

3.4.2.1	Cas des suspensions de particules nanométriques	101
3.4.2.2	Cas des suspensions multi-composant ou polydisperses	102
3.5	Conclusion du chapitre	103

La mise en œuvre des composites à matrice céramique oxyde/oxyde comprend plusieurs étapes dont l'imprégnation du renfort fibreux par la matrice. Celle-ci est décisive puisqu'elle doit assurer une répartition homogène des particules dans les espaces inter- et intra-mèches du renfort. Or, la réussite de cette opération repose sur la capacité du fluide à s'écouler au sein de la structure fibreuse. Autrement dit, la maîtrise du comportement rhéologique des suspensions est primordiale.

Les procédés par voie liquide considérés pour les CMC oxyde/oxyde dérivent des techniques utilisées pour la fabrication des CMO. Dans ces méthodes, le fluide d'imprégnation possède un comportement idéalement newtonien où sa viscosité est significativement inférieure à 1 Pa.s [90]. En outre, les suspensions céramiques employées dans ces travaux présentent des caractéristiques atypiques. En effet, elles font intervenir deux populations de particules qui diffèrent, entre autres, par leurs natures chimiques et par leurs tailles. Ainsi, suivant la proportion de ces deux familles dans le mélange, les interactions mises en jeu et l'arrangement des particules vont varier, ce qui va grandement influencer le régime d'écoulement. Par conséquent, l'évaluation des propriétés rhéologiques à partir de la littérature s'annonce complexe. Une **caractérisation rhéologique des suspensions d'oxydes** est alors indispensable.

L'objectif de ce chapitre est de présenter et d'analyser l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude. Les données recueillies permettent, d'une part, de décrire le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes ainsi que les phénomènes physiques associés et, d'autre part, de qualifier l'influence de différents paramètres sur ce comportement, tels que la vitesse de cisaillement, la fraction volumique solide ou encore la proportion alumine-silice du mélange. Par ailleurs, en plus d'être importante pour la formulation des suspensions, l'étude de ces deux derniers paramètres permet de comprendre l'écoulement dans le cas où une population de particules, voire les deux, est filtrée au cours de l'imprégnation du renfort fibreux.

En outre, bien que cette étude soit centrée sur le cas des suspensions bi-composant, il est nécessaire de s'intéresser également aux suspensions primaires, c'est-à-dire à celles de silice et à celles d'alumine. En effet, leurs caractérisations et les interprétations qui en découlent ne peuvent qu'alimenter les réflexions concernant la compréhension du comportement rhéologique des suspensions bi-composant. En particulier, étant donné que la formulation des suspensions d'alumine est parfaitement connue, ce qui est moins le cas pour la silice commerciale, celles-ci constituent un cadre de référence pour l'étude de l'influence de certains paramètres.

Ce chapitre débute par la **description du comportement rhéologique des suspensions**. En particulier, elles peuvent être assimilées à un système rhéofluidifiant dans lequel trois phénomènes physiques prédominent.

Ensuite, l'étude s'intéresse à l'impact des différentes caractéristiques de la suspension sur son comportement. En premier lieu, l'**influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité** de la suspension est investiguée. En particulier, l'effet de ce paramètre est examiné à travers l'identification et l'interprétation de la fraction volumique solide maximale.

Par ailleurs, l'**influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale** est étudiée. En outre, un modèle analytique est développé afin de pouvoir décrire l'évolution rapportée.

Une **approche adimensionnelle des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu** est alors proposée afin de délimiter plus quantitativement les différentes

3.1 Description du comportement rhéologique des suspensions

La présentation des résultats de l'étude rhéologique débute par une description générale du comportement des suspensions d'oxydes. Dans cette section, l'approche proposée demeure à un niveau qualitatif. Toutefois, elle permet déjà d'apporter des premiers éléments de compréhension. En effet, les suspensions peuvent être assimilées à un système rhéofluidifiant pour lequel le comportement est gouverné par les mouvements browniens, les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques. De plus, cette approche oriente les démarches ultérieures qui permettront de quantifier l'influence des différents paramètres et ainsi de venir enrichir plus finement la compréhension du comportement.

3.1.1 Un système rhéofluidifiant

Un exemple de rhéogramme typique d'une suspension d'oxydes est représenté sur la Figure 3.1. En effet, le comportement rhéologique, décrit dans la suite de ce paragraphe, a été observé aussi bien sur les suspensions primaires que sur les mélanges bi-composant.

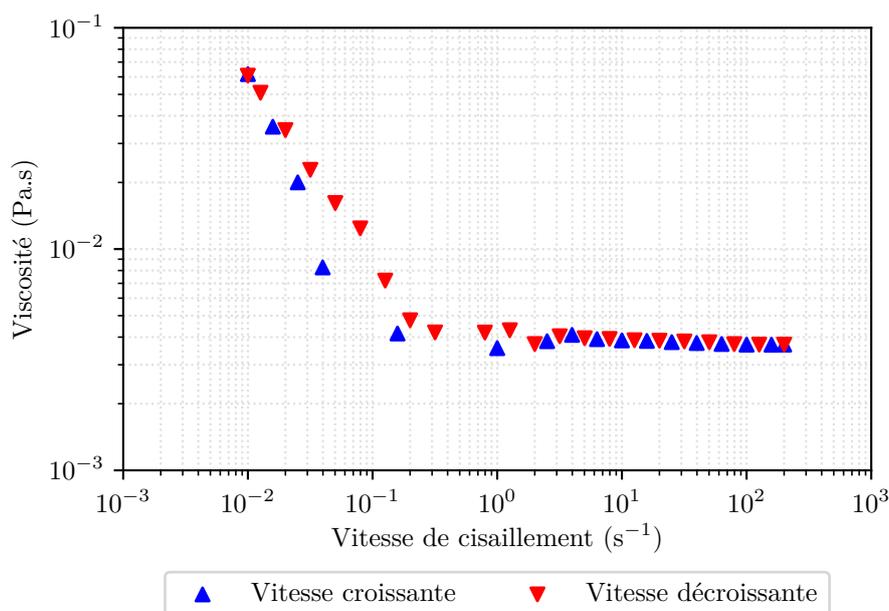


Figure 3.1 – Rhéogramme typique du comportement d'une suspension d'oxydes. L'exemple représenté ici correspond à une suspension bi-composant (59%vol. Al₂O₃ - 41%vol. SiO₂) chargée à 20%vol.

Tout d'abord, les valeurs de viscosité obtenues lors de la montée en vitesse de cisaillement ne coïncident pas avec celles obtenues lors de la descente. Ces écarts, synonymes d'un comportement thixotrope ou viscoélastique, sont particulièrement observés aux faibles vitesses de cisaillement. Par ailleurs, pour certaines d'entre elles, aucune valeur de la viscosité n'a pu être mesurée. En effet, les conditions de régime stationnaire définies pour cette étude, et qui correspondent au fait que la contrainte de cisaillement ne doit pas varier de plus de 2% pendant 15 s, n'ont pas été atteintes au bout de la durée maximale de la mesure qui est de 120 s. Ce constat se répète notamment au niveau des faibles vitesses de cisaillement pour des suspensions peu chargées

en particules d'oxydes. Comme cela sera expliqué ultérieurement, l'absence de convergence, rapportée ici, est liée au fait que ce sont les mouvements browniens qui conditionnent en grande partie le comportement rhéologique des suspensions dans cette région.

Le rhéogramme comprend deux domaines. D'un côté, pour de faibles taux de cisaillement, la viscosité de la suspension diminue avec la vitesse. Le comportement est donc **rhéofluidifiant**. D'un autre côté, un plateau à viscosité constante apparaît aux fortes vitesses. Le comportement global, observé ici, résulte de la déstructuration puis de la restructuration de la suspension [106]. Initialement, celle-ci possède une certaine structure dans laquelle les particules interagissent entre elles, ce qui provoque une résistance à l'écoulement. Lors de la phase de montée en vitesse, le cisaillement apporte suffisamment d'énergie pour pouvoir rompre progressivement ces interactions. Au niveau rhéologique, cela se traduit, d'une part, par l'existence d'une contrainte seuil et, d'autre part, par une diminution de la viscosité, ce qui correspond à un comportement rhéofluidifiant. À partir d'une certaine vitesse, le fluide n'a plus le temps de rétablir sa structure. Seules des interactions de nature hydrodynamique prédominent. La viscosité est alors constante. La phase de montée en vitesse de cisaillement correspond donc à la **déstructuration** de la suspension. À partir de cet état, une diminution de la vitesse permet de reconstituer peu à peu des interactions entre les particules, ce qui conduit donc à la formation d'une nouvelle structure. Celle-ci est différente de l'initiale et explique donc la thixotropie observée aux faibles vitesses. Par conséquent, la phase de descente en vitesse de cisaillement correspond à la **restructuration** de la suspension. Il est important de souligner que ces deux phénomènes dépendent des interactions entre les particules et donc de la fraction volumique solide de la suspension.

En outre, la montée en vitesse est réalisée après un précisaillement et une phase de repos. Ces méthodes permettent ainsi d'obtenir une structure initiale comparable et reproductible. Au contraire, l'étape de restructuration est conditionnée par la structure que la suspension a adoptée au cours du palier à 200 s^{-1} pendant 30 s. Par conséquent, afin de s'affranchir de ces conditions *a priori* non reproductibles, seule la phase de montée en vitesse sera considérée par la suite. Autrement dit, le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes sera étudié lors de la phase de déstructuration de la matière.

3.1.2 Un comportement gouverné par trois phénomènes physiques

Les évolutions de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des suspensions de silice, d'alumine et bi-composant, lors de la phase de montée en vitesse, sont respectivement représentées sur les Figures 3.2, 3.3 et 3.4.

Quelles que soient les caractéristiques de la suspension (sa nature ou sa concentration volumique en particules), elle présente le comportement rhéologique décrit précédemment. C'est-à-dire un domaine rhéofluidifiant suivi d'un plateau à viscosité constante. En outre, il est à noter que, dans le cas des suspensions fortement chargées ($\phi \geq 24,9\% \text{ vol.}$), les essais rhéologiques ont été menés au-delà de $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ afin de prouver l'existence du domaine à viscosité constante¹.

En accord avec la classification rhéophysique (Figure 1.14) proposée par Coussot et Ancey [65], le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes est gouverné par trois phénomènes physiques :

1. Dans ce cas, les essais ont été réalisés sur le rhéomètre Haake Mars II (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) avec une géométrie cône-plan en titane ($R_r = 17,5 \text{ mm}$, $h_r(R_r = 0) = 140 \mu\text{m}$ et $\theta_r = 4^\circ$). Le couple minimal mesurable par ce rhéomètre est de $0,01 \mu\text{N.m}$ sachant que la vitesse de cisaillement minimale applicable est de $7,5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$. Les conditions d'essais définies précédemment, c'est-à-dire le précisaillement, le repos et le régime stationnaire, ont aussi été considérées ici.

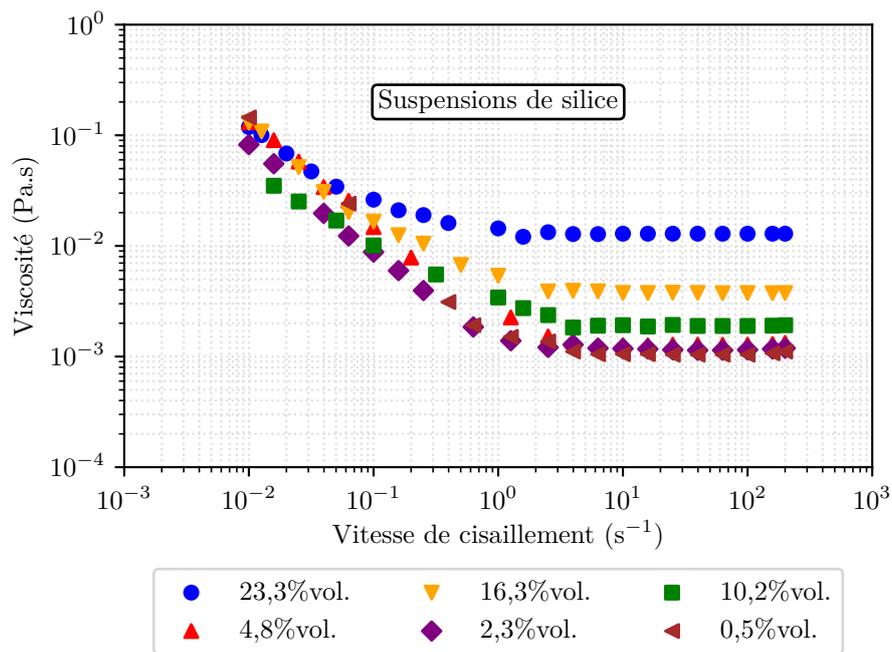


Figure 3.2 – Rhéogrammes des suspensions de silice pour différentes concentrations volumiques en particules

