles de G' augmentent à peine d'un facteur 1,5. De plus il faut noter qu'à t_b fixé, les valeurs de E_{eff} s'étendent sur une décade, donc que les modules locaux sont probablement hétérogènes.

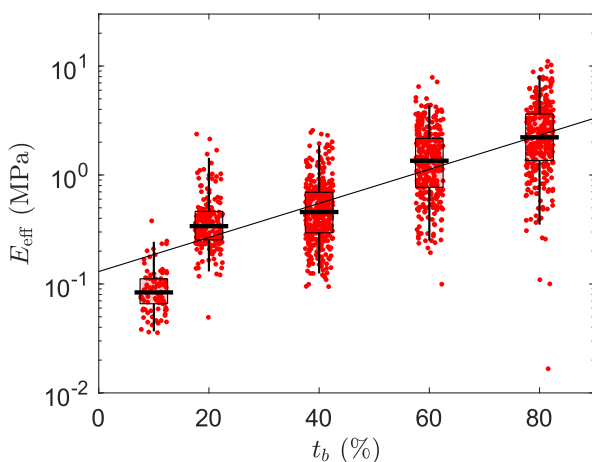


Figure 5.6 – Évolution du module effectif d'indentation E_{eff} en fonction du taux de neutralisation t_b des pâtes de boehmite. Chaque point rouge correspond à une valeur de E_{eff} . Les diagrammes en boîte tracés en noir indiquent la répartition statistique des modules par composition, évaluée respectivement sur 90, 197, 389, 332 et 311 valeurs pour $t_b = 10\%$, 20% , 40% , 60% et 80% . La droite noire souligne la croissance exponentielle des modules avec t_b (guide pour les yeux, $E_{\text{eff}} \sim \exp(t_b/28)$).

L'hétérogénéité des modules d'indentation est confirmée par les cartographies des Figs. 5.7(a)–(e). Celle-ci, indiquée par les larges gammes de E_{eff} , est d'autant plus importante que le taux de neutralisation t_b est élevé. L'hétérogénéité des modules d'indentation peut être rationalisée en décomposant les fonctions de distribution

de E_{eff} en somme de deux gaussiennes [voir Figs. 5.7(f)–(j)]. Cette décomposition fait alors apparaître deux populations d'élasticité différente : une population molle (“faibles” valeurs de E_{eff} , courbes bleues sur la Fig. 5.7) et une population dure (“fortes” valeurs de E_{eff} , courbes rouges sur la Fig. 5.7), qui évoluent avec le taux de neutralisation des pâtes. Avant de s'intéresser à l'effet de t_b sur ces deux populations, il faut noter que ces dernières se distinguent spatialement l'une de l'autre sur les cartographies de la Fig. 5.7. En effet, on distingue des zones de couleurs homogènes, dont le diamètre est de l'ordre de la largeur de la carte, indiquant la présence de régions molles et de régions plus dures [Figs. 5.7(b),(c) et (e) notamment]. Ainsi, la structure des pâtes de boehmite, sondée à l'échelle de $300 \mu\text{m}$, apparaît comme un ensemble d'inclusions dures dans une matrice molle.

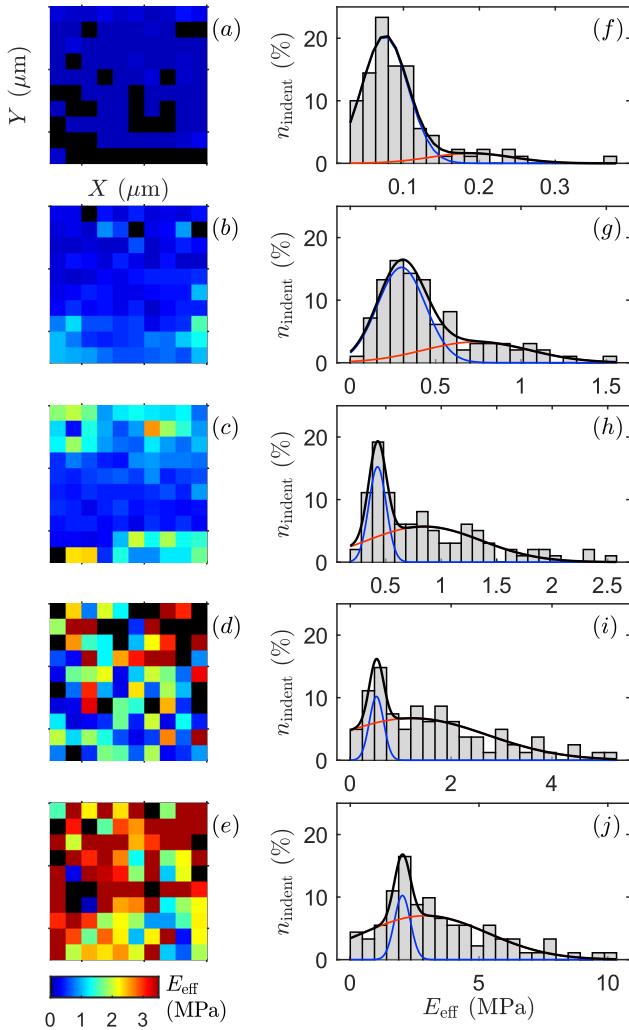


Figure 5.7 – Évolution des modules d’indentation effectifs E_{eff} de pâtes neutralisées à $t_b = 10, 20, 40, 60$ et 80% (de haut en bas), mesurés sur une grille 2D. Les Figs. 5.7(a) à (e) sont des cartographies de l’élasticité des pâtes, sur une surface de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ($10 \times 10 = 100$ indentations, espacées de $30 \mu\text{m}$). La couleur des cases code la valeur de E_{eff} , à l’exception de la couleur noire qui indique les indentations inexploitable. Les Figs. 5.7(f) à (j) présentent les fonctions de distributions des modules d’indentation E_{eff} . Celles-ci sont décomposées en somme de deux gaussiennes : les courbes bleues et noires représentent les deux gaussiennes et la courbe rouge indique leur somme.

Quantifions à présent l’effet du taux de neutralisation sur les deux populations d’élasticité différente. Les modules E_{eff} moyens des deux populations augmentent avec t_b [voir Fig. 5.8(a)]. Ainsi, la croissance des modules E_{eff} médians, observée sur la Fig. 5.6, provient d’un renforcement de l’élasticité des deux populations. De plus, l’augmentation du taux de neutralisation provoque une baisse du nombre maximal d’indentation associé à la population molle et une croissance de celui de la population dure [voir Figs. 5.8(b) et (c)]. Ces tendances opposées s’accompagnent d’une inversion progressive des proportions des deux populations : à faible t_b la population molle est prédominante dans l’histogramme de E_{eff} , tandis qu’à fort t_b les inclusions dures sont majoritaires. Ces résultats révèlent donc que l’augmentation du taux de neutralisation modifie la microstructure des pâtes de boehmite à l’échelle de $300 \mu\text{m}$, en faisant croître le nombre d’inclusions dures et en renforçant l’élasticité des

inclusions dures tout comme celle des zones plus molles.

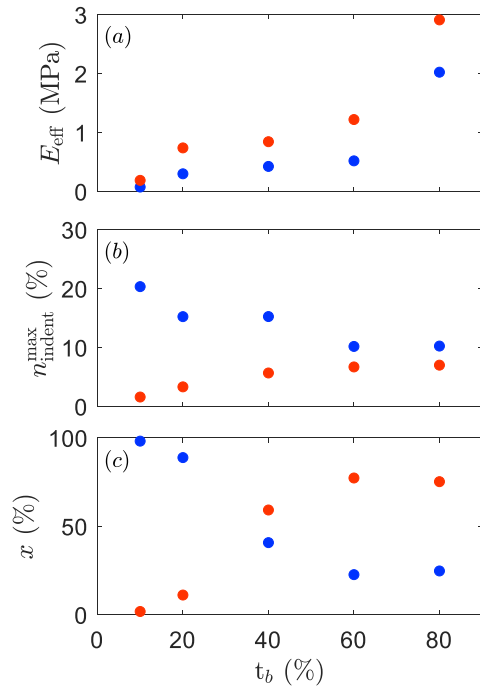


Figure 5.8 – Effet du taux de neutralisation t_b sur les paramètres décrivant les populations de E_{eff} , déconvoluées des fonctions de distribution de la Fig. 5.7 : (a) le module d'indentation moyen E_{eff} , (b) le nombre d'indentation maximal $n_{\text{indent}}^{\text{max}}$, et (c) la proportion surfacique x , calculée comme le rapport entre l'aire sous la courbe de chaque population et la somme des deux aires. Les symboles bleus et rouges caractérisent respectivement les populations molles et dures.

Ce paragraphe clôture l'étude de l'effet de la composition des pâtes sur leurs propriétés mécaniques. Cette étude a montré que le taux de neutralisation modifie la viscoélasticité des pâtes à haute fréquence ($f \in [f_c ; 10 \text{ Hz}]$ appliquée en rhéométrie) et leur élasticité locale à l'échelle de $300 \mu\text{m}$. Ainsi, t_b influe sur la microstructure des pâtes à des échelles supérieures au μm . L'influence de ce paramètre à plus petite échelle est étudiée dans la Section suivante, en analysant les pâtes neutralisées à différents t_b en physisorption d'azote, porosimétrie au mercure et microscopie électronique à balayage.

III Caractérisation texturale *ex-situ*

III.1 Physisorption d'azote et porosimétrie au mercure : porosité comprise entre le nanomètre et le micromètre

L'effet du taux de neutralisation est évalué sur les propriétés texturales des pâtes. Tout d'abord, cet effet est observé sur les isothermes azote et les distributions poreuses extraites des isothermes azote et mercure [voir Fig. 5.9]. Les isothermes azote, illustrés sur la Fig. 5.9(a), présentent une forme de type IV, ce qui suggère que tous les échantillons testés sont mésoporeux [133]. En revanche, le type d'hystérèse semble varier avec la composition. En effet, les isothermes des pâtes neutralisées à des taux compris entre $t_b = 10\%$ et $t_b = 80\%$ présentent des hystérèses de type H2, alors que celle de l'échantillon neutralisé à $t_b = 130\%$ tend plutôt vers une forme H3. Cette observation suggère que le réseau de pores de la pâte neutralisée à $t_b = 130\%$ contient des macropores, ce qui n'est pas le cas des pâtes neutralisées à t_b plus faible, ou qu'elle est composée d'agglomérats non rigides [141]. L'hystérèse de type H2 indique que les pâtes neutralisées à $t_b \leq 80\%$ comportent des pores interconnectés et/ou en forme de bouteille [133]. L'apparition de macropores, indiquée par l'hystérèse H3 de la pâte la plus neutralisée, est cohérente avec l'évolution des distributions poreuses présentées sur les Figs. 5.9(b) et 5.9(c). En effet, l'augmentation du taux de neutralisation s'accompagne d'un élargissement des distributions poreuses en

direction des macropores. Les distributions extraites des mesures à l'azote indiquent notamment l'apparition de pores plus grands mais moins nombreux¹ à mesure que le pH augmente. Les résultats de la porosimétrie au mercure mettent en évidence la croissance du volume macroporeux avec celle de t_b , en présentant l'étalement croissant de la population de grands pores à des diamètres supérieurs à 50 nm.

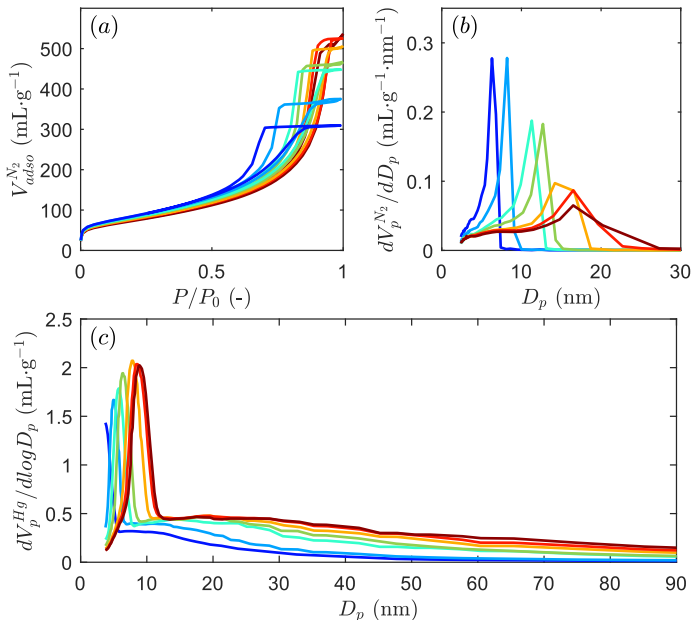


Figure 5.9 – Influence du taux de neutralisation des pâtes de boehmite sur (a) les isothermes d'adsorption - desorption d'azote, et sur les distributions poreuses extraites (b) des isothermes de désorption azote exploitées avec le modèle BJH et (c) des isothermes d'intrusion de mercure. La couleur des symboles code le taux de neutralisation t_b de chaque échantillon : 10% (●), 20% (●), 30% (●), 40% (●), 60% (●), 80% (●), 130% (●). Tous ces échantillons ont été malaxés à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm pendant 160 min.

L'élargissement des deux distributions de taille de pores est cohérent avec l'évolution des propriétés texturales supplémentaires rapportées dans la Fig. 5.10. En effet, la surface spécifique diminue linéairement avec le taux de neutralisation [voir Fig. 5.10(a)], en accord avec l'évolution vers des pores plus grands mais moins nombreux visible sur la Fig. 5.10(a). De plus, les volumes mésoporeux et macroporeux présentés dans la Fig. 5.10(b) augmentent pour des valeurs de t_b croissantes, mais suivent deux tendances différentes. Le volume mésoporeux augmente faiblement jusqu'à $pH = 6,9$, avant de saturer autour de $0,78 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ selon l'analyse de l'azote (comparé à $0,66 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ mesuré par porosimétrie à intrusion de mercure), tandis que le volume macroporeux croît linéairement avec t_b . Par conséquent, les pâtes de boehmite deviennent progressivement plus poreuses à mesure que le taux de neutralisation augmente. Cette augmentation du volume des pores coïncide avec une celle du diamètre moyen des pores pour les deux populations [voir Figs. 5.10(c) et 5.10(d)]. On peut noter que le diamètre moyen de la population des grands pores est significativement plus affecté que celui de la population des petits pores, comme cela a été observé dans la Section III du Chapitre 5. Ainsi, la composition des pâtes influe sur l'agencement des agrégats, donc engendre des changements structuraux à des échelles spatiale de l'ordre de la dizaine de nm.

III.2 Microscope électronique à balayage : porosité supérieure au micromètre

La texture de quelques échantillons est ensuite analysée à une échelle beaucoup plus grande, allant de quelques micromètres au millimètre, grâce à des clichés MEB. En l'occurrence, des grumeaux secs provenant de trois pâtes neutralisées à $t_b = 10\%$, 40% et 80% sont imagés en observation directe (sur scotch carbone) [voir Figs. 5.12(a)–(c)] puis en section polie [voir Figs. 5.12(d)–(e)]. Premièrement, l'observation directe des grumeaux de pâtes à

1. Le nombre de pores de taille D_p peut être estimé comme le rapport du volume poreux associé au diamètre de pore D_p dans la distribution de la taille des pores au volume d'un pore sphérique de diamètre D_p ou d'un pore cylindrique de diamètre D_p et de longueur typique de 20 nm. Nous avons vérifié que les deux estimations donnent les mêmes tendances pour l'évolution du nombre de pores.

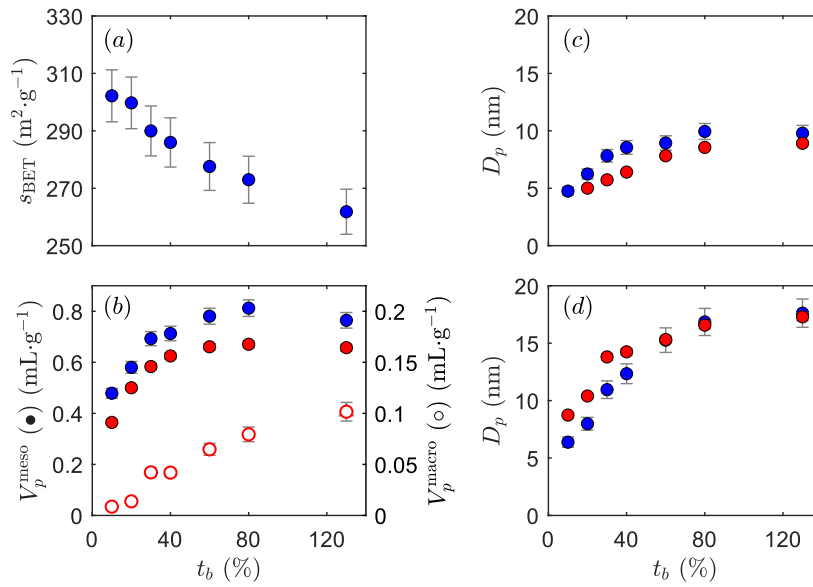


Figure 5.10 – Influence du taux de neutralisation sur les propriétés texturales d'une pâte de référence au cours du malaxage. (a) Surface spécifique s_{BET} , (b) volume mésoporeux V_p^{meso} (symboles pleins) et macroporeux V_p^{macro} (symboles vides), et diamètre moyen des pores D_p des premières (c) et deuxièmes (d) populations de pores déconvoluées en fonction de la déformation accumulée γ_{cum} (voir Section I.3.2 du Chapitre 3 pour les détails concernant la déconvolution). Les couleurs des symboles correspondent à la technique de caractérisation utilisée : adsorption d'azote (bleu) et porosimétrie du mercure (rouge). Les points manquants dans les données relatives au mercure résultent du fait que la technique ne détecte pas les pores d'un diamètre inférieur à 3,7 nm. Les barres d'erreur indiquent l'incertitude telle qu'elle est expliquée dans la Section I.3.2 du Chapitre 3.

un grossissement $\times 1000$ révèle deux morphologies de surface différentes (présentes aux trois t_b). La première, identifiée par le chiffre 1 et majoritaire sur la Fig. 5.11, paraît relativement lisse, tandis que la seconde est locale et présente d'avantage d'aspérités. Nous pensons que la morphologie de type 1 correspond à la surface externe du grumeau, définie à la formation de celui-ci (i.e., quand la pâte est sortie du malaxeur puis déposée dans un plateau et placée à l'étuve) car son relief est continu. Au contraire, les contours de la morphologie 2 sont nettement définis et anguleux, laissant supposer qu'une fraction du grumeau s'est détachée. Ce scénario est tout à fait envisageable car les pâtes sèches sont fragiles et cassantes. Ainsi, la morphologie 1 peut être associée à une croûte, formée à la surface du grumeau pendant son séchage, et la morphologie 2 à la texture interne du grumeau. L'observation à plus fort grossissement ($\times 20000$) de la morphologie 1 révèle différentes textures, selon le taux de neutralisation de la pâte. En effet, les clichés des Figs. 5.12(a-c) paraissent de plus en plus poreux avec l'augmentation de t_b . Néanmoins, il est difficile d'estimer la taille des pores ou des agglomérats de boehmite, car la structure des grains semble désorganisée et la résolution des clichés n'est pas suffisante. L'observation de la morphologie 2 au même grossissement, ne révèle aucune variation de texture interne des grumeaux avec le taux de neutralisation de la pâte (images non montrées).

Deuxièmement, les clichés obtenus sur section polie à faible grossissement ($\times 20$) sont présentés sur les Figs. 5.12(d)-(f). Ces images sont les seules que nous ayons sur la série d'échantillons à taux de neutralisation variable (1 cliché par échantillon ici contre 3 clichés par échantillons dans le paragraphe III.2 du Chapitre 4), donc nous ne discuterons pas quantitativement de l'effet de la composition sur la texture des pâtes à l'échelle du micromètre (résolution spatiale de 3,44 μm). En effet, on observe sur ces images la présence de fractures et de macropores micrométriques. Comme discutés dans le Paragraphe III.2 du Chapitre 4, les fissures qui se propagent à la fois dans la matrice de boehmite et dans les pores remplis de résine, et qui ont un niveau de gris différent de celui de la résine (plus foncé en l'occurrence) se forment après enrobage du grumeau dans la résine. Néanmoins,

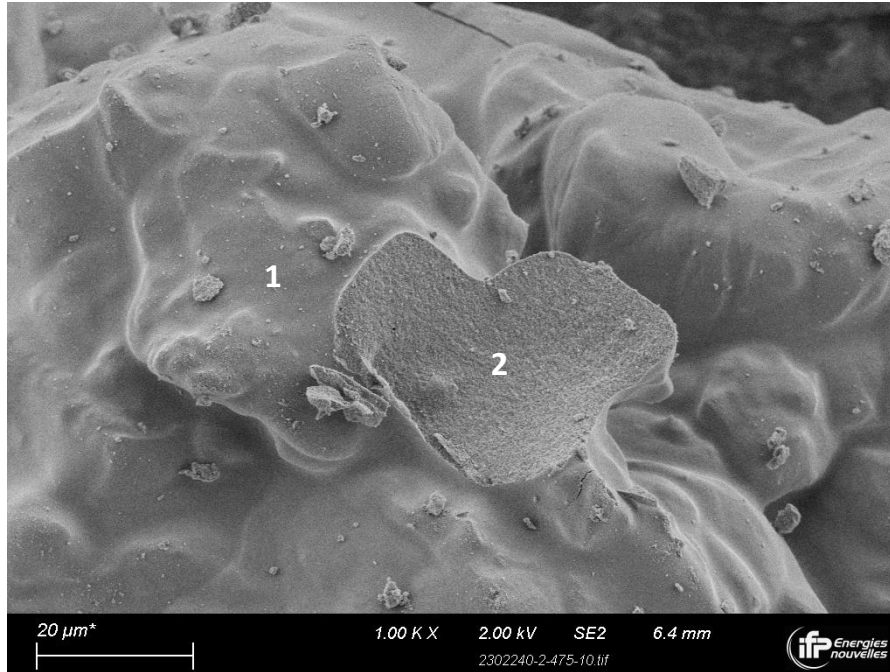


Figure 5.11 – Cliché MEB d'une pâte de boehmite neutralisée à $t_b = 40\%$, déposée sur un scotch carbone et imagée en observation directe. Les régions numérotées 1 et 2 indiquent deux morphologies de surface différentes, respectivement associées à la croûte du grumeau formée lors de son séchage, et à sa texture interne révélée après la rupture d'un fragment du grumeau sec.

il apparaît sur l'échantillon neutralisé à $t_b = 80\%$ que certaines fissures ont le même niveau de gris que la résine [voir flèches blanches sur Fig. 5.12(f)], ce qui suggère qu'elles sont apparues avant enrobage. La pâte neutralisée à $t_b = 80\%$ semble donc plus fragile que les deux autres. Quant au nombre de fissures formées après enrobage, il est du même ordre de grandeur pour les trois compositions. Les trois pâtes semblent donc avoir la même résistance mécanique au polissage. Enfin, le nombre et la taille des macropores semblent diminuer avec l'augmentation du taux de neutralisation. L'interprétation de cette tendance est délicate. Celle-ci peut provenir d'une part, de l'augmentation du volume de pâte malaxé avec celle du taux de neutralisation. En effet, il a été observé dans la Section I de ce Chapitre, que la phase de neutralisation d'une pâte à $t_b = 10\%$ la dilue et réduit son volume, alors que la neutralisation d'une pâte à $t_b = 80\%$ favorise l'agglomération des agrégats et induit une expansion de son volume à l'échelle de la cuve du malaxeur. Le volume de pâte étant minimal à $t_b = 10\%$, le volume d'air qui occupe le reste de la cuve de malaxage est donc maximal. Ainsi, on peut supposer que des bulles d'air sont piégées dans la pâte, au cours du malaxage. La quantité d'air incorporé serait donc d'autant plus importante que le volume de pâte est faible (i.e., que la surface libre de pâte est grande). D'autre part, la diminution apparente du nombre et de la taille des pores micrométriques peut provenir d'un changement dans la rhéologie des pâtes avec t_b , sous cisaillement continu. En effet, les pâtes de boehmite sont décrites dans la littérature comme des fluides à seuil rhéo-fluidifiant [145, 191]. Or, la surface libre de la pâte (interface pâte / air) correspond à la zone la moins cisailée de la cuve de malaxage, donc à la zone où la pâte a le plus de chance d'avoir un comportement solide (si la contrainte est inférieure à la contrainte seuil). En supposant que la contrainte seuil augmente avec le taux de neutralisation, la pâte aurait donc un comportement d'autant plus "solide" que t_b est élevé, donc une résistance à la pénétration de bulle d'air d'autant plus grande.

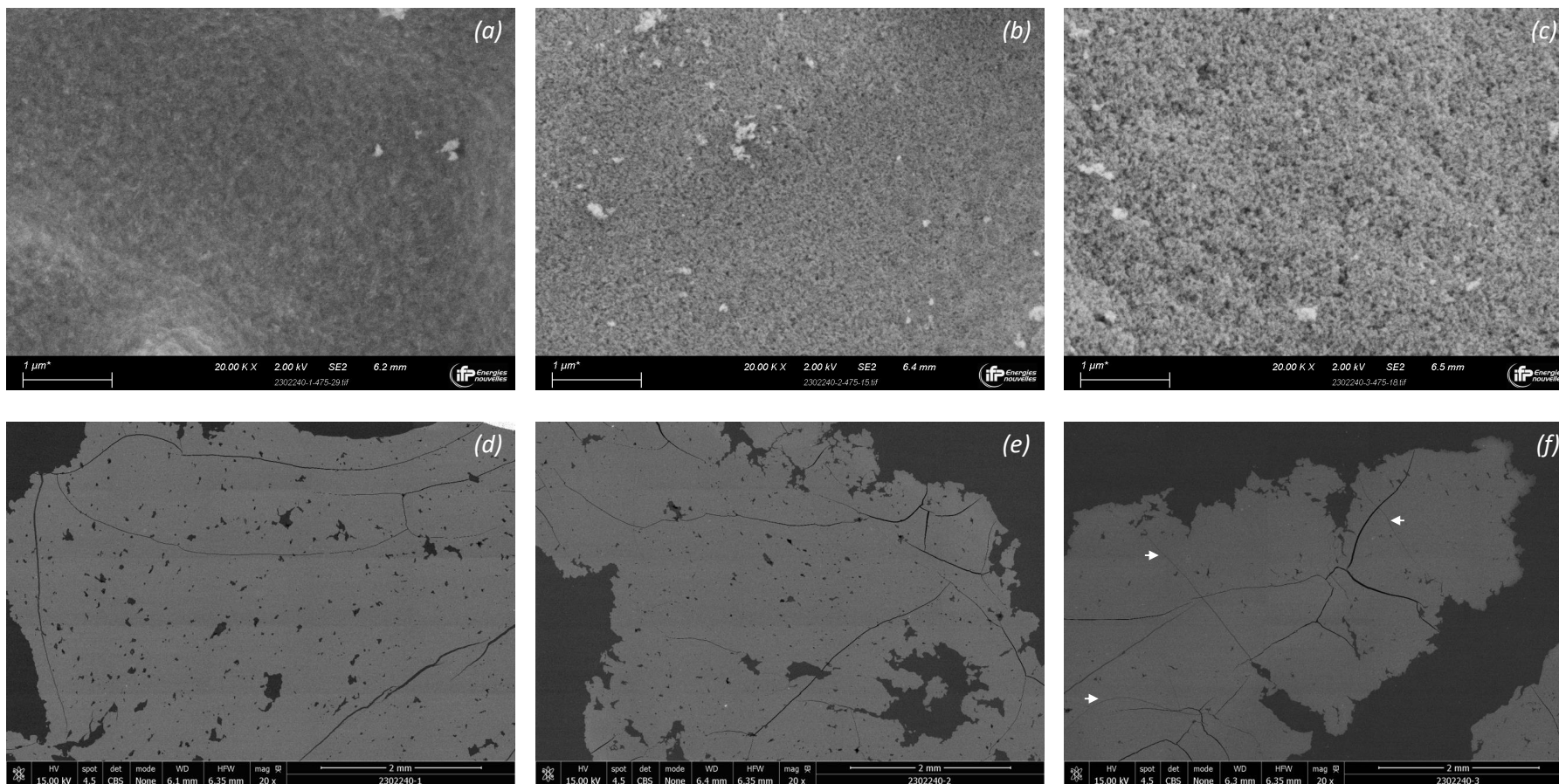


Figure 5.12 – Images MEB de pâtes neutralisées à différents taux de neutralisation t_b : 10% (clichés (a) et (d)), 40% (clichés (b) et (e)), 80% (clichés (c) et (f)). Les échantillons sont des grumeaux de pâte séchée à 110°C déposés sur du scotch carbone (clichés (a–c)) ou enrobés d’une résine polymère puis polis sur une section plane pour imager l’intérieur du grumeau (clichés (d–f)). Sur ces images, la résine apparaît en gris foncé et la pâte de boehmite en gris clair. Les flèches blanches présentes sur le cliché (f) mettent en évidence des fissures existantes dans le matériau avant enrobage. Celles-ci sont caractérisées par le fait qu’elles présentent le même niveau de gris que la résine, contrairement aux fissures formées par le polissage, qui apparaissent en noir.

IV Synthèse générale sur les effets des conditions opératoires et de la composition des pâtes, et recherche de descripteurs macroscopiques associés

Pour conclure, ce chapitre a mis en évidence l'effet du taux de neutralisation sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes. L'étude de ces dernières indique que le pH des pâtes induit des changements structuraux à des échelles comprises entre la dizaine de nanomètre et une taille intermédiaire entre le micromètre et le centimètre. Cette gamme de taille est identique à celle identifiée dans le Chapitre 4, donc les conditions opératoires (vitesse et durée de malaxage) et le taux de neutralisation modifient la microstructure des pâtes de boehmite aux mêmes échelles spatiales. Pour rappel, l'échelle minimale d'influence de ces trois paramètres opératoires est déterminée d'après la sensibilité des pores inter-agrégats (diamètre ~ 10 nm) caractérisés par porosimétrie. L'échelle maximale est associée à une fréquence de coupure f_c unique, identifiée sur les spectres viscoélastiques mesurés en rhéométrie. La correspondance entre échelle spatiale et échelle temporelle est identifiée dans le Chapitre 4, par comparaison des spectres viscoélastiques de rhéométrie et d'indentation. Les tailles maximales sondées par ces deux techniques étant respectivement de l'ordre du centimètre et du micromètre, la taille caractéristique associée à f_c doit être comprise dans cet intervalle d'échelles spatiales.

Au-delà de la gamme de tailles impactée, il est intéressant de comparer la sensibilité des propriétés des pâtes aux conditions de malaxage et au taux de neutralisation. Pour cela, les résultats obtenus sur des pâtes neutralisées sont utilisés (i.e., pâtes prélevées pendant le malaxage basique uniquement, parmi les échantillons du Chapitre 4). Tout d'abord, l'effet du taux de neutralisation est prédominant sur les propriétés mécaniques des pâtes. En effet, une fois la neutralisation effectuée, les modules élastique G' et visqueux G'' des pâtes neutralisées n'évoluent pas pendant la phase de malaxage basique (valeurs moyennes $G' \simeq 1,2$ MPa et $G'' \simeq 0,84$ MPa pour $t_b = 40\%$, mesurées à $t = 1200$ s après le chargement. Voir Fig. 4.4). Au contraire, l'augmentation du taux de neutralisation de 10 à 80% engendre une croissance de 50% des modules élastique et visqueux (augmentation respective de 1 à 1,5 MPa et de 0,5 à 1 MPa). De plus, le taux de neutralisation impacte significativement l'exposant β des spectres viscoélastiques à haute fréquence (rhéométrie oscillatoire à $f \in [f_c; 10$ Hz]) donc modifie la microstructure des pâtes à des échelles comprises entre le micromètre et une taille supérieure, intermédiaire entre le micromètre et le cm, ce qui n'est pas le cas des conditions opératoires de malaxage. La prédominance de l'effet de la composition des pâtes s'observe également sur l'élasticité locale des pâtes, mesurée en nano-indentation. En effet, l'allongement de la durée du malaxage basique, de $\Delta t_B = 3$ min à $\Delta t_B = 4$ h s'accompagne d'une décroissance des modules d'indentation sur une demi-décade ($E_{\text{eff}} \sim \gamma_{\text{cum}}^{-0,47}$ décroît de 2 à 0,5 MPa d'après la Fig. 4.8). Au contraire, l'augmentation du taux de neutralisation engendre une croissance exponentielle de E_{eff} [$E_{\text{eff}} \sim \exp(t_b/28)$, voir Fig. 5.6, où t_b est en %] sur une décade. Ainsi, la microstructure des pâtes neutralisées est beaucoup plus sensible à la composition de la pâte qu'aux conditions du malaxage basique, aux grandes échelles spatiales.

Deuxièmement, la sensibilité prédominante du taux de neutralisation s'observe également sur les propriétés texturales des pâtes, donc sur leur microstructure aux petites échelles spatiales. En effet, l'augmentation de t_b de 10 à 80% provoque le doublement du volume mésoporeux (analysé au mercure) et la multiplication par 3 du diamètre des pores inter-grains [voir Figs. 5.10(b) et (c)]. Au contraire, l'augmentation de la déformation cumulée au cours du malaxage basique ($\gamma_{\text{cum}} = 1370$ rev. à 9220 rev.), à $t_b = 40\%$ fixé, induit seulement une croissance de 16% du volume mésoporeux et de 25% du diamètre inter-grain [voir Figs. 4.14(b) et (c)].

