



Matériaux rhéo-acoustiques

Noemie Dagès

► To cite this version:

Noemie Dagès. Matériaux rhéo-acoustiques. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEN032 . tel-03375130

HAL Id: tel-03375130

<https://theses.hal.science/tel-03375130>

Submitted on 12 Oct 2021

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

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



Numéro National de Thèse : 2021LYSEN032

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée par

l'École Normale Supérieure de Lyon

École Doctorale N°52

Physique et d'Astrophysique de Lyon

Spécialité de doctorat : Matière molle

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 9 juillet 2021, par :

Noémie DAGÈS

Matériaux rhéo-acoustiques

Devant le jury composé de :

Bruno JEAN	Chargé de recherche	Univ. Grenoble Alpes	Rapporteur
Sébastien KIESGEN DE RICHTER	Maitre de conférences	Univ. de Lorraine	Rapporteur
Jean COLOMBANI	Professeur	Univ. Claude Bernard	Examinateur
Véronique TRAPPE	Directrice de recherche	Univ. of Fribourg	Examinatrice
Julie GOYON	Chargée de recherche	Univ. Gustave Eiffel	Examinatrice
Catherine BARENTIN	Professeure	Univ. Claude Bernard	Examinatrice
Sébastien MANNEVILLE	Professeur	ENS de Lyon	Directeur
Thomas GIBAUD	Chargé de recherche	ENS de Lyon	Co-encadrant

Avant-propos

Ce manuscrit de thèse présente les travaux réalisés pendant mon doctorat au Laboratoire de Physique, sous la direction de Sébastien Manneville et Thomas Gibaud. Ce travail est aussi le fruit de diverses collaborations : Arnaud Poulesquen (CEA Marcoule), Mathilde Challamel, Frédéric Pignon et Nicolas Hengl (Laboratoire Rhéologie et Procédés à Grenoble), Chloé Garat, Pierre Lidon et Guillaume Ovarlez (Laboratoire du Futur) et Thibaut Divoux, Eric Fressengeas (Laboratoire de Physique). Ce travail s'appuie sur les résultats publiés et en préparation dans les articles suivants :

**[A] Rheoacoustic Gels : Tuning Mechanical and Flow
Properties of Colloidal Gels with Ultrasonic Vibrations**

T. Gibaud, N. Dagès, P. Lidon, G. Jung, C. Ahouré, M. Sztucki, A.
Poulesquen, N. Hengl, F. Pignon, S. Manneville.
Phys. Rev. X **10** (2020).

**[B] Mechanics and structure of carbon black gels under
high-power ultrasound**

N. Dagès, P. Lidon, G. Jung, F. Pignon, S. Manneville, T. Gibaud.
Journal of Rheology **65**, 477-490 (2021).

**[C] Fluidization of Cellulose Nano-Crystal solutions using
ultrasound**

N. Dagès, M. Challamel, N. Hengl, F. Pignon, T. Gibaud, S. Manneville.
en préparation.

Remerciements

Pour commencer, je souhaite remercier chaleureusement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer le travail réalisé au cours de ces trois dernières années. Vos questions et remarques ont permis d'avoir un regard extérieur sur mes travaux et ouvrent de nouvelles pistes pour la suite. Merci particulièrement aux rapporteurs Bruno Jean et Sébastien Kiesgen de Richter d'avoir lu ce manuscrit avec grande attention et d'avoir autorisé la soutenance de ma thèse. Merci également aux examinateurs et examinatrices Véronique Trappe, Julie Goyon, Catherine Barentin et Jean Colombani pour avoir fait le déplacement et fait part de vos suggestions constructives et bienveillantes.

À mes directeurs de thèse, Sébastien et Thomas, merci de m'avoir accordé votre confiance il y a trois ans. J'ai pris un réel plaisir à travailler avec vous deux. Vous avez su me montrer avec *brio* toutes les facettes du métier de chercheur. En particulier, merci à Sébastien pour ta rigueur scientifique et tes nombreux conseils pertinents et merci à Thomas pour toutes les techniques que tu m'as apprises. Je vous souhaite le meilleur pour la suite de vos carrières.