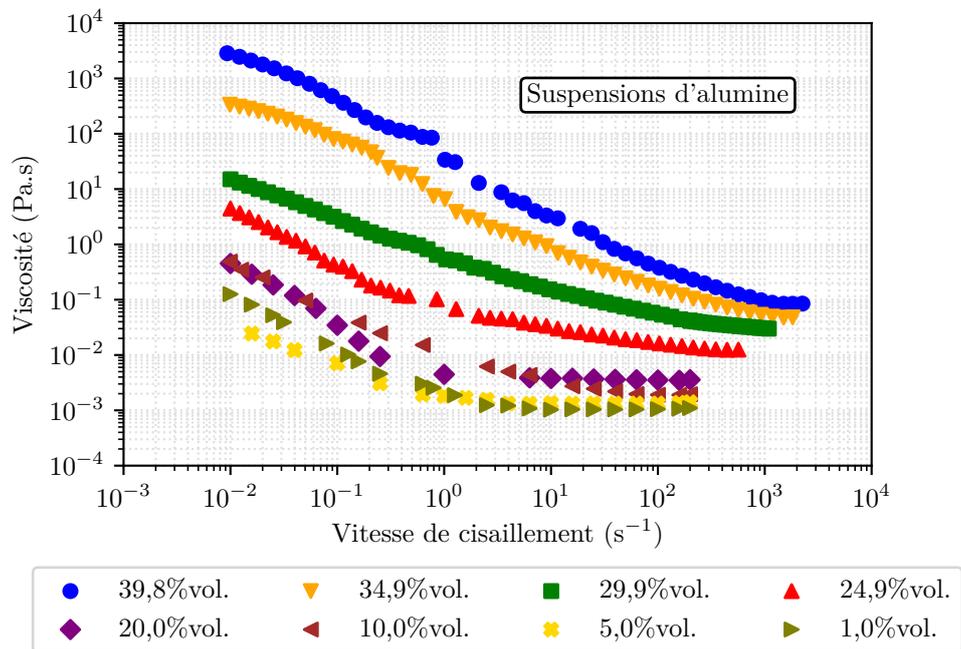


Figure 3.3 – Rhéogrammes des suspensions d'alumine pour différentes concentrations volumiques en particules

les mouvements browniens, les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques. Ils coexistent tous au sein d'une suspension. Seulement, suivant la fraction volumique solide et suivant la vitesse de cisaillement appliquée, l'un de ces phénomènes prédomine sur les deux autres.

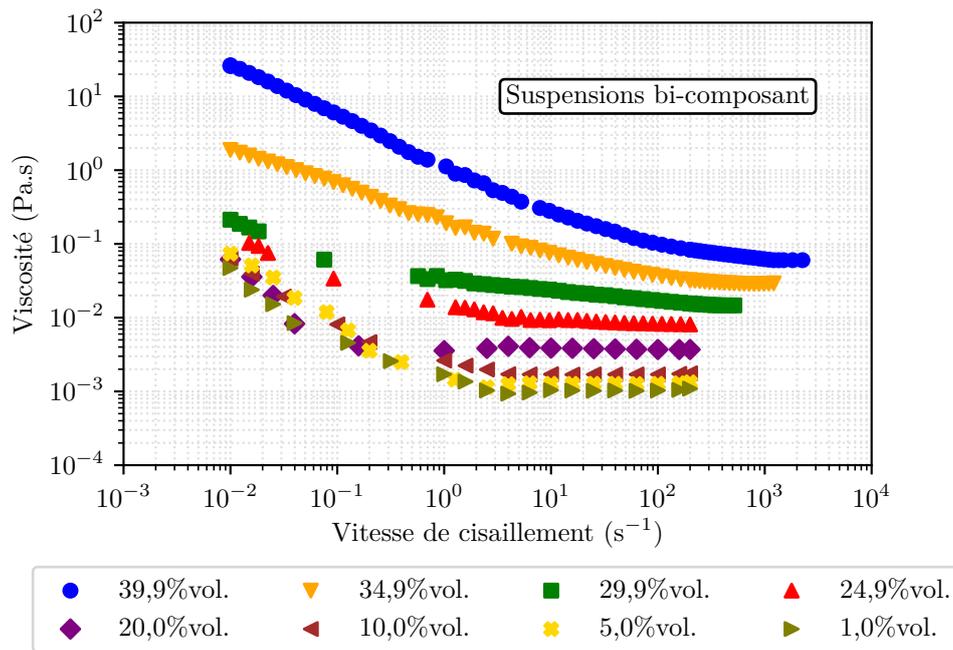


Figure 3.4 – Rhéogrammes des suspensions bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2) pour différentes concentrations volumiques en particules

Dans une suspension diluée, la présence d'une particule au sein d'un fluide induit des perturbations du champ de vitesses par rapport à celui qui serait obtenu sans la particule. En effet, le fluide doit « contourner » cet élément du fait de l'écoulement. La suspension présente, tout de même, une viscosité constante mais sa valeur est plus élevée que celle du fluide interstitiel étant donné que la dissipation d'énergie de type hydrodynamique est plus importante à cause de ces perturbations [119]. De plus, lorsque la concentration volumique augmente, les perturbations induites par une particule s'étendent jusqu'à ses voisines. Autrement dit, les particules présentent, entre elles, des interactions hydrodynamiques. Ainsi, lorsque ce phénomène physique prédomine, plus la charge en solide augmente, plus la viscosité de la suspension est élevée. Au niveau des rhéogrammes, les plateaux à viscosité constante correspondent donc au domaine de prédominance des **interactions hydrodynamiques**. En effet, la viscosité η est constante, plus élevée que celle de l'eau (considérée comme le fluide interstitiel) et augmente avec la concentration volumique en particules. En outre, ces plateaux apparaissent dès 1 s^{-1} pour les suspensions les plus faiblement chargées mais peuvent débiter au-delà de 10^3 s^{-1} pour les plus fortes concentrations.

Par ailleurs, les parties rhéofluidifiantes des rhéogrammes des suspensions, sont gouvernées, suivant la fraction volumique solide, soit par les mouvements browniens, soit par les interactions colloïdales. D'un côté, du fait de l'agitation thermique, les molécules du fluide interstitiel entrent en contact avec les particules de la suspension. Ces collisions tendent alors à éloigner les particules de leurs positions initiales. En conséquence, elles présentent des mouvements aléatoires indépendants de l'écoulement macroscopique imposé à la suspension. Ces mouvements browniens sont particulièrement significatifs lorsque les éléments solides sont de petites tailles, inférieures au micron [120], comme c'est le cas ici. De plus, la viscosité des suspensions dans ce domaine est supérieure à celle dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques. En effet, les mouvements browniens induisent une diffusion des particules d'une couche de la suspension vers une autre, ce qui conduit à des transferts de quantité de mouvement puisqu'une particule provenant d'une couche de départ possède une vitesse différente de celle de la couche d'arrivée.

Ainsi, pour maintenir une vitesse constante dans la suspension, il est nécessaire d'augmenter la force tangentielle appliquée sur les couches, ce qui induit des dissipations hydrodynamiques supplémentaires et donc une viscosité plus élevée. D'un autre côté, des interactions à distance se produisent, au repos, entre les particules du fait des forces colloïdales. Comme cela a été énoncé précédemment (cf. Section 1.2), elles comprennent, notamment, les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques et les forces liées aux effets stériques dues à l'adsorption de polymères à la surface des particules. La présence de ces forces colloïdales, pouvant être répulsives ou attractives, est d'autant plus prononcée que la concentration volumique est élevée. En outre, pour pouvoir provoquer l'écoulement, il faudra ici appliquer macroscopiquement un effort suffisant pour briser localement le réseau de particules, ce qui se traduit dans ce domaine par une viscosité plus élevée que dans le cas purement hydrodynamique. Sur les rhéogrammes, le domaine de prédominance des **mouvements browniens** correspond alors à la partie rhéofluidifiante des suspensions faiblement chargées tandis que celui des **interactions colloïdales** correspond à la partie rhéofluidifiante des suspensions fortement chargées. En effet, il existe une concentration limite qui peut être identifiée entre 20,0% et 24,9%vol. pour les suspensions d'alumine et entre 24,9% et 29,9%vol. pour les suspensions bi-composant. En dessous de cette charge, du fait du caractère aléatoire des mouvements browniens, les courbes ne semblent pas s'organiser suivant un certain ordre. C'est d'ailleurs dans ce domaine que la convergence des points de mesures a été particulièrement délicate. En revanche, pour les suspensions au dessus de cette concentration limite, un tel ordre existe. Plus la charge en particules augmente, plus la viscosité est élevée. Il est important de remarquer que, dans le domaine de prédominance des interactions colloïdales, la viscosité est 100 à 1000 fois supérieure à la valeur maximale de 1 Pa.s, qui est recherchée pour la mise en œuvre de composites par des procédés par voie liquide. En outre, l'identification de ces domaines est également confortée par les transitions des suspensions entre la partie rhéofluidifiante et le plateau à viscosité constante. Pour les suspensions peu concentrées où les mouvements browniens dominent initialement, il suffit d'un faible cisaillement pour imposer le mouvement des particules et donc permettre aux interactions hydrodynamiques de dominer. En revanche, pour les suspensions fortement chargées, les interactions colloïdales nécessitent un apport d'énergie beaucoup plus important pour être rompues. Cela se traduit par le fait que les vitesses de cisaillement correspondant à la transition entre la partie rhéofluidifiante et le plateau à viscosité constante sont plus élevées. D'ailleurs, elles augmentent avec la fraction volumique solide étant donné que l'intensité de ces interactions évolue avec la quantité de particules présentes.

Il est à noter que, dans le cas des suspensions de silice, seuls les domaines de prédominance correspondant aux mouvements browniens et aux interactions hydrodynamiques peuvent être identifiés. En effet, les concentrations volumiques considérées pour la silice ne permettent pas de mettre en évidence les interactions colloïdales. La charge maximale étudiée, qui est de 23,3%vol. de silice, correspond à la fraction volumique du Ludox[®] AS-40 tel que fourni par le fabricant.

En résumé, le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes est gouverné par trois phénomènes physiques. Aux faibles vitesses de cisaillement, les suspensions faiblement chargées sont dominées par les mouvements browniens. Plus la concentration volumique en particules est élevée, plus les interactions colloïdales deviennent importantes. Dans tous les cas, l'augmentation de la vitesse de cisaillement entraîne un comportement rhéofluidifiant qui est suivi, à partir d'une certaine vitesse, par un plateau à viscosité constante où les interactions hydrodynamiques prédominent.

En outre, il est intéressant de remarquer que seul le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques est commun à toutes les suspensions, quelles que soient leurs natures ou leurs concentrations volumiques en particules. Ainsi, ce domaine est particulièrement pertinent

pour étudier l'influence des différentes caractéristiques d'une suspension sur son comportement rhéologique.

L'étude de ces rhéogrammes met aussi en évidence que, outre la vitesse de cisaillement qui est appliquée au fluide, la fraction volumique solide représente la caractéristique principale de la suspension qui va conditionner son comportement rhéologique. Ainsi, il est essentiel, en premier lieu, d'étudier l'influence de ce paramètre sur la viscosité (cf. Section 3.2).

Enfin, l'approche qualitative menée dans cette section a permis d'identifier les domaines de prédominance des différents phénomènes physiques. Toutefois, une approche adimensionnelle permettrait de déterminer plus quantitativement ces frontières (cf. Section 3.4).

3.2 Influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité

L'étude des rhéogrammes des systèmes oxydes a mis en évidence que la concentration volumique en particules représente la caractéristique essentielle de la suspension. En effet, elle impacte, au premier ordre, le comportement rhéologique. Ainsi, cette partie investigate l'influence de ce paramètre sur la viscosité de la suspension. En outre, seul le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques est commun à toutes les suspensions. Ainsi, il permet de les comparer lorsque celles-ci se trouvent dans un même état. De plus, à chaque système étudié, il est possible d'associer une unique valeur de viscosité qui correspond à celle du plateau à viscosité constante.

Après avoir décrit l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration volumique en particules, l'étude de l'influence de cette caractéristique est approfondie à travers l'identification puis l'interprétation de la fraction volumique solide maximale.

3.2.1 Augmentation de la viscosité avec la concentration volumique en particules

La viscosité des suspensions d'oxydes, au niveau des plateaux à viscosité constante, est représentée sur la Figure 3.5 en fonction de la fraction volumique solide.