Enfin, au-delà de l'intensité de leurs effets respectifs, le taux de neutralisation et la déformation cumulée sont deux paramètres d'influence des propriétés texturales des pâtes. Pour aller plus loin dans la rationalisation des

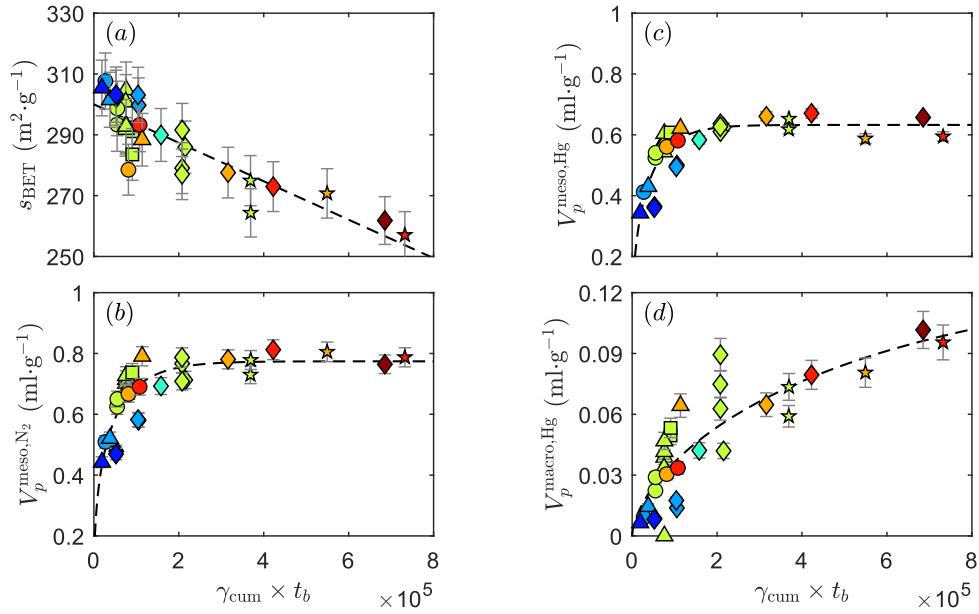


Figure 5.13 – Influence du produit de la déformation cumulée γ_{cum} et du taux de neutralisation t_b sur les propriétés texturales des pâtes neutralisées : (a) surface spécifique s_{BET} , volume mésoporeux analysé en (b) physiorption d'azote $V_p^{\text{meso},\text{N}_2}$ et en (c) porosimétrie au mercure $V_p^{\text{meso},\text{Hg}}$ et (d) volume macroporeux V_p^{macro} . La couleur des symboles indique le taux de neutralisation t_b : 10% (●), 20% (◐), 30% (◑), 40% (◒), 60% (◓), 80% (◔), 130% (◕). La forme des symboles code la déformation cumulée imposée aux échantillons depuis le début de leur malaxage : 1350 rev. (○), 1900 rev. (△), 5260 rev. (◇), 9160 rev. (☆). Les lignes représentées par les tirets noirs sont des guides pour les yeux : évolution linéaire en (a) et suivant une exponentielle étirée en (b), (c), et (d).

effets du malaxage, nous avons cherché un unique paramètre de contrôle qui soit à la fois capable de décrire les contributions mécanique et physico-chimique du malaxage. Celui-ci s'avère être le produit de la déformation cumulée et du taux de neutralisation, comme le montre la Fig. 5.13. En effet, ce paramètre empirique met en évidence une tendance d'évolution des propriétés texturales, en regroupant toutes les données de surface spécifique et volumes méso- et macro-poreux sur des courbes maîtresses. Ceci n'est pas le cas lorsque les données sont tracées en fonction de t_b ou de γ_{cum} séparément (voir Fig. 5.14). Il faut préciser que la Figure 5.13 contient les propriétés texturales de 32 pâtes neutralisées. Seize d'entre elles ont déjà été présentées dans les Chapitres 4 et 5 : 10 points proviennent de l'étude dédiée aux conditions opératoires (voir Fig. 4.14) et 7 points de l'étude sur la composition (voir Fig. 5.10), avec un point en commun ($t_b = 40\%$, malaxé à $\Omega_B = 50$ rpm et $\Delta t_B = 2$ h). Les 16 autres pâtes ont été préparées avec 16 combinaisons différentes de taux de neutralisation (de 10 à 80%), de durée de malaxage basique (de 3 min à 4 h) et de vitesse de mélange (10, 25, 50, 75, et 100 rpm) afin de couvrir la gamme la plus large possible de conditions d'utilisation. Bien que le paramètre $\gamma_{\text{cum}} \times t_b$ reste purement empirique, son identification est précieuse pour les applications industrielles, en particulier pour la fabrication de supports de catalyseurs, car elle démontre la possibilité d'obtenir une large gamme de propriétés texturales à partir d'une même poudre de boehmite. De plus, ce paramètre met en évidence le couplage entre deux paramètres de contrôle indépendants –mécanique et physico-chimique– qui peuvent être ajustés pour modifier les propriétés texturales en ajustant les conditions de fonctionnement du malaxage. À l'échelle du laboratoire, un tel paramètre de contrôle des propriétés texturales présente un intérêt pour l'optimisation des caractéristiques de nouvelles pâtes. En effet, la validité de ce paramètre empirique peut être évaluée avec seulement quelques essais sur de nouveaux supports, ce qui réduit considérablement le nombre d'essais nécessaires pour identifier les tendances. Par la suite, ce paramètre pourrait servir de guide pour définir les conditions opératoires optimales permettant d'atteindre une porosité ciblée pour des tests catalytiques. Cependant, il reste crucial d'explorer l'applicabilité de ce paramètre empirique à d'autres

pâtes et protocoles dans des travaux futurs. En effet, de nombreux paramètres ont été maintenus fixes, tels que le type de boehmite, les concentrations en solide et en acide nitrique, la taille et la forme des pales et de la cuve de malaxage, qui peuvent également affecter la texture des pâtes de boehmite.

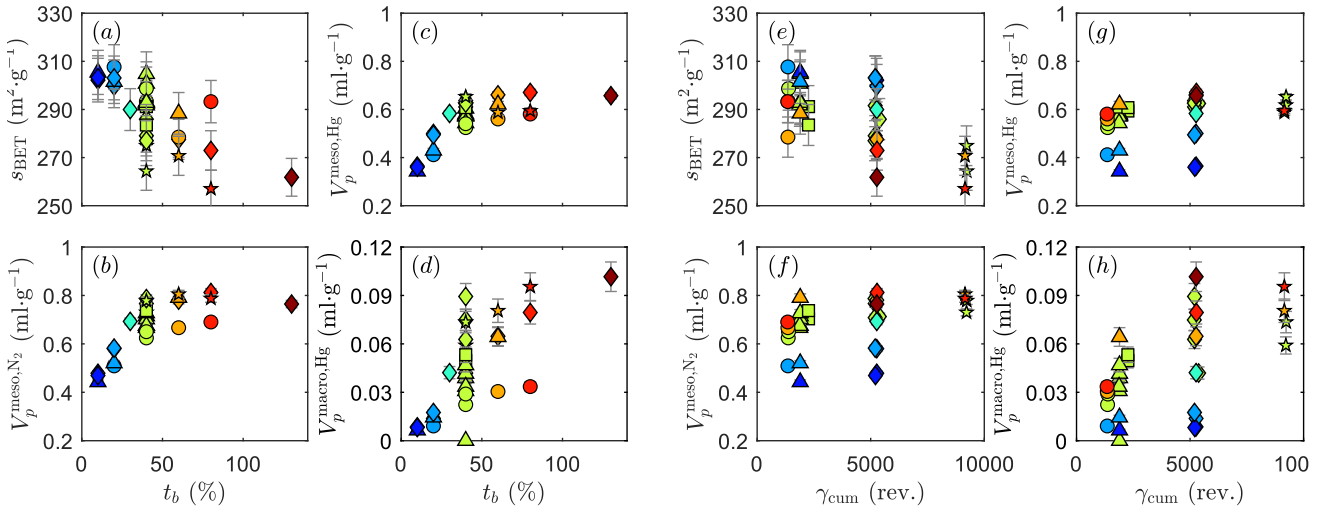


Figure 5.14 – Évolution des propriétés texturales caractérisées sur 32 pâtes neutralisées en fonction (a)–(d) du taux de neutralisation t_b et (e)–(f) de la déformation cumulée γ_{cum} . Le produit de ces deux paramètres est un paramètre de contrôle pertinent pour les propriétés texturales, comme le montre la Fig. 5.13. La couleur des symboles indique le taux de neutralisation t_b : 10% (●), 20% (◐), 30% (◑), 40% (◒), 60% (◓), 80% (◔), 130% (◕). La forme des symboles code la déformation cumulée imposée aux échantillons depuis le début de leur malaxage : 1350 rev. (○), 1900 rev. (△), 5260 rev. (◇), 9160 rev. (★).

Chapitre 6

Modélisation de la microstructure d'une pâte de référence

Ce chapitre présente la modélisation de la microstructure et du comportement mécanique d'une pâte de boehmite préparée dans les conditions de référence (de composition ($t_a = 3,4\%$; $t_b = 40\%$), malaxée à $\Omega_A = \Omega_B = 50$ rpm pendant une durée totale à 160 min). La méthodologie de modélisation proposée ici repose sur l'enchaînement de trois modèles discrets (voir Fig. 6.1), qui représentent la pâte comme un ensemble de sphères dures et lisses. La première Section de ce Chapitre décrit comment le modèle de génération stochastique permet de générer un échantillon numérique de pâte dont la fraction volumique de solide est égale à celle des échantillons expérimentaux. La seconde Section montre que le modèle de séchage proposé permet de reproduire de façon satisfaisante la porosité des échantillons secs réels. Enfin, la dernière Section présente les résultats obtenus avec les modèles de compression et de cisaillement, puis propose des pistes d'amélioration pour réduire les écarts observés entre les comportements mécaniques modélisés et les données expérimentales.

Sommaire

I	Génération stochastique de l'échantillon de pâte numérique	123
I.1	Définition des agrégats primaires	124
I.2	Définition de l'épaisseur du film liquide	126
II	Modélisation du séchage de l'échantillon de pâte numérique	128
II.1	Ajustement des paramètres du modèle	129
II.2	Sensibilité des différentes versions du modèle à la taille des agrégats	131
III	Modélisation du comportement mécanique de la pâte humide	134
III.1	Validation du modèle sur deux sphères	134
III.2	Résultats du modèle en mode compression	137
III.3	Résultats du modèle en mode cisaillement	150
IV	Conclusion sur la modélisation de la microstructure	151

I Génération stochastique de l'échantillon de pâte numérique

Le premier modèle de l'enchaînement génère un échantillon de pâte numérique par tirage aléatoire. L'échantillon ainsi généré, représenté par un ensemble d'agrégats primaires sphériques, indéformables et lisses, est caractérisé par la distribution de taille des agrégats et par l'épaisseur $h/2$ de film liquide qui les sépare. Cette Section

présente comment ces deux paramètres sont ajustés pour générer un empilement numérique dont la fraction volumique de solide est égale à celle d'un échantillon expérimental.

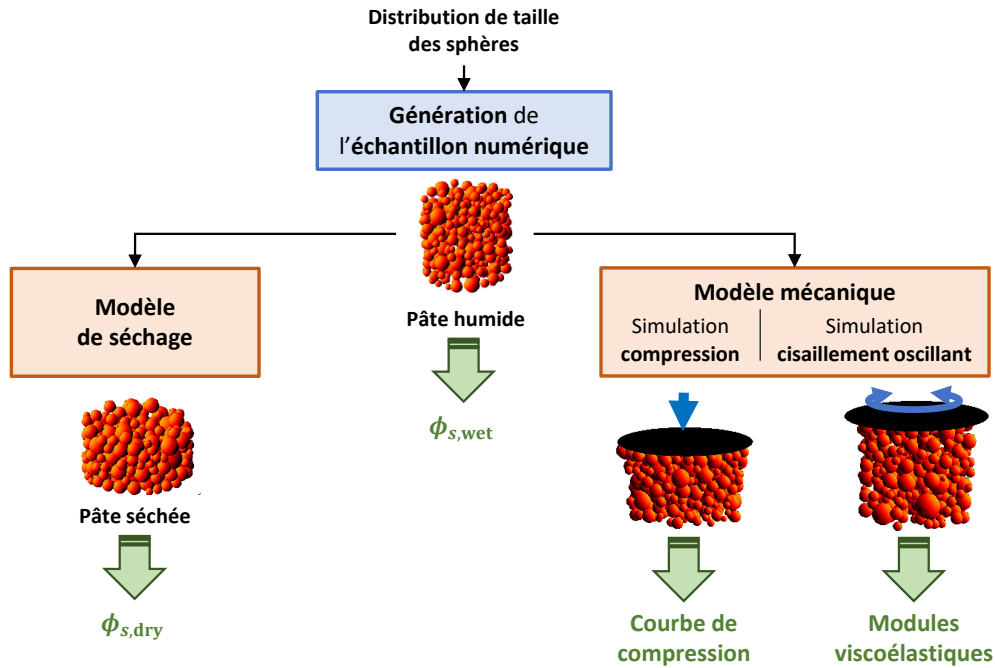


Figure 6.1 – Schéma de l'enchaînement des modèles utilisés pour représenter la microstructure et le comportement mécanique d'une pâte de boehmite, préparée dans des conditions de référence. Le modèle de génération de l'échantillon permet de créer un échantillon de pâte numérique, dont la fraction volumique de solide $\phi_{s,wet}$ est identique à celle d'un échantillon humide réel (après ajustement des paramètres du modèle). Le modèle de séchage représente le séchage de l'échantillon numérique. Ses paramètres sont ajustés pour reproduire la fraction volumique de solide $\phi_{s,dry}$ d'un échantillon sec réel. Le troisième modèle vise à reproduire, après ajustement des paramètres de ce modèle, la courbe de compression obtenue expérimentalement par des tests de compression uniaxiale, et les modules élastiques et visqueux des pâtes sondés en cisaillement oscillant.

I.1 Définition des agrégats primaires

Premièrement, l'échantillon numérique est défini par la taille des agrégats primaires, c'est-à-dire par la distribution de moyenne μ et d'écart-type σ dans laquelle leur diamètre est tiré aléatoirement. La distribution choisie pour représenter leur diamètre suit une loi log-normale, conformément à ce qui est proposé dans la littérature relative aux milieux granulaires [260, 261]. Les paramètres μ et σ sont initialisés d'après les distributions poreuses obtenues sur des échantillons secs. Pour rappel, celles-ci présentent deux populations de pores (voir Fig. 6.2), respectivement associées aux porosités intra- et inter-agrégats. Ainsi, les caractéristiques des pores présents entre les agrégats (population de "grands" pores) renseignent indirectement sur la taille et l'arrangement des agrégats. Comme la taille des agrégats est du même ordre de grandeur que celle des pores (voir Fig. 2.30 dans Chapitre 2), il est possible d'initialiser les paramètres de la distribution de taille des agrégats, d'après celle de la porosité inter-agrégats. D'après les résultats expérimentaux, le diamètre des plus gros mésopores est compris entre 10 et 60 nm [voir Figs. 6.2(a) et (b)]. La distribution de taille des agrégats peut donc être initialisée comme une loi log-normale de moyenne $\mu = \log(3 \times 10^{-8})$ et d'écart-type $\sigma = 0,25$ (voir Fig. 6.3).

Il faut préciser que l'objectif de la méthodologie de modélisation présentée dans ce Chapitre est, *in fine*, de proposer une microstructure probable de la pâte. La microstructure proposée, c'est à dire la distribution de taille des agrégats, est considérée comme possiblement représentative de la microstructure réelle, si elle permet

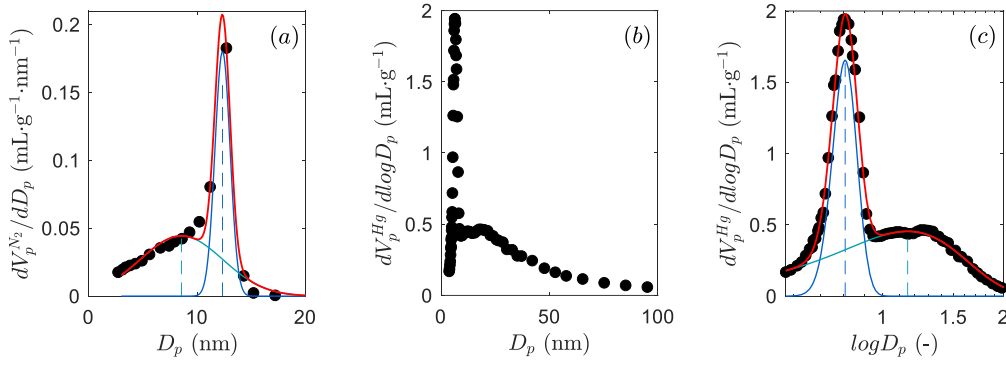


Figure 6.2 – Distributions de taille de pores, extraites (a) de l’isotherme de désorption azote par le modèle de BJH et (b) et (c) de l’isotherme d’intrusion au mercure (respectivement présente en fonction du diamètre des pores D_p et de $\log(D_p)$), mesurées sur une pâte de référence expérimentale après séchage. Les distributions en (a) et (c) sont décomposées en deux populations gaussiennes, illustrées par les courbes bleues, dont la somme est indiquée en rouge. Les données analysées en mercure sont mieux décrites par une somme de deux gaussiennes lorsqu’elles sont tracées en fonction de $\log(D_p)$ (c’est pourquoi la déconvolution est seulement appliquée aux données présentées en (c)) et l’identification des tailles de pores est plus aisée sur les données en (b).

de reproduire le plus grand nombre de caractérisations expérimentales possible. Ainsi la distribution log-normale de paramètre $(\log(3 \times 10^{-8}); 0, 25^2)$ n’est qu’une initialisation, et devra être ajustée pour représenter au mieux l’échantillon numérique sec et les essais de caractérisations mécaniques, simulés par les deux autres modèles de ce Chapitre. Par manque de temps, la distribution de taille d’agrégats n’a pas pu être ajustée avant la soumission de ce manuscrit. Par conséquent, ce Chapitre permet seulement de valider partiellement la stratégie de modélisation proposée par l’enchaînement des trois modèles (en utilisant une distribution de taille d’agrégats d’initialisation).

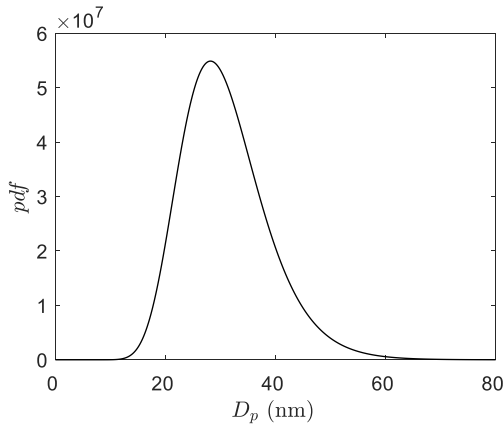


Figure 6.3 – Fonction de distribution de la taille des agrégats primaires, qui suit une loi log-normale de moyenne $\mu = \log(3 \times 10^{-8})$ et d’écart-type $\sigma = 0, 25$.

Les agrégats primaires sont également définis par leur porosité. En effet, cette propriété est nécessaire aux calculs des fractions volumiques de solide $\phi_{s,wet}$ et $\phi_{s,dry}$, respectivement utilisées dans les Sections I et II de ce Chapitre. Elle est calculée à partir du volume poreux total et des volumes poreux intra- et inter-agrégats, indiquées dans le Tableau 6.1. Le volume poreux total est un résultat des analyses de physisorption d’azote et porosimétrie au mercure (voir détail dans le paragraphe I.3.2 du Chapitre 3), tandis que les volumes poreux intra- et inter-agrégats sont pris égaux à l’aire sous les courbes de déconvolution [voir courbes bleues sur les Figs. 6.2(a) et (c)]. À partir de ces données, la porosité intra-agrégats ϕ_{intra} et la porosité inter-agrégats ϕ_{inter} sont calculées comme suit :

$$\phi_{intra} = \left(\frac{1}{V_p^{intra} \times \rho_s} + 1 \right)^{-1} \quad (6.1)$$

$$\phi_{\text{inter}} = 1 - [\rho_s(1 - \phi_{\text{intra}}) \times V_p^{\text{inter}} + 1]^{-1} \quad (6.2)$$

où V_p^{intra} et V_p^{inter} sont respectivement les volumes poreux intra- et inter-agrégats et ρ_s est la densité structurale de la boehmite. La porosité totale de l'échantillon est enfin calculée d'après l'expression suivante :

$$\phi_{\text{tot}} = 1 - (1 - \phi_{\text{inter}}) \times (1 - \phi_{\text{intra}}) \quad (6.3)$$

L'application numérique de ces Équations donne les valeurs présentées dans le Tableau 6.2.

Volume poreux (mL.g ⁻¹)	physisorption d'azote	porosimétrie au mercure
Total	0.72	0.67
Intra-agrégats	0.31	0.23
Inter-agrégats	0.39	0.44

Table 6.1 – Volumes poreux spécifiques totaux, inter- et intra-agrégats (en mL.g⁻¹) analysés en physisorption d'azote et porosimétrie au mercure. Le volume poreux total est une donnée d'analyse, tandis que les volumes intra- et inter-agrégats sont pris égaux aux aires sous les gaussiennes ajustées sur les distributions poreuses expérimentales représentant respectivement les populations de petits et de gros mésopores.

Porosité (%vol.)	physisorption d'azote	porosimétrie au mercure
Total	67	66
Intra-agrégats	47	40
Inter-agrégats	37	43

Table 6.2 – Porosités totales, inter- et intra-agrégats extraites des mesures de physisorption d'azote et porosimétrie au mercure, à partir des volumes poreux spécifiques présentés dans le Tableau 6.1 et des Équations (6.1) à (6.3).

I.2 Définition de l'épaisseur du film liquide

Deuxièmement, l'échantillon numérique de pâte est défini par sa quantité d'eau. Dans ce modèle, la présence d'eau est représentée en imposant une distance non nulle entre les agrégats. La distance minimale entre deux agrégats est notée h , et est ajustée pour que l'échantillon numérique ait la même fraction volumique de solide $\phi_{s,\text{wet}}$ que l'échantillon expérimental à la sortie du malaxeur. En pratique, la méthode d'ajustement de h est la suivante :

1. Un échantillon numérique représentant la pâte est généré avec une distribution de taille des agrégats et une distance minimale h . L'échantillon numérique est considéré comme biphasique : il contient des agrégats solides et du liquide (pas d'air), donc toute la porosité intra- et inter-agrégats est remplie de liquide.
2. La fraction volumique de solide $\phi_{s,\text{wet}}$ de la pâte est calculée pour l'échantillon numérique en prenant en compte le volume de liquide intra- et inter-agrégats (voir Annexe D pour connaître les détails du calcul de la porosité totale de l'échantillon).
3. Les fractions volumiques de solide des échantillons numériques et expérimentaux sont comparées. Si les valeurs sont différentes, une nouvelle valeur de h est testée, sinon l'ajustement de l'empilement stochastique est terminé.

Cette méthode d'ajustement est d'abord validée sur des empilements monodisperses avant d'être appliquée à des empilements polydisperses.

I.2.1 Validation de la méthode d'ajustement de h sur des empilements monodisperses

Tout d'abord, la méthode d'ajustement de h est validée sur des empilements monodisperses. En effet, ceux-ci permettent de calculer h analytiquement, donc de s'assurer que l'algorithme de calcul de la porosité des

échantillons, présentée dans l'Annexe D, est correcte. Pour calculer analytiquement la valeur de h dans un empilement mono-disperse (agrégats de diamètre d), il faut introduire un nouvel objet, dont la fraction volumique dépend de la distance minimale h . Ici, ces objets sont appelés "billes" et correspondent aux sphères de rayon $d/2 + h/2$, composées des agrégats et du film liquide qui les entoure [voir Fig. 6.4(a)]. Dès lors, la distance h est la solution du système suivant :

$$\begin{cases} \phi_{\text{billes}} = \frac{V_{\text{billes}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{n_p \times \frac{4}{3} \pi (d/2 + h/2)^3}{V_{\text{tot}}} \\ \phi_{s,\text{wet}} = \frac{V_s}{V_{\text{tot}}} = \frac{n_p \times \frac{4}{3} \pi (d/2)^3 \times \phi_{\text{agt}}}{V_{\text{tot}}} \end{cases} \quad (6.4)$$

où ϕ_{billes} correspond à la fraction volumique des billes, $\phi_{s,\text{wet}}$ est la fraction volumique de solide de l'échantillon, ϕ_{agt} correspond à la fraction volumique de solide dans les agrégats ($\phi_{\text{agt}} = 1 - \phi_{\text{intra}}$) et n_p est le nombre d'agrégats présents dans l'échantillon. Ainsi, l'expression analytique de h est :

$$h = \left[\left(\frac{\phi_{\text{billes}}}{\phi_{s,\text{wet}}} \times \phi_{\text{agt}} \right)^{1/3} - 1 \right] \times d. \quad (6.5)$$

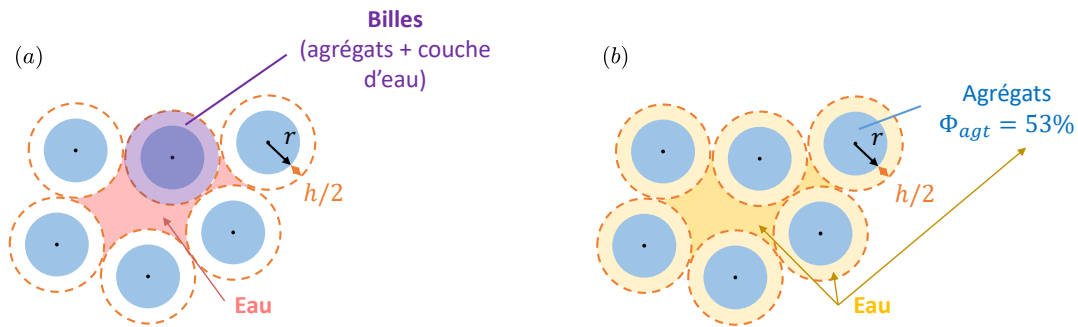


Figure 6.4 – Représentation schématique des volumes considérés pour le calcul analytique de h . Les disques bleus représentent les agrégats poreux et les cercles en pointillé orange les films d'eau d'épaisseur $h/2$. (a) Mise en évidence des billes de rayon $d/2 + h/2$, composées des agrégats de diamètre d et des films liquides, introduites pour établir une relation entre une fraction volumique de solide et la distance minimale h . En l'occurrence, le "solide" correspond à des billes et le liquide au reste du volume (surface rose entre les billes). (b) Schéma utile pour le calcul de la fraction volumique de solide $\phi_{s,\text{wet}}$. Le solide est uniquement contenu dans les agrégats, tandis que le liquide est présent dans les pores des agrégats ($\phi_{\text{intra}} = 0,47$, voir Tableau 6.2), dans les films liquides d'épaisseur $h/2$, et entre les films liquides.

Cette expression est utilisée pour tracer l'abaque de la Fig. 6.5(a) pour différentes valeurs de ϕ_{billes} et de $\phi_{s,\text{wet}}$, à $\phi_{\text{agt}} = 0,53$ fixée. Cette dernière est obtenue à partir de $\phi_{\text{agt}} = 1 - \phi_{\text{intra}}$, avec $\phi_{\text{intra}} = 0,47$ (valeur mentionnée dans le Tableau 6.2).

Comme indiqué ci-dessus, nous souhaitons valider la méthode d'ajustement utilisée. Pour cela, plusieurs échantillons monodisperses contenant ~ 1000 particules sont générés, composés de sphères de diamètre $d = 30$ nm (diamètres tirés aléatoirement dans une distribution normale de moyenne $\mu = 30$ nm et d'écart-type $\sigma = 3 \times 10^{-3}$ nm), espacées de différentes distances h . La fraction volumique de solide $\phi_{s,\text{wet}}$ de ces échantillons est calculée suivant la méthode présentée dans l'Annexe D, puis tracée en fonction de rapport h/d [voir Fig. 6.5(b)]. La fraction volumique de solide des échantillons générés par le modèle stochastique suit parfaitement l'évolution prévue par l'expression analytique suivante, obtenue à partir de l'Équation (6.5), après ajustement de ϕ_{billes} à $\phi_{\text{billes}} = 0,381$:

$$\phi_{s,\text{wet}} = \frac{\phi_{\text{billes}} \times \phi_{\text{agt}}}{(h/d + 1)^3}. \quad (6.6)$$

Cette cohérence entre les résultats obtenus par la solution analytique, donnée par l'Équation (6.6), et ceux obtenus par le calcul de la fraction volumique de solide $\phi_{s,\text{wet}}$ (Annexe D) pour les échantillons générés par le

modèle stochastique permet de valider sa validité et son implémentation. De plus, il apparaît que les échantillons monodisperses générés avec le modèle stochastique sont relativement peu denses puisque $\phi_{\text{billes}} = 0,381$.

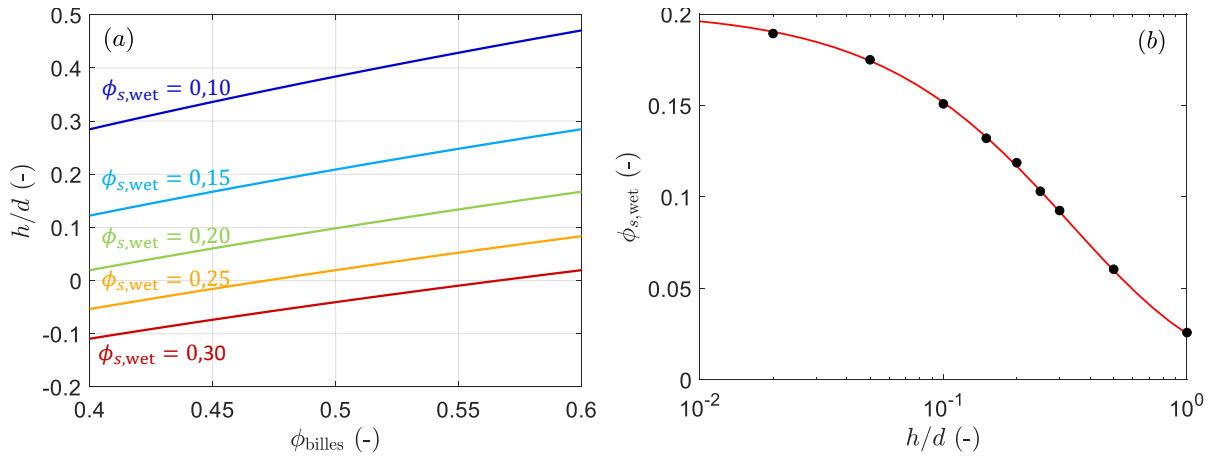


Figure 6.5 – (a) Abaque permettant de déterminer la variation du rapport entre la distance h entre les agrégats et leur diamètre d (agrégats monodisperses) en fonction de la fraction volumique de billes ϕ_{billes} (billes de rayon $d/2 + h/2$) et la fraction volumique de solide de l'échantillon $\phi_{s,\text{wet}}$ pour une porosité intra-agrégats fixée à $\phi_{\text{intra}} = 0,47$ (voir Tableau 6.2). (b) Évolution de la fraction volumique de solide de l'échantillon $\phi_{s,\text{wet}}$ en fonction du rapport h/d . Les points noirs correspondent à la fraction volumique de solide des échantillons monodisperses ($d = 30$ nm) générés par le modèle stochastique, calculée selon la méthode de l'Annexe D. La courbe rouge présente l'évolution analytique de $\phi_{s,\text{wet}}$ (Équation (6.6)), avec $\phi_{\text{agt}} = 1 - \phi_{\text{intra}} = 0,53$ et $\phi_{\text{billes}} = 0,381$ (valeur ajustée sur les données en noir).

I.2.2 Application de la méthode d'ajustement de h à des empilements polydisperses

La méthode de calage de h est maintenant appliquée à des échantillons générés stochastiquement avec la distribution polydisperse définie dans le paragraphe I.1 de ce Chapitre. Ceux-ci ont une fraction volumique de solide $\phi_{s,\text{wet}}$ identique à celle de l'échantillon réel si la distance h entre les agrégats est comprise entre $h = 1,5$ et 2 nm (voir Fig. 6.6).

Pour conclure, nous proposons de représenter les échantillons de pâtes comme des empilements d'agrégats lisses, sphériques et indéformables, dont la taille et la position sont choisies aléatoirement. La fonction de distribution prise pour initialiser leur diamètre suit une loi log-normale de moyenne $\mu = \log(3 \times 10^{-8})$ et d'écart-type $\sigma = 0,25$. Leurs positions sont éloignées d'une distance minimale de $h = 1,5$ nm. Enfin, ces agrégats sont poreux, et présentent une porosité ϕ_{intra} de 47% (d'après Tableau 6.2).