À Éric, merci d'avoir accepté de travailler avec moi et de m'avoir formée sur la diffusion de la lumière. Un grand merci également de m'avoir accompagnée pour ma première conférence, je ne l'oublierai pas de si tôt. J'ai découvert la personne généreuse et bienveillante que tu caches derrière ton air taquin. Bon courage pour la suite des expériences au sous-sol.

À Thibaut, merci beaucoup pour tes nombreux conseils avisés qui m'ont toujours poussée à progresser. Ta capacité de travail et ta détermination m'ont impressionnée. Bonne continuation à toi !

À nos différents collaborateurs grenoblois, Frédéric Pignon, Mathilde Challamel, Nicolas Hengl du Laboratoire Rhéologie et Procédés, Tharangattu Narayanan, Michael Sztucki et William Chèvremont à l'ESRF, merci d'avoir partagé ce projet scientifique avec moi. J'ai vraiment apprécié nos nombreuses discussions mais surtout c'était un plaisir de réaliser les expériences ensemble que ce soit à l'ESRF, au LRP ou à l'ENS. Merci également à Arnaud Poulesquen qui a su me guider au début de ma thèse sur les analyses de diffusion de rayons X.

À nos collaborateurs bordelais, Pierre Lidon, Chloé Garat et Guillaume Ovarlez, merci d'avoir accepté de travailler avec nous et de nous avoir permis de réaliser des expériences sur votre système.

Aux membres du groupe, Iana, Jérémy F., Thomas B., Vincent C., Lise et Gauthier, merci pour ces bons moments, même s'ils n'ont pas été très nombreux ces derniers temps avec les confinements. J'espère que la salle de manips gardera une trace de nos efforts de nettoyage ! Bon courage pour la suite à tous !

Aux membres de l'équipe pédagogique du Département de Physique, et en particulier à Cendrine, Francesca, Nicolas Taberlet, Christophe Winisdoerffer et Sébastien Paulin, merci de m'avoir permis d'enseigner pendant mes trois années de thèse. J'ai pris beaucoup de plaisir à réaliser mes enseignements, cela m'a confortée dans mon idée de devenir enseignante.

À l'atelier mécanique, et en particulier à Franck, merci pour votre aide précieuse sur mes différents dispositifs expérimentaux.

À Nadine, un grand merci pour tout. Tu as été notre deuxième maman pendant ces trois années. Ton rire, tes histoires, tes gâteaux et ta bonne humeur vont me manquer. J'espère que nous nous reverrons bientôt.

Aux gestionnaires, et particulièrement à Laurence, merci pour votre sourire et votre disponibilité. C'était toujours un plaisir de venir vous voir.

Aux stagiaires, Solenn Rodriguez et Brivaël Collin, que j'ai encadré pendant ma thèse, merci pour votre investissement, vos nombreuses manips, votre travail toujours sérieux et nos nombreuses discussions.

À Lucile, ma Lulu, sans qui ces trois années auraient été plus compliquées, merci merci merci. Je retiens particulièrement ton soutien inébranlable, nos moments de rage, nos nombreux appels en visio et nos projets jamais dans l'*excès*. Tu resteras ma source d'inspiration et j'espère m'épanouir, autant que toi, dans ce nouveau métier que nous partageons désormais.

À Camille, mille milliards de mercis pour ta gentillesse inestimable, ton aide précieuse, ton écoute si consciencieuse, ton sourire et tes blagues toujours très recherchées ces dernières années à Lyon. Je suis extrêmement heureuse de savoir que nous partageons plus qu'une promo, un bureau ou des pauses mais bien une grande amitié. Nous continuerons d'en écrire les chapitres suivants à Paris, à Bruxelles ou ailleurs !

Aux doctorants et post-doctorants qui m'ont accompagnée le midi ou pendant les pauses durant ma thèse, Loëlou, Marine, Maxime L., Quentin V., Pol, Simon, Hélène, Félix, merci. C'était toujours un plaisir de discuter et de rigoler le temps d'une pause-café ou d'une soirée.