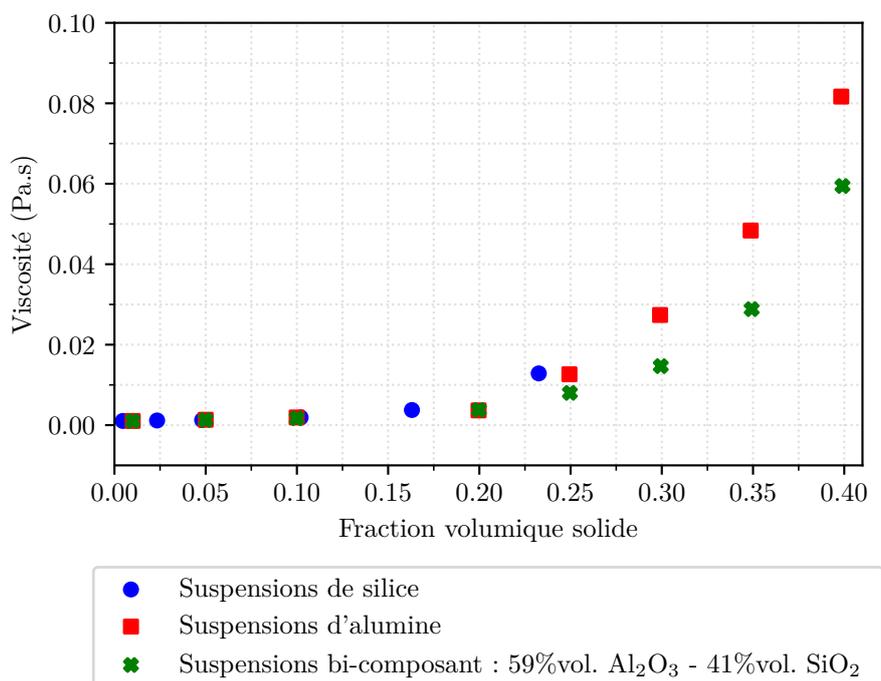


Figure 3.5 – Évolution de la viscosité des suspensions d'oxydes, au niveau des plateaux à viscosité constante, en fonction de la fraction volumique solide

Tout d'abord, lorsque la fraction volumique solide de la suspension reste relativement faible, sa viscosité est similaire à celle du fluide interstitiel seul. Le fait de continuer d'ajouter des particules dans le système provoque une augmentation significative de la viscosité. En effet, au départ, seules les perturbations hydrodynamiques des particules isolées interviennent. En

revanche, lorsque la fraction volumique solide augmente, les particules sont suffisamment proches pour qu'elles puissent interagir hydrodynamiquement entre elles. L'intensité croissante de ces interactions conduit à l'augmentation de la viscosité. Toutefois, pour l'ensemble des suspensions étudiées, la valeur au niveau des plateaux à viscosité constante reste inférieure à la limite de processabilité de 1 Pa.s.

De plus, une **fraction volumique solide maximale** ϕ_{max} peut être identifiée à partir de ce graphe. Il s'agit d'une concentration volumique critique pour laquelle la viscosité de la suspension tend, d'un point de vue mathématique, vers l'infini. En outre, il est également possible d'interpréter ce paramètre comme une charge limite pouvant être obtenue lors de la formulation de la suspension [38]. ϕ_{max} dépend de la forme et de la distribution en taille des particules, mais pas de la taille elle-même. Aussi, sa valeur est liée à l'arrangement géométrique pris par les particules. Ainsi, plusieurs approches analytiques ont permis d'identifier, pour une configuration monodisperse donnée, la valeur théorique de la concentration maximale (Table 3.1).

Table 3.1 – Valeurs théoriques de la fraction volumique solide maximale suivant l'arrangement géométrique pris par les particules d'une suspension monodisperse [70]

Arrangement géométrique	ϕ_{max}
Cubique simple	0,5236
Aléatoire	0,64
Cubique centré	0,6802
Cubique faces centrées	0,7405

Cependant, la valeur théorique, qu'il convient de considérer pour un système réel, est discutée dans la littérature [121]. En effet, plusieurs auteurs considèrent que la fraction volumique solide maximale dépend de la vitesse de cisaillement. D'après Buscall *et al.* [70], aux faibles vitesses, la valeur est proche de celle d'un arrangement aléatoire tandis que, pour des vitesses élevées, elle correspond à un arrangement de type cubique faces centrées. En outre, dans le cas d'une suspension polydisperse, les approches théoriques sont plus complexes étant donné que les plus petites particules peuvent s'insérer dans les espaces interstitiels des arrangements géométriques formés par les plus grosses (cf. Section 3.3).

En pratique, la valeur de ϕ_{max} est déterminée à l'aide de modèles phénoménologiques comme celui de Krieger-Dougherty ou celui de Quemada.

3.2.2 Identification de la fraction volumique solide maximale à l'aide du modèle de Quemada

Dans le cadre de cette étude, le choix a été fait d'utiliser le **modèle de Quemada** [72] pour identifier la concentration volumique maximale en particules. En effet, la pertinence de ce modèle, qui est une version simplifiée de celui de Krieger-Dougherty, a été soulignée dans la littérature [122]. Son équation est rappelée ici :

$$\eta = \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2} \quad \text{soit encore} \quad \sqrt{\frac{\eta_f}{\eta}} = 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \quad (3.1)$$

où η représente la viscosité de la suspension au niveau du plateau à viscosité constante, η_f la viscosité du fluide interstitiel, ϕ la concentration volumique en particules et ϕ_{max} la fraction volumique solide maximale. Aussi, la valeur de η_f a été fixée à 1 mPa.s, c'est-à-dire à la viscosité

de l'eau. Cette hypothèse se justifie au regard de la formulation des suspensions. En particulier, dans le cas de l'alumine, une quantité optimale de dispersant a été considérée. Ainsi, il est possible de supposer que la totalité de ce composé organique est adsorbée à la surface des particules d'alumine et qu'il n'existe pas de résidus dans l'eau. Si cette hypothèse est aussi valable pour la suspension commerciale de silice, alors elle est également vraie pour les mélanges bi-composant.

La fraction volumique solide maximale, qui est finalement l'unique paramètre du modèle de Quemada, est déterminée par régression linéaire (Figure 3.6). Les valeurs identifiées sont indiquées dans la Table 3.2.

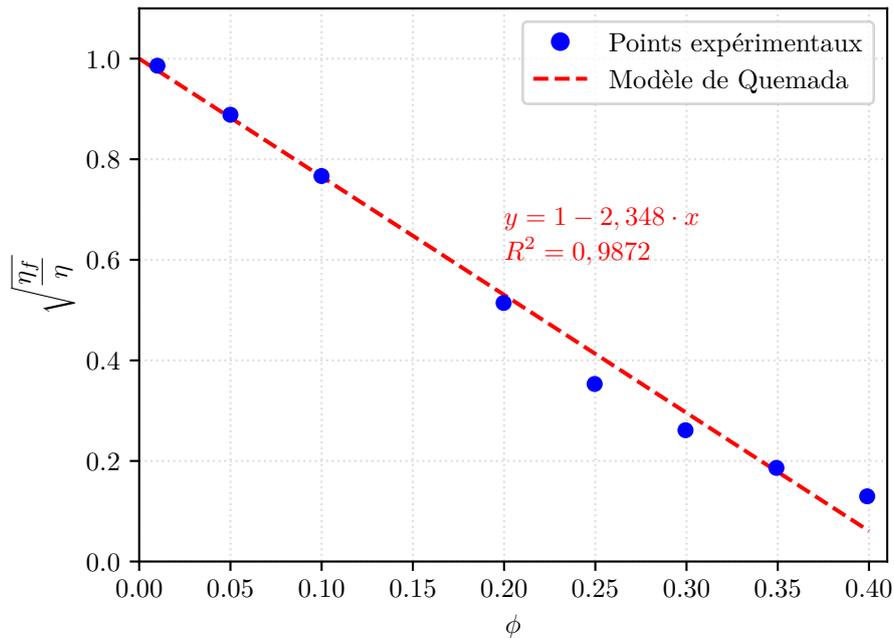


Figure 3.6 – Identification par régression linéaire de la fraction volumique solide maximale des suspensions d'oxydes. L'exemple représenté ici correspond aux suspensions bi-composant (59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2).

Table 3.2 – Fractions volumiques solides maximales des suspensions d'oxydes déterminées à l'aide du modèle de Quemada. La proportion des suspensions bi-composant est 59%vol. Al_2O_3 - 41%vol. SiO_2 .

Suspensions	Silice	Alumine	Bi-composant
Fraction volumique solide maximale ϕ_{max}	0,333	0,402	0,426
Intervalle de confiance à 95% de ϕ_{max}	$\pm 0,021$	$\pm 0,031$	$\pm 0,023$
Coefficient de détermination R^2	0,9932	0,9762	0,9872

Les valeurs de ϕ_{max} identifiées pour les suspensions d'alumine et bi-composant sont proches des plus hautes concentrations volumiques testées. En revanche, dans le cas de la silice, il est important de noter que la valeur identifiée est fortement extrapolée. En effet, la plus haute fraction volumique solide testée est de 23,3%vol. Cependant, pour rappel, il n'était pas possible de considérer des charges plus élevées pour les essais étant donné qu'il s'agit de la concentration du Ludox[®] AS-40 tel que fourni par le fabricant.

Les fractions volumiques solides maximales déterminées pour les suspensions d'oxydes sont comparables à des données de la littérature. En effet, Billotte *et al.* [38] indiquent que la

concentration volumique maximale de suspensions d'alumine ($D_{50} = 0,3 \mu\text{m}$) est de 43,1%vol., en considérant de l'acide nitrique comme dispersant et de l'alcool polyvinylique comme liant. D'autre part, Aimable *et al.* [123] ont identifié une fraction volumique solide maximale de 0,44 pour des suspensions bi-composant alumine-silice (mélange d'AKP-50 et de Ludox[®] AS-40).

Par ailleurs, les valeurs identifiées dans le cas des suspensions monodisperses, c'est-à-dire celles de silice et celles d'alumine, sont significativement inférieures à la valeur théorique, qu'elle soit prise à 0,64 ou à 0,74. En outre, les écarts constatés peuvent être interprétés par le fait que les particules sont maintenues à une certaine distance les unes des autres même si la fraction volumique solide de la suspension est maximale. Autrement dit, contrairement aux configurations théoriques reposant sur des approches de type sphères dures, les surfaces des particules ne sont pas en contact direct. Ainsi, cela revient à considérer qu'il existe une couche² répartie de manière homogène autour de chaque particule et que ce sont les enveloppes externes de ces couches qui sont en contact. Par des approches géométriques simples, il est possible d'évaluer l'épaisseur de cette couche pour les deux suspensions monodisperses (Table 3.3). En effet, la présence d'une couche d'épaisseur $e_{\phi,i}$ autour de chaque particule de rayon r_i conduit à un écart entre les valeurs mesurée et théorique de ϕ_{max} tel que :

$$\frac{\phi_{max}^{mesure}}{\phi_{max}^{théorie}} = \frac{r_i^3}{(r_i + e_{\phi,i})^3} \implies e_{\phi,i} = r_i \cdot \left[\frac{1}{\sqrt[3]{\frac{\phi_{max}^{mesure}}{\phi_{max}^{théorie}}}} - 1 \right] \quad (3.2)$$

Table 3.3 – Évaluation de l'épaisseur des couches entourant les particules oxydes des suspensions de silice et d'alumine

Valeurs théoriques de ϕ_{max}	Silice	Alumine
$\phi_{max} = 0,64$	$e_{\phi,s} = 2,9 \pm 0,3 \text{ nm}$	$e_{\phi,a} = 17,2 \pm 3,1 \text{ nm}$
$\phi_{max} = 0,74$	$e_{\phi,s} = 3,7 \pm 0,3 \text{ nm}$	$e_{\phi,a} = 23,2 \pm 3,2 \text{ nm}$

Quelle que soit la valeur théorique considérée, l'évaluation de l'épaisseur est similaire. Ainsi, dans la suite de l'étude, la valeur de 0,74 sera prise comme référence théorique. Ce choix se justifie par le fait que cette valeur est rencontrée pour les fortes vitesses de cisaillement [70], ce qui est le cas dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques. De plus, étant donné qu'il s'agit de la compacité maximale, pouvant être obtenue pour un arrangement cubique faces centrées ou hexagonal compact, il sera plus facile, par rapport au cas aléatoire, de faire des interprétations concernant la configuration des particules, notamment sur le nombre de plus proches voisins, le volume des sites interstitiels et leurs localisations.

Dans le cas des suspensions d'alumine, l'épaisseur $e_{\phi,a}$, évaluée ici, est significativement supérieure à l'épaisseur $e_{d,a}$ de la couche de PMAA adsorbée à la surface des particules. Par conséquent, cela montre que l'éloignement forcé des particules trouve son origine physique au-delà du simple effet stérique. Ainsi, l'approfondissement des interactions physiques responsables de ce phénomène permettra d'interpréter plus finement la fraction volumique solide maximale des suspensions.

2. Le terme de « couche » est utilisé ici pour désigner le volume de fluide interstitiel entourant une particule et pour lequel aucune interpénétration n'est possible avec d'autres éléments.

3.2.3 Interprétation de la fraction volumique solide maximale au regard des interactions entre particules

Dans le cas d'une suspension monodisperse, l'identification de la fraction volumique solide maximale a mis en évidence que, dans l'arrangement géométrique pris par les particules, celles-ci n'étaient pas en contact direct mais étaient maintenues à une certaine distance les unes par rapport aux autres. Aussi, ceci ne peut pas s'expliquer par l'effet stérique seul. D'autres phénomènes physiques interviennent. En outre, bien que cette concentration maximale ait été déterminée à partir des valeurs de viscosités des suspensions dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques, les interactions colloïdales, à travers notamment les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques, sont à considérer. Ainsi, afin d'évaluer l'intensité de ces forces, la théorie D.L.V.O. est appliquée aux suspensions d'alumine.