II Modélisation du séchage de l'échantillon de pâte numérique

Une fois l'échantillon numérique défini, son séchage est simulé par un second modèle, dit modèle de séchage. L'objectif de celui-ci est de fournir la microstructure de l'échantillon numérique sec afin de comparer ses propriétés texturales à celles mesurées sur les échantillons réels séchés. Si les propriétés numériques et expérimentales sont cohérentes, cela indique que la distribution de taille des agrégats proposée dans la Section précédente, associée au modèle de séchage actuel, représente de façon satisfaisante la microstructure d'une pâte de boehmite préparées dans les conditions de référence. Sinon, la génération de l'échantillon ou le modèle de séchage sont à revoir. Avant toute comparaison, les paramètres du modèle sont ajustés itérativement, selon la méthodologie présentée dans le premier paragraphe. Celle-ci est mise en place sur la première version du modèle de séchage (Version n°1, rétractation suivant \vec{z} uniquement, voir Section II.2 du Chapitre 3), appliquée à l'échantillon numérique polydisperse initialisé dans la Section I de ce Chapitre. Le second paragraphe de la Section II évalue la sensibilité

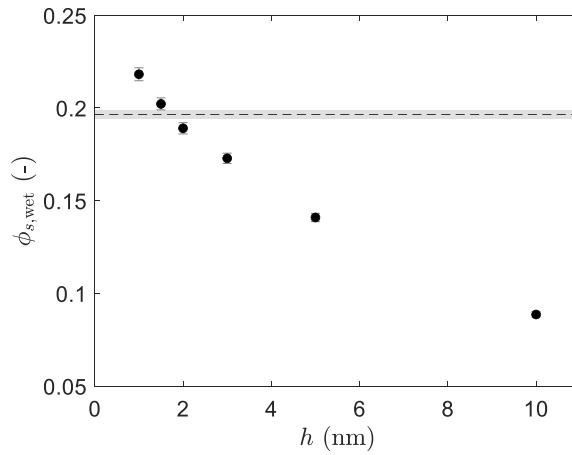


Figure 6.6 – Évolution de la fraction volumique de solide d'échantillons numériques polydisperses, générés par le modèle stochastique à partir d'une distribution de taille d'agrégats log-normale de paramètre $\mu = \log(3 \times 10^{-8})$ et $\sigma = 0,25$ en fonction de la distance minimale h entre les agrégats. La fraction volumique de solide est calculée d'après la méthode présentée dans l'Annexe D avec $\phi_{agt} = 0,53$. La droite horizontale tracée en pointillée indique valeur expérimentale la fraction volumique de solide $\phi_{s,wet}^{exp} = 0.20$, et l'intervalle gris autour de cette droite présente l'incertitude expérimentale associée (égale à 1,8%). Cette dernière est prise égale à deux fois l'écart-type de $\phi_{s,wet}^{exp}$, $\phi_{s,wet}^{exp}$ étant calculée comme le rapport volumique $V_{solide}/(V_{solide} + V_{liquide})$ à partir des masses de liquide et de poudre pesées expérimentalement lors de la préparation de la pâte, et de leurs masses volumiques. Les barres d'erreur sur les points (égale à 1,6%) correspondent également à deux fois l'écart-type de la fraction volumique de solide obtenue sur 4 échantillons numériques générés stochastiquement à partir des mêmes paramètres d'entrée.

des différentes versions du modèle à la taille des agrégats qui composent l'échantillon numérique, en utilisant les valeurs ajustées dans le premier paragraphe.

II.1 Ajustement des paramètres du modèle

Les paramètres du modèle de séchage doivent être ajustés pour que le modèle réponde de la manière la plus réaliste possible, le plus rapidement possible. En effet, selon les valeurs du module d'Young E , du facteur d'amortissement k_{vis} et du seuil du critère de convergence, également appelé l'énergie cinétique apparente $E_{c,app}^{seuil}$ (voir présentation de ces paramètres dans le paragraphe II.2 du Chapitre 3), l'empilement modélisé est plus ou moins réaliste et le temps de simulation est plus ou moins long. Pour rappel, ce modèle n'a pas vocation à décrire rigoureusement la dynamique de séchage, mais cherche seulement à prédire la microstructure de l'échantillon sec. Ainsi, nous cherchons à minimiser le temps de calcul pour connaître le plus rapidement possible l'empilement des sphères représentatif de l'échantillon sec.

Le premier paramètre à ajuster est le module d'Young E . Celui-ci est utilisé dans le calcul de la force de contact, décrite par le modèle de Hertz (voir paragraphe II.2 du Chapitre 3). Or, la force de contact dépend linéairement de E , donc plus E est élevé, plus la force de répulsion due au contact est importante. Ainsi, plus E est élevé, moins les agrégats s'interpénètrent. La valeur de E doit donc être ajustée pour minimiser le recouvrement entre les agrégats, qui sont supposés être des sphères indéformables. En pratique, la valeur retenue pour le module d'Young des agrégats est $E = 1,2 \times 10^{11}$ Pa. Cette valeur, indiquée dans la Référence [262], est une donnée expérimentale mesurée par Microscope à Force Atomique sur des cristallites de boehmite. Avec cette valeur de E , 4% des agrégats (en moyenne) sont détectés en contact à la fin de la simulation (c'est-à-dire qu'ils ont un recouvrement $\delta > 0$), avec des recouvrements de l'ordre de 1×10^{-16} m. Ceux-ci étant extrêmement faibles devant leur diamètre ($\sim \times 10^{-8}$ m), la valeur de E est cohérente avec l'hypothèse de sphères dures.

Le second paramètre à ajuster est le facteur d'amortissement k_{vis} , qui représente les frottements que subissent les agrégats en se déplaçant. Il s'agit ici d'un amortissement visqueux, pas d'un amortissement de contact (i.e., 100% de l'énergie de contact est restituée). Si la valeur de k_{vis} est faible devant E , le mouvement des agrégats est peu amorti. Ainsi, les sphères se repoussent violemment en cas de contact. Étant très peu freinées par les frottements visqueux, les agrégats rebondissent alors les uns sur les autres [voir Fig. 6.7(b)] et tardent à se stabiliser. Au contraire, si la valeur de k_{vis} est importante devant E , le mouvement des agrégats est fortement amorti. Les agrégats se déplacent donc très lentement, ce qui augmente considérablement le temps de calcul. De plus, si le seuil du critère de convergence $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}}$ est trop élevé devant les valeurs de $E_{c,\text{app}}$ (fatalement faibles puisque les vitesses des agrégats sont faibles dans ce cas), la simulation s'arrête avant que l'échantillon numérique ne soit significativement tassé. Ainsi, l'ajustement du facteur d'amortissement consiste à trouver la valeur qui permette le meilleur compromis entre temps de calcul et tassement de l'échantillon (bien que le tassement final dépende également du dernier paramètre ajusté $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}}$). En pratique, la valeur retenue pour le facteur d'amortissement est $k_{\text{vis}} = 1 \times 10^5 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$. Les temps de calcul ainsi obtenus sont détaillés dans le deuxième paragraphe de cette Section.

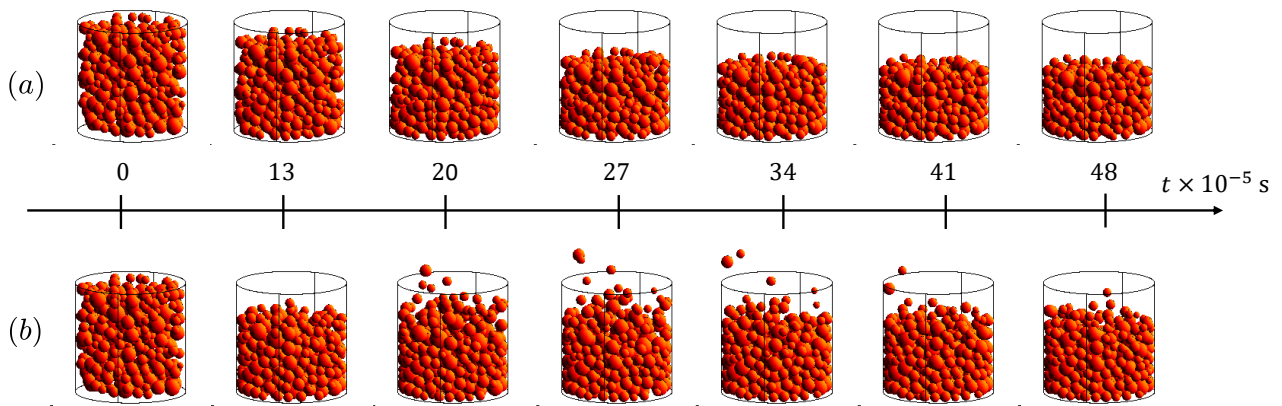


Figure 6.7 – Visualisation du séchage de l'échantillon composé de 365 agrégats, pour deux valeurs de k_{vis} , avec le Modèle n°1 (rétractation suivant \vec{z}) : (a) $1 \times 10^5 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ et (b) $1 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$. Sur la série (a), la valeur de k_{vis} est adaptée à celle de E car les agrégats (sphères oranges) chutent et se tassent. Sur la série (b), k_{vis} est plus faible : l'amortissement visqueux est trop faible donc les sphères rebondissent plusieurs fois avant de se stabiliser. Les traits noirs représentent la géométrie initiale de l'échantillon humide (cylindre de rayon d_{box} et de hauteur $2d_{\text{box}}$, avec ici $d_{\text{box}} = 2,3 \times 10^{-7} \text{ m}$).

Le troisième paramètre à ajuster est donc le seuil du critère de convergence $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}}$, qui déclenche l'arrêt de la simulation (dès que $E_{c,\text{app}} < E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}}$). Celui-ci est fixé d'après la visualisation dynamique du séchage (succession d'images 2D animée, stockée dans un fichier .gif). La valeur de $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}}$ prend alors la plus petite valeur de $E_{c,\text{app}}$ à partir de laquelle l'empilement paraît visuellement stable, c'est-à-dire lorsque toutes les sphères paraissent immobiles. Celle-ci dépend évidemment des deux autres paramètres précédemment ajustés. Ici, où $E = 1,2 \times 10^{11} \text{ Pa}$ et $k_{\text{vis}} = 1 \times 10^5 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, la valeur seuil d'énergie cinétique est fixée à $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}} = 5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-2}$.

Finalement, les valeurs choisies pour les trois paramètres du modèle permettent de réduire le temps de simulation, tout en veillant à ce que l'hypothèse d'agrégats rigides soit respectée et que la rétractation de l'échantillon soit suffisante à la fin de la simulation. Au-delà des paramètres du modèle, un paramètre numérique reste encore à définir : le pas de temps dt . Celui-ci fait également l'objet d'un compromis car sa valeur doit être suffisamment faible pour que toutes les collisions entre particules soient détectées (le calcul diverge si ce n'est pas le cas), tout en étant le plus élevé possible pour limiter le nombre d'itérations (et ainsi réduire le temps de calcul). En pratique, la valeur de $dt = 5 \times 10^{-11} \text{ s}$ est retenue à l'issue de ce calage. Ainsi, le jeu de paramètres adapté à la simulation d'un échantillon numérique polydispense (taille des agrégats prise dans la distribution $\log\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}))$;

0,0625)) avec la première version du modèle de séchage est le suivant : $E = 1,2 \times 10^{11}$ Pa, $k_{\text{vis}} = 1 \times 10^5$ kg · s⁻¹, $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}} = 5 \times 10^{-7}$ m² · s⁻² et $dt = 5 \times 10^{-11}$ s.

II.2 Sensibilité des différentes versions du modèle à la taille des agrégats

La suite de l'étude sur le modèle de séchage consiste à évaluer la sensibilité des différentes versions du modèle à plusieurs distributions de taille d'agrégats (voir présentation des différentes versions dans le paragraphe II.2 du Chapitre 3). Premièrement, la sensibilité des résultats d'une des versions du modèle est évaluée par rapport à plusieurs échantillons numériques composés d'agrégats de différentes tailles. Deuxièmement, les résultats fournis par les différentes versions du modèle de séchage, à partir à un seul et même échantillon numérique (taille des agrégats fixée), sont comparés. Pour ces deux études de sensibilité, le séchage des échantillons numériques est simulé avec les valeurs de E , k_{vis} , $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}}$ et dt précédemment ajustées. Les résultats comparés sont les porosités totale ϕ_{tot} et inter-agrégats ϕ_{inter} des échantillons numériques secs.

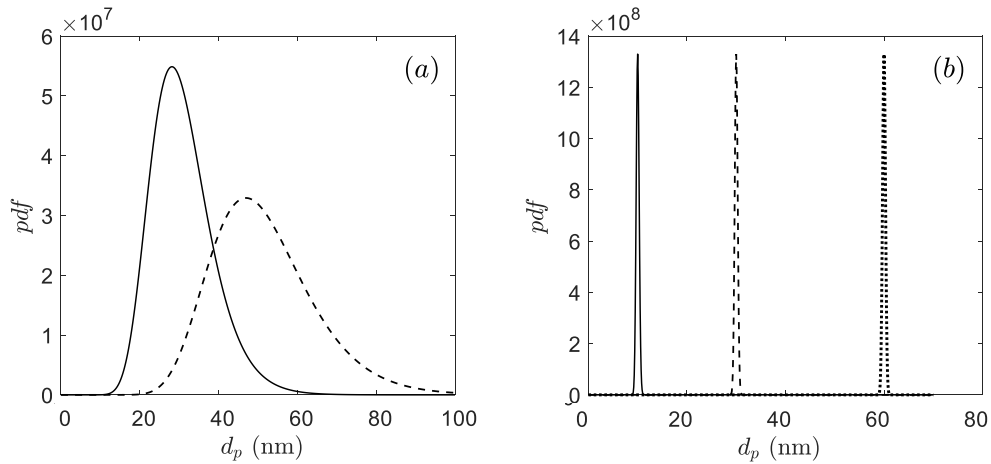


Figure 6.8 – Distributions de taille d'agrégats utilisées pour tester la sensibilité des différentes versions du modèle de séchage. (a) Distributions polydisperses de diamètres dominants $d_{\text{mode}} = 30$ nm et $d_{\text{mode}} = 50$ nm, suivant respectivement les lois $\log\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$ (–) et $\log\mathcal{N}[\log(5 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$ (– –). (b) Distributions monodisperses avec $d_{\text{mode}} = 10$ nm, $d_{\text{mode}} = 30$ nm et $d_{\text{mode}} = 60$ nm suivant les lois $\log\mathcal{N}[\log(1 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$ (–), $\log\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 1 \times 10^{-4}]$ (– –) et $\log\mathcal{N}[\log(6 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$ (· · ·).

La première étude de sensibilité est illustrée sur la première version du modèle (Version n°1, rétraction suivant \vec{z} uniquement), appliquée à cinq échantillons numériques différents, générés avec les cinq distributions de taille d'agrégats de la Fig. 6.8. Trois d'entre elles sont monodisperses, de diamètre dominant $d_{\text{mode}} = 10$ nm, $d_{\text{mode}} = 30$ nm et $d_{\text{mode}} = 60$ nm, et suivent les lois suivantes : $\log\mathcal{N}[\log(1 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$, $\log\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 1 \times 10^{-4}]$ et $\log\mathcal{N}[\log(6 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$. Les deux autres distributions sont polydisperses, avec $d_{\text{mode}} = 30$ nm et $d_{\text{mode}} = 50$ nm. Elles suivent respectivement les lois $\log\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$ et $\log\mathcal{N}[\log(5 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$. Cette étude de sensibilité révèle d'abord que les porosités des échantillons secs varient peu avec la taille des agrégats qu'ils contiennent (voir Fig. 6.9). En effet, les variations de ϕ_{inter} et ϕ_{tot} sont inférieures à 2%, sur la Fig. 6.9. Ainsi, la porosité d'un échantillon numérique sec, dont le séchage est simulé avec la première version du modèle de séchage, n'est pas un paramètre pertinent pour exclure ou conforter une distribution de taille d'agrégats. Deuxièmement, il apparaît que la porosité d'un échantillon monodisperse est légèrement supérieure à celle d'un échantillon polydisperse (voir points à $d_{\text{mode}} = 30$ nm sur la Fig. 6.9). Ce résultat s'explique par le fait que les petites sphères présentes dans les empilements polydisperses combler les espaces laissés par les grosses sphères [261]. Enfin, cette étude de sensibilité montre que les porosités des échan-

tillons numériques secs sont proches des valeurs expérimentales (voir droites en tirets noirs sur la Fig. 6.9). Ainsi, bien que cette version du modèle ne paraisse pas très réaliste pour représenter le séchage d'une pâte (rétractation suivant \vec{z} uniquement), elle conduit à l'obtention d'un échantillon numérique sec dont la porosité est cohérente avec les mesures.

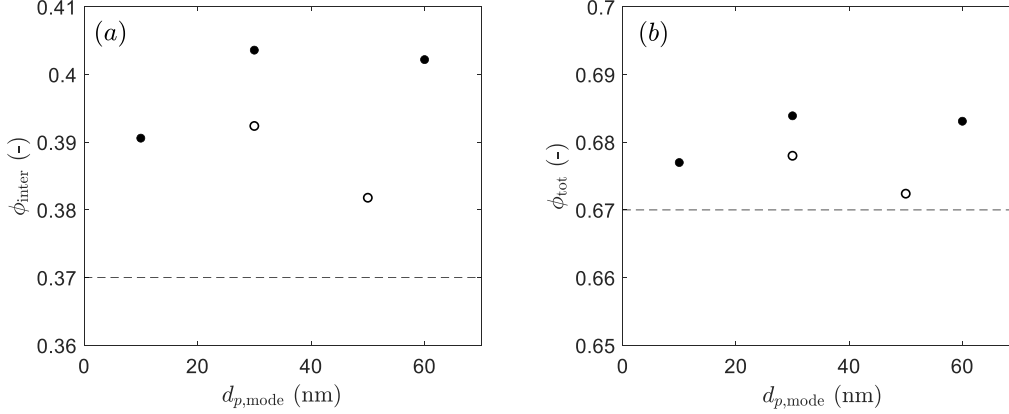


Figure 6.9 – Effet de la distribution de taille d'agrégats sur les porosités (a) inter-agrégats et (b) totale d'échantillons numériques secs, tracées en fonction du diamètre moyen de chaque distribution. Le séchage des échantillons numériques est simulé par la première version du modèle de séchage (rétractation suivant \vec{z} uniquement), avec $E = 1,2 \times 10^{11}$ Pa, $k_{vis} = 1 \times 10^5$ kg \cdot s $^{-1}$, $E_{c,app}^{seuil} = 5 \times 10^{-7}$ m 2 \cdot s $^{-2}$ et $dt = 5 \times 10^{-11}$ s. Les porosités sont calculées selon la méthode présentée dans l'Annexe D, avec $\phi_{intra} = 0,47$. Les symboles (●) font référence aux distributions monodisperses : $\log\mathcal{N}[\log(1 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$ ($d_{mode} = 10$ nm), $\log\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 1 \times 10^{-4}]$ ($d_{mode} = 30$ nm) et $\log\mathcal{N}[\log(6 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$ ($d_{mode} = 60$ nm). Les symboles (○) font référence aux distributions polydisperses : $\log\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$ ($d_{mode} = 30$ nm) et $\log\mathcal{N}[\log(5 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$ ($d_{mode} = 50$ nm). Les droites en tirets noirs indiquent les porosités expérimentales $\phi_{inter}^{exp} = 0,37$ et $\phi_{tot}^{exp} = 0,67$, extraites du Tableau 6.2.

La seconde étude de sensibilité vise à comparer les résultats fournis par les différentes versions du modèle de séchage. Pour cela, le séchage d'un même échantillon est simulé avec les quatre versions puis les porosités inter-agrégats ϕ_{inter} et totale ϕ_{tot} des échantillons secs obtenus sont comparées aux résultats expérimentaux. Pour rappel, la version 1 du modèle de séchage représente une rétractation verticale de l'échantillon, la version 2 décrit une rétractation vers l'axe au centre de l'échantillon, la version 3 modélise une rétractation vers le centre de l'échantillon et la version 4 une rétractation vers le centre de la face inférieure de l'échantillon (voir détail des versions dans le paragraphe II.2 du Chapitre 3, et illustration sur le Tableau 3.4). La Fig. 6.10 montre tout d'abord que les différentes versions du modèle conduisent à l'obtention des échantillons secs de porosité semblable, pour une distribution fixée. Par exemple, la version utilisée pour la simulation de séchage d'un échantillon polydisperse de diamètre moyen $d_{p,mode} = 30$ nm, impacte les valeurs ϕ_{inter} et ϕ_{tot} de moins de 10% [voir Figs. 6.10(c) et (d)]. De plus, ces valeurs encadrent la valeur expérimentale. Ainsi, la direction de rétractation de l'échantillon humide pendant la simulation de son séchage n'a que peu d'effet sur les porosités totales et inter-agrégats de son état sec (pour une distribution de taille d'agrégats fixée). Cette observation reste vraie quelque soit la distribution de taille des agrégats (voir Fig. 6.10). Ainsi, les quatre versions du modèle de séchage génèrent des empilements secs de porosité comparable, et cohérente avec les valeurs expérimentales. Néanmoins, le temps de calcul pour arriver au résultat dépend de la version du modèle utilisée et de la distribution de taille considérée (voir Fig. 6.11). De ces deux paramètres, la distribution de taille d'agrégats est la plus sensible. En effet, les simulations du séchage d'empilements de diamètre moyen $d_{p,mode} = 30$ nm sont toujours plus courtes que les autres, tandis que celles associées aux empilement monodisperses de diamètre moyen $d_{p,mode} = 10$ nm ou 50 nm sont les plus longues, quelque soit la version du modèle utilisée. Ces résultats s'expliquent par le fait que les paramètres du modèle ont été ajustés sur un empilement de diamètre moyen $d_{p,mode} = 30$ (voir paragraphe II.1 de cette Section). Ainsi, le

temps de calcul est optimal pour cette gamme de taille.

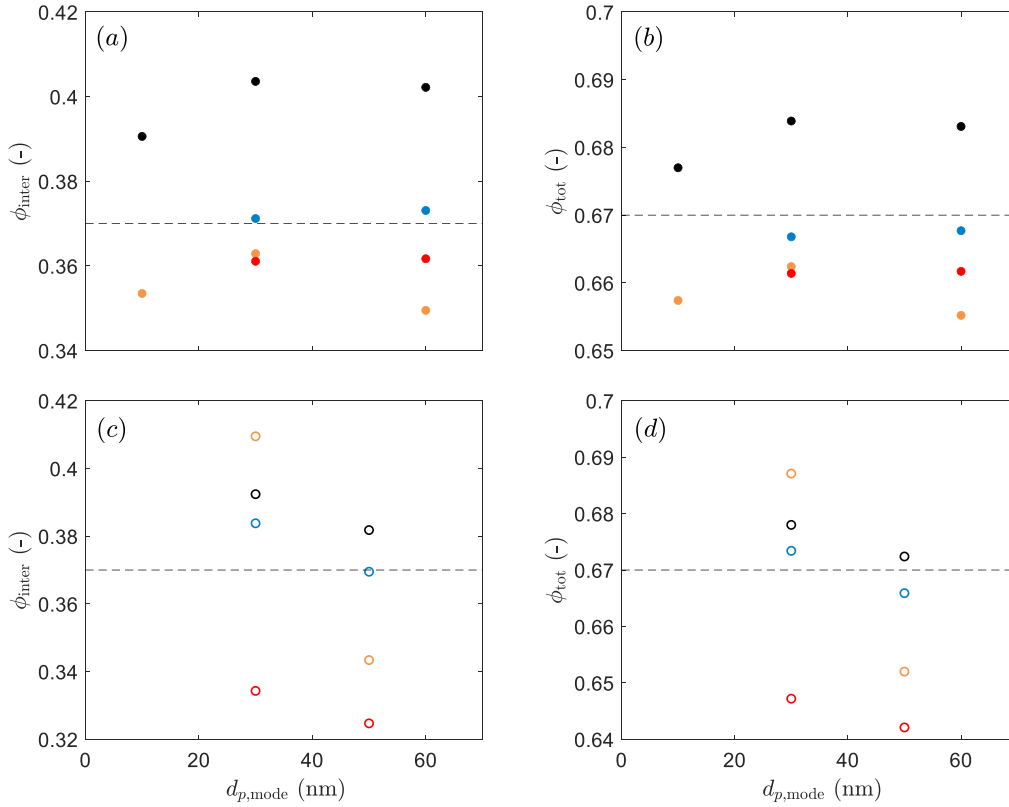


Figure 6.10 – Effet de la version du modèle de séchage sur les porosités inter-agrégats et totale d'échantillons numériques secs, en fonction du diamètre moyen des distributions de taille d'agrégats. (a)–(b) Distributions monodisperses : $\log-\mathcal{N}[\log(1 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$, $\log-\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 1 \times 10^{-4}]$ et $\log-\mathcal{N}[\log(6 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$. (c)–(d) Distributions polydisperses : $\log-\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 6, 25 \times 10^{-2}]$ et $\log-\mathcal{N}[\log(5 \times 10^{-8}); 6, 25 \times 10^{-2}]$. La couleur des symboles code la version du modèle de séchage utilisée : version 1 (en noir) (déjà présentée sur la Fig. 6.9), version 2 (en orange), version 3 (rouge) et version 4 (en bleu). La version 1 représente une rétraction verticale de l'échantillon, la version 2 décrit une rétraction vers l'axe au centre de l'échantillon, la version 3 modélise une rétraction vers le centre de l'échantillon et la version 4 représente une rétraction vers le centre de la face inférieure de l'échantillon (voir paragraphe II.2 du Chapitre 3). Les droites en tirets noirs indiquent les porosités expérimentales $\phi_{inter}^{exp} = 0,37$ et $\phi_{tot}^{exp} = 0,67$, extraites du Tableau 6.2. Pour toutes les versions, les paramètres du modèle sont pris égaux aux valeurs précédemment ajustées : $E = 1,2 \times 10^{11}$ Pa, $k_{vis} = 1 \times 10^5$ kg \cdot s $^{-1}$, $E_{c,app}^{seuil} = 5 \times 10^{-7}$ m 2 \cdot s $^{-2}$ et $dt = 5 \times 10^{-11}$ s. Les porosités sont calculées selon la méthode présentée dans l'Annexe D, avec $\phi_{intra} = 0,47$.

Finalement, ces études de sensibilité clôturent la Section II dédiée au modèle de séchage. D'une part, les quatre versions de ce modèle conduisent à l'obtention d'échantillons secs de porosités comparables pour un même échantillon numérique humide (écart inférieur à 10%, voir Fig. 6.10). De plus, les valeurs de porosités totale et inter-agrégats sont cohérentes avec les mesures expérimentales. D'autre part, une même version du modèle, appliquée à des échantillons composés d'agrégats de taille variable, génère des empilements secs de même porosité (écart inférieur à 2%, voir Fig. 6.9). Ainsi, la comparaison des porosités ne permet pas d'identifier (ou d'exclure) une des distributions de taille d'agrégats, parmi celles testées, comme une représentation probable (ou improbable) de la microstructure de la pâte réelle. D'autres paramètres, comme la distribution poreuse des échantillons numériques secs, peuvent être pertinents pour répondre à cette question.

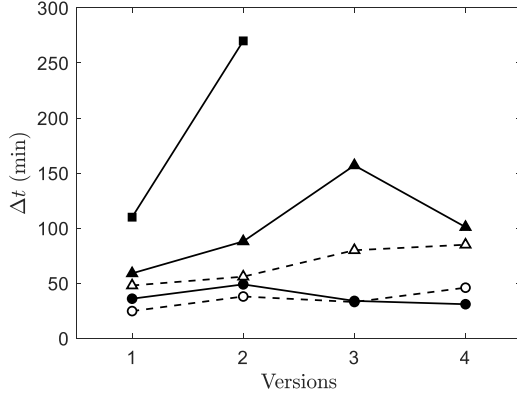


Figure 6.11 – Durée de simulation pour les différentes versions du modèle de séchage, appliquées aux cinq distributions de taille d'agrégats de la Fig. 6.8 : (■) $d_{p,\text{mode}} = 10$ nm monodisperse, (●) $d_{p,\text{mode}} = 30$ nm monodisperse, (▲) $d_{p,\text{mode}} = 50$ nm monodisperse, (○) $d_{p,\text{mode}} = 30$ nm polydisperse et (△) $d_{p,\text{mode}} = 50$ nm polydisperse. Les paramètres du modèle sont pris égaux aux valeurs ajustées dans le paragraphe II.1 de cette Section : $E = 1,2 \times 10^{11}$ Pa, $k_{\text{vis}} = 1 \times 10^5$ kg · s⁻¹, $E_{c,\text{app}}^{\text{seuil}} = 5 \times 10^{-7}$ m² · s⁻² et $dt = 5 \times 10^{-11}$ s.

III Modélisation du comportement mécanique de la pâte humide

Le modèle mécanique est le troisième et dernier modèle de la stratégie de modélisation. Celui-ci, présenté dans le paragraphe II.3 du Chapitre 3, vise à reproduire les essais de compression uniaxiale et de rhéométrie oscillatoire, après ajustement des différents paramètres du modèle. Tout d'abord, ce modèle est validé sur un échantillon numérique contenant seulement deux sphères de même taille (paragraphe III.1). Deuxièmement, le comportement du modèle est testé en mode *compression*, en imposant aux paramètres des valeurs réelles pour tenter de reproduire la courbe de compression expérimentale (paragraphe III.2). Pour rappel, les paramètres à ajuster sont le module d'Young effectif E^* , le module de cisaillement effectif G^* , l'énergie attractive de surface Γ_{surf} , le coefficient de friction μ , le coefficient de restitution e , et le coefficient visqueux k_{vis} . Puis, une étude de sensibilité du modèle en mode *compression* est développée. Enfin, le comportement du mode *cisaillement* est évalué.

III.1 Validation du modèle sur deux sphères

Tout d'abord, le modèle mécanique est testé en mode *compression* sur un empilement composé seulement de deux agrégats de même diamètre ($d = 30$ nm), afin de valider l'implémentation du modèle de JKR (voir équations dans le paragraphe II.3 du Chapitre 3). Le premier test consiste à vérifier l'implémentation de la composante normale statique $F_{c,n}^s$ de ce modèle de contact. Pour cela, deux sphères sont placées à la verticale l'une de l'autre : les coordonnées de leur centre, exprimées en mètres, sont $(x_1 = 0; y_1 = 0; z_1 = 0)$ pour la première sphère et $(x_2 = 0; y_2 = 0; z_2 = 3,025 \times 10^{-8})$ pour la seconde. Ainsi, leurs parois sont espacées d'une distance $\Delta z = 2,5 \times 10^{-10}$ m [voir Fig. 6.12(a)]. De plus, les paramètres du modèle sont fixés de sorte que l'espacement Δz soit inférieur à la distance δ_0 à partir de laquelle l'attraction prédite par le modèle de JKR se fait sentir. Ici, Δz est égale au recouvrement normal δ_n . En prenant $E^* = 10$ Pa, $G^* = 3,33$ Pa (calculé d'après $G^* = \frac{E^*}{2(1+\nu)}$ avec $\nu = 0,5$) et $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², la distance d'attraction δ_0 vaut $2,62 \times 10^{-10}$ m [voir Fig. 6.12(b)], donc les sphères devraient s'attirer. Les coefficients de friction et de restitution sont fixés à $\mu = 0$ et $e = 1$ de sorte que ni la composante tangentielle $F_{c,t}$, ni la composante dynamique $F_{c,n}^d$ ne soient prises en compte. De même $k_{\text{vis}} = 0$, donc les forces visqueuses ne sont pas considérées. Enfin, la vitesse de compression est fixée à $v_{\text{comp}} = 0$ m · s⁻¹, pour tester uniquement les interactions de contact entre deux agrégats. De plus, les plateaux supérieurs et inférieurs sont volontairement placés "loin" des sphères (au-delà de δ_0) pour qu'aucune force de contact sphère-plateau ne s'applique lors de ce premier test.