À l'ensemble des membres du Laboratoire de Physique et en particulier aux directeurs qui se sont succédés, Thierry Dauxois et Jean-Christophe Géminard, merci pour cet environnement de travail particulièrement agréable. Avec la crise sanitaire, j'ai pris pleinement conscience de la chance que nous avons de travailler dans cette ambiance conviviale. Que ce soit à Fréjus, sur un terrain de foot, dans la salle de convivialité ou au détour d'un couloir, vos sourires et votre bonne humeur étaient toujours au rendez-vous, merci pour ça.

À Mathilde, merci pour tous tes précieux conseils et notre amitié qui m'est si chère. Je suis super heureuse de pouvoir te retrouver quotidiennement l'année prochaine. Merci de m'accorder une place si importante dans votre vie avec Thibault, j'espère que je serais à la hauteur.

À Benjamin, mon Benjiboy, merci d'avoir été mon coloc en M2 et de m'avoir laissé une si grande place dans ta vie ! J'espère que nous resterons à l'image de nos moments partagés à Lyon ou à Montpellier ces dernières années.

Au copains lyonnais rencontrés à l'ENS, Clément, Sophie, Laureline, Jean-Marie, Antoine, Clélia, Alexia, mais aussi à Lucille et à Guillaume, merci d'avoir partagé avec moi ces nombreuses soirées Koh-Lanta ou autre ! J'espère bientôt pouvoir vous accueillir à Paris avec Étienne !

À mes copines du basket, la « team Ouin-Ouin », merci pour tous vos sourires, nos soirées, les

barbecues et les moments sportifs ces deux dernières années. C'était un réel plaisir de venir transpirer et boire une bière avec vous. Un grand merci particulier à Nelly et Estelle pour être devenues plus que de simples coéquipières.

À Yoann et Solène, merci de m'accepter comme je suis, tout en finesse ! Au-delà de nos virées à Lyon, Paris, New-York, Gruissan, je sais que nous continuerons de partager des bons moments à Paris et ailleurs en *famille*.

À Emma et Chloé, mes soeurs de cœur, merci d'être des amies si précieuses. Nous connaissons nos différences et cela fait notre force. Vive la team Dupéré-Darti-Dagès.

À Baptiste et Maylis, merci pour votre soutien sans faille depuis toutes ces années que je ne compte plus. Malgré la distance, je sais que je peux toujours compter sur vous. Vous revoir est toujours une source de réconfort et de bonheur, merci pour tout ça et plus encore.

À mes amis landais, Marie, Anne, Benoit, Matthieu, Marina, Mélanie, merci d'être toujours là après toutes ces années. Même si nous ne nous voyons pas souvent, les retrouvailles n'en sont que plus intenses et festives.

À ma famille, merci d'être mon repère et ma source d'énergie. Particulièrement, merci aux familles Dartiguemalle, Duprat, Cailhol et plus si affinités, à mon frère, ma soeur et à Canelle pour ses calins tout doux. Mais surtout merci à mes parents pour tout ce que vous avez fait pour moi. Si je suis arrivée jusqu'ici c'est bien grâce à vous. Je vous aime.

Pour finir, je souhaite remercier la personne qui m'a le plus aidée ces trois dernières années, merci à Étienne d'être avec moi chaque jour. Je ne te remercierais jamais assez pour ta patience, ton soutien et tout ce que tu m'apportes.