3.2.3.1 Application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine

Pour rappel, la **théorie D.L.V.O.** établit le bilan des forces attractives et répulsives agissant entre les particules lorsque celles-ci sont dispersées dans une suspension. Dans le cas présent, il s'agit de décrire le potentiel d'interaction entre deux particules d'alumine, supposées parfaitement sphériques, de rayon r_a dont les centres de gravité sont séparés d'une distance d_{aa} . L'épaisseur de la couche de PMAA adsorbée à la surface de l'alumine est négligée étant donné que sa valeur est très petite devant le rayon des particules.

L'attraction entre les particules est représentée à travers les **forces de Van der Waals** dont le potentiel peut s'écrire [49] :

$$V_A = -\frac{A_{aa}}{6} \left[\frac{2r_a^2}{d_{aa}^2 - 4r_a^2} + \frac{2r_a^2}{d_{aa}^2} + \ln \left(1 - \frac{4r_a^2}{d_{aa}^2} \right) \right] \quad (3.3)$$

avec A_{aa} la constante de Hamaker de l'interaction entre deux particules d'alumine dispersées dans de l'eau.

Aussi, le potentiel des **forces de répulsion électrostatique** s'exprime par [124] :

$$V_R = 2\pi\epsilon r_a \psi_d^2 \cdot e^{-\kappa(d_{aa}-2r_a)} \quad (3.4)$$

où ϵ est la permittivité diélectrique, ψ_d le potentiel électrique au plan externe de Helmholtz et κ l'inverse de la longueur de Debye-Hückel. La permittivité diélectrique est obtenue à partir de la permittivité relative ϵ_r de l'eau et de la permittivité du vide ϵ_0 :

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (3.5)$$

Aussi, le potentiel ψ_d peut être assimilé au potentiel zêta. Enfin, la longueur de Debye-Hückel s'exprime par :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

où k_B représente la constante de Boltzmann, T la température, N_A le nombre d'Avogadro, e la charge élémentaire et I la force ionique de la solution. Cette dernière peut être calculée à partir de la conductivité électrique σ_e de la suspension, qui a été mesurée lors des essais de zêtamétrie, suivant la formule empirique [125] :

$$I = 0,013 \cdot \sigma_e \quad (3.7)$$

si I s'exprime en mol.m^{-3} et σ_e en $\mu\text{S.cm}^{-1}$.

L'évolution du potentiel total V_T , correspondant à la somme des potentiels d'attraction V_A et de répulsion V_R , est représentée sur la Figure 3.7 en fonction de la distance de séparation entre les surfaces des particules. Aussi, les valeurs numériques utilisées au cours des calculs sont indiquées dans la Table 3.4.

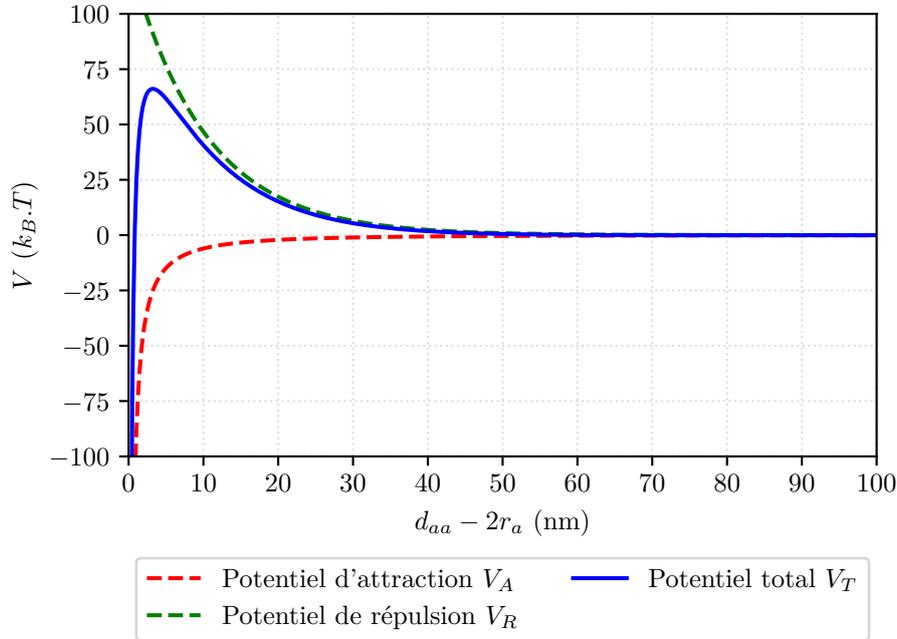


Figure 3.7 – Évolution du potentiel total de la théorie D.L.V.O. en fonction de la distance de séparation entre les surfaces de deux particules d'alumine

Le profil du potentiel total fait apparaître une valeur maximale pour $d_{aa} - 2r_a = 3,2 \text{ nm}$. La hauteur de la barrière énergétique est évaluée à $66 k_B.T$. Étant donné que les suspensions d'alumine ont été formulées afin d'assurer un état dispersé des particules, cette barrière ne peut pas être franchie. Autrement dit, les suspensions sont stables. En outre, ce potentiel s'annule pour $d_{aa} - 2r_a = 63,8 \text{ nm}$ et un minimum secondaire, de faible intensité ($-9 \times 10^{-2} k_B.T$), existe pour $d_{aa} - 2r_a = 81,2 \text{ nm}$.

3.2.3.2 Lien entre les interactions colloïdales et la fraction volumique solide maximale

L'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine montre que les interactions colloïdales sont faibles lorsque la distance entre les particules est grande. En revanche, lorsqu'elles sont proches, l'intensité des forces n'est plus négligeable et la résultante, qui est alors répulsive, limite le rapprochement des particules. Autrement dit, les interactions colloïdales vont maintenir les particules à une certaine distance les unes des autres, même si la fraction volumique solide est maximale. Par conséquent, en considérant que les forces colloïdales sont négligeables lorsque le potentiel total atteint 1% de la hauteur de la barrière énergétique, il est possible d'estimer la distance minimale entre deux particules d'alumine. En outre, cette limite de potentiel présente une valeur de $66 \times 10^{-2} k_B.T$. Ainsi, étant donné que ce seuil est légèrement supérieur à l'énergie moyenne d'agitation thermique $1/2.k_B.T$, il sera, dans l'absolu, peu dépassable. D'après la Figure 3.7, le potentiel V_T atteint cette valeur pour une distance de séparation entre les surfaces

Table 3.4 – Valeurs numériques utilisées lors de l'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine

Valeurs numériques	Commentaires
Constantes	
$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	-
$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	-
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	-
$e = 1,06 \times 10^{-19} \text{ C}$	-
Littérature	
$A_{aa} = 4,76 \times 10^{-20} \text{ J}$	[126]
$\epsilon_r = 81$	[126]
Mesures	
$r_a = 103 \text{ nm}$	(Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical Ltd., UK)
$T = 293 \text{ K}$	Température ambiante (20 °C)
$\zeta = -33,1 \text{ mV}$	Mesuré au pH naturel (Acoustosizer IIs, Colloidal Dynamics LLC, USA)
$\sigma_e = 71,0 \mu\text{S.cm}^{-1}$	Mesurée au pH naturel (Acoustosizer IIs, Colloidal Dynamics LLC, USA)
Calculs	
$\epsilon = 7,17 \times 10^{-10} \text{ F.m}^{-1}$	Eq 3.5
$I = 92,3 \times 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$	Eq 3.7
$\kappa^{-1} = 10,1 \text{ nm}$	Eq 3.6

des particules de 47,9 nm. Or, cet écart est similaire à deux fois l'épaisseur $e_{\phi,a}$ estimée à partir de la fraction volumique solide maximale des suspensions d'alumine ($2e_{\phi,a} = 46,4 \text{ nm}$). Ainsi, dans le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques, la distance entre les particules, estimée à partir de ϕ_{max} , correspond à la limite à partir de laquelle les forces colloïdales ne sont plus négligeables et empêchent un rapprochement. Autrement dit, dans un arrangement correspondant à une charge maximale, les particules d'alumine sont maintenues à une certaine distance les unes des autres du fait des interactions colloïdales.

Bien que la fraction volumique solide maximale ait été identifiée à partir des valeurs de viscosité des suspensions d'alumine sur le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques, l'interprétation de cette concentration limite se fait grâce aux interactions colloïdales. En effet, il est important de rappeler que, dans ce domaine de prédominance, les mouvements browniens et les interactions colloïdales existent également. En particulier, ces dernières sont essentielles puisqu'elles définissent la hauteur du puits de potentiel qui doit être dépassé en permanence par les forces hydrodynamiques. Ainsi, l'énergie dissipée sur ce domaine, et donc le niveau de viscosité qui y est atteint, sont influencés par les interactions colloïdales.

Dans le cas de la silice, l'application directe de la théorie D.L.V.O., avec uniquement les forces de Van der Waals et de répulsion électrostatique, conduit à une distance de séparation entre les surfaces des particules de 12,6 nm (cf. Annexe C). Cette valeur est supérieure à celle de la double épaisseur $e_{\phi,s}$ estimée pour la silice ($2e_{\phi,s} = 7,4 \text{ nm}$). Cependant, plusieurs études de la littérature ont souligné le fait que, dans certains cas dont celui de la silice, la théorie D.L.V.O., ne comprenant que les deux contributions citées précédemment, ne permettait pas de représenter fidèlement les interactions interparticules [127]. En effet, d'autres forces sont à prendre en compte comme les forces d'hydratation [128]. Aussi, étant donné que les suspensions de silice considérées ici mettent en jeu des particules de taille nanométrique, des forces à plus court rayon d'action

interviennent également à cette échelle [129]. Ainsi, un bilan exact des forces attractives et répulsives s'exerçant entre deux particules de silice de taille nanométrique est délicat. Cependant, au regard de cette première approche, il apparaît, tout de même, que les conclusions obtenues pour l'alumine font également sens pour la silice.

En résumé, dans un arrangement correspondant à une charge maximale, les particules d'une suspension monodisperse sont maintenues à une certaine distance les unes des autres du fait des interactions colloïdales existant entre elles. Autrement dit, la valeur de la fraction volumique solide maximale d'une suspension reflète à un niveau macroscopique l'intensité des interactions colloïdales intervenant à une échelle microscopique.

3.3 Influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale

L'influence de la concentration volumique en particules sur la viscosité des suspensions d'oxydes est étudiée à travers l'identification de la fraction volumique solide maximale. Dans le cas des suspensions monodisperses, l'interprétation de ce paramètre indique que, dans un arrangement correspondant à une charge maximale, les particules sont maintenues à une certaine distance les unes par rapport aux autres du fait des interactions colloïdales. En outre, cette concentration limite dépend de la distribution en taille des particules. Ainsi, dans le cas de suspensions bidisperses, le ratio de tailles et la proportion des deux populations de particules vont grandement impacter la valeur de ϕ_{max} [130]. Étant donné que, dans le cas présent, le ratio de tailles des particules des suspensions bi-composant est fixe, l'influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale est étudiée.

3.3.1 Deux domaines d'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice

L'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique solide est représentée sur la Figure 3.8 pour différentes proportions alumine-silice. Pour rappel, les valeurs de viscosité se rapportent à celles des plateaux à viscosité constante, c'est-à-dire au domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques.

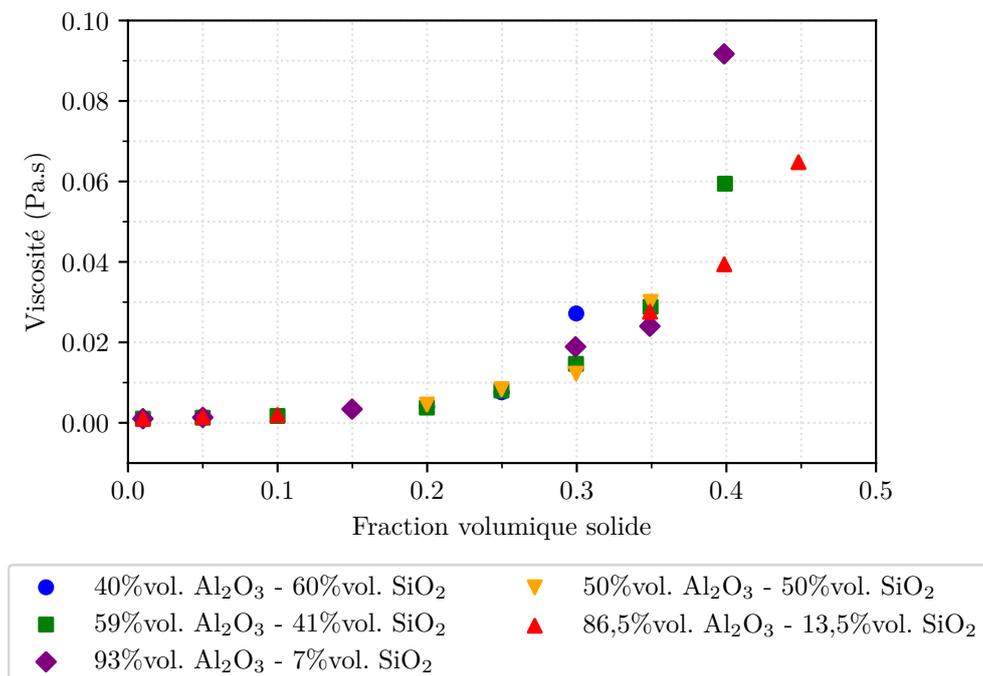


Figure 3.8 – Évolution de la viscosité des suspensions d'oxydes bi-composant, au niveau des plateaux à viscosité constante, en fonction de la fraction volumique solide pour différentes proportions alumine-silice

Comme précédemment, la viscosité des suspensions faiblement chargées en particules correspond à celle du fluide interstitiel seul. Lorsque la concentration volumique augmente, la viscosité devient de plus en plus importante. Aussi, pour chaque proportion, la fraction volumique solide maximale

a été déterminée par régression linéaire à partir du modèle de Quemada. Les valeurs identifiées sont reprises dans la Table 3.5. Elles mettent en évidence que la proportion alumine-silice du mélange a une influence sur la fraction volumique solide maximale de la suspension.