Dans ces conditions, le modèle prévoit que les sphères oscillent sinusoidalement selon \vec{z} [voir Fig. 6.13(a)]. Cette réponse est satisfaite, l'implémentation de $F_{c,n}^s$ semble donc correcte. En effet, l'oscillation des particules est

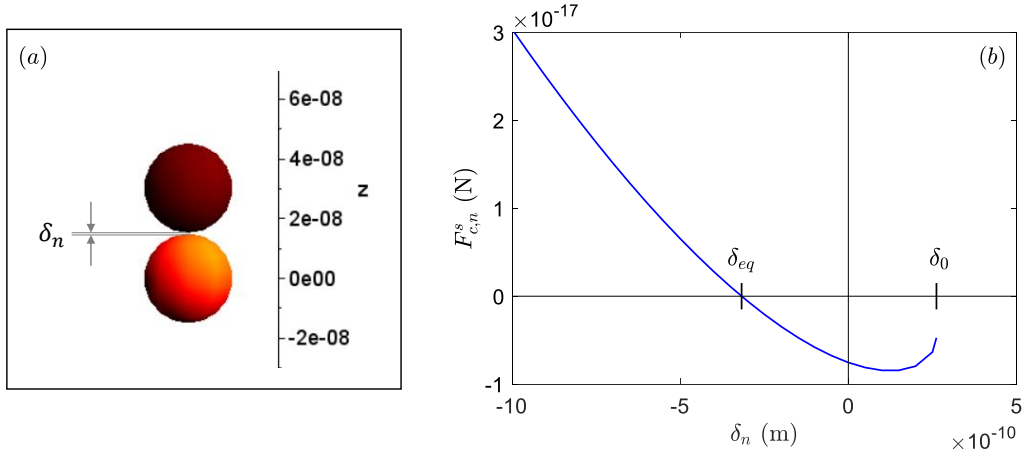


Figure 6.12 – (a) Position des deux sphères utilisées pour valider l'implémentation du modèle de JKR. La sphère orange est indiquée "1" et la sphère rouge est indiquée "2". Les coordonnées de leur centre, exprimées en m, sont respectivement $(x_1 = 0; y_1 = 0; z_1 = 0)$ et $(x_2 = 0; y_2 = 0; z_2 = 3,025 \times 10^{-8})$. L'espace δ_n entre elles correspond au recouvrement (> 0 sur l'image). (b) Évolution de la composante normale statique des forces de contact décrites par le modèle de JKR [227] en fonction du recouvrement δ_n entre deux sphères de diamètre d (voir le détail des équations dans le paragraphe II.3 du Chapitre 3). L'évolution de cette force est calculée avec les paramètres suivants : $d = 30$ nm, $E^* = 10$ Pa, $G^* = 3,33$ Pa (calculé d'après $G^* = \frac{E^*}{2(1+\nu)}$ avec $\nu = 0,5$) et $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻². La force de contact est attractive tant que les deux sphères sont éloignées d'un recouvrement δ_n compris entre $\delta_0 = 2,62 \times 10^{-10}$ m et $\delta_{eq} = -3,17 \times 10^{-10}$ m. δ_0 marque le début de l'attraction ($F_{c,n}^s < 0$) alors que les sphères ne se touchent pas encore, et δ_{eq} marque le début de la répulsion ($F_{c,n}^s > 0$).

cohérente avec le modèle de contact attractif. Les sphères sont placées à une distance initiale $\delta_{eq} < \delta_n < \delta_0$ donc elles sont attirées l'une vers l'autre au début de la simulation [voir première augmentation de z_1 sur Fig. 6.13(a), qui indique un rapprochement de la sphère 1 vers la sphère 2]. Leur rapprochement induit une diminution du recouvrement jusqu'à une valeur $\delta_n < \delta_{eq}$, à partir de laquelle les agrégats sont soumis à des forces de répulsion

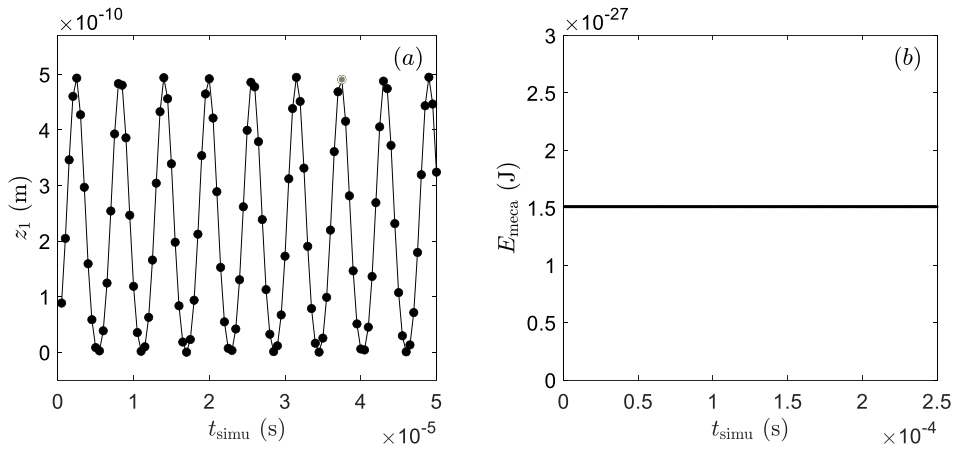


Figure 6.13 – (a) Évolution temporelle de la position de la sphère 1 selon l'axe \vec{z} pendant les 5×10^{-5} s initiales de la simulation. (b) Évolution temporelle de l'énergie mécanique globale du système calculée comme la somme des énergies cinétique ($E_{c,i} = 1/2 m_i v_i^2$) et potentielle de pesanteur ($E_{p,i} = m_i g z_i$) de chaque sphère i . Ces résultats sont obtenus en faisant tourner le modèle mécanique en mode *compression* sur un empilement de deux particules de diamètre $d = 30$ nm positionnées à la verticale l'une de l'autre [voir Fig. 6.12(a)]. Les paramètres du modèle utilisés sont les suivants : $E^* = 10$ Pa, $G^* = 3,33$ Pa (calculé d'après $G^* = \frac{E^*}{2(1+\nu)}$ avec $\nu = 0,5$), $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $\mu = 0$, $e = 1$, $k_{\text{vis}} = 0$. Le pas de temps de calcul est pris égal à $dt = 1 \times 10^{-10}$ s, et le pas de temps d'écriture (pas de temps auxquels sont écrits les résultats dans les fichiers de sortie) vaut $dt_w = 5 \times 10^{-7}$ s.

[voir Fig. 6.12(b)]. Dès lors, les sphères s'éloignent donc δ_n augmente jusqu'à retrouver sa valeur initiale [voir première diminution de z_1 sur Fig. 6.13(a)]. Puis, les sphères sont de nouveau attirées l'une vers l'autre ($\delta_n < \delta_0$), puis repoussées ($\delta_n < \delta_{eq}$), et ce sur toute la durée Δt_{simu} simulée. De plus, les positions selon z des deux particules oscillent à une amplitude constante de $2,47 \times 10^{-10}$ m sur Δt_{simu} . En effet, les oscillations de z_1 ne sont montrées que sur une durée de 5×10^{-5} s sur la Fig. 6.13(a) (afin de les distinguer), mais l'amplitude de ces oscillations est bien constante sur la durée simulée totale $\Delta t_{simu} = 2,5 \times 10^{-4}$ s [voir Fig. 6.13(b)]. Il en est de même pour les oscillations de z_2 , mais ce résultat n'est pas illustré ici. D'une part, le fait que l'amplitude des oscillations soit constante est cohérente avec l'absence de terme dissipatif dans l'expression $F_{c,n}$. En effet, $e = 1$ donc l'amortissement induit par la composante normale dynamique $F_{c,n}^d$ est nul (voir Équation (3.24) du Chapitre 3). D'autre part, cette constance de l'amplitude des oscillations permet de conclure que le schéma d'intégration du bilan de forces est extrêmement stable. Cette propriété est due à la forme prédicteur-correcteur du schéma d'intégration implicite de Beeman [249] qui conserve l'énergie mécanique des systèmes dynamiques. En effet, sur la durée simulée $\Delta t_{simu} = 2,5 \times 10^{-4}$ s, les positions des particules sont calculées toutes les $dt = 1 \times 10^{-9}$ s, soit 250000 fois. Or, sur ce nombre important d'itérations, l'énergie mécanique globale du système est conservée [voir Fig. 6.13(b)], donc l'intégration du bilan de population n'induit pas de divergence artificielle de l'énergie du système.

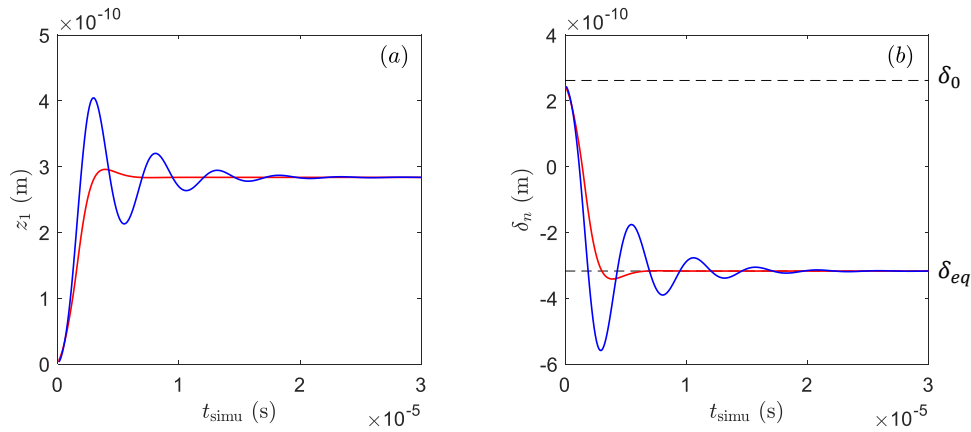


Figure 6.14 – (a) Évolution temporelle de la position de la sphère 1 selon l'axe \vec{z} . (b) Évolution temporelle du recouvrement entre les deux sphères ($\delta_n = z_2 - z_1 - d$). Les droites horizontales tracées en tirets noirs indiquent le recouvrement à partir duquel les sphères sont soumises à une force de contact attractive ($\delta_0 = 2,62 \times 10^{-10}$ m), et le recouvrement à partir duquel les sphères sont soumises à une force de contact répulsive ($\delta_{eq} = 3,17 \times 10^{-10}$ m). La couleur de la courbe code la valeur du coefficient de restitution : $e = 0,5$ (bleu) et $e = 0,01$ (rouge). Ces résultats sont obtenus en faisant tourner le modèle mécanique en mode *compression* sur un empilement de deux particules de diamètre $d = 30$ nm positionnées à la verticale l'une de l'autre [voir Fig. 6.12(a)]. Les paramètres du modèle utilisés sont les suivants : $E^* = 10$ Pa, $G^* = 3,33$ Pa (calculé d'après $G^* = \frac{E^*}{2(1+\nu)}$ avec $\nu = 0,5$), $\Gamma_{surf} = 1,2 \times 10^{-10}$ J \cdot m $^{-2}$, $\mu = 0$ et $k_{vis} = 0$. Le pas de temps de calcul est pris égal à $dt = 1 \times 10^{-10}$ s, et le pas de temps d'écriture (pas de temps auxquels sont écrits les résultats dans les fichiers de sortie) vaut $dt_w = 5 \times 10^{-7}$ s.

Le second test consiste à évaluer la composante normale dynamique du modèle de contact $F_{c,n}^d$, dans les mêmes conditions que celle du test précédent. La composante $F_{c,n}^d$ est un terme dissipatif dépendant du taux d'amortissement β . Ce dernier dépend du coefficient de restitution e , d'après l'Équation (3.25) rappelée ci-dessous :

$$\beta = \frac{-\ln e}{\sqrt{\ln^2 e + \pi^2}}. \quad (6.7)$$

Ainsi, plus la valeur de e est faible, plus l'amortissement est important, donc plus la dissipation des forces de contact est marquée. Celle-ci s'accompagne d'une réduction progressive de l'oscillation des sphères (voir Fig. 6.14), dont les positions tendent vers une position d'équilibre à laquelle les forces de contact sont nulles. Celle-ci est

atteinte lorsque les sphères ont un recouvrement $\delta_n = \delta_{eq}$ [voir Fig. 6.12(b) et Fig. 6.14(b)]. D'après la Fig. 6.14(b), l'amortissement associé à $e = 0,01$ est suffisamment marqué pour que les deux sphères n'oscillent presque pas. Cette valeur est utilisée dans la suite de ce paragraphe comme la valeur du coefficient de restitution e dans le modèle mécanique, car elle permet une stabilisation rapide de la position des agrégats.

Ainsi, ces tests préliminaires nous ont permis de valider l'implémentation de la composante normale du modèle de contact dans le modèle mécanique. La suite de cette Section porte sur l'utilisation de ce modèle sur des échantillons numériques de pâtes comportant beaucoup plus que deux agrégats.

III.2 Résultats du modèle en mode compression

Le modèle mécanique est d'abord utilisé en mode *compression*, pour tenter de reproduire des essais de compression expérimentaux, en ajustant les différents paramètres numériques. Pour cela, les tests de compression uniaxiale sont d'abord exploités, puis une tentative de reproduction numérique est faite en imposant aux paramètres du modèle des valeurs physiques. Enfin, la sensibilité du modèle aux différents paramètres est discutée.

III.2.1 Données expérimentales de compression

L'exploitation des données expérimentales comporte plusieurs aspects. Le premier concerne l'exploitation des vidéos prises pendant l'écrasement, pour extraire l'évolution de la surface d'écrasement s_{comp} en fonction de la déformation de compression ε . Le second concerne l'identification du début de l'écrasement de la pastille, nécessaire au calcul de la déformation de compression ε . Enfin, le dernier aspect de l'exploitation porte sur la détermination de la contrainte $\sigma_{comp}(\varepsilon) = F_{comp}(\varepsilon)/s_{comp}(\varepsilon)$, après synchronisation des signaux de force F_{comp} et de section.

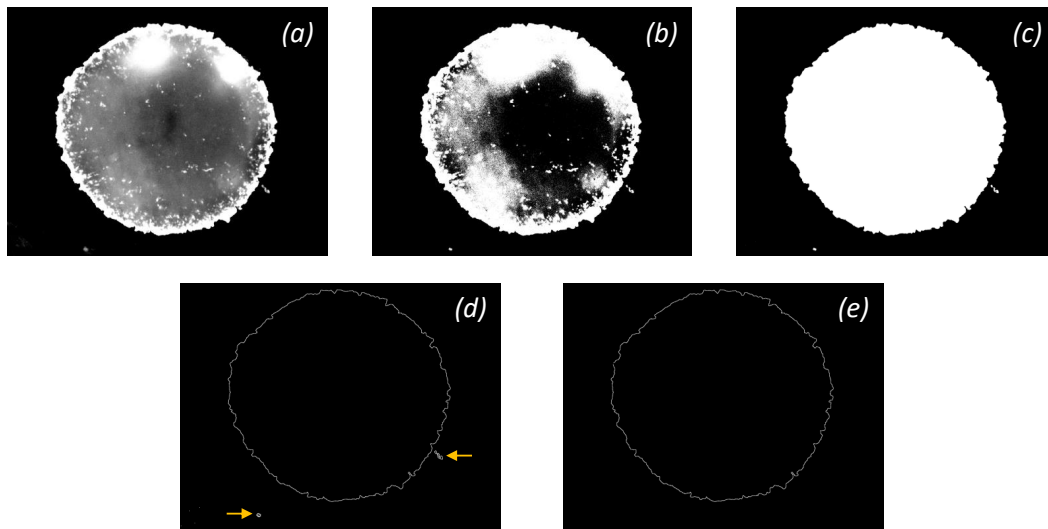


Figure 6.15 – Illustration du protocole de traitement d'image, appliqué aux images des vidéos prises pendant les tests d'écrasement. (a) Ajustement du contraste et de la brillance pour que la pastille apparaisse nettement au centre de l'image. (b) Conversion de l'image en niveau de gris. (c) Remplissage des contours. (d) Identification des contours. Les flèches indiquent des contours "parasites", résultants de reflets ou de rayures. (e) Élimination des contours parasites.

Détermination de l'évolution temporelle de la surface d'écrasement.– L'exploitation des données de compression débute avec la détermination de l'évolution temporelle de la section de compression. Celle-ci correspond à la section de contact entre le plateau supérieur et la pastille de pâte, donc à la section de la pastille. En pratique, l'évolution de la section de la pastille est filmée par une caméra rapide (voir dispositif expérimental

dans le paragraphe I.3.1 du Chapitre 3), puis extraite de la série d'images grâce au protocole de traitement d'image suivant (appliqué sur le logiciel ImageJ) :

1. Le contraste et la brillance des images sont ajustées pour que la pastille de pâte apparaisse nettement au centre de l'image [voir Fig. 6.15(a)] ;
2. L'image est convertie en niveau de gris [voir Fig. 6.15(b)]. Il faut veiller à ce stade que le contour de la pastille soit suffisamment marqué et continu pour que l'étape suivante donne un résultat satisfaisant ;
3. Les surfaces délimitées par des contours continus sont remplies de pixels blancs, et l'image est binarisée : la pastille apparaît en blanc au centre de l'image [voir Fig. 6.15(c)] ;
4. Les contours sont identifiés [voir Fig. 6.15(d)] ;
5. Les contours "parasites" sont retirés à la main, pour ne conserver que celui de la pastille. Les contours "parasites" proviennent principalement de reflets lumineux ou de rayures, présents sur les plaques de plexiglas [voir Fig. 6.15(e)].
6. Les coordonnées des pixels indiquant le contour de la pastille sont exportés dans fichier texte, puis exploitées sous Matlab.

Pour finir, l'exploitation sous Matlab consiste à ajuster l'équation d'un cercle sur les coordonnées du contour de la pastille, pour déterminer son rayon r_{past} à chaque instant [voir Fig. 6.16(a)]. L'évolution temporelle de r_{past} est présentée sur la Fig. 6.16(b).

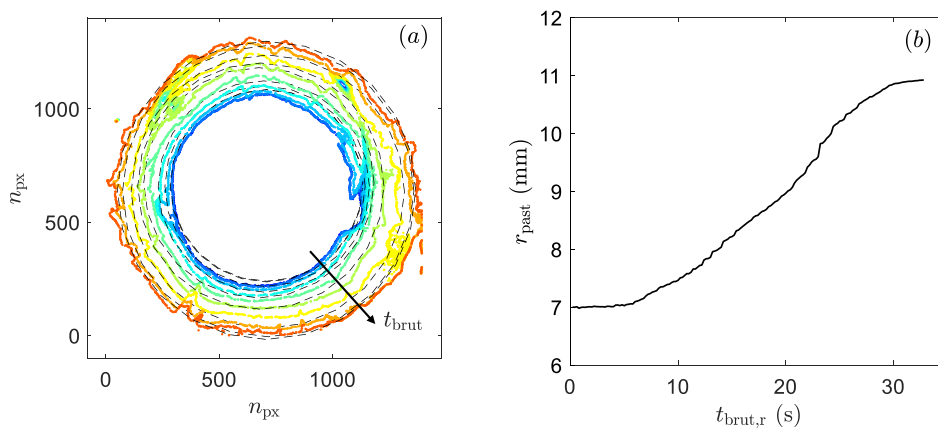


Figure 6.16 – (a) Évolution temporelle du contour d'une pastille de pâte au cours d'un test de compression à $v_{\text{comp}} = 0,1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Les coordonnées des contours sont données en pixels et sont obtenues grâce au protocole de traitement d'image illustré sur la Fig. 6.15. La couleur des contours code le temps t_{brut} de l'acquisition vidéo (bleu au début et orange à la fin). Les cercles en tirets noirs sont ajustés sur les coordonnées des contours, pour déterminer leur rayon r_{past} (assimilé au rayon de la pastille). (b) Évolution temporelle du rayon de la pastille. L'origine des temps $t_{\text{brut},r}$ est définie au déclenchement de la vidéo.

Détermination du début de l'écrasement.– L'exploitation des données de compression se poursuit avec l'identification du début de l'écrasement de la pastille (origine du temps t_0 et position $z_{p,0}$ du plateau). Pour cela, l'évolution temporelle de la force de compression est analysée et divisée en trois phases (voir Fig. 6.17). Les valeurs de force de la première phase sont très faibles (de l'ordre de 10^{-2} N), donc sont associées au bruit du capteur de force, lorsque le plateau supérieur n'est pas encore en contact avec la pastille (intervalle grenat de la Fig. 6.17). L'augmentation progressive de la force dans la deuxième phase est interprétée comme la mise en contact du plateau et de la pastille (intervalle jaune de la Fig. 6.17). Enfin, l'augmentation monotone croissante de F_{comp} dans la dernière phase est interprétée comme l'écrasement d'un milieu homogène (intervalle bleu de la Fig. 6.17). Ainsi, les données de force à exploiter sont celles contenues dans cette dernière phase. L'écrasement homogène de la pastille débute donc avec cette troisième phase, ce qui permet de définir l'origine du temps de

l'écrasement t_0 , lorsque le plateau se trouve à la position $z_{p,0}$ (voir Fig. 6.17). Ces données sont respectivement utilisées pour la détermination de la contrainte σ_{comp} et celle de la déformation de compression ε :

$$\varepsilon = \frac{z_{p,0} - z_p}{z_{p,0}}. \quad (6.8)$$

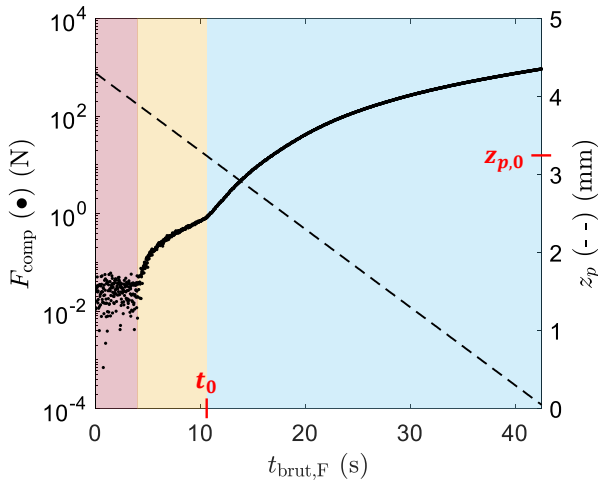


Figure 6.17 – Évolutions temporelles de la force de compression F_{comp} (●) et de la position du plateau z_p (- -). Celles-ci sont divisées en trois phases : descente du plateau supérieur sans contact avec la pastille (intervalle grenat), mise en contact du plateau et de la pastille (intervalle jaune) et compression d'un milieu homogène (intervalle bleu). La compression homogène débute donc à temps t_0 (nouvelle origine du temps), lorsque le plateau est à la position $z_{p,0}$.

Détermination de la courbe de compression.— Enfin, l'obtention de la courbe de compression nécessite de synchroniser les signaux temporels de force et du rayon de la pastille. En effet, ces deux évolutions temporelles ont deux origines de temps distinctes, respectivement définies par le démarrage de la descente du plateau et le déclenchement de l'enregistrement vidéo. Ces origines diffèrent de quelques secondes du fait du déclenchement manuel successif de ces deux opérations. Ainsi, les évolutions temporelles de la force et de la section doivent être synchronisées pour calculer la contrainte de compression $\sigma_{\text{comp}} = F_{\text{comp}}/s_{\text{comp}}$ à chaque déformation.

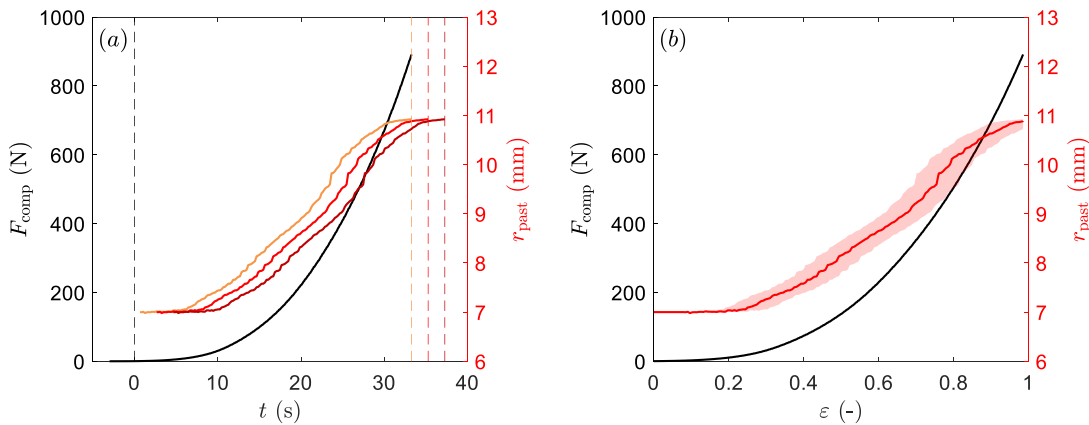


Figure 6.18 – (a) Évolution de la force de compression F_{comp} (en noir) et du rayon de la pastille r_{past} (en rouge) en fonction du temps de compression (origine du temps définie au début de la compression homogène t_0). L'évolution du rayon est synchronisée sur la fin de celle de la force, avec un retard Δt variable : $\Delta t = 0$ s (orange), $\Delta t = 2$ s (rouge) et $\Delta t = 4$ s (grenat). Les droites verticales tracées en pointillées indiquent les temps t associés au début de la compression homogène $t = 0$ (-), et aux différentes synchronisations : $\Delta t = 0$ s (orange), $\Delta t = 2$ s (rouge) et $\Delta t = 4$ s (grenat). (b) Évolution de la force de compression F_{comp} (en noir) et du rayon de la pastille r_{past} (en rouge) en fonction de la déformation de compression. La courbe d'évolution du rayon correspond à celle synchronisée sur la dernière valeur de force mesurée en considérant un retard $\Delta t = 2$ s. Le faisceau rouge autour de cette courbe indique l'incertitude de mesure du rayon, résultant des différentes synchronisations possibles, entre $\Delta t = 0$ s et $\Delta t = 4$ s.

Pour ce faire, l'évolution du rayon est synchronisée à la fin de l'évolution de la force, c'est-à-dire que le temps

$t_{\text{brut},r}$ auquel est enregistré le dernier rayon est translaté pour être égal au temps $t_{\text{brut},F}$ auquel est enregistré la dernière valeur de force. Or, en pratique, la fin de la mesure de force est déclenchée à l'arrêt du test d'écrasement (géré par le banc de compression selon les critères présentés dans le paragraphe I.3.1 du Chapitre 3), alors que la vidéo est arrêtée manuellement, après l'arrêt de la compression. Ainsi, les dernières valeurs de force et de rayon ne sont certainement pas acquises exactement en même temps, mais doivent être espacées d'un retard Δt égal au temps de réaction de l'opérateur. En estimant ce retard à 2 ± 2 s, la synchronisation des évolutions du rayon et de la force varie de $t_{\text{brut},F} + 0$ s à $t_{\text{brut},F} + 4$ s [voir Fig. 6.18(a)]. Cette intervalle de synchronisation fixe l'incertitude associée à la mesure du rayon [voir Fig. 6.18(b)].

Une fois synchronisées, les évolutions de la force de compression et du rayon de la pastille sont tracées en fonction de la déformation ε [voir Fig. 6.18(b)]. Puis, la courbe de compression, présentée sur la Fig. 6.19(a), est déterminée après avoir calculé la contrainte selon :

$$\sigma_{\text{comp}} = \frac{F_{\text{comp}}}{\pi r_{\text{past}}^2}. \quad (6.9)$$

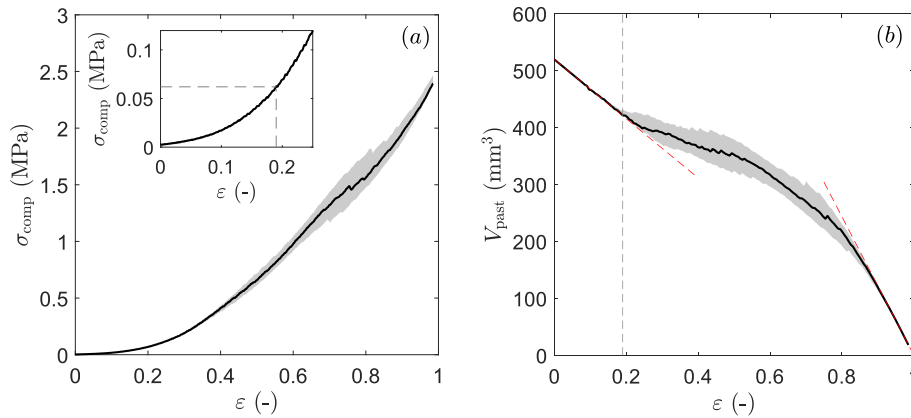


Figure 6.19 – (a) Courbe de compression d'une pâte de boehmite de référence compressée à $v_{\text{comp}} = 0,1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. L'insert met en évidence la valeur de contrainte atteinte en $\varepsilon = 0,19$, déformation à laquelle le volume de la pastille cesse d'évoluer linéairement. (b) Évolution du volume de la pastille en fonction de la déformation de compression. Les droites en tirets rouges soulignent l'évolution linéaire du volume, et la droite grise verticale indique la déformation $\varepsilon = 0,19$ à laquelle le volume de la pastille cesse d'évoluer linéairement. Les faisceaux gris indiquent l'incertitude de mesure, liée à la mesure du rayon de la pastille. La contrainte de compression est calculée suivant $\sigma_{\text{comp}} = F_{\text{comp}}/(\pi r_{\text{past}}^2)$, et le volume de la pastille vaut $V = \pi r_{\text{past}}^2 \times z_p$ (z_p correspond à la position du plateau, égale à l'épaisseur de la pastille).

Pour terminer, l'évolution du volume de pâte est tracée en fonction de la déformation de compression [voir Fig. 6.19(b)]. Pour cela, le volume de la pastille est approximé par $V = \pi r_{\text{past}}^2 \times z_p$, où z_p correspond à la position du plateau supérieur par rapport à celle du plateau inférieur, donc à l'épaisseur de la pastille. La Fig. 6.19(b) révèle que le volume de pâte décroît tout au long de la compression, jusqu'à tendre vers $V = 0$. De façon surprenante, cette décroissance est linéaire sur deux intervalles de déformation : $[0; 0,19]$ et $[0,86; 1]$. Cette allure provient du fait que la force de compression augmente sur ces intervalles, sans que les pastilles ne s'étalent [r_{past} constant sur la Fig. 6.18(b)]. Plus spécifiquement, aux petites déformations, le volume cesse de décroître linéairement à partir de $\varepsilon = 0,19$ (valeur lue graphiquement). Or, à cette déformation, la contrainte mesurée vaut $\sigma_{\text{comp}} = 62 \text{ kPa}$, soit une valeur proche de celle appliquée à la pâte lors de la préparation des pastilles. En effet, celles-ci sont mises en forme en déposant une masse de 6 kg sur une section de 4 cm (voir protocole dans le paragraphe I.3.1 du Chapitre 3). On peut donc supposer que la pastille n'est pas réellement compressée par le plateau supérieur tant que la contrainte de compression ne dépasse pas la contrainte appliquée au pastillage. Ainsi, la courbe de compression ne serait représentative du comportement des pâtes sous compression, qu'après

19% de compression. De plus, aux grandes déformations ($\varepsilon \in [0, 86; 1]$), le volume de la pastille de pâte tend linéairement vers 0. Cette perte de volume est surprenante car très sévère. Elle doit s'accompagner de phénomènes particuliers qui ne sont ni identifiés expérimentalement, ni décrits dans le modèle mécanique. De ce fait, cette portion de la courbe de compression n'est pas prise en compte pour la comparaison des résultats expérimentaux et simulés. Néanmoins, il faut noter que cette perte drastique du volume n'influe pas sur la microstructure des pâtes à l'échelle nanométrique, comme le montre les résultats de porosimétrie présentés sur la Fig. 6.20. Ainsi, l'étude de l'évolution du volume de pâte permet d'ajuster la portion de la courbe de compression à reproduire numériquement. Celle-ci débute à $\varepsilon = 0, 19$, car la microstructure de la pâte n'est probablement pas réellement compressée avant cette déformation. Au sens du modèle, les agrégats de boehmite ne sont probablement pas poussés les uns contre les autres, avant cette déformation expérimentale, du fait du protocole de pastillage. De plus, au delà de $\varepsilon = 0, 86$, la diminution linéaire du volume est sûrement associée à des phénomènes physiques qui ne sont pas décrits dans le modèle, donc l'intervalle $\varepsilon \in [0, 86; 1]$ est également exclu.

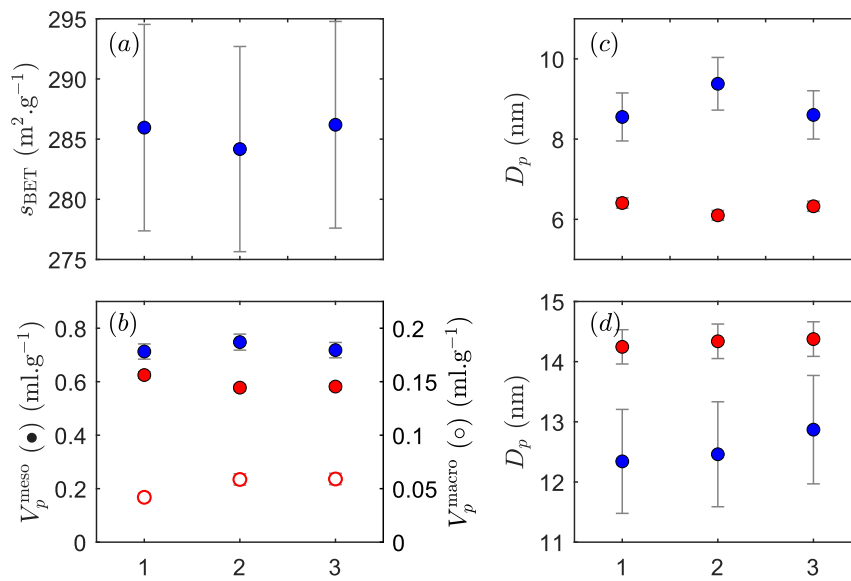


Figure 6.20 – Influence du pastillage et de la compression sur les propriétés texturales d'une pâte de référence. (a) Surface spécifique s_{BET} , (b) volume mésoporeux V_p^{meso} (symboles pleins) et macroporeux V_p^{macro} (symboles vides), et diamètre moyen des pores D_p des premières (c) et deuxièmes (d) populations de pores déconvoluées (voir paragraphe 1.3.2 du Chapitre 3 pour les détails concernant la déconvolution). Les numéros en abscisse renvoient à la mise en forme de la pâte avant analyse des textures : 1- Pâte non pastillée, non compressée (prélevée à la sortie de malaxeur) ; 2- Pâte pastillée selon le protocole détaillé dans le paragraphe 1.3.1 du Chapitre 3 ; 3- Pâte pastillée et compressée jusqu'à $\varepsilon = 0, 98$. Les couleurs des symboles correspondent à la technique de caractérisation : adsorption d'azote (bleu) et porosimétrie du mercure (rouge). Les barres d'erreur indiquent l'incertitude telle qu'elle est expliquée dans le paragraphe 1.3.2 du Chapitre 3.

Pour conclure, les déterminations successives de l'évolution de la section de compression et du début de l'écrasement, puis la synchronisation des signaux de force et de section, ont permis d'aboutir à la détermination de la courbe de compression. Dans la suite de ce paragraphe, seule la portion de la courbe comprise entre $\varepsilon = 0, 19$ et $\varepsilon = 0, 86$ est considérée.

III.2.2 Utilisation du modèle avec les valeurs physiques des paramètres

L'objectif du modèle de compression est de reproduire l'évolution de la contrainte σ_{comp} en fonction de la déformation, en imposant aux paramètres du modèle des valeurs les plus proches possibles des valeurs réelles. Celles-ci sont listées ci-dessous :

- Le module d'Young de la boehmite vaut $E = 1, 2 \times 10^{11}$ Pa d'après la Référence [262], donc le module

effectif vaut $E^* = 8 \times 10^{10}$ Pa, selon $E^* = 0,5E/(1 - \nu^2)$ avec $\nu = 1/2$;

- Le module de cisaillement G^* est pris égal à $E^*/3$ en prenant $\nu = 1/2$;
- L'énergie de surface de la boehmite est prise égale à celle de l'alumine, soit $\Gamma_{\text{surf}} = 1,5 \text{ J} \cdot \text{m}^2$ d'après la Référence [263] ;
- Le paramètre k_{vis} est pris égal à la viscosité de l'eau, soit $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Néanmoins, avec ces valeurs de paramètres, le temps de contact entre les sphères est extrêmement faible, car celles-ci ont un module d'Young très important. D'après la Référence [264], le temps de contact peut-être évalué comme suit :

$$t_c = \frac{\pi}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma_n^2}} \quad (6.10)$$

avec

$$\omega_0^2 = \frac{2}{M_{eq}} \frac{E^* r}{3(1 - \nu^2)} \quad (6.11)$$

et

$$\gamma_0 = \sqrt{\frac{5}{6}} \beta S_n^{1/2} M_{eq}^{-1/2} \quad (6.12)$$

où S_n dépend du rayon de contact équivalent, du module d'Young équivalent et du recouvrement, selon l'Équation (3.26) du Chapitre 3. Ainsi, le temps de contact est de l'ordre de 10^{-11} s, en considérant les valeurs numériques listées ci-dessus et un taux d'amortissement $\beta = 0,83$, pour des sphères de rayon $r = 15$ nm, espacée du recouvrement d'équilibre $\delta_{eq} = 3,5 \times 10^{-10}$ m (valeur calculée avec les valeurs E^* et Γ_{surf} listées ci-dessus). Or, dans la littérature, il est recommandé que le pas d'intégration dt du bilan de forces soit largement inférieur au temps de contact, pour que chaque contact soit correctement intégré [264]. Ainsi, la simulation des essais de compression avec les valeurs réelles des paramètres physiques nécessite un pas de temps de calcul l'ordre de 10^{-12} s ou moins. Le recours à des pas de temps aussi faibles allonge considérablement le temps de calcul, comme l'illustre la Fig. 6.21, pour un empilement de 373 agrégats. Notons que sur cette Figure, la simulation à $dt = 1 \times 10^{-9}$ s diverge car le pas de temps d'intégration est trop élevé devant le temps de contact.

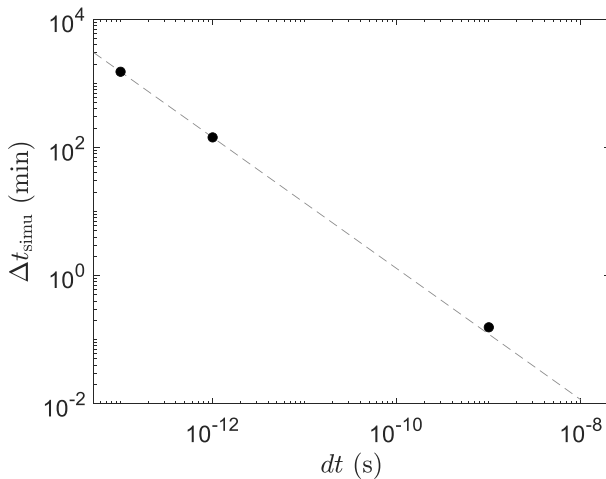


Figure 6.21 – Influence du pas de temps d'intégration sur la durée de simulation, nécessaire pour simuler 0,4% de compression avec le modèle mécanique. Ces résultats sont obtenus en faisant tourner le modèle mécanique en mode *compression* sur un empilement de 373 particules, avec les paramètres suivants : $E^* = 0,5E/(1 - \nu^2)$, $G^* = E^*/3$, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,5 \text{ J} \cdot \text{m}^2$, $k_{\text{vis}} = 1 \times 10^{-3}$, $\mu = 0$ et $e = 0,01$. La droite tracée en tirets gris souligne l'effet du pas de temps sur la durée de la simulation (guide pour les yeux : $\Delta t_{\text{simu}} \sim dt^{-1}$). Le pas de temps d'écriture (pas de temps auxquels sont écrits les résultats dans les fichiers de sortie) vaut $dt_w = 1 \times 10^{-6}$ s.

Par manque de temps, le modèle de compression n'a pas pu être testé avec les valeurs réelles des paramètres avant la soumission de ce manuscrit. Des améliorations du modèle sont donc à prévoir afin non seulement d'obtenir les courbes simulées correspondant au système physique dans un temps de simulation raisonnable, mais aussi d'être en mesure d'optimiser les paramètres associés à ce système. Il peut par exemple être envisagé d'utiliser un supercalculateur, ou d'introduire une méthode numérique efficace (pour la résolution du bilan de forces), afin accélérer les calculs. Néanmoins, le comportement du modèle peut être évalué dans des conditions plus favorable

de temps de calcul afin de s'assurer que ses réponses sont physiquement cohérentes.

III.2.3 Étude de sensibilité du modèle mécanique en mode *compression*

L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer la sensibilité du modèle mécanique aux valeurs des paramètres du modèle (E^* , G^* , Γ_{surf} , k_{vis} , μ et e) mais aussi à la taille de l'échantillon numérique et à la taille des agrégats. Pour cela, les différents paramètres étudiés sont modifiés un à un, pour mettre en évidence leur influence sur les résultats simulés. Ces modifications se font à partir de la combinaison de paramètres suivante, qualifiée de "référence" : $E^* = 10 \text{ Pa}$, $G^* = 3,3 \text{ Pa}$, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\mu = 0$ et $e = 0,01$. Cette combinaison de paramètres a été retenue pour l'étude de sensibilité, car elle permet de simuler la compression d'un échantillon numérique en une dizaine de minutes seulement (convergence de la simulation avec un pas de temps $dt \sim 10^{-9} \text{ s}$). De plus, cette combinaison de référence conduit à un comportement apparent physique lors de la visualisation animée de la compression, ce qui n'est pas le cas de toutes les combinaisons de paramètres. En effet, avec certaines combinaisons (non retenues pour l'étude de sensibilité), le plateau supérieur traverse les sphères sans les entraîner ou certaines particules s'échappent de l'échantillon. Néanmoins, la combinaison de paramètre de référence ne permet pas de reproduire la courbe de compression expérimentale en valeur absolue (voir résultats ci-dessous). L'intérêt de cette étude de sensibilité est donc simplement d'identifier l'effet de ces différents paramètres sur la réponse du modèle, à partir d'une situation initiale favorable numériquement. En revanche, il est important de noter que la sensibilité du modèle observée dans cette étude dépend du jeu de paramètres initial.

Dans ce paragraphe, la sensibilité du modèle mécanique est tout d'abord évaluée en fonction du nombre et de la taille des agrégats qui composent l'échantillon numérique. Puis, l'effet des paramètres du modèle est quantifié en commençant par celui du module d'Young et de l'énergie de surface, en poursuivant avec celui de la viscosité du solvant, et en terminant par ceux des coefficients de friction et de restitution.

Sensibilité du modèle à la taille de l'échantillon numérique.— Tout d'abord, la sensibilité du modèle est évaluée en fonction de la taille de l'échantillon. Celle-ci est quantifiée en comparant les courbes de compression obtenues avec quatre échantillons différents, contenant respectivement 120, 370, 630 et 1350 sphères en moyenne (voir Fig. 6.22). Pour chaque taille d'échantillon testée, la courbe de compression analysée est une courbe moyenne, obtenue à partir de trois simulations réalisées sur autant d'empilements stochastiques différents. Les valeurs moyennes sont entourées de barres d'erreur, prises égales à l'écart-type de la contrainte sur les trois simulations. Les diamètres des sphères sont tirés aléatoirement dans la distribution polydisperse de mode 30 nm ($\log\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$) initialisée dans le paragraphe I de ce Chapitre. Pour rappel, la génération stochastique des échantillons est aléatoire, donc le nombre de sphères n'est pas exactement le même à chaque génération, bien que la dimension du cylindre à remplir soit la même (voir présentation du modèle de génération dans le paragraphe II.1 du Chapitre 3). C'est pourquoi les tailles d'échantillons sont indiquées en nombre moyen de sphères.

L'augmentation de la taille de l'échantillon, dans la gamme testée, n'influe pas sur l'ordre de grandeur de la contrainte simulée, ni sur l'allure de son évolution (voir Fig. 6.22). En effet, les quatre courbes de compression croissent linéairement pour atteindre une valeur de l'ordre de $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ à $\varepsilon = 0,5$. Néanmoins, on observe que σ_{comp} diminue légèrement avec le grossissement de l'échantillon à ε fixé, tout comme ses fluctuations moyennes. Celles-ci, représentées par les faisceaux colorés, sont d'autant plus faibles que le nombre de sphères est important. En effet, les écarts type observés lors de simulations stochastiques sont généralement inversement proportionnels à la racine carré de la taille de l'échantillon. Il faut donc un nombre minimal de sphères dans l'échantillon pour que la réponse du modèle ne soit pas trop bruitée. En revanche, l'augmentation du nombre de sphères entraîne une forte croissance du temps de calcul. Ainsi, la définition de la taille de l'échantillon fait l'objet d'un compromis

entre reproductibilité et temps de calcul. A ce titre, la taille de l'échantillon est fixée à 370 sphères pour la suite de l'étude de sensibilité du modèle mécanique. Dans ce cas, l'incertitude moyenne de la contrainte est de 5,8%. Celle-ci correspond à la moyenne des rapports $\sigma_{\text{std}}(\varepsilon)/\bar{\sigma}_{\text{comp}}(\varepsilon)$ sur la gamme de déformation simulée ($\varepsilon \in [0; 0,5]$), où σ_{std} et $\bar{\sigma}_{\text{comp}}$ sont respectivement l'écart-type et la moyenne des σ_{comp} simulées, obtenues après trois générations stochastiques différentes. Cette valeur d'incertitude atteste que la simulation de la compression est reproductible sur plusieurs échantillons générés aléatoirement.

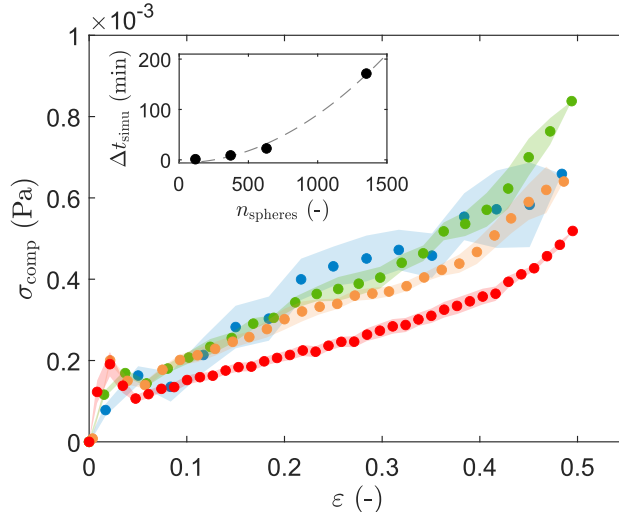


Figure 6.22 – Influence de la taille de l'échantillon numérique sur la courbe de compression numérique, simulée avec $E^* = 10 \text{ Pa}$, $G^* = 3,3 \text{ Pa}$, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\mu = 0$ et $e = 0,01$, avec $dt = 1 \times 10^{-9} \text{ s}$. La couleur code le nombre d'agrégats moyen présent par échantillon : 120 (bleu), 370 (vert), 630 (orange) et 1350 (rouge). Les symboles (●) représentent les valeurs moyennes de contrainte, obtenues à partir de trois simulations réalisées sur autant d'empilements stochastiques différents. Les faisceaux colorés représentent la variabilité de la contrainte, prise égale à l'écart-type sur les trois simulations. L'insert présente l'effet du nombre d'agrégats sur la durée de simulation. La courbe tracée en tirets gris montre que l'allongement de la durée de simulation est compatible avec une augmentation quadratique (guide pour les yeux : $\Delta t_{\text{simu}} \sim 1 \times 10^{-4} \cdot n_{\text{sphères}}^2$). Les diamètres des sphères sont tirés aléatoirement dans la distribution $\log\text{-}\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$.

Ainsi, cette première étude révèle que le modèle mécanique est globalement peu sensible au nombre d'agrégats présents dans l'échantillon. De plus, elle a permis d'identifier que les empilements composés de 370 sphères offrent le meilleur compromis entre faibles fluctuations moyennes et temps de calcul. Enfin, il serait intéressant d'observer si la diminution de la contrainte continue au delà d'un certain nombre d'agrégats, et d'en identifier la cause si c'est le cas.

La sensibilité du modèle mécanique est ensuite évaluée par rapport au diamètre moyen des agrégats et à la dispersité de leurs diamètres (voir Fig. 6.23). Pour cela, trois distributions de taille sont utilisées pour la génération d'échantillons numériques, en plus la distribution polydisperse de mode 30 nm ($\log\text{-}\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$) qui est considérée comme la distribution de référence. Deux des distributions testées sont monodisperses, respectivement centrées sur 10 et 30 nm ($\log\text{-}\mathcal{N}[\log(1 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$ et $\log\text{-}\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$), et la troisième est une distribution polydisperse de mode 50 nm ($\log\text{-}\mathcal{N}[\log(5 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$).

Sensibilité du modèle à la taille des agrégats présents dans l'échantillon numérique.– La Fig. 6.23 révèle que la tendance des courbes d'écoulement n'est pas impactée par la distribution des tailles des sphères. En revanche, le diamètre dominant d_{mode} de chaque distribution affecte sensiblement la valeur de la contrainte simulée. En effet, à ε fixé, l'augmentation du diamètre dominant induit une décroissance linéaire de la contrainte (voir insert de la Fig. 6.23). Cette sensibilité est intéressante, car elle indique que la simulation des tests de

compression peut permettre d'ajuster la distribution de taille des agrégats, donc d'affiner la représentation de la microstructure des pâtes de boehmite. Enfin, la courbe de compression simulée n'est pas significativement affectée par l'écart-type de la distribution, pour un diamètre dominant fixé. En effet, les courbes associées aux échantillons mono- et polydisperses à $d_{\text{mode}} = 30$ nm ont des allures et des valeurs similaires.

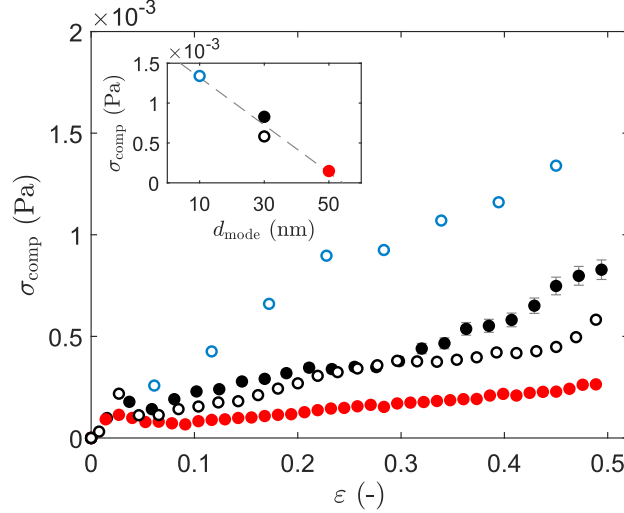


Figure 6.23 – Influence du diamètre des agrégats sur la courbe de compression numérique, simulée avec $E^* = 10$ Pa, $G^* = 3,3$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s, $\mu = 0$ et $e = 0,01$, avec $dt = 1 \times 10^{-9}$ s. La couleur et le type de symbole renvoient aux différentes distributions de taille des agrégats : monodisperse de mode 10 nm (◦), monodisperse de mode 30 nm (●), polydisperse de mode 50 nm (●). Les distributions associées sont respectivement $\log\mathcal{N}[\log(1 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$, $\log\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 9 \times 10^{-4}]$, $\log\mathcal{N}[\log(3 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$ et $\log\mathcal{N}[\log(5 \times 10^{-8}); 6,25 \times 10^{-2}]$. L'insert présente l'effet du diamètre dominant sur la valeur contrainte à $\varepsilon = 0,5$. La droite tracée en tirets gris souligne la décroissance linéaire (guide pour les yeux : $\sigma_{\text{comp}}(\varepsilon = 0,5) \sim -3 \times 10^{-5} \times d_{\text{mode}}$).

Sensibilité au module d'Young et à l'énergie de surface des agrégats.— La sensibilité du modèle mécanique est ensuite évaluée par rapport au module d'Young effectif E^* et à l'énergie de surface Γ_{surf} des agrégats. L'effet de ces deux paramètres est discuté en même temps, car ils régissent ensemble l'intensité de la force de contact et les valeurs de la distance d'attraction δ_0 et de la distance d'équilibre δ_{eq} . Pour rappel, ceux-ci marquent respectivement les distances à partir desquels deux sphères s'attirent puis se repoussent, lorsqu'elles s'approchent l'une de l'autre (voir Fig 6.12). La sensibilité du modèle au module effectif et à l'énergie de surface est quantifiée en multipliant successivement ces deux paramètres, ou seulement l'un des deux, par 100 et 0,01, à partir des valeurs de référence $E^* = 10$ Pa et $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻². Les autres paramètres du modèle conservent leur valeurs de référence. De plus, les essais de compression sont toujours simulés avec le même échantillon numérique, composé de 373 sphères, dont les diamètres sont tirés aléatoirement dans la distribution polydisperse de mode 30 nm ($\log\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$).

Dans la gamme de valeurs testée, la courbe de compression n'est pas impactée par la multiplication simultanée du module d'Young effectif et de l'énergie de surface par 100, mais l'est légèrement lorsque ces paramètres sont multipliés par 0,01 (voir Fig. 6.24). En effet, à $\varepsilon = 0,5$, la contrainte simulée vaut $\sigma_{\text{comp}} = 8,2 \times 10^{-4}$ Pa pour les valeurs de référence de E^* et Γ_{surf} , contre $\sigma_{\text{comp}} = 8,6 \times 10^{-4}$ Pa pour $(100 \times E^*; 100 \times \Gamma_{\text{surf}})$ et $\sigma_{\text{comp}} = 6,4 \times 10^{-4}$ Pa pour $(0,01 \times E^*; 0,01 \times \Gamma_{\text{surf}})$. Cette légère décroissance de σ_{comp} avec E^* et Γ_{surf} peut s'expliquer par le fait que le module d'Young étant plus faible, les forces de contact exercées sur le plateau supérieur en cas de contact plateau / agrégats sont plus faibles, donc la contrainte est moins importante. Ainsi, les valeurs de contrainte semblent légèrement sensibles au module E^* et l'énergie de surface Γ_{surf} des agrégats,

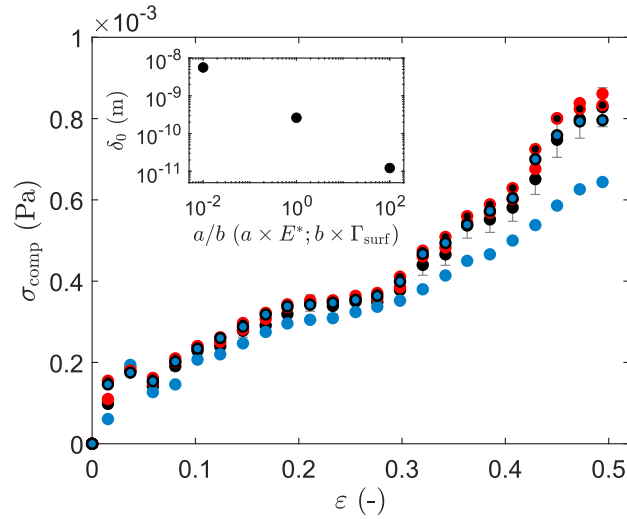


Figure 6.24 – Influence du module d'Young effectif E^* et de l'énergie de surface Γ_{surf} des agrégats sur la courbe de compression numérique. Les couleurs des symboles indiquent le couple de valeurs $(E^*; \Gamma_{\text{surf}})$ par rapport aux valeurs de référence : $(1 \times E^*; 1 \times \Gamma_{\text{surf}})$ (●), $(100 \times E^*; 100 \times \Gamma_{\text{surf}})$ (●), $(0,01 \times E^*; 0,01 \times \Gamma_{\text{surf}})$ (●), $(100 \times E^*; 1 \times \Gamma_{\text{surf}})$ (●) et $(1 \times E^*; 0,01 \times \Gamma_{\text{surf}})$ (●). Les autres paramètres du modèle sont fixés aux valeurs de référence pour l'étude de sensibilité : $G^* = E^*/3 \text{ Pa}$, $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\mu = 0$ et $e = 0,01$, avec $dt = 1 \times 10^{-9} \text{ s}$. L'insert présente l'effet du rapport a/b sur la distance d'attraction δ_0 , avec a et b les facteurs multiplicatifs des valeurs du module d'Young effectif et de l'énergie de surface ($a \times E^*$; $b \times \Gamma_{\text{surf}}$). Ces résultats sont obtenus avec le même échantillon numérique, composé de 373 sphères, dont les diamètres sont tirés aléatoirement dans la distribution polydisperse de mode 30 nm ($\log\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$).

lorsque le rapport des facteurs multiplicatifs vaut $a/b = 1$ [$(1 \times E^*; 0,01 \times \Gamma_{\text{surf}})$]. En revanche, aucune sensibilité de la courbe de compression n'est observée lorsque E^* est multiplié par 100 en gardant $1 \times \Gamma_{\text{surf}}$, ou lorsque Γ_{surf} est multiplié par 0,01 avec $1 \times E^*$ (voir Fig. 6.24). Ainsi, la réponse du modèle mécanique n'est pas affectée lorsque $a/b = 100$. Enfin, la simulation d'un essai de compression n'a pas de signification physique si $a/b = 0,01$, car les agrégats de l'échantillon numérique fusionnent spontanément sous les forces attractives avant d'être écrasés par le plateau supérieur (voir Fig. 6.25). En effet, dans ce cas, la distance d'attraction δ_0 vaut $5,6 \times 10^{-8} \text{ m}$, soit une valeur supérieure à la distance $h \sim 10^{-9} \text{ m}$ imposée entre les sphères lors de la génération de l'échantillon. Ainsi, les sphères s'attirent dès le début de la simulation, avant même que le plateau supérieur ne commence à descendre. Du fait de l'amortissement des forces de contact, elles se stabilisent au recouvrement d'équilibre $\delta_{\text{eq}} = -6,8 \times 10^{-8} \text{ m}$. Or, celui-ci est deux fois supérieur à leur diamètre dominant $d_{\text{mode}} = 3 \times 10^{-8} \text{ m}$, c'est pourquoi on observe la fusion globale de l'échantillon.

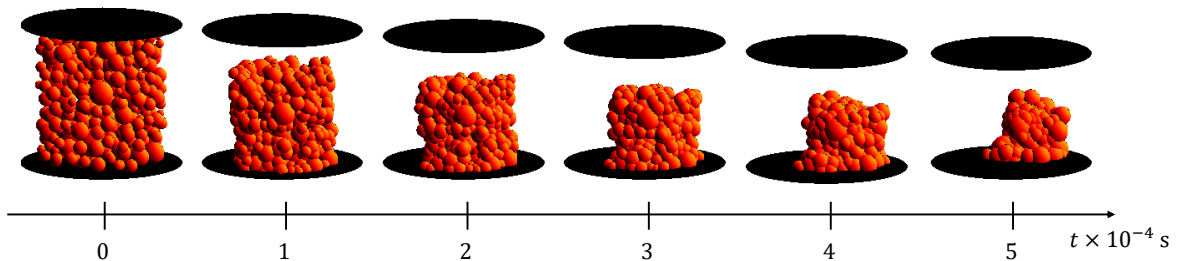


Figure 6.25 – Visualisation de la simulation de compression d'un échantillon numérique composé de 373 sphères, avec $(0,01 \times E^*; 1 \times \Gamma_{\text{surf}})$, où $E^* = 10 \text{ Pa}$ et $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ sont les valeurs de référence du module d'Young effectif et de l'énergie de surface des agrégats. Les autres paramètres du modèle sont fixés aux valeurs de référence pour l'étude de sensibilité : $G^* = E^*/3 \text{ Pa}$, $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\mu = 0$ et $e = 0,01$, avec $dt = 1 \times 10^{-9} \text{ s}$. Les sphères oranges représentent les agrégats et les disques noirs représentent aux plateaux de compression, de diamètre $1 \times 10^{-7} \text{ m}$.

Ainsi, la réponse du modèle de compression est sensible à la valeur du rapport a/b , dans la gamme de valeur testée. Si $a/b = 1$, la courbe de compression est sensible au module d'Young. Si $a/b = 100$, la courbe de compression est égale à celle de référence. Enfin, si $a/b = 0,01$, la simulation de la compression de n'a pas de signification physique car l'échantillon numérique fusionne avant d'être écrasé.

Sensibilité à la viscosité du solvant.— L'étude de sensibilité du modèle mécanique se poursuit avec l'effet de la viscosité du solvant, représentée par le paramètre k_{vis} . Dans la gamme de valeur testée, la courbe de compression se montre très sensible à ce paramètre, comme l'illustre la Fig. 6.26. En effet, à déformation fixée, la multiplication de la valeur k_{vis} de référence par 0,1 ou 10 entraîne une multiplication d'autant sur la contrainte simulée (voir insert Fig. 6.26 avec $\varepsilon = 0,5$). La réponse du modèle est donc conforme à celle attendue. En effet, l'augmentation de la viscosité du solvant induit une augmentation des forces répulsives de lubrification, donc le rapprochement entre les agrégats est d'autant plus difficile que k_{vis} est élevé. La valeur de ce paramètre sera donc à augmenter pour tenter de rapprocher la contrainte numérique de l'ordre de grandeur expérimental.

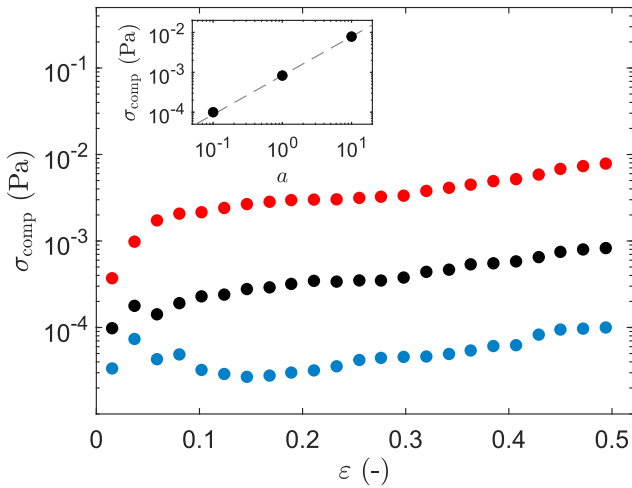


Figure 6.26 – Influence de la viscosité du solvant sur la courbe de compression, simulée avec $E^* = 10$ Pa, $G^* = E^*/3$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $\mu = 0$ et $e = 0,01$, avec $dt = 1 \times 10^{-9}$ s. Les couleurs des symboles indiquent le facteur multiplicatif a appliqué à la valeur $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s de référence : $a = 0,1$ (●), $a = 1$ (●) et $a = 10$ (●). L'insert présente l'effet du facteur multiplicatif sur la valeur contrainte à $\varepsilon = 0,5$. La droite tracée en tirets gris souligne l'augmentation linéaire (guide pour les yeux : $\sigma_{\text{comp}}(\varepsilon = 0,5) \sim k_{\text{vis}}^1$). Ces résultats sont obtenus avec le même échantillon numérique, composé de 373 sphères, dont les diamètres sont tirés aléatoirement dans la distribution polydisperse de mode 30 nm ($\log\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$).

Sensibilité aux coefficients de restitution et de friction.— Enfin, la sensibilité du modèle mécanique est évaluée par rapport aux coefficients de restitution e et de friction μ . Tout d'abord, le coefficient de restitution e n'impacte ni l'allure, ni les valeurs de contrainte simulée [voir Fig. 6.27(a)]. En effet, les courbes de compression simulées sont identiques que le coefficient de restitution vaille 0,01 (valeur de référence), 0,5 ou 1. Ce résultat est surprenant car on s'attend à ce que la diminution de l'amortissement des forces de contact, induite par l'augmentation de e , s'accompagne de la dispersion des sphères de l'échantillon numérique, à l'image de l'illustration de la Fig. 6.28. Celle-ci illustre l'éclatement de l'échantillon observé en simulant la compression avec les paramètres de référence, $e = 1$ et $k_{\text{vis}} = 0$. Dans ces conditions, les forces de contact ne sont pas amorties, donc l'énergie des contacts sphères / sphères ou sphères / plateau est conservée. Ainsi, les sphères se déplacent à vitesse constante suivant une trajectoire rectiligne. Le fait que la dispersion de l'échantillon soit observée à $e = 1$ en imposant $k_{\text{vis}} = 0$ souligne que la sensibilité du modèle mécanique dépend de l'ensemble des paramètres. Ainsi, dans la gamme de paramètres utilisée pour cette étude de sensibilité (donc avec $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s), la réponse du modèle mécanique n'est pas sensible au coefficient de restitution.

De même, la réponse du modèle est peu dépendante de la valeur du coefficient de friction [voir Fig. 6.27(b)]. En effet, l'augmentation de $\mu = 0$ à $\mu = 0,01$ ne modifie pas l'allure de la courbe de compression, mais entraîne une diminution des valeurs de contrainte à ε fixée. Par exemple, à $\varepsilon = 0,47$, cette baisse de σ_{comp} est de l'ordre de 16%.

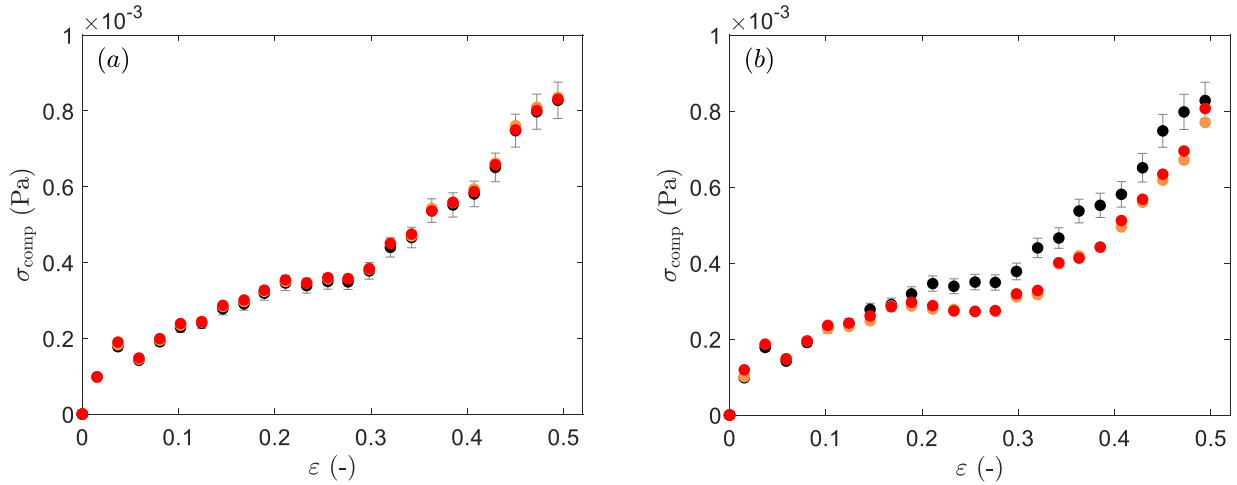


Figure 6.27 – (a) Influence du coefficient de restitution e sur la courbe de compression, simulée avec $E^* = 10$ Pa, $G^* = E^*/3$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s et $\mu = 0$, avec $dt = 1 \times 10^{-9}$ s. La couleur des symboles code la valeur de e : $e = 0,01$ (●), $e = 0,5$ (●) et $e = 1$ (●). (b) Influence du coefficient de friction μ sur la courbe de compression, simulée avec $E^* = 10$ Pa, $G^* = E^*/3$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s et $e = 0,01$, avec $dt = 1 \times 10^{-9}$ s. La couleur des symboles code la valeur de μ : $\mu = 0$ (●), $\mu = 0,01$ (●) et $\mu = 0,1$ (●). Ces résultats sont obtenus avec le même échantillon numérique, composé de 373 sphères, dont les diamètres sont tirés aléatoirement dans la distribution polydispense de mode 30 nm ($\log\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$).