Table 3.5 – Fractions volumiques solides maximales des suspensions d’oxydes bi-composant déterminées à l’aide du modèle de Quemada pour différentes proportions alumine-silice

Proportion d’alumine (%vol.)	40	50	59	86,5	93
Proportion de silice (%vol.)	60	50	41	13,5	7
Fraction volumique maximale ϕ_{max}	0,383	0,408	0,426	0,472	0,420
Intervalle de confiance à 95% de ϕ_{max}	$\pm 0,038$	$\pm 0,040$	$\pm 0,023$	$\pm 0,046$	$\pm 0,041$
Coefficient de détermination R^2	0,9718	0,8757	0,9872	0,9787	0,9803

Dans cette étude, les notations suivantes sont adoptées. ϕ désigne la concentration volumique en particules. Pour les suspensions bi-composant, elle peut atteindre une valeur maximale notée $\phi_{max,II}$, qui correspond donc à la fraction volumique solide maximale identifiée ci-dessus. La concentration ϕ comprend la fraction volumique d’alumine ϕ_a et celle de silice ϕ_s de sorte que $\phi = \phi_a + \phi_s$. La proportion des deux espèces dans le mélange s’exprime à travers la part d’alumine. Elle correspond au ratio $\xi = \frac{\phi_a}{\phi_a + \phi_s}$. Autrement dit, pour $\xi = 1$, il s’agit d’une suspension d’alumine seule tandis que, pour $\xi = 0$, il y a uniquement des particules de silice. Enfin, les fractions volumiques solides maximales de ces deux suspensions monodisperses s’expriment respectivement $\phi_{max,I,a}$ et $\phi_{max,I,s}$.

L’évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice correspond donc au graphe $\phi_{max,II} = f(\xi)$ (Figure 3.9).

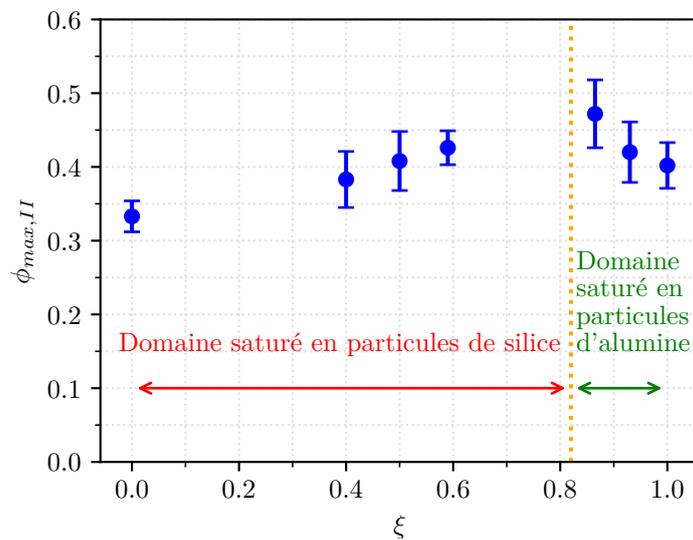


Figure 3.9 – Évolution de la fraction volumique solide maximale $\phi_{max,II}$ en fonction de la proportion alumine-silice ξ du mélange. Les barres d’erreur représentent les intervalles de confiance à 95% des valeurs de $\phi_{max,II}$.

Le profil représenté comprend **deux domaines** :

- le premier, **saturé³ en particules de silice**, situé à gauche, où $\phi_{max,II}$ augmente progressivement avec ξ ;

3. Le terme « saturé » est utilisé ici pour indiquer que, sur un certain domaine, une famille de particules atteint sa fraction volumique solide maximale.

- le second, **saturé en particules d'alumine**, situé à droite, où $\phi_{max,II}$ diminue significativement avec ξ .

Il est important de noter que les valeurs de $\phi_{max,II}$ pouvant être atteintes dans le cas bi-composant dépassent la limite rencontrée pour une suspension monodisperse, ce qui est particulièrement intéressant d'un point de vue du procédé. En effet, d'après le modèle de Quemada, pour une même concentration volumique en particules, la viscosité des suspensions bi-composant sera plus faible que celle des suspensions monodisperses. De plus, les deux courbes semblent s'intersecter au niveau d'un point où la fraction volumique solide maximale atteint sa valeur la plus élevée. Elle sera notée $\phi_{max,II}^*$ et correspond à une proportion ξ^* . Il est possible d'estimer, en première approche, les coordonnées de ce **point maximal**. D'après Greenwood *et al.* [131], si le ratio de tailles entre les particules est suffisamment important, cette configuration maximale est obtenue lorsque les plus grosses particules forment un arrangement compact et que les plus petites viennent saturer l'espace libre. Ainsi, la fraction volumique d'alumine correspond à $\phi_{max,I,a}$, ce qui, en tenant compte de l'épaisseur de la couche répulsive, laisse une fraction volumique libre de $(1 - 0,74)$, où la silice sera présente en concentration maximale $\phi_{max,I,s}$. Autrement dit, $\phi_{max,II}^*$ peut être approchée par :

$$\phi_{max,II}^* = \phi_{max,I,a} + (1 - 0,74) \cdot \phi_{max,I,s} \quad (3.8)$$

et est atteinte pour une proportion alumine-silice :

$$\xi^* = \frac{\phi_{max,I,a}}{\phi_{max,II}^*} \quad (3.9)$$

Numériquement, $\phi_{max,II}^*$ est estimée à 0,489 et ξ^* à 0,82 (représentée sur la Figure 3.9 par une ligne verticale en pointillés). L'existence de ce point maximal est intéressante aussi bien au regard du procédé que du matériau. D'une part, il implique qu'il est possible de charger, initialement, les suspensions de manière plus importante. Ainsi, avant frittage, la porosité du matériau sera plus faible ce qui limitera l'apparition des fissures de retrait lors du traitement thermique. D'un autre côté, ce point maximal peut être avantageux pour les propriétés du matériau. En effet, en plus d'inclure une quantité d'alumine similaire au cas monodisperse, il apporte le plus de particules de silice possibles, ce qui permettra lors du frittage de former un maximum de liaisons siliceuses entre les particules d'alumine.

En outre, afin de décrire quantitativement l'influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale, un modèle analytique a été développé. Il permet, entre autres, de déterminer plus précisément, la position du point $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$.

3.3.2 Construction d'un modèle représentatif

L'effet de ξ sur $\phi_{max,II}$ a été largement étudié expérimentalement [130]. Cependant, cette question reste toujours ouverte d'un point de vue théorique [132] bien que de nombreuses approches ont pu être proposées dans la littérature. Hettiarachchi *et al.* [133] ont dénombré pas moins d'une vingtaine de modèles différents.

La démarche réalisée ici consiste à décrire mathématiquement l'évolution de $\phi_{max,II}$ en fonction de ξ dans les deux domaines identifiés précédemment. Cela permettra, par la suite, de préciser la position du point maximal. En outre, d'après les travaux de McGeary [134] (Figure 3.10), le ratio de tailles des particules $\lambda_r = \frac{r_a}{r_s}$ est suffisamment élevé ($\lambda_r = 8,58$) pour pouvoir formuler certaines hypothèses concernant l'arrangement. Un enrichissement de ce modèle est par ailleurs proposé en Annexe D afin de rendre compte de l'effet du ratio de tailles.

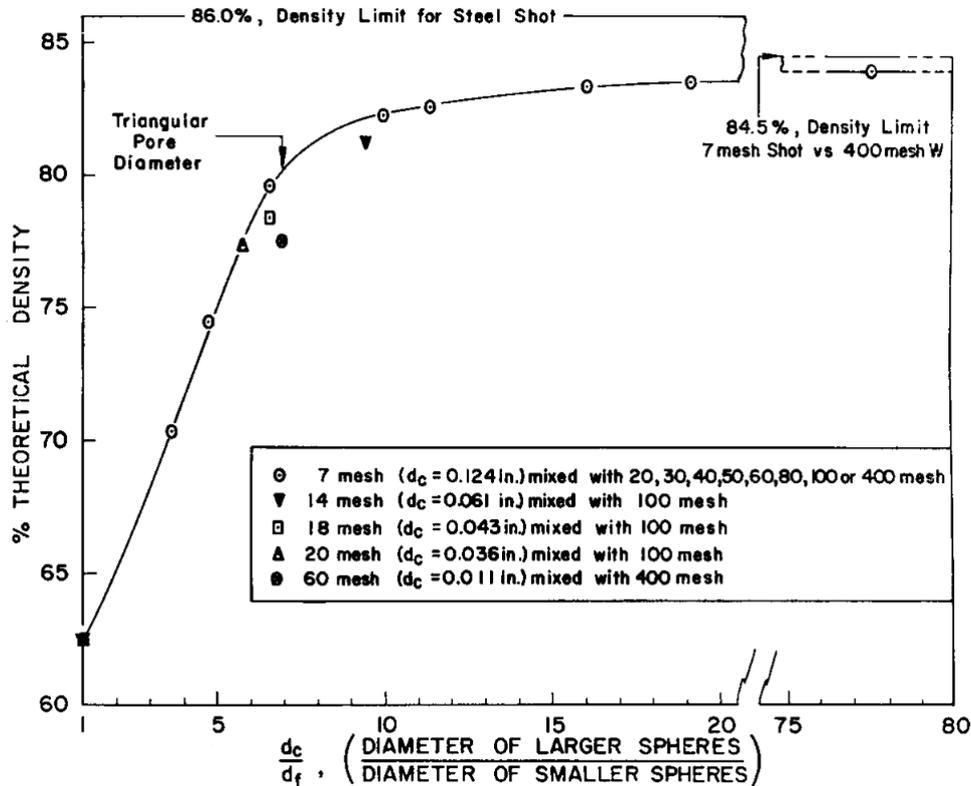


Figure 3.10 – Évolution de la compacité théorique maximale d’une suspension bidisperse en fonction du ratio de tailles entre les particules [134]

3.3.2.1 Évolution de $\phi_{max,II}$ sur le domaine saturé en particules d’alumine

Pour $\xi = 1$, les particules d’alumine saturent le volume avec une fraction volumique $\phi_{max,I,a}$. Pour des valeurs de ξ proches de l’unité, il est possible de supposer que les particules de silice nécessaires au respect de la proportion $Al_2O_3-SiO_2$ peuvent s’insérer dans les sites interstitiels de l’alumine. En effet, dans le cas d’un arrangement compact (cubique faces centrées ou hexagonal compact), des particules de rayon r peuvent s’insérer dans les sites tétraédriques ou octaédriques formés par les particules de rayon R de l’empilement tant que le ratio $\frac{R}{r}$ le permet (Table 3.6). Dans le cas présent, $\frac{r_a}{r_s}$ est égal à 8,58. Autrement dit, une telle insertion est possible.

Table 3.6 – Tailles des sites interstitiels d’un empilement compact de particules

Sites interstitiels	R/r
Sites tétraédriques	$\frac{1}{\sqrt{6}/2-1} = 4,44$
Sites octaédriques	$\frac{1}{\sqrt{2}-1} = 2,42$

Ainsi, la fraction volumique $\phi_{max,II}$ s’écrit :

$$\phi_{max,II} = \phi_a + \phi_s = \phi_{max,I,a} + \phi_s \quad (3.10)$$

sachant que la proportion ξ peut s’exprimer par :

$$\xi = \frac{\phi_a}{\phi_a + \phi_s} = \frac{\phi_{max,I,a}}{\phi_{max,II}} \quad (3.11)$$

L'équation de l'évolution de $\phi_{max,II}$ dans le domaine saturé en particules d'alumine s'écrit donc :

$$\phi_{max,II} = \frac{\phi_{max,I,a}}{\xi} \quad (3.12)$$

De plus, l'insertion des particules de silice dans les espaces interstitiels de l'alumine est possible tant qu'il n'y a pas de saturation. Sinon, le point maximal $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$ est alors atteint.