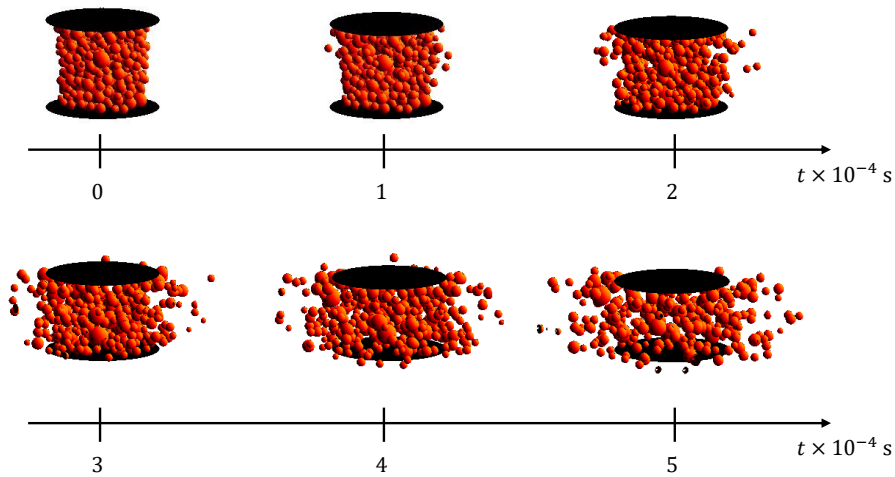


Figure 6.28 – Visualisation de la simulation de compression d'un échantillon numérique composé de 373 sphères, avec $e = 1$ et $k_{\text{vis}} = 0$. Les autres paramètres du modèle sont fixés aux valeurs de référence pour l'étude de sensibilité : $E^* = 10$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $G^* = E^*/3$ Pa, et $\mu = 0$. À $t = 5 \times 10^{-4}$ s, les agrégats, représentés par les sphères oranges, sortent du cadre de la visualisation dans les trois directions de l'espace. Les disques noirs représentent les plateaux de compression, de diamètre 1×10^{-7} m.

Conclusions sur l'étude de sensibilité.– Pour conclure, cette étude de sensibilité a d'abord permis de valider que la réponse du modèle mécanique est reproductible pour différents échantillons numériques générés aléatoirement. Ensuite, elle a permis de mettre en évidence que la viscosité du solvant k_{vis} et le diamètre des agrégats sont les deux paramètres qui ont le plus d'influence sur la courbe de compression, parmi ceux testés. Ces deux paramètres sont donc les leviers à privilégier pour tenter de reproduire la courbe de compression expérimentale. En effet, la combinaison des paramètres de référence utilisée pour cette étude de sensibilité ne permet pas de reproduire l'ordre de grandeur de la contrainte expérimentale (valeurs simulées de l'ordre de 10^{-3} Pa contre 10^6 Pa pour les valeurs expérimentales). Néanmoins, ces paramètres permettent de reproduire de

façon satisfaisante l'évolution de la contrainte normalisée et du volume de pâte normalisé (voir Fig. 6.29).

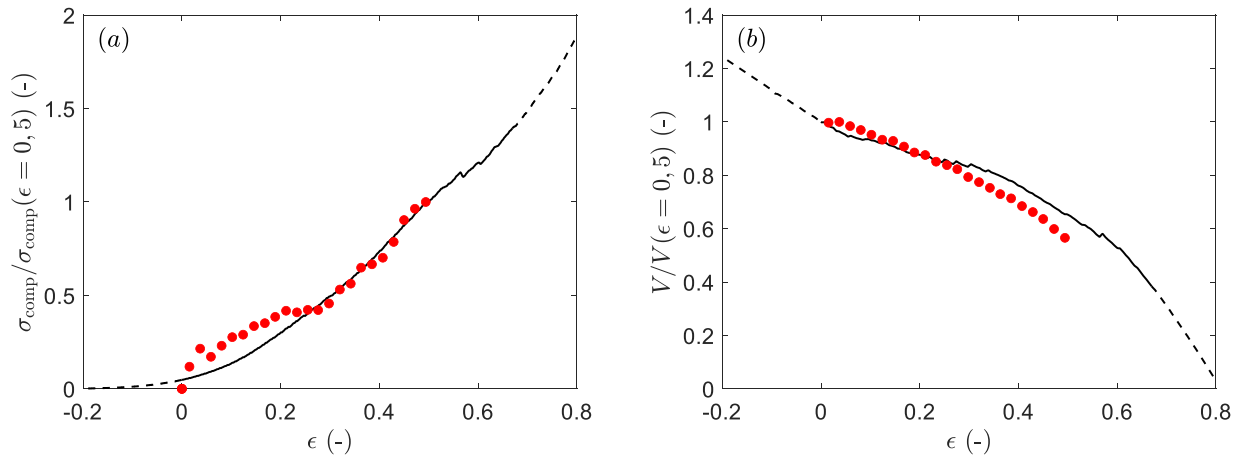


Figure 6.29 – Évolution de (a) la contrainte de compression normalisée et (b) du volume normalisé de la pastille de pâte (approximé par un cylindre), en fonction de la déformation $\epsilon = \varepsilon - 0,19$. La courbe noire représente les résultats expérimentaux et les points rouges correspondent aux résultats simulés. Les résultats numériques sont obtenus en simulant la compression d'un échantillon numérique composé de 373 sphères (diamètres tirés dans la distribution $\log\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$), avec $E^* = 10$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $G^* = E^*/3$ Pa, $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s, $e = 0,01$ et $\mu = 0$. Les données expérimentales tracées en tirets ne sont pas considérées pour la comparaison pour deux raisons. Celles sur l'intervalle $\epsilon \in [-0,19; 0]$ sont exclues car la compression de la microstructure n'a pas encore commencé (voir détail dans le paragraphe III.2.1 de ce Chapitre). Celles sur l'intervalle $\epsilon \in [0,5; 0,68]$ sont exclues car les phénomènes physiques impliqués expérimentalement ne sont pas modélisés.

Sur la Fig. 6.29, les données sont tracées en fonction de la déformation ϵ , qui vaut $\epsilon = \varepsilon$ pour les données simulées, et vaut $\epsilon = \varepsilon - 0,19$ pour les données expérimentales. Ce changement de variable est appliqué aux données expérimentales pour prendre en compte l'observation discutée dans le paragraphe III.2.1 de ce Chapitre, à savoir que l'écrasement de l'échantillon ne commence qu'à $\varepsilon = 0,19$, au sens de la représentation proposée par le modèle (i.e., les agrégats sont poussés les uns vers les autres sous l'effet de la descente du plateau supérieur). Ainsi, la comparaison des résultats simulés et expérimentaux n'est pertinente que sur la gamme $0 < \epsilon < 0,67$ (portion de la courbe expérimentale tracée en noir continu sur la Fig. 6.29). En ordonnée, les contraintes expérimentales et simulées sont normalisées par leur valeur respective en $\epsilon = 0,5$. Les volumes de pâte sont pris égaux à ceux de cylindres dont la hauteur est indiquée par la position du plateau supérieur (numérique ou expérimental), et dont le rayon est égal à celui de l'échantillon (numérique ou expérimental). Les volumes sont normalisés par leur valeur respective en $\epsilon = 0$.

Ainsi, le modèle de compression permet de reproduire les tendances expérimentales normalisées, en utilisant la combinaison des paramètres de référence pour cette étude. Il serait intéressant de comparer ces tendances à celles obtenues avec d'autres jeux de paramètres pour savoir si le critère de choix des combinaisons de paramètres appliqués pour l'étude de sensibilité est suffisant pour que le modèle reproduise les tendances expérimentales. Pour rappel, la combinaison de référence pour cette étude a été choisie pour que le temps de calcul soit raisonnable (de l'ordre de la dizaine de minutes) et pour que la compression de l'échantillon numérique présente un comportement apparent physique (c'est-à-dire pas de dispersions de particules, étalement fluide de l'échantillon, etc). Sans chercher d'autres jeux de paramètres, le paragraphe suivant propose d'utiliser la combinaison de référence pour évaluer la réponse du modèle mécanique en mode *cisaillement*.

III.3 Résultats du modèle en mode cisaillement

Le mode *cisaillement* du modèle mécanique est appliqué à un échantillon numérique contenant 373 agrégats (même empilement que celui utilisé dans l'étude de sensibilité du mode *compression*), avec les paramètres de référence utilisés précédemment : $E^* = 10$ Pa, $G^* = 3,3$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s, $\mu = 0$ et $e = 0,01$, et $dt = 1 \times 10^{-9}$ s. Ce jeu de paramètres ne conduit pas à l'obtention d'un comportement apparent réaliste. En effet, la visualisation des résultats simulés révèle que l'échantillon se décroche du plateau supérieur après la compression initiale, et conduit à l'obtention de signaux de contrainte et de déformation déphasés de π (voir Fig. 6.30 et Fig. 6.31). Seuls les quelques agrégats positionnés en $z = z_p$ restent artificiellement en contact avec le plateau, car leur position y est imposée. Les autres agrégats, dont les positions sont calculées par résolution du bilan de forces à chaque itération, continuent leur courses vers le bas, bien après que le plateau ait atteint la position z_p associée à la déformation de compression cible. Pour rappel, la simulation de l'essai de cisaillement oscillant débute avec une phase de compression pour assurer le contact entre le plateau supérieur et l'échantillon, et pour mobiliser tout le volume de l'échantillon. Le taux de compression initial, choisi par l'utilisateur, fixe donc la position z_p à laquelle le plateau cesse de descendre et commence à osciller. Ainsi, le décrochement de l'échantillon indique que la combinaison des paramètres de référence n'est pas adaptée à la représentation d'un essai en cisaillement oscillant. Le décrochement pourrait peut-être être limité en introduisant des paramètres spécifiques aux interactions sphères / plateau (module d'Young et énergie de surface), différents de ceux décrivant les interactions sphères / sphères. En l'occurrence, le module d'Young des contacts sphères / plateau pourrait être plus faible que celui des contacts sphères / sphères pour réduire l'impulsion données aux agrégats pendant la phase de compression. Au contraire, l'adhésion sphères / plateau pourrait être renforcée pour maintenir les sphères à proximités du plateau supérieur, pendant et après la phase de compression.

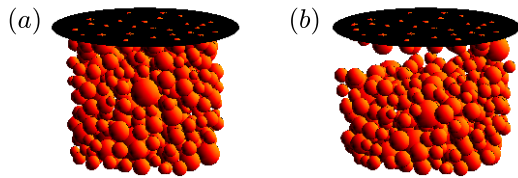


Figure 6.30 – Visualisation des résultats du modèle mécanique en mode cisaillement à (a) la fin de la phase initiale de compression ($t_{\text{simu}} = 5 \times 10^{-4}$ s), (b) après $\Delta t_{\text{simu}} = 20 \times 10^{-4}$ s de cisaillement oscillant. Les résultats numériques sont obtenus en simulant la compression d'un échantillon numérique composé de 373 sphères (diamètres tirés dans la distribution $\log\mathcal{N}(\log(3 \times 10^{-8}); 0,0625)$), avec $E^* = 10$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $G^* = E^*/3$ Pa, $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s, $e = 0,01$ et $\mu = 0$.

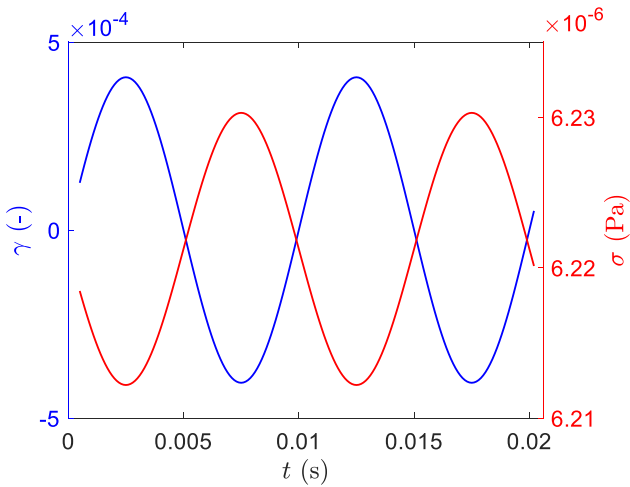


Figure 6.31 – Évolution temporelle de la déformation et de la contrainte simulées par le mode cisaillement du modèle mécanique, avec $E^* = 10$ Pa, $\Gamma_{\text{surf}} = 1,2 \times 10^{-10}$ J · m⁻², $G^* = E^*/3$ Pa, $k_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$ Pa · s, $e = 0,01$ et $\mu = 0$.

Ainsi, cet exemple montre qu'un jeu de paramètres peut conduire à l'obtention d'un résultat réaliste en mode *compression*, sans pour autant modéliser un comportement apparent physique en mode *cisaillement*. Les

paramètres du modèle doivent donc être ajustés itérativement sur les deux modes d'utilisation du modèle de compression.

IV Conclusion sur la modélisation de la microstructure

Pour conclure, ce chapitre a permis de valider partiellement la méthodologie de modélisation proposée pour représenter la microstructure et le comportement mécanique d'une pâte de boehmite. En effet, l'enchaînement des modèles discrets de génération stochastique, séchage, et compression / cisaillement a permis d'obtenir des résultats prometteurs quant à la représentation de la microstructure des pâtes par un empilement de sphères. Dans cette représentation, la microstructure des pâtes est caractérisée par l'espacement minimal entre des sphères et la distribution de taille de ces dernières. Ces deux paramètres sont initialisés lors de la génération de l'échantillon numérique. La distribution de taille des agrégats est initialisée d'après les distributions de taille de pores expérimentales (analysées sur échantillons secs) et l'espacement minimal est ajusté pour reproduire la fraction volumique de solide de boehmite expérimentale. L'objectif est ensuite d'ajuster itérativement ces paramètres grâce aux modèles mécaniques et de séchage, pour proposer, à terme, une microstructure probable de la pâte. La microstructure proposée, c'est à dire la distribution de taille des agrégats et leur espacement, est considérée comme possiblement représentative de la microstructure réelle, si elle permet de reproduire le plus grand nombre de caractérisations expérimentales possible. Malheureusement, l'ajustement itératif n'a pas pu être mis en place pour plusieurs raisons. La première est que les résultats extraits de l'échantillon numérique sec (i.e., de l'empilement numérique obtenu après simulation du séchage), les porosités totales et inter-agrégats en l'occurrence, ne sont pas sensibles à la distribution de taille d'agrégats. Ces résultats n'ont donc pas permis d'exclure ou de conforter la distribution initiale comme une représentation probable de la microstructure réelle. L'évaluation d'autres propriétés, telles que la distribution de tailles de pores, pourrait permettre d'ajuster les caractéristiques de la microstructure. La deuxième raison concerne le modèle mécanique, dont les paramètres n'ont pas pu être ajustés pour reproduire la courbe de compression expérimentale. En effet, la combinaison de paramètres la plus à même de reproduire les résultats expérimentaux est celle composée des valeurs réelles des paramètres du modèles. En revanche, la simulation de la compression avec cette combinaison nécessite une durée de calcul très importante (de l'ordre de la semaine) donc n'a pas été mise en place par manque de temps. Du fait de ces deux raisons, la méthodologie de modélisation n'a pas pu être complètement appliquée dans ce Chapitre, mais a tout de même été validée.

Au-delà de ces limitations, le modèle de séchage et le modèle mécanique présentent respectivement des résultats satisfaisants et prometteurs. En effet, le modèle de séchage conduit à l'obtention d'un empilement sec dont les porosités totale et inter-agrégats sont cohérentes avec les données expérimentales (moins de 10% d'écart avec les valeurs expérimentales). Ensuite, il existe au moins une combinaison de paramètres qui permet de reproduire la tendance de la courbe de compression expérimentale, avec le modèle mécanique. Celle-ci correspond à celle utilisée pour l'étude de sensibilité du mode *compression*.

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était de caractériser le rôle du malaxage dans l'établissement des propriétés mécaniques et texturales des pâtes de boehmite afin d'identifier l'effet de cette opération unitaire sur leur microstructure. Cet objectif spécifique s'inscrit dans une problématique plus large qui vise à mieux appréhender les phénomènes physiques impliqués dans les étapes de mise en forme des supports catalytiques, afin de considérer ces dernières comme des leviers pour le développement de matériaux innovants.

I Synthèse des résultats

Pour répondre à cet objectif, une méthodologie de caractérisation expérimentale a d'abord été mise en place pour identifier l'effet du malaxage sur les propriétés mécaniques et texturales des pâtes de boehmite. Cette méthodologie consiste à analyser les pâtes par rhéométrie, nano-indentation, microscopie électronique, physisorption d'azote et porosimétrie, puis à confronter les résultats obtenus. Ainsi, elle permet de sonder indirectement la microstructure des pâtes de boehmite sur des tailles couvrant 7 ordres de grandeurs. Celles-ci sont réparties entre le cm, qui est la taille maximale sondée en rhéométrie, et le nm, qui est la taille minimale analysable en porosimétrie. D'une part, cette méthodologie a révélé que les conditions opératoires de malaxage et la composition des pâtes influent sur les mêmes échelles spatiales de la microstructure des échantillons. Celles-ci sont comprises entre la dizaine de nm (ordre de grandeur des agrégats de boehmite) et une taille intermédiaire entre le μm et le cm, qui n'a pas pu être identifiée précisément. D'autre part, cette méthodologie a permis de dissocier l'effet mécanique du malaxage induit par l'allongement de la durée de malaxage ou l'augmentation de la vitesse (voir Chapitre 4) de l'effet physico-chimique piloté par l'étape de neutralisation et le taux de neutralisation des pâtes (paramètre opératoire de l'étude sur la composition, voir Chapitre 5). Bien que ces deux effets influent sur la microstructure des pâtes aux mêmes échelles, leurs intensités ne sont pas comparables. À titre d'exemple, l'augmentation du taux de neutralisation t_b de 10 à 80% induit une augmentation des modules viscoélastiques mesurés en rhéométrie de 25% pour G' et de 50% pour G'' et conduit à un doublement du volume mésoporeux analysé en porosimétrie au mercure. Au contraire, à composition fixée, G' et G'' n'évoluent pas pendant toute la durée du malaxage basique, et l'augmentation de la déformation cumulée γ_{cum} au cours de cette étape de 1370 rev. à 9220 rev. induit seulement une croissance de 16% du volume mésoporeux. Ainsi, la microstructure des pâtes est beaucoup plus sensible à leur composition qu'aux conditions de malaxage, aussi bien aux petites qu'aux grandes échelles spatiales. Enfin, l'effet cumulé des contributions mécanique et physico-chimique du malaxage a été rationalisé sur les textures des pâtes neutralisées. Le produit de la déformation cumulée et du taux de neutralisation s'avère être un paramètre de contrôle des propriétés texturales.

Ensuite, une méthodologie de modélisation a été développée pour tenter d'illustrer l'effet des conditions de malaxage sur la microstructure des pâtes. Celle-ci propose de représenter la microstructure des pâtes comme un ensemble de sphères lisses et dures, elles-même représentatives des agrégats de boehmite. L'objectif de cette

stratégie de modélisation est de proposer une microstructure probable de la pâte réelle. Celle-ci, caractérisée par la distribution de taille des agrégats et leur espacement, est considérée comme possiblement représentative de la microstructure réelle si elle permet de reproduire le plus grand nombre de caractérisations expérimentales possibles. À ce jour, les caractérisations modélisées sont la compression et le cisaillement, et des mesures de porosité appliquées à un échantillon numérique sec (après simulation du séchage de l'échantillon numérique avec un modèle dédié). La simulation de ces caractérisations expérimentales est précédée de la génération de l'échantillon humide par un modèle stochastique. Ainsi, la validité de l'enchaînement de ces trois modèles (génération stochastique, modèle de séchage et modèle mécanique) a été démontrée dans le Chapitre 6 avec une microstructure numérique d'initialisation. Bien que l'ajustement itératif de cette dernière n'est pu être mis en place avant la soumission de ce manuscrit, les modèles représentent les phénomènes physiques de façon cohérente. Ils semblent également permettre de discriminer les distributions de tailles d'agrégats entre elles et ouvrent ainsi de bonnes perspectives pour la poursuite de la stratégie de recherche globale.

II Perspectives

Ces travaux de thèse mettent donc en évidence l'effet combiné des conditions opératoires de malaxage et de la composition des pâtes de boehmite sur leur microstructure. Il serait intéressant d'évaluer la sensibilité de ces effets sur d'autres systèmes ou d'autres dispositifs de malaxage. En effet, l'étude présentée dans ce manuscrit porte uniquement sur des pâtes de Pural SB3 (type de boehmite utilisé) concentrées à 40%_{m.}, et préparées dans un malaxeur pilote dont la taille de la cuve et la géométrie des bras sont fixes. Ainsi, le type de poudre de boehmite, d'agents peptisants et neutralisants pourraient être étudiés, tout comme leur concentration. De plus, des malaxeurs de formes et de tailles différentes pourraient être utilisés pour quantifier également l'effet de ce paramètre sur les propriétés des pâtes. Ainsi, l'étude des effets du malaxage sur une plus large gamme de pâtes, de malaxeurs et de conditions opératoires permettrait de disposer d'une base de données plus complète. Celle-ci pourrait servir de guide pour définir les conditions optimales permettant l'obtention de nouvelles pâtes aux propriétés spécifiques, ou pour accompagner la transposition des opérations de malaxage de l'échelle du laboratoire aux échelles industrielles.

La méthodologie de modélisation développée devra également être complétée. Par exemple, le modèle de génération stochastique pourrait être remplacé par un modèle de génération plus physique. De plus, le bilan de forces du modèle de séchage pourrait être modifié pour prendre en compte les mêmes forces que celles implémentées dans le modèle mécanique. Ainsi, la description de la dynamique de séchage par rétraction de l'échantillon serait représentée de façon plus réaliste. Enfin, le modèle mécanique peut être complété en prenant en compte d'avantage de forces, comme les forces de van der Waals, ou les forces électrostatiques. La méthode d'intégration actuelle pourrait également être améliorée ou remplacée pour gagner en temps de calcul, notamment dans le cas où les valeurs des paramètres du modèle sont proches des valeurs réelles. A défaut, le code de calcul pourrait être exécuté sur le supercalculateur d'IFPEN. Au-delà de ces modifications envisageables sur les modèles existants, l'objectif de cette modélisation serait, à terme, de présenter une microstructure pour chacune des pâtes étudiées dans ces travaux de thèse. Ainsi, nous disposerions d'une meilleure connaissance de la microstructure des pâtes associées aux conditions de malaxage utilisées pour leur mises en forme. En inversant la démarche, il serait donc possible d'identifier les conditions opératoires à appliquer pour atteindre une microstructure cible. Cependant, la représentation numérique des pâtes, telle qu'elle est proposée ici, nécessite de fiabiliser l'ajustement des caractéristiques de la microstructure (i.e., distribution de taille des agrégats et leur espacement). En effet, une microstructure numérique est une représentation d'autant plus probable de la microstructure réelle d'une pâte que le nombre de caractérisations expérimentales reproduites avec cette microstructure numérique

est grande. Il faudrait donc augmenter le nombre de caractérisations expérimentales des pâtes et développer les modèles associés pour accroître le niveau de confiance de la représentation numérique de la microstructure des pâtes réelles.

Annexe A : Définition du protocole de malaxage de référence

Le protocole de malaxage de référence, présenté dans le chapitre 3, a été défini à l'issue de plusieurs études préliminaires, détaillées dans cette annexe. Celles-ci ont permis de vérifier la non-sensibilité des propriétés texturales à certains paramètres opératoires, et d'améliorer la reproductibilité du protocole définitif. L'ensemble de ces études a été menée sur des pâtes de boehmite de référence ($t_a = 3,4\%$ et $t_b = 40\%$), préparées suivant des protocoles légèrement différents de celui de référence car chronologiquement expérimentés avant. En particulier, la poudre est introduite en premier dans le malaxeur et la base est injectée manuellement lors de la neutralisation. C'est l'amélioration progressive des protocoles préliminaires qui a permis l'élaboration du protocole définitif, décrit dans le chapitre 3. Les paramètres opératoires étudiés sont le taux de remplissage de la cuve de malaxage, l'ordre d'introduction de la poudre et des liquides, le débit d'injection d'ammoniaque et le protocole de séchage avant analyse texturale.

A.1 Effet du taux de remplissage

Le taux de remplissage χ est défini comme le rapport entre le volume de poudre utilisé pour la préparation d'une pâte et le volume de la cuve de malaxage. Ce paramètre opératoire est évalué par rapport à la quantité de poudre, et non par rapport à celle de la pâte, car la densité de la poudre est plus facile à mesurer. De plus, la densité d'une pâte dépend fortement de sa composition, notamment de la fraction volumique en boehmite et des taux de peptisation et de neutralisation. En effet, bien que la masse volumique des pâtes ne soit pas

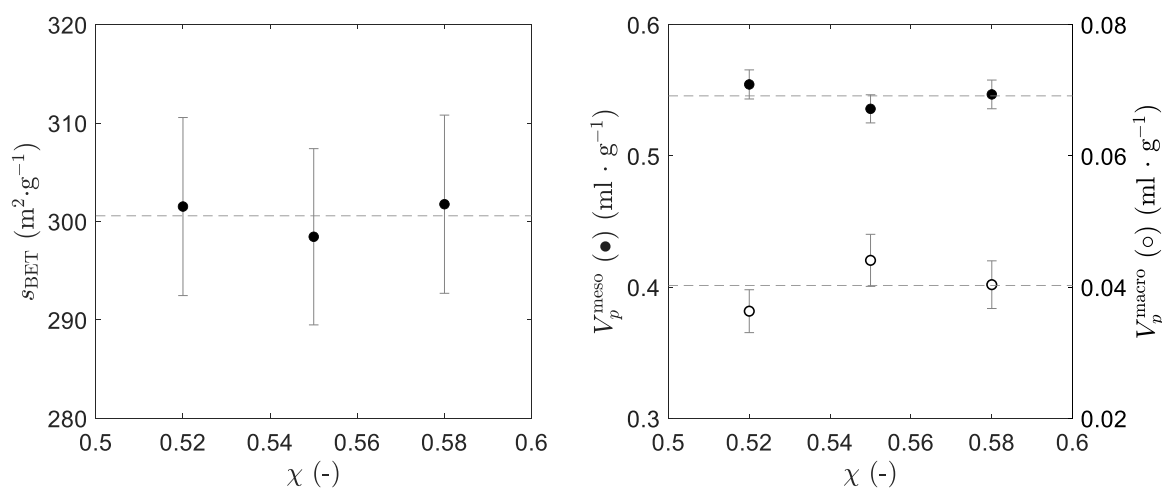


Figure A1 – Effet du taux de remplissage sur (a) la surface spécifique caractérisée en physisorption d'azote, et (b) sur les volumes méso- (●) et macroporeux (○) analysés en porosimétrie au mercure. Les barres d'erreurs sont de 3% sur les mesures de surface spécifique, de 2% pour le volume mésoporeux et de 9% pour le volume macroporeux. Ces valeurs sont issues des tests de reproductibilité présentés dans le paragraphe I.3.2 du Chapitre 3.

mesurée expérimentalement, l'effet de la composition sur cette propriété se voit facilement dans le malaxeur : l'augmentation de la fraction volumique d'eau ou du taux de peptisation rend la pâte plus fluide et moins volumineuse, alors que l'augmentation du taux de neutralisation induit une nette expansion de la pâte. Ainsi, le taux de remplissage χ est à adapter à la formulation des pâtes. Il doit être suffisant pour que la pâte soit correctement malaxée, sans être trop important sinon la pâte déborde de la cuve. Généralement, le taux de remplissage des pâtes de Pural SB3 est pris égal à environ $\chi = 50\%$.

Dans le cadre de cette étude préliminaire, l'effet du taux de remplissage est évalué en comparant les textures de pâtes préparées avec des taux de remplissage égaux 52, 55 et 58%. Dans cette gamme de valeurs, le taux de remplissage n'a pas d'effet sur les propriétés mesurées (voir Fig. A1).

A.2 Effet de l'ordre d'introduction

L'effet de l'ordre d'introduction de la poudre et la solution acide est ensuite évalué en comparant les propriétés texturales de pâtes préparées avec les protocoles présentés dans le Tableau 7.1. Lorsque la solution acide est ajoutée d'abord (Protocoles 1 et 2 dans le Tableau 7.1), la poudre est introduite par des ajouts successifs. Le Protocole 1 correspond à un passage en pâte de 8 minutes pendant lequel la poudre est introduite par lots de 5 g, versés dans le malaxeur toutes les minutes (40g de poudre à introduire). Dans le Protocole 2, le passage en pâte ne dure que 4 minutes, car la poudre est ajoutée par lots de 10 g. Lorsque la poudre est introduite en premier (Protocole 3 dans le Tableau 7.1), le débit d'introduction de solution acide n'est pas contrôlé précisément, car le volume de solution est introduit dans le malaxeur avec une seringue manuelle (durée d'introduction d'environ 5 min).

Protocole	Premier élément introduit	Deuxième élément introduit
1- Solution acide puis Poudre à $5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$	Tout le volume de solution acide est introduit d'un coup	La poudre est introduite par lot de 5 g, chaque 1 minute
2 -Solution acide puis Poudre à $10 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$	Tout le volume de solution acide est introduit d'un coup	La poudre est introduite par lot de 10 g, chaque 1 minute
3- Poudre puis solution acide	Tout la masse de poudre est introduite d'un coup	Tout le volume de solution acide est introduit à la seringue manuelle, en 5 min.

Table 7.1 – Présentation des différents protocoles de passage en pâte.

D'après la Figure A2, ces différents protocoles n'ont pas d'effet significatif sur les propriétés texturales des pâtes. En pratique, le protocole dans lequel le liquide est introduit en premier a été préféré, car il permet de diminuer les hétérogénéités de composition de la pâte entre le centre de la cuve et à proximité des parois. En effet, il a été observé, au démontage du malaxeur, qu'une couche de pâte très sèche recouvre les parois de la cuve. Cette différence de composition entre le bulk et les bords de la cuve est moins marquée en introduisant d'abord la solution acide puis la poudre.

A.3 Effet du débit d'injection d'ammoniaque

Enfin, le dernier paramètre opératoire étudié est le débit d'injection de base. L'effet de ce paramètre est quantifié en préparant quatre pâtes de référence avec des différents protocoles d'injection. Les trois premiers consistent à introduire le volume de solution basique en une seule fois, à trois débits différents, qui sont des multiples du débit de référence $Q_{\text{NH}_3} = 4,11 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$: Q_{NH_3} , $Q_{\text{NH}_3}/3$, $Q_{\text{NH}_3}/6$. Le dernier protocole consiste

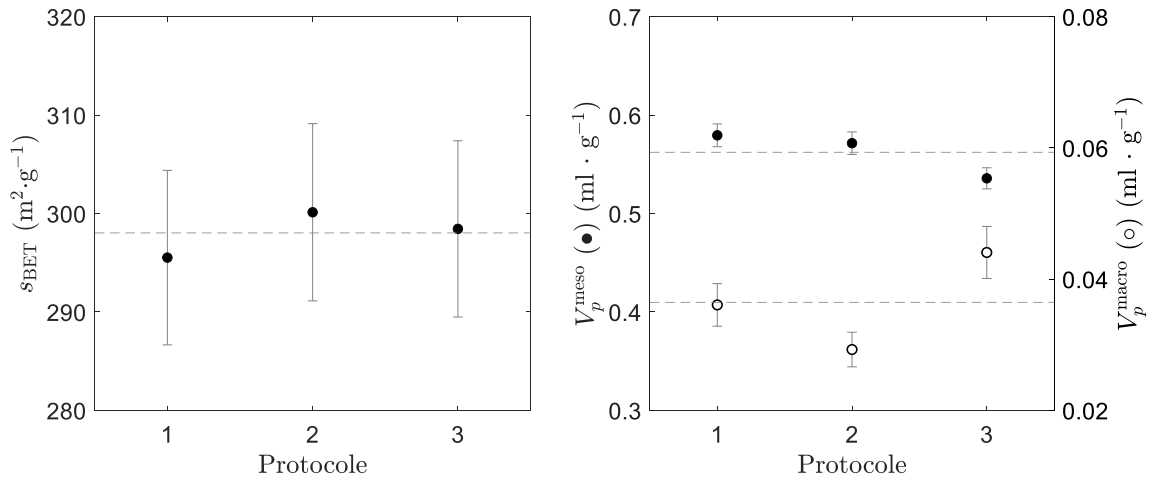


Figure A2 – Effet du protocole de passage en pâte sur (a) la surface spécifique caractérisée en physisorption d’azote, et (b) sur les volumes méso- (●) et macroporeux (○) analysés en porosimétrie au mercure. Le protocole 1 correspond à l’ajout de la solution acide puis celui de la poudre à un débit $5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Le protocole 2 correspond à l’ajout de la solution acide puis celui de la poudre à un débit $10 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Le protocole 3 correspond à l’ajout de la poudre puis à celui de la solution acide à la seringue manuelle (voir détail dans Tableau 7.1). Les barres d’erreurs sont de 3% sur les mesures de surface spécifique, de 2% pour le volume mésoporeux et de 9% pour le volume macroporeux. Ces valeurs sont issues des tests de reproductibilité présentés dans le paragraphe I.3.2 du Chapitre 3.

à ajouter le volume de solution basique en 2 injections, à $Q_{NH_3} = 4,11 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Pour chacune des deux injections, la quantité d’ammoniaque varie dans la solution à ajouter, de sorte que la pâte est un taux de neutralisation de $t_b = 10\%$ après la première injection, puis de $t_b = 40\%$ après la seconde ($t_b = 40\%$ est le taux de référence visé pour toutes les pâtes de l’étude préliminaire). Pour les quatre protocoles, le débit d’injection de base est contrôlé par un pousse-seringue (voir illustration du montage expérimental dans le paragraphe I.2 du Chapitre 3).

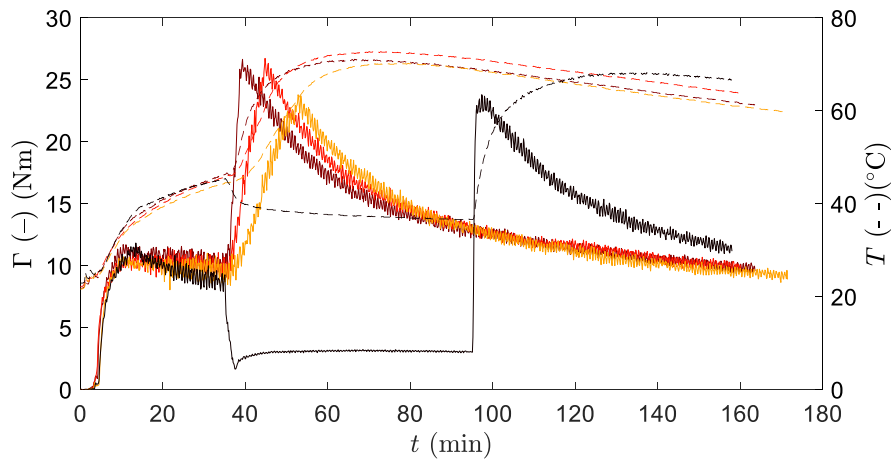


Figure A3 – Effet du débit d’injection de solution basique sur les évolutions temporelles du couple Γ et de la température T mesurés *in-situ*. La couleur des symboles indique le protocole d’injection utilisé : une injection à Q_{NH_3} (–), une injection à $Q_{NH_3}/3$ (–), une injection à $Q_{NH_3}/6$ (–) et deux injections à Q_{NH_3} (–). Q_{NH_3} vaut $4,11 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le protocole d’injection ne modifie pas la décroissance exponentielle du couple après neutralisation (fit non montré) et n’a pas d’effet significatif sur les textures (voir Figs. A3 et A4).

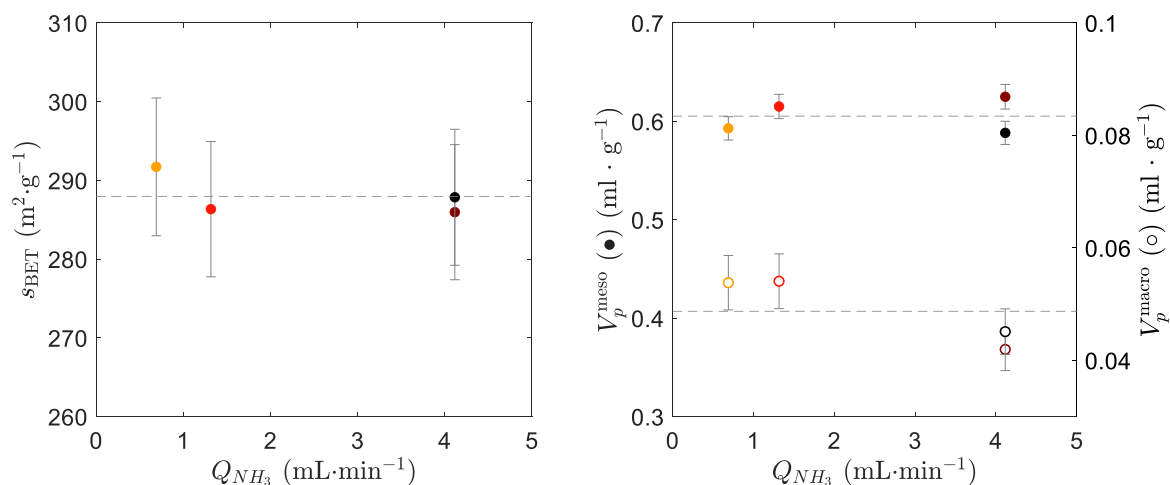


Figure A4 – Effet du débit d'injection de solution basique sur (a) la surface spécifique caractérisée en physisorption d'azote, et (b) sur les volumes méso- (●) et macroporeux (○) analysés en porosimétrie au mercure. La couleur des symboles indique le protocole d'injection utilisé : une injection à Q_{NH_3} (●), une injection à $Q_{NH_3}/3$ (●), une injection à $Q_{NH_3}/6$ (●) et deux injections à Q_{NH_3} (●). Q_{NH_3} vaut 4,11 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Les barres d'erreurs sont de 3% sur les mesures de surface spécifique, de 2% pour le volume mésoporeux et de 9% pour le volume macroporeux. Ces valeurs sont issues des tests de reproductibilité présentés dans le paragraphe I.3.2 du Chapitre 3.

Annexe B : Plan de la presse manuelle

Cette Annexe présente le dessin technique de la presse manuelle utilisée pour la mise en forme des pastilles de pâtes de boehmite (voir Fig. B1).

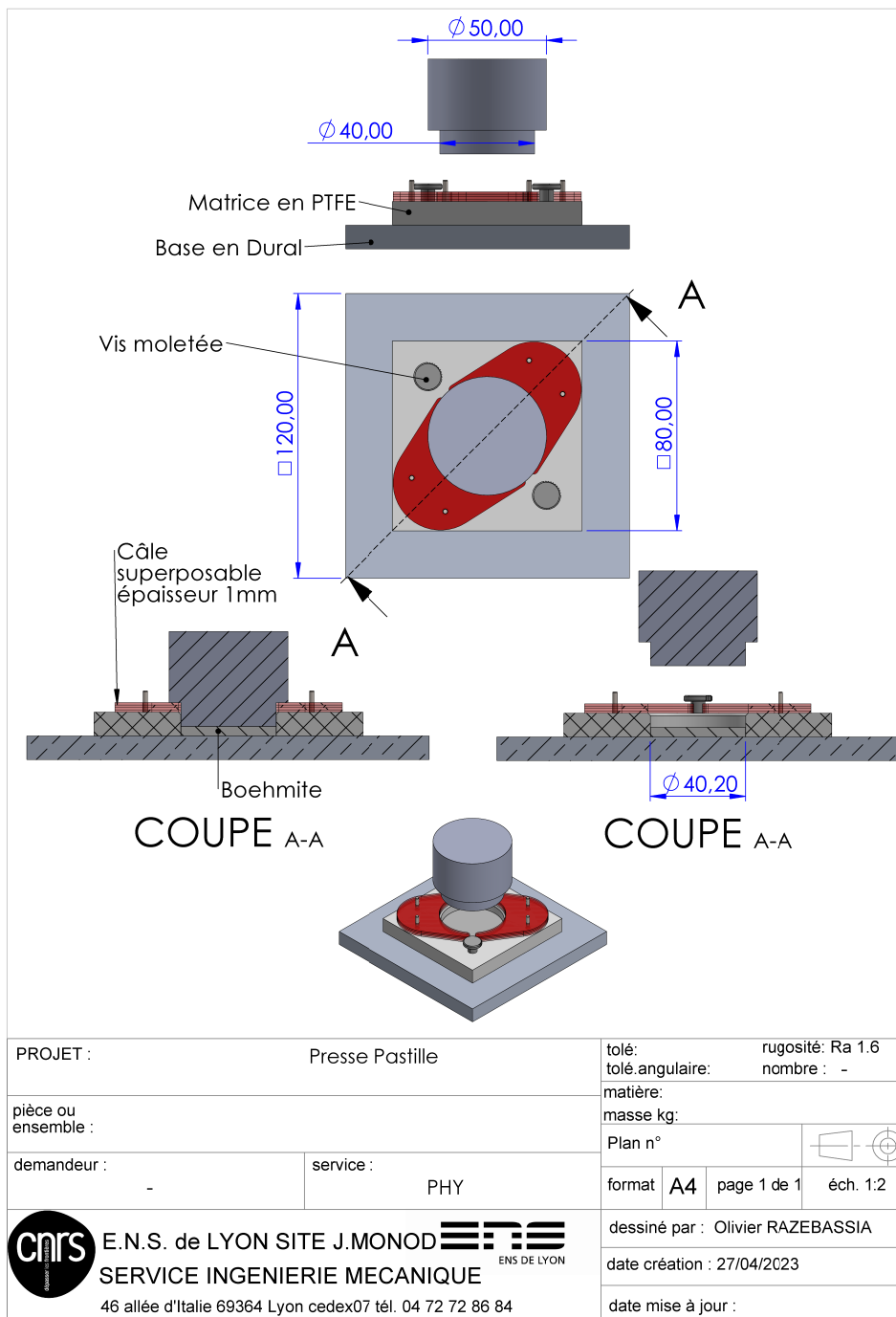


Figure B1 – Dessin technique de la presse manuelle utilisée pour la formation des pastilles de pâtes de boehmite, avant caractérisation mécanique.

Annexe C : Exploitation des indentations en DMA

Les résultats des mesures dynamiques de nano-indentation sont exploités suivant le protocole décrit dans cette annexe. L'exploitation automatique proposée par le logiciel de post-traitement associé au logiciel d'acquisition n'a pas pu être appliquée pour ces données, à cause de la relaxation de la force pendant la mesure. Ce phénomène de relaxation est particulièrement visible sur le signal de force avant le premier train d'oscillation (voir Fig. C1(a)). La première étape de l'exploitation consiste à identifier les lignes de base des signaux de force et d'indentation, après relaxation. Celles-ci sont extraites des données affichées en vert sur les Figs. C1(a) et (b). La deuxième étape consiste à soustraire aux signaux de force et d'indentation les valeurs respectives de leur ligne de base, pour obtenir des signaux "corrigés" oscillants autour de 0 [voir Figs. C1(c) et (d)]. La troisième étape consiste à décrire les oscillations de F_{cor} et de h_{cor} avec des fonctions sinusoïdales, pour chaque train d'oscillations [voir Figs. C2(a) et (b)]. Enfin, les amplitudes et les phases des fonctions sinusoïdales sont utilisées pour calculer les modules élastique E'_{eff} et visqueux E''_{eff} à chaque fréquence, selon les expressions ci-dessous :

$$\begin{aligned} E'_{\text{eff}} &= \frac{1}{2a_c} \frac{F_0}{h_0} \cos(\delta) \\ E''_{\text{eff}} &= \frac{1}{2a_c} \frac{F_0}{h_0} \sin(\delta) \end{aligned} \quad (7.1)$$

où F_0 et h_0 correspondent aux amplitudes des signaux sinusoïdaux, δ est le déphasage entre les deux signaux sinusoïdaux et a_c est l'aire de contact entre la pointe de l'indenteur et l'échantillon.

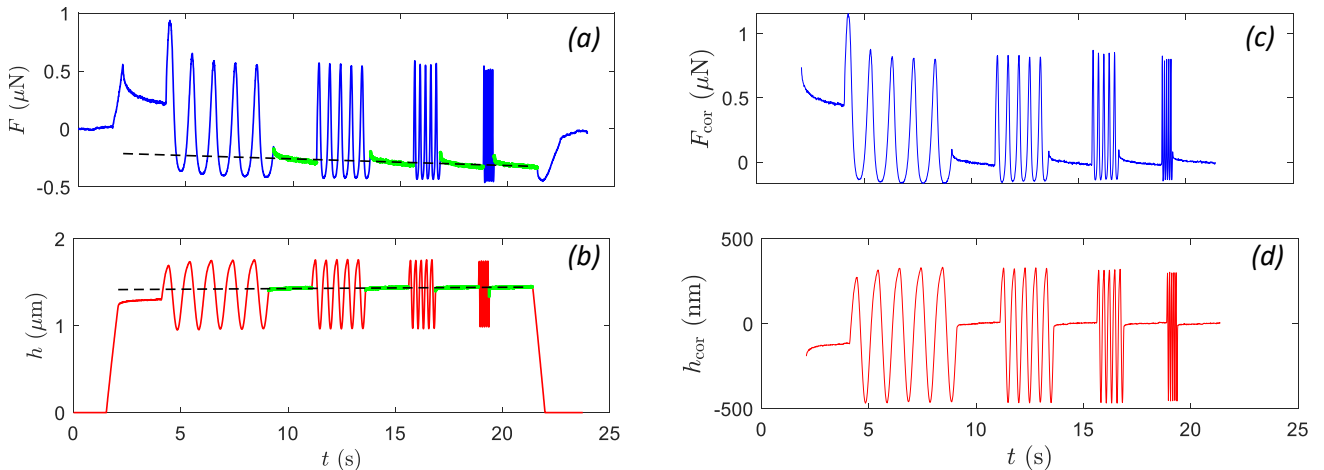


Figure C1 – Évolutions temporelles des données brutes de (a) force et (b) de profondeur d'indentation. Les données affichées en vert sont celles sur lesquelles le fit de la ligne de base est opérée. La droite tracée en tirets noirs souligne les lignes de bases fittings. Évolutions temporelles des données corrigées de (c) force et (d) de profondeur d'indentation. Ces données corrigées sont obtenues en soustrayant la valeur de la ligne de base aux données brutes.

Un exemple des spectres en fréquence obtenus à l'issue de ce protocole de traitement de données est illustré sur

la Fig. C2. Les modules élastique et visqueux à $f = 10$ Hz ne sont pas représentés car la fréquence d'échantillonnage appliquée pour les mesures n'est pas suffisante.

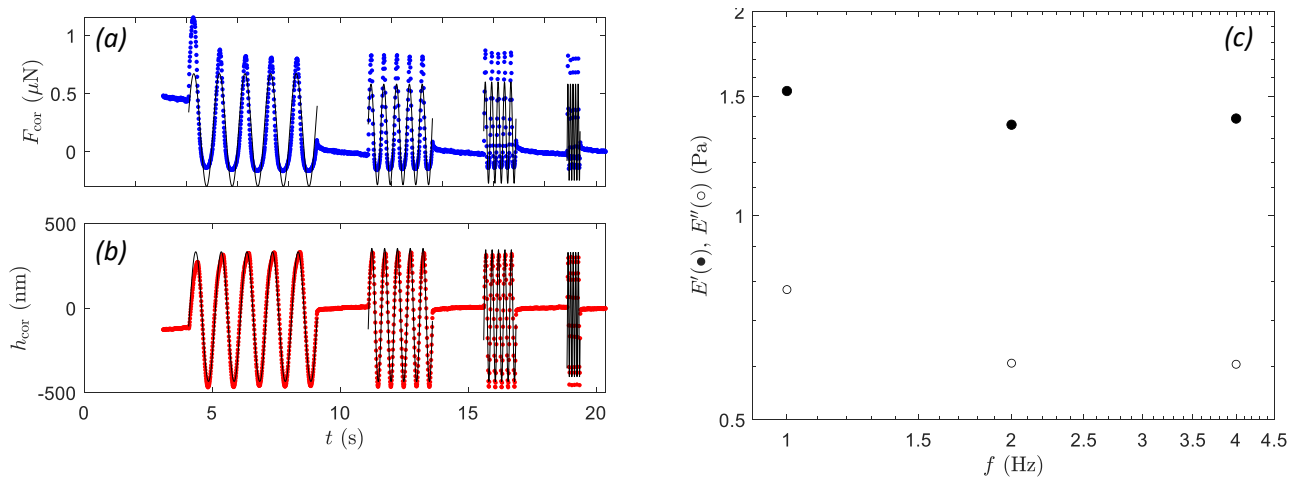


Figure C2 – Évolutions temporelles des données corrigées de (a) force et (b) de profondeur d'indentation. Les courbes noires représentent les fonctions sinusoïdales dont l'amplitude et la phase sont ajustées pour représenter au mieux les données expérimentales. (c) Spectre viscoélastique obtenu à l'issue de ce protocole de traitement de données. Les modules élastique et visqueux à $f = 10$ Hz ne sont pas représentés car la fréquence d'échantillonnage appliquée pour les mesures n'est pas suffisante.

Annexe D : Calcul de la porosité d'un échantillon numérique

Le calcul de la porosité inter-agrégats d'un échantillon numérique repose sur le calcul du volume poreux présent dans une portion cylindrique de l'échantillon (voir Fig. D1) afin de s'affranchir des effets de bords (supérieur et inférieur) et de la porosité supérieure près des parois cylindriques. Le volume poreux V_p est calculé comme suit :

$$V_p = \frac{V_{\text{vide}}}{m_s} = \frac{V_{\text{tot}} - V_s}{\rho_s \times V_s} \quad (7.2)$$

où V_{tot} , V_{vide} et V_s correspondent respectivement au volume total et volumes de vide et de solide présents dans la portion cylindrique. m_s et ρ_s sont la masse et la masse volumique de solide (boehmite en l'occurrence). Le volume de solide vaut :

$$V_s = \sum_{i=1}^{n_p} V_s^i \quad (7.3)$$

où V_s^i correspond au volume de la sphère i contenu dans le cylindre d'intérêt, et n_p est le nombre de particules présente dans l'échantillon numérique.

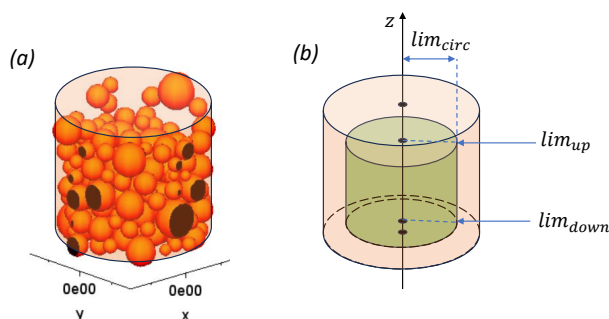


Figure D1 – (a) Illustration du volume de l'échantillon numérique visualisé avec Scilab. (b) Schéma de la portion cylindrique dans laquelle est calculé le volume poreux inter-agrégats.

La portion cylindrique d'intérêt est définie par les limites lim_{up} et lim_{down} selon l'axe \vec{z} et par la distance lim_{circ} dans le plan $(\vec{x}; \vec{y})$ (voir Fig. D1(b) et Fig. D2). Ainsi, le volume de chaque sphère i à considérer dans la portion cylindrique dépend de sa position $(x_i; y_i; z_i)$ par rapport à ces limites.

Si la sphère i est entièrement en dehors de la portion cylindrique d'intérêt, sa contribution est nulle, donc $V_s^i = 0$.

Si la sphère i est complètement contenue dans le volume du cylindre d'intérêt (sphère 1 sur la Fig. D2), alors $V_s^i = 4/3\pi r_i^3$.

Si la sphère i est en contact avec le plan supérieur, tout en étant comprise dans les limites latérales (sphère

2 sur la Fig. D2), son volume est calculé comme suit :

$$\begin{cases} \text{si } \lim_{\text{up}} < z_i \text{ alors } V_s^i = 4/3\pi r_i^3 - V_c(h_{2,\text{in}}) \\ \text{si } z_i < \lim_{\text{up}} \text{ alors } V_s^i = V_c(h_{2,\text{out}}) \end{cases} \quad (7.4)$$

où $V_c(h)$ correspond au volume de la calotte sphérique de hauteur h , calculé comme suit :

$$V_c(h) = \pi h^2 \left(\frac{3r_i - h}{3} \right). \quad (7.5)$$

Les distances $h_{2,\text{out}}$ et $h_{2,\text{in}}$ valent $h_{2,\text{out}} = z_i + r_i - \lim_{\text{up}}$ et $h_{2,\text{in}} = \lim_{\text{up}} - (z_i - r_i)$ et sont schématisées sur la Fig. D2).

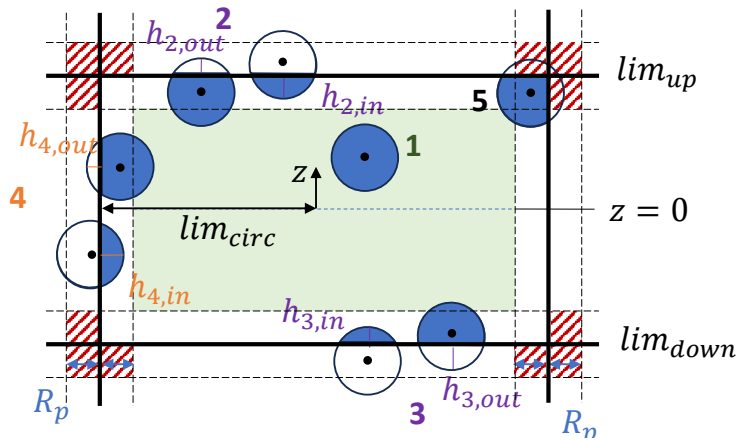


Figure D2 – Schéma des volumes de sphères à considérer en fonction de la position des agrégats dans la portion cylindrique (aire verte). Les portions colorées en bleu sont à considérer : 1- tout le volume de la sphère ; 2,3 et 4- le volume à considérer est égal au volume de la sphère moins le volume de la calotte sphérique, ou seulement au volume de la calotte sphérique dans le cas où le centre de la sphère se trouve en dehors de la portion cylindrique ; 5- le volume à considérer est égal au volume de la sphère moins le volume de deux calottes. Si le centre de la sphère est compris dans les zones hachurées, son volume n'est pas considéré.

Si la sphère i est contact avec le plan inférieur (sphère 3 sur la Fig. D2), le calcul du volume est similaire au cas précédent, mais il dépend de \lim_{down} , de $h_{3,\text{in}} = |z_i - r_i - \lim_{\text{up}}|$ et de $h_{3,\text{out}} = |\lim_{\text{down}} - (z_i - r_i)|$.

Si la sphère i est en contact avec la limite latérale, tout en étant comprise entre les plans inférieur et supérieur selon \vec{z} (sphère 4 sur la Fig. D2), son volume est calculé comme suit :

$$\begin{cases} \text{si } \lim_{\text{circ}} < \sqrt{x_i^2 - y_i^2} \text{ alors } V_s^i = V_c(h_{4,\text{in}}) \\ \text{si } \sqrt{x_i^2 - y_i^2} < \lim_{\text{circ}} \text{ alors } V_s^i = 4/3\pi r_i^3 - V_c(h_{2,\text{in}}) \end{cases} \quad (7.6)$$

avec $h_{4,\text{in}} = |\sqrt{x_i^2 - y_i^2} - r_i - \lim_{\text{circ}}|$ et $h_{4,\text{out}} = \sqrt{x_i^2 - y_i^2} + r_i - \lim_{\text{circ}}$. Ces calculs reposent sur l'hypothèse que $\lim_{\text{circ}} \gg r_i$.

Enfin, si la sphère i est à la fois en contact avec la limite latérale et une des limites selon \vec{z} (sphère 5 sur la

Fig. D2), son volume est calculé comme suit :

$$\begin{cases} \text{si } \sqrt{x_i^2 - y_i^2} < \text{lim}_{\text{circ}} \text{ et } z_i < \text{lim}_{\text{up}} \text{ alors } V_s^i = 4/3\pi r_i^3 - V_c(h_{2,\text{out}}) - V_c(h_{4,\text{out}}) \\ \text{si } \sqrt{x_i^2 - y_i^2} < \text{lim}_{\text{circ}} \text{ et } \text{lim}_{\text{down}} < z_i \text{ alors } V_s^i = 4/3\pi r_i^3 - V_c(h_{3,\text{out}}) - V_c(h_{4,\text{out}}). \end{cases} \quad (7.7)$$

En revanche, si le centre de la sphère se trouve en dehors des limites latérale et horizontales alors qu'une partie de la sphère se trouve à l'intérieur de la portion cylindrique d'intérêt (le centre de la sphère se trouve dans les zones hachurées sur la Fig. D2), son volume n'est pas pris en compte ($V_s^i = 0$).

Références bibliographiques

1. MITCHELL, S., MICHELS, N.-L. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. From powder to technical body : the undervalued science of catalyst scale up. *Chemical society reviews* **42**, 6094-6112 (2013).
2. GUINET, M. Introduction à la catalyse-Mécanismes et applications industrielles. *Techniques de l'Ingénieur* (2012).
3. CHORKENDORFF, I. & NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Concepts of modern catalysis and kinetics* (John Wiley & Sons, 2017).
4. ROBERTS, M. Birth of the catalytic concept (1800-1900). *Catalysis letters* **67**, 1-4 (2000).
5. VAN LEEUWEN, P. W. *Homogeneous catalysis : understanding the Art* (Springer Science & Business Media, 2006).
6. COMBES, D. & MONSAN, P. Biocatalyse ou catalyse enzymatique. *Techniques de l'Ingénieur* (2009).
7. KLAEWKLA, R., AREND, M. & HOELDERICH, W. F. *A review of mass transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic systems* (INTECH Open Access Publisher Rijeka, 2011).
8. LANDERS, J. *et al.* Effect of mixing on the pore structure of alumina extrudates. *Particle & particle systems characterization* **27**, 42-47 (2010).
9. TRIMM, D. & STANISLAUS, A. The control of pore size in alumina catalyst supports : a review. *Applied catalysis* **21**, 215-238 (1986).
10. Van DEELEN, T. W., HERNÁNDEZ MEJÍA, C. & de JONG, K. P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nature catalysis* **2**, 955-970 (2019).
11. VOGT, C. & WECKHUYSEN, B. M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. *Nature reviews chemistry* **6**, 89-111 (2022).
12. LLOYD, L. *Handbook of industrial catalysts* (Springer Science & Business Media, 2011).
13. KUMAR, M. *et al.* Control of mesoporosity in alumina. *Indian journal of chemical technology* **8**, 157-161 (2001).
14. SCHMAL, M. *Heterogeneous catalysis and its industrial applications* (Springer, 2016).
15. BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied catalysis A : General* **212**, 17-60 (2001).
16. FORZATTI, P. & LIETTI, L. Catalyst deactivation. *Catalysis today* **52**, 165-181 (1999).
17. MOULIJN, J. A., VAN DIEPEN, A. & KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation : is it predictable? What to do? *Applied catalysis A : General* **212**, 3-16 (2001).
18. ARGYLE, M. D. & BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration : a review. *Catalysts* **5**, 145-269 (2015).
19. CERQUEIRA, H., CAEIRO, G., COSTA, L. & RIBEIRO, F. R. Deactivation of FCC catalysts. *Journal of molecular catalysis A : Chemical* **292**, 1-13 (2008).

20. FORT, J.-P. & GRAULIER, M. La préparation des catalyseurs : artisanat ou science? *L'actualité chimique* (1973).
21. HART, L. D. & LENSE, E. *Alumina chemicals : science and technology handbook* (John Wiley & Sons, 1990).
22. TRUEBA, M. & TRASATTI, S. P. γ -Alumina as a support for catalysts : a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry* **2005**, 3393-3403 (2005).
23. GONCALVES, A. A., COSTA, M. J., ZHANG, L., CIESIELCZYK, F. & JARONIEC, M. One-pot synthesis of MeAl_2O_4 (Me= Ni, Co, or Cu) supported on γ - Al_2O_3 with ultralarge mesopores : enhancing interfacial defects in γ - Al_2O_3 to facilitate the formation of spinel structures at lower temperatures. *Chemistry of Materials* **30**, 436-446 (2018).
24. ASMANI, M., KERMEL, C., LERICHE, A. & OURAK, M. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. *Journal of the european ceramic society* **21**, 1081-1086 (2001).
25. LAFFICHER, R. *et al.* Development of new alumina precipitation routes for catalysis applications. *Journal of crystal growth* **468**, 526-530 (2017).
26. MUKHAMED'YAROVA, A. N., GAREEV, B. I., NURGALIEV, D. K., ALIEV, F. A. & VAKHIN, A. V. A review on the role of amorphous aluminum compounds in catalysis : avenues of investigation and potential application in petrochemistry and oil refining. *Processes* **9**, 1811 (2021).
27. STUART, N. M. & SOHLBERG, K. The microstructure of γ -alumina. *Energies* **14**, 6472 (2021).
28. SUDREAU, I. *Dispersions de boehmite sous cisaillement : anisotropie structurale, rhéologie et effets mémoire*. Ph.D. thesis (Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2021).
29. BURWELL JR, R. L. in *Advance catalysis* 351-392 (Elsevier, 1977).
30. MACIVER, D. S., TOBIN, H. H. & BARTH, R. Catalytic aluminas I. Surface chemistry of eta and gamma alumina. *Journal of catalysis* **2**, 485-497 (1963).
31. EUZEN, P. *et al.* *Handbook of porous solids : Alumina* (Wiley-VCH, 2008).
32. FERRI, G. *Identification and study of relevant descriptors of the solid during the synthesis of boehmite*. Ph.D. thesis (Université Paris Saclay, 2020).
33. CHICHE, D. *et al.* Growth of boehmite particles in the presence of xylitol : morphology oriented by the nest effect of hydrogen bonding. *Physical chemistry chemical physics* **11**, 11310-11323 (2009).
34. RAYBAUD, P. *et al.* Morphology and surface properties of boehmite (γ - AlOOH) : A density functional theory study. *Journal of catalysis* **201**, 236-246 (2001).
35. LOCK, N., HALD, P., CHRISTENSEN, M., BIRKEDAL, H. & IVERSEN, B. B. Continuous flow supercritical water synthesis and crystallographic characterization of anisotropic boehmite nanoparticles. *Journal of applied crystallography* **43**, 858-866 (2010).
36. ZHANG, X. *et al.* Size and morphology controlled synthesis of boehmite nanoplates and crystal growth mechanisms. *Crystal growth & design* **18**, 3596-3606 (2018).
37. OKADA, K., NAGASHIMA, T., KAMESHIMA, Y., YASUMORI, A. & TSUKADA, T. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. *Journal of colloid and interface science* **253**, 308-314 (2002).
38. 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* **603**, 125175 (2020).

39. 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*. Ph.D. thesis (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014).
40. BELLOTTO, M., REBOURS, B. & EUZEN, P. *Mechanism of pseudo-boehmite dehydration : Influence of reagent structure and reaction kinetics on the transformation sequence* in *Materials Science Forum* **278** (1998), 572-577.
41. BAKER, B. & PEARSON, R. Water content of pseudoboehmite : A new model for its structure. *Journal of catalysis* **33**, 265-278 (1974).
42. ALPHONSE, P. & COURTY, M. Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. *Thermochimica acta* **425**, 75-89 (2005).
43. GALLOIS, C. *Etude des propriétés physico-chimiques de suspensions de boehmite. Application aux supports catalytiques*. Ph.D. thesis (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016).
44. SUDREAU, I. *et al.* Shear-induced stiffening in boehmite gels : A rheo-X-ray-scattering study. *Physical review materials* **7**, 115603 (2023).
45. FERRI, G., HUMBERT, S., DIGNE, M., MOREAUD, M. & SCHWEITZER, J.-M. Boehmite agglomeration through experimental and model approaches : From colloidal system to porous solid. *Chemical engineering journal advances* **14**, 100497 (2023).
46. MOHAMMADI, M., KHODAMORADY, M., TAHMASBI, B., BAHRAMI, K. & GHORBANI-CHOGHAMARANI, A. Boehmite nanoparticles as versatile support for organic-inorganic hybrid materials : Synthesis, functionalization, and applications in eco-friendly catalysis. *Journal of industrial and engineering chemistry* **97**, 1-78 (2021).
47. HOICHEPIED, J.-F. & NORTIER, P. Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles. *Powder technology* **128**, 268-275 (2002).
48. PANIAS, D. & KRESTOU, A. Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions. *Powder technology* **175**, 163-173 (2007).
49. BAERNS, M. *Basic principles in applied catalysis* (Springer Science & Business Media, 2013).
50. DIBLITZ, K., FELDBAUM, T. & LUDEMANN, T. in *Studies in surface science and catalysis* 599-611 (Elsevier, 1998).
51. GALLEI, E. & SCHWAB, E. Development of technical catalysts. *Catalysis today* **51**, 535-546 (1999).
52. GARCÍA-SÁNCHEZ, J. T. & BALDOVINO-MEDRANO, V. G. Elements of the manufacture and properties of technical catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **62**, 7769-7838 (2023).
53. De JONG, K. P. *Synthesis of solid catalysts* (John Wiley & Sons, 2009).
54. ABDOLLAHI, M., ATASHI, H. & TABRIZI, F. F. Parametric investigation of γ -alumina granule preparation via the oil-drop route. *Advanced Powder technology* **28**, 1356-1371 (2017).
55. CAHEN, R., ANDRE, J. & DEBUS, H. Process for the Production of Spherical Catalyst Supports. *Studies in surface science and catalysis* **3**, 585-594 (1979).
56. NANDIYANTO, A. B. D. & OKUYAMA, K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles : From the nanometer to submicrometer size ranges. *Advanced Powder technology* **22**, 1-19 (2011).