3.3.2.2 Évolution de $\phi_{max,II}$ sur le domaine saturé en particules de silice

Pour $\xi = 0$, les particules de silice saturent le volume avec une fraction volumique $\phi_{max,I,s}$. Pour atteindre des valeurs de ξ plus élevées, il est nécessaire, à volume total constant, de remplacer un volume de suspension saturé en silice par des particules d'alumine. Pour une proportion ξ donnée, une fraction ϕ_a d'alumine est nécessaire. À cela correspond une fraction volumique libre égale à $1 - \phi_a \cdot (1 + \frac{e_{II}}{r_a})^3$ puisque les particules d'alumine sont recouvertes d'une couche d'épaisseur e_{II} évitant le contact direct avec d'autres particules. Ici, e_{II} est un paramètre du modèle. En effet, bien que l'épaisseur de la couche ait été déterminée dans le cas monodisperse, il a été montré qu'elle dépendait de l'intensité des interactions colloïdales. Or, dans le cas présent, des interactions alumine-silice interviennent également et elles sont répulsives d'après le potentiel zêta. Ainsi, afin de les prendre en compte, il a été supposé que leurs effets sur la branche saturée en silice impliquaient uniquement une modification de l'épaisseur de la couche autour de l'alumine. Par la suite, puisque le ratio de tailles entre les particules est élevé, il est possible de dire que le volume libre est saturé en particules de silice. Par conséquent, il convient d'exprimer, d'une part, la fraction volumique maximale $\phi_{max,II}$:

$$\phi_{max,II} = \phi_a + \phi_s = \phi_a + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 - \phi_a \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3\right) \quad (3.13)$$

et, d'autre part, la proportion ξ :

$$\xi = \frac{\phi_a}{\phi_a + \phi_s} = \frac{\phi_a}{\phi_a + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 - \phi_a \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3\right)} \quad (3.14)$$

Cette dernière équation permet alors d'en déduire ϕ_a :

$$\phi_a = \frac{\phi_{max,I,s}}{1/\xi - 1 + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \quad (3.15)$$

Au final, l'équation de l'évolution de $\phi_{max,II}$ dans le domaine saturé en particules de silice s'écrit donc :

$$\phi_{max,II} = \phi_{max,I,s} \cdot \frac{1/\xi}{1/\xi - 1 + \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a}\right)^3} \quad (3.16)$$

3.3.2.3 Un modèle représentatif permettant de déterminer la position du point maximal $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$

Tout d'abord, le paramètre e_{II} a été déterminé par la méthode des moindres carrés à partir des points expérimentaux se situant dans le domaine saturé en particules de silice. Sa valeur est évaluée à $e_{II} = 24,96$ nm. Celle-ci est comparable à l'estimation de l'épaisseur de la couche répulsive présente autour des particules d'alumine dans le cas d'une suspension monodisperse ($e_{\phi,a} = 23,2 \pm 3,2$ nm). Ce résultat implique donc qu'au-delà des interactions alumine-alumine et

silice-silice qui définissent une couche répulsive autour des particules de leurs familles respectives, les interactions alumine-silice empêchent l'interpénétration de ces couches entre les différentes espèces. En utilisant cette valeur de e_{II} , le modèle proposé pour décrire l'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice est représenté sur la Figure 3.11.

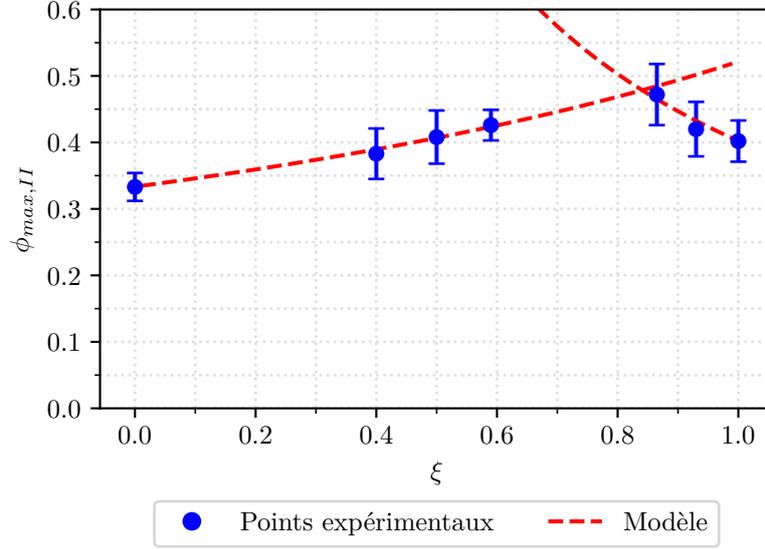


Figure 3.11 – Comparaison aux données expérimentales du modèle analytique proposé pour représenter l'évolution de la fraction volumique solide maximale en fonction de la proportion alumine-silice

La comparaison de ce modèle avec les points expérimentaux permet de conclure que celui-ci décrit fidèlement l'évolution de $\phi_{max,II}$ en fonction de ξ . Autrement dit, ce résultat valide les hypothèses concernant l'arrangement des particules dans les deux domaines. De plus, il permet de déterminer la position du point $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$. En effet, l'égalisation des expressions proposées dans chacun des domaines permet d'écrire :

$$\phi_{max,II}^* = \phi_{max,I,s} + \phi_{max,I,a} \cdot \left(1 - \phi_{max,I,s} \cdot \left(1 + \frac{e_{II}}{r_a} \right)^3 \right) \quad (3.17)$$

et donc :

$$\xi^* = \frac{\phi_{max,I,a}}{\phi_{max,II}^*} \quad (3.18)$$

Numériquement, $\phi_{max,II}^*$ est évaluée à 0,479 et ξ^* à 0,84. En outre, ces valeurs sont proches de celles obtenues en première approche. Le faible écart observé peut être expliqué par la légère différence entre les diverses valeurs d'épaisseurs de la couche répulsive de l'alumine $e_{\phi,a}$ et e_{II} .

En conclusion, le modèle analytique développé dans cette section permet de rendre compte de l'influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale.

3.4 Approche adimensionnelle des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu

La première partie de ce chapitre (cf. Section 3.1) a mis en évidence que le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes est gouverné par trois phénomènes physiques : les mouvements browniens, les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques. Bien qu'ils coexistent au sein d'une suspension, l'un d'eux peut prédominer sur les deux autres suivant la concentration volumique en particules et suivant la vitesse de cisaillement qui est appliquée. Plus précisément, aux faibles vitesses, les suspensions faiblement chargées sont dominées par les mouvements browniens. Plus la concentration volumique en particules augmente, plus les interactions colloïdales deviennent importantes. Toutefois, dans les deux cas, les interactions hydrodynamiques deviennent supérieures si la vitesse de cisaillement est suffisamment élevée.

Lors de la description du comportement rhéologique, les frontières entre les différents domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu ont été identifiées qualitativement. L'objectif de cette dernière section est d'appliquer une approche adimensionnelle afin de pouvoir délimiter plus quantitativement ces frontières.

3.4.1 Analyse adimensionnelle des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu - Cas des suspensions d'alumine

L'analyse adimensionnelle réalisée dans cette section s'appuie sur la classification rhéophysique des suspensions proposée par Coussot et Ancy [65] et rappelée à la Figure 3.12.

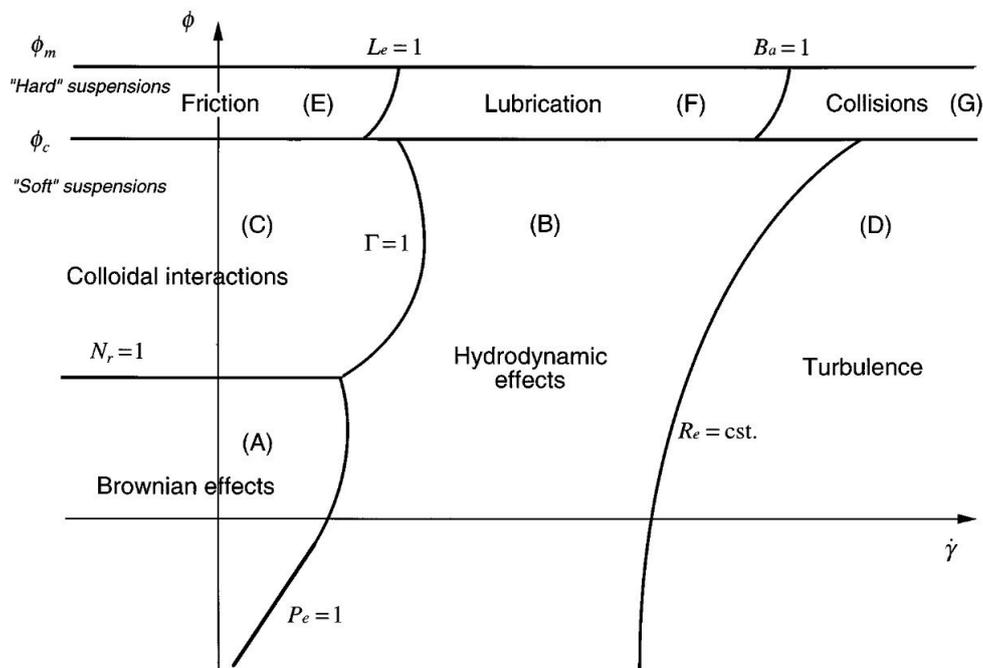


Figure 3.12 – Classification rhéophysique des suspensions [65]. Une échelle logarithmique est considérée pour la vitesse de cisaillement.

En particulier, les trois domaines de prédominance des mouvements browniens, des interactions colloïdales et des interactions hydrodynamiques apparaissent ici. L'objectif est donc de tracer les différentes frontières sur les rhéogrammes des suspensions d'oxydes de cette étude (cf. Figures 3.2, 3.3 et 3.4) en commençant par les suspensions d'alumine. Autrement dit, cela permet de représenter, sur un même graphe, les phénomènes prédominants et le comportement rhéologique. La démarche consiste, tout d'abord, à identifier la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions colloïdales. Puis, il s'agit d'établir les limites permettant le passage de ces régions respectives vers le domaine de prédominance des interactions hydrodynamiques.

3.4.1.1 Frontière entre les mouvements browniens et les interactions colloïdales

Pour rappel, les mouvements browniens correspondent aux déplacements aléatoires des particules du fait de l'agitation thermique. De plus, les forces colloïdales conduisent à l'existence d'un potentiel d'interaction entre les particules. Celui-ci devient significatif à partir d'une certaine concentration volumique. Un réseau d'interactions fortes existe alors au sein de la suspension. Lorsque cette dernière subit un écoulement infiniment lent, les deux phénomènes sont en compétition. Si la concentration volumique reste faible, alors les mouvements browniens sont suffisamment énergétiques pour briser continuellement le réseau formé par les particules. En revanche, lorsque la concentration en particules augmente, les mouvements browniens deviennent négligeables et les particules forment un réseau qui a le temps de rétablir sa structure. La transition entre ces deux domaines peut être quantifiée à travers le **rappor** N_r de l'énergie nécessaire pour extraire une particule de son environnement Ψ_0 et de l'énergie moyenne d'agitation thermique $k_B T$ [65] :

$$N_r = \frac{\Psi_0}{k_B T} \quad (3.19)$$

Autrement dit, lorsque N_r est très grand devant 1, les interactions colloïdales sont prédominantes par rapport aux mouvements browniens et inversement si $N_r \ll 1$. Ainsi, la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions colloïdales est centrée autour de $N_r = 1$.

Des approches reposant sur de la mécanique statistique permettent d'exprimer littéralement le module de cisaillement [135]. Deux contributions interviennent. La première est liée à l'énergie moyenne d'agitation thermique tandis que la seconde rend compte de la contribution de l'environnement à travers le potentiel d'interaction entre deux entités solides et la distribution volumique des particules. Ainsi, en assimilant cette dernière à l'énergie nécessaire pour extraire une particule de son environnement, il est possible d'obtenir une expression de Ψ_0 dont une forme simplifiée est [136] :

$$\Psi_0 = \frac{q_v \phi_{max}}{5\pi d n_v} \cdot \left(\frac{4}{d} \cdot \frac{\partial V_T(d)}{\partial d} + \frac{\partial^2 V_T(d)}{\partial^2 d} \right) \quad (3.20)$$

où q_v représente la coordinence⁴, ϕ_{max} la fraction volumique solide maximale ($\phi_{max} = 0,402$ pour l'alumine), d la distance caractéristique moyenne entre les centres de gravité de deux particules voisines, n_v le nombre de particules par unité de volume (ou nombre de densité) et V_T le potentiel total d'interaction entre deux particules.

En supposant que l'arrangement géométrique, pris par les particules lorsque la fraction volumique solide est maximale, est de type cubique faces centrées et que celui-ci est conservé pour des

4. La coordinence d'une particule dans un arrangement correspond au nombre de particules voisines les plus proches dans les trois directions de l'espace par rapport à cette particule centrale.

fractions volumiques plus faibles mais sous une forme « expansée », alors la valeur de q_v est égale à 12. En outre, le nombre n_v dépend de la concentration volumique en particules ϕ [106] :

$$n_v = \frac{\phi}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (3.21)$$

avec r le rayon des particules ($r = 103$ nm dans le cas de l'alumine). Il en est de même pour la distance d [106] :

$$d = 2 \cdot (r + e_\phi) \cdot \left(\frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-1/3} \quad (3.22)$$

Cette relation traduit le fait que lorsque la concentration volumique de la suspension est égale à la fraction volumique solide maximale, alors les particules sont en contact. Or, dans le cas des suspensions d'alumine, il a été montré que, dans l'arrangement correspondant à une charge maximale, les particules ne sont pas en contact direct mais que ce sont les enveloppes externes des couches répulsives (d'épaisseur $e_{\phi,a} = 23,2$ nm) qui sont en contact. Autrement dit, dans ce cas, la distance entre les centres de gravité des particules correspond au double de la somme du rayon des particules et de l'épaisseur de la couche répulsive. Ainsi, la distance d augmente lorsque la concentration volumique s'éloigne de sa valeur maximale. Enfin, dans le cas de l'alumine, le potentiel V_T a été calculé dans la Section 3.2.3.1 à l'aide de la théorie D.L.V.O.

Par conséquent, l'énergie Ψ_0 peut être vue comme une fonction de la concentration volumique en particules. Ainsi, il est possible d'identifier la fraction volumique solide de la suspension associée au cas $N_r = 1$, c'est-à-dire à l'égalité $\Psi_0 = k_B T$. Dans le cas de l'alumine, cette fraction, notée $\phi_{N_r=1}$, est estimée à 0,233. Cette valeur est cohérente avec celle identifiée qualitativement lors de la description du comportement rhéologique de ces suspensions puisqu'elle est bien comprise entre 20,0% et 24,9%vol.

Toutefois, pour délimiter cette frontière sur le rhéogramme, il faudrait représenter l'évolution de la viscosité $\eta_{N_r=1}$ d'une suspension d'alumine chargée à cette concentration $\phi_{N_r=1}$ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Or, l'énergie Ψ_0 nécessaire pour extraire une particule de son environnement conduit à l'existence d'une contrainte seuil τ_s pouvant être définie par [137] :

$$\tau_s = (0,016 + 0,52\phi) \cdot \Psi_0 \cdot d^{-3} \quad (3.23)$$

En effet, pour provoquer l'écoulement d'une suspension concentrée, il faut briser le réseau formé par les particules. C'est-à-dire qu'il faut leur permettre localement de s'éloigner ou de se rapprocher mutuellement malgré les interactions colloïdales qui s'y exercent. Autrement dit, au niveau macroscopique, un effort suffisant (seuil de contrainte) doit être appliqué pour permettre l'écoulement. Le comportement rhéologique de la suspension, comprenant un domaine rhéofluidifiant suivi d'un plateau à viscosité constante, peut alors être simplement représenté par un modèle de Bingham [61] tel que :

$$\tau = \tau_s + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (3.24)$$

où η_p correspond, ici, à la viscosité de la suspension au niveau du plateau à viscosité constante, c'est-à-dire pour des vitesses de cisaillement élevées. Celle-ci peut être estimée à partir du modèle de Quemada.

En conclusion, la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions colloïdales pourra être délimitée sur le rhéogramme des suspensions d'alumine

par l'équation :

$$\eta_{N_r=1} = \frac{(0,016 + 0,52\phi_{N_r=1}) \cdot k_B T \cdot \frac{\phi_{N_r=1}}{\phi_{max}}}{8 \cdot \dot{\gamma} \cdot (r + e_\phi)^3} + \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi_{N_r=1}}{\phi_{max}}\right)^{-2} \quad (3.25)$$

3.4.1.2 Frontière entre les mouvements browniens et les interactions hydrodynamiques

Pour de faibles vitesses de cisaillement, si la concentration volumique en particules d'alumine est inférieure à $\phi_{N_r=1} = 0,233$, alors les mouvements browniens prédominent. Dès lors, l'augmentation de la vitesse de cisaillement favorise la prédominance des interactions hydrodynamiques. La transition entre ces deux domaines peut se traduire à travers le rapport entre l'énergie des dissipations hydrodynamiques et l'énergie moyenne d'agitation thermique. Il s'agit du **nombre de Péclet** (Pe) qui s'exprime par [65] :

$$Pe = \frac{K\mu d^2 \dot{\gamma}}{k_B T} \quad (3.26)$$

K représente un facteur de forme égal à $6\pi r$ en supposant que les particules sont des sphères parfaites de rayon r et μ peut être assimilé à la viscosité du fluide interstitiel η_f [106]. Aussi, l'influence de la concentration volumique en particules se retrouve à travers l'expression de la distance d (Eq 3.22). Si le nombre Pe est très grand devant 1, alors les interactions hydrodynamiques prédominent. Inversement, les mouvements browniens sont plus importants lorsque $Pe \ll 1$. Autrement dit, la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions hydrodynamiques est centrée autour de $Pe = 1$.

Pour une suspension de fraction volumique donnée, il est alors possible d'estimer la vitesse de cisaillement entre les domaines de prédominance :

$$\dot{\gamma}_{Pe=1} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta_f d^2} \quad (3.27)$$

Cependant, pour pouvoir représenter complètement cette frontière sur le rhéogramme, il est nécessaire d'y associer une valeur de viscosité $\eta_{Pe=1}$. Or, étant donné les domaines de part et d'autre de celle-ci, il est possible de considérer qu'il s'agit de la viscosité de la suspension au niveau du plateau à viscosité constante, qui peut être estimée à l'aide du modèle de Quemada.

Par conséquent, la courbe de représentation paramétrique

$$\left(\dot{\gamma}_{Pe=1} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta_f d^2} ; \eta_{Pe=1} = \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-2} \right) \quad (3.28)$$

constitue la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions hydrodynamiques pour les suspensions d'alumine de concentration volumique ϕ inférieure à $\phi_{N_r=1} = 0,233$.

3.4.1.3 Frontière entre les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques

En revanche, si la fraction volumique de la suspension d'alumine est supérieure à $\phi_{N_r=1} = 0,233$, alors ce sont les interactions colloïdales qui gouvernent le comportement rhéologique aux faibles vitesses de cisaillement. Toutefois, lorsque la vitesse de cisaillement est suffisamment élevée,

les interactions hydrodynamiques prédominent. La transition entre ces deux domaines peut se traduire à l'aide du **nombre adimensionnel** Γ [65] :

$$\Gamma = \frac{K \mu d^2 \dot{\gamma}}{\Psi_0} \quad (3.29)$$

Ce nombre fait intervenir des grandeurs déjà présentées. En effet, il correspond au ratio de l'énergie des dissipations hydrodynamiques et de l'énergie nécessaire pour extraire une particule de son environnement. Aussi, si Γ est très petit devant 1, alors les interactions colloïdales prédominent sur les interactions hydrodynamiques et inversement si $\Gamma \gg 1$. Par conséquent, la frontière entre ces deux domaines est centrée autour de $\Gamma = 1$.

En particulier, il est possible d'estimer la vitesse de cisaillement d'une suspension de concentration volumique donnée au niveau de cette ligne par :

$$\dot{\gamma}_{\Gamma=1} = \frac{\Psi_0}{6\pi r \eta_f d^2} \quad (3.30)$$

sachant que Ψ_0 s'exprime à partir de l'équation 3.20. Cette vitesse $\dot{\gamma}_{\Gamma=1}$ correspond, en outre, à un seuil critique au-delà duquel le réseau initial formé par les particules n'a plus le temps de se reconstituer.

De même que précédemment, l'estimation de la viscosité au niveau du plateau à viscosité constante à l'aide du modèle de Quemada est nécessaire pour pouvoir représenter complètement cette limite sur le rhéogramme.

En conclusion, la frontière entre le domaine de prédominance des interactions colloïdales et celui des interactions hydrodynamiques pour les suspensions d'alumine de concentration volumique ϕ supérieure à $\phi_{N_r=1} = 0,233$ correspond à la courbe de représentation paramétrique :

$$\left(\dot{\gamma}_{\Gamma=1} = \frac{\Psi_0}{6\pi r \eta_f d^2} ; \eta_{\Gamma=1} = \eta_f \cdot \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-2} \right) \quad (3.31)$$

3.4.1.4 Représentation de ces frontières sur le rhéogramme des suspensions d'alumine

Les expressions établies précédemment (Eq 3.25, 3.28 et 3.31) permettent ainsi de représenter les différentes frontières sur le rhéogramme des suspensions d'alumine (Figure 3.13).

Il est important de noter que ces frontières délimitent fidèlement les domaines identifiés lors de la description du comportement rhéologique. En effet, pour des suspensions faiblement chargées, les courbes ne semblent pas s'organiser suivant un certain ordre du fait de la prédominance des mouvements browniens. En revanche, lorsque la concentration est suffisamment élevée, un tel ordre apparaît. De plus, la viscosité des suspensions augmente significativement. Les interactions colloïdales prédominent. En outre, dans les deux cas, l'augmentation de la vitesse de cisaillement favorise la prédominance des interactions hydrodynamiques. À ce niveau, la viscosité atteint un plateau. De plus, les vitesses de cisaillement marquant le début de celui-ci varient suivant le phénomène physique à surpasser. En effet, comme les mouvements browniens nécessitent l'apport d'une faible énergie pour pouvoir devenir négligeables, la vitesse de cisaillement à la frontière est faible. En revanche, les interactions colloïdales, étant plus fortes, nécessitent plus d'énergie, ce qui se traduit par des vitesses de cisaillement plus élevées.

De plus, quelques remarques peuvent être formulées. Tout d'abord, en accord avec la classification rhéophysique de Coussot et Ancy [65], il existe un **point triple** pour lequel les intensités

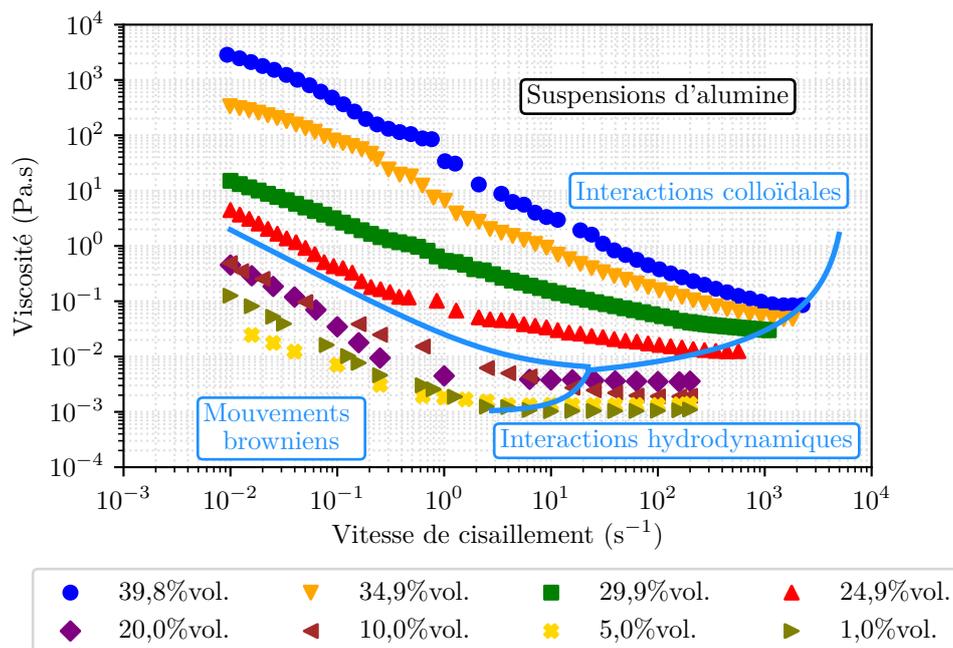


Figure 3.13 – Représentation des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu sur le rhéogramme des suspensions d'alumine

des trois phénomènes physiques sont équivalentes. Les coordonnées de ce point sont ($\dot{\gamma} = 22 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 0,233$). La viscosité associée est de $5 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$. Aussi, au regard des procédés par voie liquide, la fraction volumique solide $\phi_{N_r=1}$ définit un seuil de concentration en particules à partir duquel l'intensité des interactions colloïdales implique une modification majeure du comportement rhéologique. Autrement dit, il sera préférable de considérer, lors de la mise en œuvre, des suspensions ayant une charge volumique inférieure à cette limite afin de conserver un niveau de viscosité acceptable pour la processabilité. Enfin, il est important de souligner le fait que les frontières telles qu'elles ont été exprimées ci-dessus, en considérant que les nombres adimensionnels étaient égaux à 1, ne sont pas si brutales. En effet, la transition d'un domaine à un autre se fait progressivement. Autrement dit, à proximité des frontières, la prédominance d'un phénomène sur un autre n'est pas si prononcée. La Figure 3.14 montre la délimitation des domaines de prédominance en considérant des valeurs de nombres adimensionnels proches de 1.

En conclusion, l'approche adimensionnelle proposée dans cette section permet de connaître, pour une suspension d'alumine de concentration volumique ϕ donnée, le phénomène physique qui gouverne son comportement, et donc son niveau de viscosité, suivant la vitesse de cisaillement qui lui est appliquée (Figure 3.15).

3.4.2 Les limites de l'approche

L'approche adimensionnelle réalisée précédemment permet de représenter fidèlement les frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu dans le cas des suspensions d'alumine. L'application de cette démarche pour les autres suspensions d'oxydes de cette étude, que sont les suspensions de silice et les suspensions bi-composant, permet de discuter des limites de l'approche lorsque des particules nanométriques interviennent ou lorsque la suspension comprend au moins deux populations de particules.