57. MÄKI-ARVELA, P., SIMAKOVA, I., VAJGLOVÁ, Z., KUMAR, N. & MURZIN, D. Y. Relating extrusion as a method of bifunctional catalysts synthesis and their catalytic performance. *Catalysis today* **423**, 113933 (2023).
58. DEMARET, C. *Mise en forme de zéolithes : contrôle des propriétés acides des zéolithes et description de l'interface zéolithe/liant*. Ph.D. thesis (Université de Lyon, 2019).
59. MICHELS, N.-L., MITCHELL, S. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. Effects of binders on the performance of shaped hierarchical MFI zeolites in methanol-to-hydrocarbons. *ACS Catalysis* **4**, 2409-2417 (2014).
60. KOLENDA, F., RETANA, P., RACINEUX, G. & POITOU, A. Identification of rheological parameters by the squeezing test. *Powder technology* **130**, 56-62 (2003).
61. KHELIFI, H., PERROT, A., LECOMPTE, T., RANGEARD, D. & AUSIAS, G. Prediction of extrusion load and liquid phase filtration during ram extrusion of high solid volume fraction pastes. *Powder technology* **249**, 258-268 (2013).
62. POURCEL, F., JOMAA, W., PUIGGALI, J.-R. & ROULEAU, L. Criterion for crack initiation during drying : Alumina porous ceramic strength improvement. *Powder technology* **172**, 120-127 (2007).
63. ROUQUEROL, J. *et al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry* **84**, 107-136 (2011).
64. KOLITCHEFF, S. *et al.* Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports : Influence of the pore network organization. *Microporous and mesoporous materials* **248**, 91-98 (2017).
65. MEHRABADI, B. A., ESKANDARI, S., KHAN, U., WHITE, R. D. & REGALBUTO, J. R. A review of preparation methods for supported metal catalysts. *Advances in catalysis* **61**, 1-35 (2017).
66. WALENDZIEWSKI, J. & TRAWCZYŃSKI, J. Influence of the forming method on the pore structure of alumina supports. *Applied catalysis A : general* **119**, 45-58 (1994).
67. ISOBE, T., KAMESHIMA, Y., NAKAJIMA, A., OKADA, K. & HOTTA, Y. Effect of dispersant on paste rheology in preparation of porous alumina with oriented pores by extrusion method. *Journal of porous materials* **13**, 269-273 (2006).
68. BENBOW, J., OXLEY, E. & BRIDGWATER, J. The extrusion mechanics of pastes—the influence of paste formulation on extrusion parameters. *Chemical engineering science* **42**, 2151-2162 (1987).
69. COUSSOT, P. & ANCEY, C. Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes. *Physical review E* **59**, 4445 (1999).
70. COUSSOT, P. & ANCEY, C. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions* (EDP sciences, 1999).
71. COUSSOT, P. Rheophysics of pastes : a review of microscopic modelling approaches. *Soft matter* **3**, 528-540 (2007).
72. STICKEL, J. J. & POWELL, R. L. Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. *Annual review of fluid mechanics* **37**, 129-149 (2005).
73. GUAZZELLI, É. & POULIQUEN, O. Rheology of dense granular suspensions. *Journal of fluid mechanics* **852**, P1 (2018).
74. MEWIS, J. & WAGNER, N. J. *Colloidal suspension rheology* (Cambridge university press, 2012).
75. NESS, C., SETO, R. & MARI, R. The physics of dense suspensions. *Annual review of condensed matter physics* **13**, 97-117 (2022).
76. LU, P. J. & WEITZ, D. A. Colloidal particles : crystals, glasses, and gels. *Annual review of condensed matter physics* **4**, 217-233 (2013).

77. BONN, D., DENN, M. M., BERTHIER, L., DIVOUX, T. & MANNEVILLE, S. Yield stress materials in soft condensed matter. *Reviews of modern physics* **89**, 035005 (2017).
78. SCIORTINO, F. One liquid, two glasses. *Nature materials* **1**, 145-146 (2002).
79. WEEKS, E. R. Soft jammed materials. *Statistical Physics of Complex Fluids* **2**, 87 (2007).
80. NORDSTROM, K. N. *et al.* Microfluidic rheology of soft colloids above and below jamming. *Physical review letters* **105**, 175701 (2010).
81. DINGGREVE, M., PAREDES, J., MICHELS, M. & BONN, D. Universal rescaling of flow curves for yield-stress fluids close to jamming. *Physical review E* **92**, 012305 (2015).
82. KRIEGER, I. M. & DOUGHERTY, T. J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the society of rheology* **3**, 137-152 (1959).
83. SNABRE, P. & MILLS, P. Rheology of concentrated suspensions of viscoelastic particles. *Colloids and surfaces A : physicochemical and engineering aspects* **152**, 79-88 (1999).
84. FALL, A., BERTRAND, F., OVARLEZ, G. & BONN, D. Yield stress and shear banding in granular suspensions. *Physical review letters* **103**, 178301 (2009).
85. WYART, M. & CATES, M. E. Discontinuous shear thickening without inertia in dense non-Brownian suspensions. *Physical review letters* **112**, 098302 (2014).
86. MARI, R., SETO, R., MORRIS, J. F. & DENN, M. M. Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions. *Journal of rheology* **58**, 1693-1724 (2014).
87. PAN, D., WANG, Y., YOSHINO, H., ZHANG, J. & JIN, Y. A review on shear jamming. *Physics reports* **1038**, 1-18 (2023).
88. BOUSMINA, M., AIT-KADI, A. & FAISANT, J. Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *Journal of rheology* **43**, 415-433 (1999).
89. ROUSSEL, N., STÉFANI, C. & LEROY, R. From mini-cone test to Abrams cone test : measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. *Cement and concrete research* **35**, 817-822 (2005).
90. ZHANG, D.-W., WANG, D.-m., LIU, Z. & XIE, F.-z. Rheology, agglomerate structure, and particle shape of fresh geopolymer pastes with different NaOH activators content. *Construction and building materials* **187**, 674-680 (2018).
91. LEY-HERNÁNDEZ, A. M., FEYS, D. & KUMAR, A. How do different testing procedures affect the rheological properties of cement paste? *Cement and concrete research* **137**, 106189 (2020).
92. BENBOW, J. & BRIDGWATER, J. The influence of formulation on extrudate structure and strength. *Chemical engineering science* **42**, 753-766 (1987).
93. TA INSTRUMENTS. *Rheometry training* in (2019).
94. MACOSKO, C. W. *Rheology : principles, measurements, and applications* (VCH Publishes, 1994).
95. GUAZZELLI, E. Rhéologie des fluides complexes. École d'ingénieur. Rhéologie des fluides complexes, France (2001).
96. POITOU, A., RACINEUX, G. & BURLION, N. Identification and measurement of pastes rheological properties—effects of water dissociation. *Water science and technology* **36**, 19-26 (1997).
97. FEYS, D. *et al.* Measuring rheological properties of cement pastes : most common techniques, procedures and challenges. *Rilem technical letters* **2**, 129-135 (2017).

98. MAO, B., DIVOUX, T. & SNABRE, P. Normal force controlled rheology applied to agar gelation. *Journal of rheology* **60**, 473-489 (2016).
99. SCHRAMM, G. *et al.* *A practical approach to rheology and rheometry* (Haake Karlsruhe, 1994).
100. BOYER, F., GUAZZELLI, É. & POULIQUEN, O. Unifying suspension and granular rheology. *Physical review letters* **107**, 188301 (2011).
101. SHAUGHNESSY III, R. & CLARK, P. E. The rheological behavior of fresh cement pastes. *Cement and concrete research* **18**, 327-341 (1988).
102. EWOLDT, R. H., JOHNSTON, M. T. & CARETTA, L. M. Experimental challenges of shear rheology : How to avoid bad data. *Complex fluids in biological systems : experiment, theory, and computation*, 207-241 (2015).
103. ANANTHAKUMAR, S., MANOHAR, P. & WARRIER, K. Effect of boehmite and organic binders on extrusion of alumina. *Ceramics international* **30**, 837-842 (2004).
104. MILLS, H. & BLACKBURN, S. Rheological behaviour of γ -alumina/boehmite pastes. *Chemical engineering research and design* **80**, 464-470 (2002).
105. LIU, H., LI, Y. & LI, D. Research on rheological properties and extrusion behavior of aqueous alumina paste in paste-extrusion-based SFF processes. *The international journal of advanced manufacturing technology* **83**, 2039-2047 (2016).
106. VALETTE, S. Techniques de caractérisation des céramiques. *Techniques de l'Ingénieur* (2015).
107. SIDOROFF, F. Mécanique des milieux continus. École Centrale de Lyon, France (1980).
108. BOURAHLA, N. Résistance des matériaux de base. *Université Saad Dahlab Blida, Edition GEOTEC* (2005).
109. KHLYSTOV, N., LIZARDO, D., MATSUSHITA, K., ZHENG, J. *et al.* Uniaxial tension and compression testing of materials. *Lab report* (2013).
110. ROUSSEL, N. & LANOS, C. Particle fluid separation in shear flow of dense suspensions : experimental measurements on squeezed clay pastes. *Applied Rheology* **14**, 256-265 (2004).
111. MIN, B., ERWIN, L. & JENNINGS, H. Rheological behaviour of fresh cement paste as measured by squeeze flow. *Journal of materials science* **29**, 1374-1381 (1994).
112. TOUTOU, Z., ROUSSEL, N. & LANOS, C. The squeezing test : a tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability. *Cement and concrete research* **35**, 1891-1899 (2005).
113. PATEL, M., BLACKBURN, S. & WILSON, D. I. Modelling of pastes as viscous soils–Lubricated squeeze flow. *Powder technology* **323**, 250-268 (2018).
114. ÖZKAN, N., OYSU, C., BRISCOE, B. J. & AYDIN, I. Rheological analysis of ceramic pastes. *Journal of the european ceramic society* **19**, 2883-2891 (1999).
115. RABIDEAU, B. D., LANOS, C. & COUSSOT, P. An investigation of squeeze flow as a viable technique for determining the yield stress. *Rheologica acta* **48**, 517-526 (2009).
116. OLIVER, D. & HUANG, X. Squeeze film testing of ceramic pastes. *British ceramic transactions* **99**, 101-108 (2000).
117. MOHAMMED, M. A. P., TARLETON, E., CHARALAMBIDES, M. N. & WILLIAMS, J. Mechanical characterization and micromechanical modeling of bread dough. *Journal of rheology* **57**, 249-272 (2013).

118. ROUSSEL, N. & LANOS, C. Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test. *Applied Rheology* **13**, 132-141 (2003).
119. CARDOSO, F. A., JOHN, V. M. & PILEGGI, R. G. Rheological behavior of mortars under different squeezing rates. *Cement and concrete research* **39**, 748-753 (2009).
120. HU, C. & LI, Z. A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanoindentation. *Construction and building materials* **90**, 80-90 (2015).
121. CHEN, S. J., DUAN, W. H., LI, Z. J. & SUI, T. B. New approach for characterisation of mechanical properties of cement paste at micrometre scale. *Materials & design* **87**, 992-995 (2015).
122. LEEMANN, A. & LURA, P. E-modulus of the alkali-silica-reaction product determined by micro-indentation. *Construction and building materials* **44**, 221-227 (2013).
123. BROITMAN, E. Indentation hardness measurements at macro-, micro-, and nanoscale : a critical overview. *Tribology letters* **65**, 23 (2017).
124. FISCHER-CRIPPS, A. C. *Nanoindentation* (Springer, 2011).
125. DOERNER, M. F. & NIX, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of materials research* **1**, 601-609 (1986).
126. OLIVER, W. C. & PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research* **7**, 1564-1583 (1992).
127. OLIVER, W. C. & PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of materials research* **19**, 3-20 (2004).
128. POPOV, V. L., HESS, M. & WILLERT, E. *Handbook of contact mechanics : exact solutions of axisymmetric contact problems* (Springer Nature, 2019).
129. HU, C. & LI, Z. Micromechanical investigation of Portland cement paste. *Construction and building materials* **71**, 44-52 (2014).
130. ZHU, W., HUGHES, J. J., BICANIC, N. & PEARCE, C. J. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. *Materials characterization* **58**, 1189-1198 (2007).
131. KLOBES, P. & MUNRO, R. G. Porosity and specific surface area measurements for solid materials (2006).
132. ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids (IUPAC Technical Report). *Pure applied chemistry* **66**, 1739-1758 (1994).
133. SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603-619 (1985).
134. STILES, A. B. Catalyst supports and supported catalysts (1987).
135. KAROUIA, F., BOUALLEG, M., DIGNE, M. & ALPHONSE, P. Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (γ -AlOOH) regarding its peptization ability. *Powder technology* **237**, 602-609 (2013).
136. KOZŁOWSKI, T. & WALASZCZYK, Ł. Analyzing expanding clays by thermoporometry using a stochastic deconvolution of the DSC signal. *Clays and Clay Minerals* **62**, 386-402 (2014).
137. SCHLUMBERGER, C. & THOMMES, M. Characterization of hierarchically ordered porous materials by physisorption and mercury porosimetry—a tutorial review. *Advanced Materials Interfaces* **8**, 2002181 (2021).

138. ULSEN, C., CONTESSOTTO, R., dos SANTOS MACEDO, R. & KAHN, H. Quantification of the cement paste and phase's association in fine recycled aggregates by SEM-based image analysis. *Construction and building materials* **320**, 126206 (2022).
139. ROSENBERG, E., KOLENDA, F., SZYMANSKI, R. & WALTER, M. in *Studies in surface science and catalysis* 843-850 (Elsevier, 1995).
140. ANANTHAKUMAR, S. & WARRIER, K. Extrusion characteristics of alumina–aluminium titanate composite using boehmite as a reactive binder. *Journal of the european ceramic society* **21**, 71-78 (2001).
141. THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051-1069 (2015).
142. RITTER, H. & DRAKE, L. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **17**, 782-786 (1945).
143. WASHBURN, E. The Dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.* **17**, 273-283 (1921).
144. GIESCHE, H. Mercury porosimetry : a general (practical) overview. *Particle & particle systems characterization* **23**, 9-19 (2006).
145. DROUIN, J., CHOPIN, T., NORTIER, P. & VAN DAMME, H. Rheology and structure of peptized boehmite pastes. *Journal of colloid and interface science* **125**, 314-326 (1988).
146. SUN, Z. & SCHERER, G. W. Pore size and shape in mortar by thermoporometry. *Cement and concrete research* **40**, 740-751 (2010).
147. KURUMISAWA, K. & JENSEN, O. M. Thermoporometry and proton NMR measurement on cement paste equilibrated at different relative humidities. *Journal of Advanced Concrete Technology* **18**, 456-462 (2020).
148. RIIKONEN, J., SALONEN, J. & LEHTO, V.-P. Utilising thermoporometry to obtain new insights into nanostructured materials : review part 1. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **105**, 811-821 (2011).
149. BRUN, M., LALLEMAND, A., QUINSON, J.-F. & EYRAUD, C. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores : the thermoporometry. *Thermochimica acta* **21**, 59-88 (1977).
150. MAJDA, D. *et al.* Water thermoporometry as a tool of characterization of the textural parameters of mesoporous materials : refinement of the methodology. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **127**, 207-220 (2017).
151. LANDRY, M. R. Thermoporometry by differential scanning calorimetry : experimental considerations and applications. *Thermochimica acta* **433**, 27-50 (2005).
152. YAMAMOTO, T., ENDO, A., INAGI, Y., OHMORI, T. & NAKAIWA, M. Evaluation of thermoporometry for characterization of mesoporous materials. *Journal of colloid and interface science* **284**, 614-620 (2005).
153. BRUN, M., QUINSON, J. & EYRAUD, C. Détermination des rayons de pores par thermopométrie en milieu liquide. *L'actualité chimique*, 21 (1979).
154. VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy : an introduction. *III-Vs review* **13**, 40-44 (2000).
155. GOLDSTEIN, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (springer, 2017).
156. ZHOU, W., APKARIAN, R., WANG, Z. L. & JOY, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning microscopy for nanotechnology : techniques and applications*, 1-40 (2007).
157. MOHAMMED, A. & ABDULLAH, A. *Scanning electron microscopy (SEM) : a review in Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania 2018* (2018), 7-9.

158. HAFNER, B. Scanning electron microscopy primer. *Characterization facility, University of Minnesota-Twin Cities*, 1-29 (2007).
159. BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* **60**, 309-319 (1938).
160. MULLER, A. & SCRIVENER, K. A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ¹H NMR relaxometry. *Cement and concrete research* **100**, 350-360 (2017).
161. KURUMISAWA, K. Application of thermoporometry for evaluation of properties of hardened cement paste. *Construction and building materials* **101**, 926-931 (2015).
162. PAUL, E. L., ATIEMO-OBENG, V. A. & KRESTA, S. M. *Handbook of industrial mixing : science and practice* (John Wiley & Sons, Inc., 2003).
163. CAPPELLI, A., BETTACCINI, L. & CINI, E. The kneading process : a systematic review of the effects on dough rheology and resulting bread characteristics, including improvement strategies. *Trends Food Sci. Technol.* **104**, 91-101 (2020).
164. SHEARER, C. Mixing of highly viscous liquids : flow geometrics for streamline subdivision and redistribution. *Chemical engineering science* **28**, 1091-1098 (1973).
165. NIENOW, A. W., EDWARDS, M. F. & HARNBY, N. *Mixing in the process industries* (Butterworth-Heinemann, 1997).
166. ADRAGNA, L. *Mise en œuvre réactive des polymères : étude et modélisation de la dispersion en mélangeur interne d'un liquide peu visqueux dans un polymère fondu*. Ph.D. thesis (Université Claude Bernard-Lyon I, 2006).
167. LE LAN, A. Mélange de pâtes. *Techniques de l'Ingénieur* (1983).
168. SEEM, T. C. *et al.* Twin screw granulation : a literature review. *Powder technology* **276**, 89-102 (2015).
169. ALBRIGHT, L. F., TRINH, S. & HARVEY, A. H. *Albright's chemical engineering handbook* (CRC Press, 2009).
170. CAZACLIU, B. & ROQUET, N. Concrete mixing kinetics by means of power measurement. *Cem. Concr. Res.* **39**, 182-194 (2009).
171. GOLDSZAL, A. & BOUSQUET, J. Wet agglomeration of powders : from physics toward process optimization. *Powder technology* **117**, 221-231 (2001).
172. RUIZ, T., DELALONDE, M., BATAILLE, B., BAYLAC, G. & de CRESCENZO, C. D. Texturing unsaturated granular media submitted to compaction and kneading processes. *Powder technology* **154**, 43-53 (2005).
173. RONDET, E., DELALONDE, M., RUIZ, T. & DESFOURS, J.-P. Hydro-textural and dimensional approach for characterising wet granular media agglomerated by kneading. *Chem. Eng. Res. Des.* **86**, 560-568 (2008).
174. RONDET, E., DELALONDE, M., RUIZ, T. & DESFOURS, J.-P. Identification of granular compactness during the kneading of a humidified cohesive powder. *Powder technology* **191**, 7-12 (2009).
175. RONDET, E., RUNDGSIYOPAS, M., RUIZ, T., DELALONDE, M. & DESFOURS, J.-P. Hydrotextural description of an unsaturated humid granular media : application for kneading, packing and drying operations. *Kona Powder Part. J.* **27**, 174-185 (2009).
176. OULAHNA, D., COLLET, R. & de RYCK, A. Mechanical resistance due to shearing of partially wet granular media. *kona powder and particle journal* **30**, 109-118 (2013).
177. PIETSCH, W. B. *Agglomeration processes : phenomena, technologies, equipment* (John Wiley & Sons, 2008).

178. 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*. Ph.D. thesis (INSA, Lyon, 2013).
179. CAZACLIU, B. In-mixer measurements for describing mixture evolution during concrete mixing. *chemical engineering research and design* **86**, 1423-1433 (2008).
180. JUEZ, J. M., ARTONI, R. & CAZACLIU, B. Monitoring of concrete mixing evolution using image analysis. *Powder technology* **305**, 477-487 (2017).
181. RUBIO-HERNÁNDEZ, F.-J. Rheological behavior of fresh cement pastes. *Fluids* **3**, 106 (2018).
182. VANDANJON, P.-O. *et al.* Homogénéisation des bétons en centrale de fabrication discontinue. Influence du temps de malaxage et du mode d'introduction des additions minérales. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées* **228** (2000).
183. WU, R.-Y. & WEI, W.-C. J. Torque evolution and effects on alumina feedstocks prepared by various kneading sequences. *Journal of the European Ceramic Society* **20**, 67-75 (2000).
184. COLLET, R., OULAHNA, D., DE RYCK, A., JEZEQUEL, P. & MARTIN, M. Mixing of a wet granular medium : influence of the liquid addition method. *Powder technology* **208**, 367-371 (2011).
185. CASSIANO-GASPAR, S. *et al.* Novel extrudates based on the multiscale packing of alumina particles and boehmite or aluminophosphate binders. *Powder technology* **255**, 74-79 (2014).
186. FAUCHADOUR, D., KOLENDA, F., ROULEAU, L., BARRE, L. & NORMAND, L. Peptization mechanisms of boehmite used as precursors for catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis* **143**, 453-461 (2002).
187. ZHENG, Y. *et al.* Peptization Mechanism of Boehmite and Its Effect on the Preparation of a Fluid Catalytic Cracking Catalyst. *Industrial & engineering chemistry research* **53**, 10029-10034 (2014).
188. DANNER, A. & UNGER, K. in *Studies in surface science and catalysis* 343-351 (Elsevier, 1987).
189. DILS, J., DE SCHUTTER, G. & BOEL, V. Influence of mixing procedure and mixer type on fresh and hardened properties of concrete : a review. *Materials and structures* **45**, 1673-1683 (2012).
190. DUBOIS, J.-L. & FUJIEDA, S. in *Studies in surface science and catalysis* 833-842 (Elsevier, 1995).
191. BELKHAM, N., MEHAMHA, A. & BENACHOUR, D. Rheological behavior of alumina ceramic pastes. *Applied Rheology* **19**, 64969-1 (2009).
192. RAMSAY, J., DAISH, S. & WRIGHT, C. Structure and stability of concentrated boehmite sols. *Faraday discussion* **65**, 65-75 (1978).
193. AKHTAR, F., ANDERSSON, L., OGUNWUMI, S., HEDIN, N. & BERGSTRÖM, L. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. *Journal of the european ceramic society* **34**, 1643-1666 (2014).
194. CAMPANATI, M., FORNASARI, G. & VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis today* **77**, 299-314 (2003).
195. MASON, M. S., HUANG, T., LANDERS, R. G., LEU, M. C. & HILMAS, G. E. Aqueous-based extrusion of high solids loading ceramic pastes : process modeling and control. *Journal of materials processing technology* **209**, 2946-2957 (2009).
196. VATUTINA, Y. V. *et al.* Influence of boron addition to alumina support by kneading on morphology and activity of HDS catalysts. *Applied catalysis B : environmental* **199**, 23-32 (2016).
197. VISCONTI, C. G. Alumina : a key-component of structured catalysts for process intensification. *Transactions of the indian ceramic society* **71**, 123-136 (2012).

198. SALOMÃO, R. Porogenic behavior of water in high-alumina castable structures. *Advances in materials science and engineering* **2018**, 2876851 (2018).
199. STUDART, A. R., GONZENBACH, U. T., TERVOORT, E. & GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics : a review. *Journal of the american ceramic society* **89**, 1771-1789 (2006).
200. MÁRQUEZ-ALVAREZ, C., ŽILKOVÁ, N., PÉREZ-PARIENTE, J. & ČEJKA, J. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. *Catalysis reviews* **50**, 222-286 (2008).
201. VASILIC, K., GRAM, A. & WALLEVIK, J. E. Numerical simulation of fresh concrete flow : insight and challenges. *Rilem technical letters* **4**, 57-66 (2019).
202. KRENZER, K., MECHTCHERINE, V. & PALZER, U. *Simulating mixing processes with water addition using DEM—from bulk material to suspension* in *PARTICLES IV : proceedings of the IV International Conference on Particle-Based Methods : fundamentals and applications* (2015), 722-731.
203. BERTRAND, F., LECLAIRE, L.-A. & LEVECQUE, G. DEM-based models for the mixing of granular materials. *Chemical engineering science* **60**, 2517-2531 (2005).
204. GOLMAN, B., SKRZYPACZ, P. & JULKLANG, W. *Modeling and numerical study of ceramic paste extrusion* in *MATEC Web of Conferences* **333** (2021), 02011.
205. NĚMEČEK, J. Numerical simulation of slump flow test of cement paste composites. *Acta polytechnica CTU proceedings* **30**, 58-62 (2021).
206. ROUSSEL, N. *et al.* Numerical simulations of concrete flow : A benchmark comparison. *Cement and concrete research* **79**, 265-271 (2016).
207. ZHOU, Y., YU, A., STEWART, R. & BRIDGWATER, J. Microdynamic analysis of the particle flow in a cylindrical bladed mixer. *Chemical engineering science* **59**, 1343-1364 (2004).
208. RÚA, M. O. B. & BUSTAMANTE-BAENA, P. Modeling the mechanical behavior of a kaolin ceramic paste owing to the variation in the particle size. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* **59**, 105-112 (2020).
209. CHENG, H., WU, S., LI, H. & ZHANG, X. Influence of time and temperature on rheology and flow performance of cemented paste backfill. *Construction and building materials* **231**, 117117 (2020).
210. WU, A. in *Rheology of Paste in Metal Mines* 311-366 (Springer, 2022).
211. ZHOU, X. & LI, Z. Numerical simulations of upsetting process of the fresh fiber-cement paste. *Journal of engineering mechanics* **133**, 1192-1199 (2007).
212. LI, M., TANG, L., LANDERS, R. G. & LEU, M. C. Extrusion process modeling for aqueous-based ceramic pastes — Part 1 : constitutive model. *Journal of manufacturing science and engineering* **135**, 051008 (2013).
213. VO, T. T. *Modeling the rheology of wet granular materials*. Ph.D. thesis (Université Montpellier, 2019).
214. UNGER, J. F. & ECKARDT, S. Multiscale modeling of concrete : from mesoscale to macroscale. *Archives of computational Methods in Engineering* **18**, 341-393 (2011).
215. ROUSSEL, N., GEIKER, M. R., DUFOUR, F., THRANE, L. N. & SZABO, P. Computational modeling of concrete flow : General overview. *Cement and concrete research* **37**, 1298-1307 (2007).
216. UMER, M. & SIRAJ, M. S. DEM studies of polydisperse wet granular flows. *Powder technology* **328**, 309-317 (2018).
217. BADETTI, M. *et al.* Rheology and microstructure of unsaturated wet granular materials : Experiments and simulations. *Journal of rheology* **62**, 1175-1186 (2018).

218. SANTOS, C., URDANETA, V., GARCÍA, X. & MEDINA, E. Compression and shear-wave velocities in discrete particle simulations of quartz granular packings : improved Hertz-Mindlin contact model. *Geophysics* **76**, E165-E174 (2011).
219. VO, T.-T. & NGUYEN-THOI, T. The role of inter-particle friction on rheology and texture of wet granular flows. *The european physical journal E* **43**, 1-10 (2020).
220. GRIMA, A. P. Quantifying and modelling mechanisms of flow in cohesionless and cohesive granular materials (2011).
221. HORABIK, J. & MOLEND, M. Parameters and contact models for DEM simulations of agricultural granular materials : a review. *Biosystems engineering* **147**, 206-225 (2016).
222. ROY, S., SINGH, A., LUDING, S. & WEINHART, T. Micro-macro transition and simplified contact models for wet granular materials. *Computational particle mechanics* **3**, 449-462 (2016).
223. SCHWARZE, R., GLADKY, A., UHLIG, F. & LUDING, S. Rheology of weakly wetted granular materials : a comparison of experimental and numerical data. *Granular matter* **15**, 455-465 (2013).
224. LI, X. *et al.* Analysis of particle migration and agglomeration in paste mixing based on discrete element method. *Construction and building materials* **352**, 129007 (2022).
225. EDEN, A. *The Hertz-Mindlin (no slip) model* [https://2022.help.altair.com/2022.2/EDEM/Creator/Physics/Base_Models/Hertz-Mindlin_\(no_slip\).htm](https://2022.help.altair.com/2022.2/EDEM/Creator/Physics/Base_Models/Hertz-Mindlin_(no_slip).htm) (2024).
226. MUSEN. *The Hertz-Mindlin model* <https://msolids.net/files/Documentation/HertzMindlin.pdf> (2024).
227. JOHNSON, K. L., KENDALL, K. & ROBERTS, A. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the royal society of London. A. mathematical and physical sciences* **324**, 301-313 (1971).
228. CARR, M. J., CHEN, W., WILLIAMS, K., KATTERFELD, A. *et al.* Comparative investigation on modelling wet and sticky material behaviours with a simplified JKR cohesion model and liquid bridging cohesion model in DEM in ICBMH 2016-12th International Conference on Bulk Materials Storage, Handling and Transportation, *Proceedings* (2016), 40-49.
229. COETZEE, C. A Johnson-Kendall-Roberts (JKR) Contact Model (2020).
230. KRENZER, K., MECHTCHERINE, V. & PALZER, U. Simulating mixing processes of fresh concrete using the discrete element method (DEM) under consideration of water addition and changes in moisture distribution. *Cement and concrete research* **115**, 274-282 (2019).
231. IVESON, S. M., LITSTER, J. D., HAPGOOD, K. & ENNIS, B. J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes : a review. *Powder technology* **117**, 3-39 (2001).
232. WILLETT, C. D., ADAMS, M. J., JOHNSON, S. A. & SEVILLE, J. P. Capillary bridges between two spherical bodies. *Langmuir* **16**, 9396-9405 (2000).
233. ROY, S., LUDING, S. & WEINHART, T. A general(ized) local rheology for wet granular materials. *New journal of physics* **19**, 043014 (2017).
234. RICHEFEU, V., RADJAI, F. & EL YOUSOUFI, M. S. Stress transmission in wet granular materials. *The european physical journal E* **21**, 359-369 (2006).
235. VO, T.-T. *et al.* Mechanical strength of wet particle agglomerates. *Mechanics research communications* **92**, 1-7 (2018).
236. HOORNAHAD, H. & KOENDERS, E. Towards simulation of fresh granular-cement paste material behavior. *Advanced materials research* **295**, 2171-2177 (2011).

237. MECHTCHERINE, V. & SHYSHKO, S. Simulating the behaviour of fresh concrete with the Distinct Element Method—Deriving model parameters related to the yield stress. *Cement and concrete composites* **55**, 81-90 (2015).
238. MECHTCHERINE, V. *et al.* Simulation of fresh concrete flow using Discrete Element Method (DEM) : theory and applications. *Materials and structures* **47**, 615-630 (2014).
239. SHYSHKO, S. & MECHTCHERINE, V. Developing a Discrete Element Model for simulating fresh concrete : Experimental investigation and modelling of interactions between discrete aggregate particles with fine mortar between them. *Construction and building materials* **47**, 601-615 (2013).
240. BARRETT, E. P., JOYNER, L. G. & HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society* **73**, 373-380 (1951).
241. MOREAUD, M. *plug im!* <https://www.plugin.fr/> (2024).
242. MOREAUD, M. *plug im!*, plugin "Drawing" <https://www.plugin.fr/plugin/36> (2024).
243. MOREAUD, M. *plug im!*, plugin "Mask" <https://www.plugin.fr/plugin/37> (2024).
244. TRAN, V. D., EL KHAMLI, M. & MOREAUD, M. *plug im!*, plugin "Mask" <https://www.plugin.fr/plugin/32> (2024).
245. VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical review* **159**, 98 (1967).
246. MINDLIN, R. D. & DERESIEWICZ, H. Elastic spheres in contact under varying oblique forces (1953).
247. GROUP, I. C. *PFC 7.0 documentation - Johnson-Kendall-Roberts (JKR) Contact Model* <https://docs.itascacg.com/pfc700/common/contactmodel/jkr/doc/manual/cmjkr.html> (2024).
248. PARTELI, E. J. *et al.* Attractive particle interaction forces and packing density of fine glass powders. *Scientific reports* **4**, 6227 (2014).
249. BEEMAN, D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Journal of computational physics* **20**, 130-139 (1976).
250. TOMBÁČZ, E., SZEKERES, M. & KLUMPP, E. Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. Calorimetric study on ionization of surface sites. *Langmuir* **17**, 1420-1425 (2001).
251. SUN, C. & BERG, J. C. A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization. *Advances in colloid and interface science* **105**, 151-175 (2003).
252. JAISHANKAR, A. & MCKINLEY, G. H. Power-law rheology in the bulk and at the interface : quasi-properties and fractional constitutive equations. *Proceedings of the royal society A : mathematical, physical and engineering sciences* **469**, 20120284 (2013).
253. BONFANTI, A., KAPLAN, J. L., CHARRAS, G. & KABLA, A. Fractional viscoelastic models for power-law materials. *Soft matter* **16**, 6002-6020 (2020).
254. MUTHUKUMAR, M. Screening effect on viscoelasticity near the gel point. *Macromolecules* **22**, 4656-4658 (1989).
255. KESHAVARZ, B. *et al.* Time-connectivity superposition and the gel/glass duality of weak colloidal gels. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **118**, e2022339118 (2021).
256. BAULAND, J., MANNA, G., DIVOUX, T. & GIBAUD, T. Two-step aging dynamics in enzymatic milk gels. *Physical review materials* **8**, L072601 (2024).

257. VINUTHA, H., DIAZ RUIZ, F. D., MAO, X., CHAKRABORTY, B. & DEL GADO, E. Stress–stress correlations reveal force chains in gels. *Journal of chemical physics* **158** (2023).
258. 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).
259. GRZEBYK, M. & SANDINO, J.-P. Aspects statistiques et rôle de l'incertitude de mesure dans l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques. *Les cahiers de notes documentaires – Institut national de sécurité* **200**, 9-22 (2005).
260. NOLAN, G. & KAVANAGH, P. Computer simulation of random packing of hard spheres. *Powder technology* **72**, 149-155 (1992).
261. SANTISO, E. & MÜLLER, E. A. Dense packing of binary and polydisperse hard spheres. *Molecular physics* **100**, 2461-2469 (2002).
262. FANKHÄNEL, J. *et al.* in *Acting Principles of Nano-Scaled Matrix Additives for Composite Structures* 91-117 (Springer, 2021).
263. GUZMÁN-CASTILLO, M. *et al.* The surface energy of quasi-amorphous γ alumina calculated from the temperature of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition. *Journal of non-crystalline solids* **329**, 53-56 (2003).
264. WACHS, A., GIROLAMI, L., VINAY, G. & FERRER, G. Grains3D, a flexible DEM approach for particles of arbitrary convex shape—Part I : Numerical model and validations. *Powder technology* **224**, 374-389 (2012).