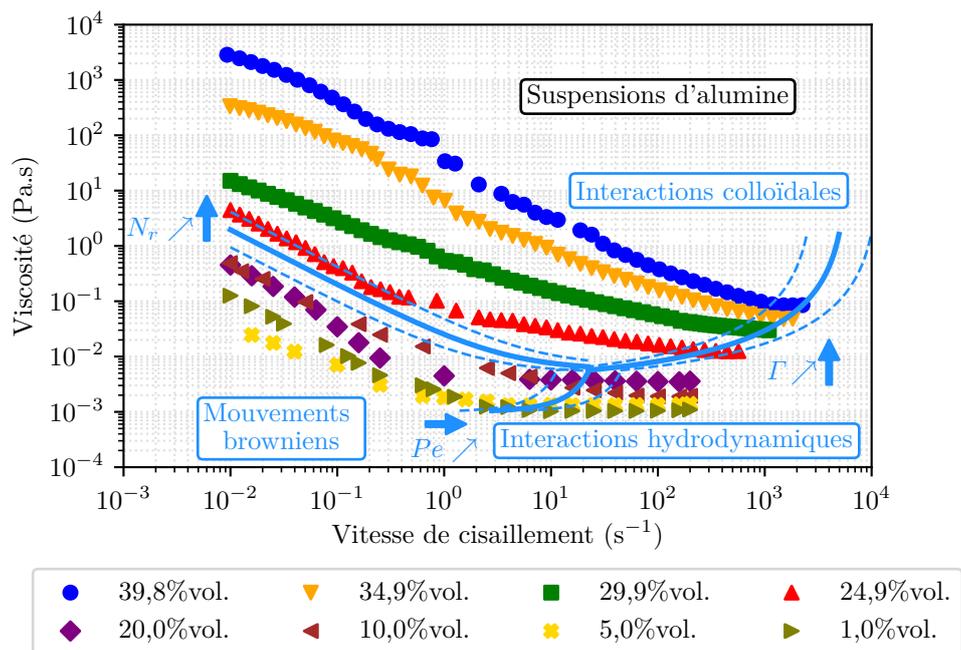


Figure 3.14 – Représentation des frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu sur le rhéogramme des suspensions d'alumine pour différentes valeurs de nombres adimensionnels. Les traits continus correspondent aux nombres adimensionnels égaux à 1. Les traits discontinus correspondent à des bornes inférieures (nombres adimensionnels égaux à $1/2$) et supérieures (nombres adimensionnels égaux à 2).

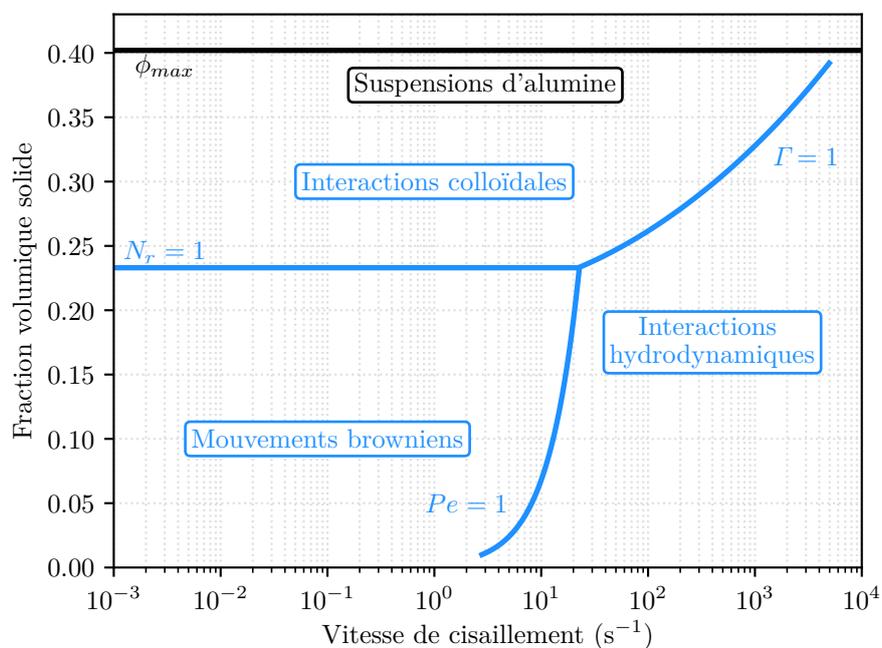


Figure 3.15 – Classification rhéophysique des suspensions d'alumine

3.4.2.1 Cas des suspensions de particules nanométriques

Les suspensions de silice considérées dans ces travaux font intervenir des particules de taille nanométrique ($r_s = 12$ nm). Lors de la description du comportement rhéologique de ces suspensions (cf. Section 3.1), il avait été montré que, pour les concentrations volumiques testées, seuls deux phénomènes physiques pouvaient être identifiés : les mouvements browniens et les interactions hydrodynamiques. En effet, la fraction volumique du Ludox[®] AS-40 tel que fourni par le fabricant (23,3%vol.) ne permettait pas d'avoir une charge suffisamment élevée dans la suspension pour faire intervenir les interactions colloïdales de manière significative.

L'identification de la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions colloïdales devrait permettre de retrouver ce résultat. Pour cela, il suffit de déterminer la fraction volumique solide correspondant au cas $N_r = 1$. L'expression de Ψ_0 (Eq 3.20) est ici appliquée au cas de la silice. Dès lors, la concentration volumique $\phi_{N_r=1}$ est évaluée à 0,115. Ce résultat est différent de celui observé expérimentalement. Ceci s'explique par le fait que l'application de la théorie D.L.V.O. est incomplète. En effet, comme cela a été discuté précédemment (cf. Section 3.2.3.2), d'autres forces, en plus de celles de Van der Waals et de répulsion électrostatique, sont à prendre en compte pour pouvoir décrire précisément les interactions entre deux particules de silice.

En outre, la transition entre la partie rhéofluidifiante et le plateau à viscosité constante des rhéogrammes des suspensions de silice correspond ici à la frontière entre le domaine de prédominance des mouvements browniens et celui des interactions hydrodynamiques. Il suffit donc de calculer la vitesse de cisaillement au niveau de cette frontière à l'aide de la formule :

$$\dot{\gamma}_{Pe=1} = \frac{k_B T}{6\pi r r_f \eta_f d^2} \text{ avec } d = 2 \cdot (r + e_\phi) \cdot \left(\frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-1/3} \quad (3.32)$$

sachant que, dans le cas de la silice, $e_\phi = 3,2$ nm et $\phi_{max} = 0,333$. Pour les suspensions testées, l'application de ce calcul conduit à dire que la vitesse de cisaillement correspondant à la transition entre les deux domaines est de l'ordre de 10^3 - 10^4 s⁻¹. Or, d'après le rhéogramme des suspensions de silice (Figure 3.2), ce passage a lieu autour de 1 s⁻¹, ce qui correspondrait à un nombre de Péclet de 10^3 - 10^4 suivant la charge en particules. Autrement dit, la vitesse de cisaillement au niveau de la frontière est surestimée de plus de trois ordres de grandeur. Ceci montre que la définition du nombre Pe présente certaines limites qui sont dues au fait que les particules mises en jeu sont ici de taille nanométrique. En effet, cette définition repose sur la loi de Stokes-Einstein [138, 139] permettant d'exprimer le coefficient de diffusion lié aux mouvements browniens dans le liquide :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r r_f \eta_f} \quad (3.33)$$

L'établissement de cette loi suppose que les dimensions des particules sont grandes devant celles des molécules du solvant. Or, avec des particules nanométriques dispersées dans de l'eau, cette hypothèse devient discutable. En effet, il a été rapporté dans la littérature qu'il existe une taille critique en dessous de laquelle la loi de Stokes-Einstein n'est plus valide [140]. Seulement, l'estimation de cette limite n'a pu se faire que de manière qualitative. Cette taille critique est de l'ordre de quelques nanomètres. Enfin, l'origine de cette déviation demeure actuellement une question ouverte. En effet, Baer *et al.* [141] ont réalisé récemment plusieurs simulations de dynamique moléculaire afin d'identifier les phénomènes physiques gouvernant la diffusion à l'échelle nanométrique.

En conclusion, l'application de l'approche adimensionnelle aux suspensions de silice a permis de mettre en évidence que celle-ci présente certaines limites notamment lorsque des particules sont

de taille nanométrique et qu'il est nécessaire d'identifier les phénomènes physiques intervenant à cette échelle pour pouvoir rendre compte plus finement du comportement rhéologique des suspensions.

3.4.2.2 Cas des suspensions multi-composant ou polydisperses

L'approche adimensionnelle repose sur une description du réseau formé par les particules et sur une évaluation de l'intensité des interactions qui y règnent. Elle permet d'identifier fidèlement les domaines de prédominance des différents phénomènes physiques mis en jeu pour des suspensions faisant intervenir des particules monodisperses et de même nature chimique dont la taille est supérieure à des dimensions nanométriques.

Cependant, dans le cas de suspensions comprenant des particules de tailles différentes et/ou de natures chimiques différentes, d'autres paramètres présentent également une influence sur le réseau et sur les interactions. Entre autres, il a été mis en évidence que la proportion alumine-silice des suspensions bi-composant de l'étude a une influence sur la fraction volumique solide maximale. Ce qui est aussi vrai pour le ratio de tailles entre les particules. Autrement dit, ces deux paramètres vont avoir un impact sur le réseau formé par les particules et sur leurs interactions.

Par conséquent, l'approche adimensionnelle doit prendre en compte l'influence de ces différents paramètres pour pouvoir être appliquée sur des suspensions multi-composant et/ou polydisperses et ainsi permettre l'identification des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu.

3.5 Conclusion du chapitre

Le comportement rhéologique des suspensions d'oxydes, aussi bien primaires que bi-composant, a été étudié lors de la phase de montée en vitesse de cisaillement, c'est-à-dire lors de la déstructuration de la matière. Il comporte un domaine rhéofluidifiant qui est suivi d'un plateau à viscosité constante. En outre, trois phénomènes physiques gouvernent ce comportement. Il s'agit des mouvements browniens, des interactions colloïdales et des interactions hydrodynamiques. Ils coexistent tous au sein d'une suspension, mais suivant la concentration volumique en particules et suivant la vitesse de cisaillement qui est appliquée, l'un de ces phénomènes va prédominer devant les deux autres. Aux faibles vitesses de cisaillement, les suspensions faiblement chargées sont dominées par les mouvements browniens. Plus la fraction volumique solide est élevée, plus les interactions colloïdales deviennent importantes. Dans tous les cas, l'augmentation de la vitesse de cisaillement conduit, à partir d'un certain niveau, à la prédominance des interactions hydrodynamiques.

La concentration volumique en particules constitue la caractéristique principale d'une suspension. Plus la valeur de ce paramètre est élevée, plus la viscosité est importante. Par ailleurs, l'influence de cette caractéristique sur la viscosité peut être représentée à l'aide du modèle de Quemeda et, en particulier, à travers l'identification de la fraction volumique solide maximale.

Dans le cas de suspensions monodisperses, l'analyse de cette concentration limite implique que, dans un arrangement correspondant à une charge maximale, les particules ne sont pas en contact direct mais restent éloignées les unes par rapport aux autres. Cette distanciation est due aux interactions colloïdales. Ce résultat a été illustré à travers l'application de la théorie D.L.V.O. aux suspensions d'alumine. Ainsi, la fraction volumique solide maximale reflète à un niveau macroscopique l'intensité des interactions colloïdales intervenant à une échelle microscopique.

Dans le cas des suspensions bi-composant, la fraction volumique solide maximale dépend de la distribution en taille des particules, c'est-à-dire, entre autres, du ratio de tailles et de la proportion des deux espèces dans le mélange.

L'influence de la proportion alumine-silice sur la fraction volumique solide maximale a été examinée pour le ratio de tailles mis en jeu par les matières premières de l'étude. En particulier, la fraction $\phi_{max,II}$ atteint sa valeur maximale $\phi_{max,II}^* = 0,479$ pour une proportion $\xi^* = 0,84$. Dans cette configuration, les particules d'alumine, en concentration maximale, forment un arrangement dont les sites interstitiels sont saturés par les particules de silice. Ce point maximal $(\xi^*, \phi_{max,II}^*)$ peut être particulièrement intéressant pour la suite des travaux, aussi bien d'un point de vue du procédé que du matériau. De plus, un modèle analytique a été développé et permet de représenter fidèlement l'évolution de la fraction $\phi_{max,II}$ en fonction de la proportion ξ sur les deux domaines de variation identifiés.

Pour finir, une approche adimensionnelle a été réalisée afin de pouvoir délimiter plus quantitativement les frontières des domaines de prédominance des phénomènes physiques mis en jeu. Son application aux suspensions d'alumine demeure fidèle aux données expérimentales. Toutefois, certaines limites sont à souligner, notamment, si la taille des particules est nanométrique ou si la suspension contient au moins deux populations de particules.