Résumé

Les solutions colloïdales sont au cœur des problématiques industrielles du bâtiment, de l'agro-alimentaire ou des cosmétiques. Ces matériaux sont composés de particules nanométriques qui s'agrègent et forment un réseau élastique mais fragile. Adapter la viscoélasticité de ces solutions en temps réel grâce à un stimulus externe apparaît comme un défi majeur dans la conception de matériaux « intelligents ». Les ultrasons de puissance, déjà utilisés dans le domaine médical, semblent être un outil adapté pour atteindre cet objectif de manière non intrusive. Dans cette thèse, nous présentons trois exemples de matériaux « rhéo-acoustiques », dont les propriétés mécaniques sont sensibles aux vibrations acoustiques. Ces travaux s'appuient sur des dispositifs expérimentaux permettant de quantifier la structure du réseau de particules ainsi que les propriétés mécaniques du matériau soumis à des ultrasons.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés au gel de noir de carbone. Ce matériau est fortement ramolli lors de l'application d'ultrasons de puissance. Aussi, nous avons montré que ces derniers accélèrent la fluidification et facilitent la mise en écoulement du gel. Ces phénomènes sont attribués à l'apparition de fractures microscopiques au sein du réseau de particules, celui-ci peut même ne pas reprendre son organisation initiale une fois les vibrations éteintes. Ensuite, nous avons étudié l'effet des ultrasons sur une solution de nanocristaux de cellulose. Ce matériau issu de la biomasse est particulièrement sensible aux vibrations acoustiques sous écoulement. Les propriétés viscoélastiques sont largement diminuées selon un processus irréversible. Cette fluidification est due à un changement de phase induit par les ultrasons. Pour finir, nous avons mis en évidence la sensibilité de pâte de silice aux vibrations de haute fréquence. Ces dernières permettent un réarrangement des particules et ramollissent fortement et irréversiblement la solution.

Abstract

Colloidal solutions constitute a class of soft materials with a huge spectrum of application in the construction, food and cosmetics industries. These materials are composed of nanometric particles that aggregate and form an elastic but fragile network. Adapting the viscoelasticity of these solutions in real time thanks to an external stimulus appears to be a major challenge in the design of intelligent materials. High power ultrasound, already used in the medical field, seems to be a suitable tool to achieve this goal in a non-intrusive way. In this thesis, we present three examples of rheo-acoustic materials, whose mechanical properties are sensitive to acoustic vibrations. This work relies on experimental setups to quantify the structure of the particle network as well as the mechanical properties of the material subjected to ultrasound.

First of all, we are interested in carbon black gel. This material is strongly softened during the application of power ultrasounds. Also, we have shown that the latter accelerate the fluidization and facilitate the flow of the gel. These phenomena are attributed to the appearance of microscopic fractures within the particle network, which may not even resume its initial organization once the vibrations are turned off. Then, we studied the effect of ultrasound on a solution of cellulose nanocrystals. This biomass material is particularly sensitive to acoustic vibrations under flow. The viscoelastic properties are largely decreased according to an irreversible process. This fluidization is due to a phase transition induced by ultrasound. Finally, we have highlighted the sensitivity of silica paste to high frequency vibrations. These vibrations allow a rearrangement of the particles and strongly and irreversibly soften the solution.

Table des matières

Introduction

1	Rhéologie des fluides complexes	1
1.1	Matériaux mous	2
1.2	Caractérisation d'un matériau	5
1.3	Lien avec la microstructure du matériau.	8
2	Ultrasons de puissance	12
2.1	Génération d'ondes acoustiques	12
2.2	Propagation d'ondes acoustiques dans les fluides	13
2.3	Applications des ultrasons de puissance	15
3	Vers des matériaux sensibles aux ultrasons	16
3.1	Application de vibrations sur des matériaux granulaires	16
3.2	Des ultrasons pour ramollir les gels colloïdaux	18
3.3	Objectifs	20

Chapitre 1

Dispositifs expérimentaux

1	Couplage rhéométrie-ultrasons de puissance	21
1.1	Principe général d'un rhéomètre rotatif	21
1.2	Caractéristiques du transducteur piézoélectrique	24
1.3	Couplage avec des ondes acoustiques	28
2	Diffusion du rayonnement aux petits angles sous ultrasons de puissance	32
2.1	Généralités sur la diffusion du rayonnement	32
2.2	Diffusion du rayonnement X	34
3	Microscopie optique	39
3.1	Instrument	39
3.2	Cellule d'observation	40

Chapitre 2

Le gel de noir de carbone

1	Gels de noir de carbone	43
1.1	Composition du gel.	43
1.2	Structure du gel au repos	45
1.3	Caractérisation rhéologique du gel.	48
1.4	Sensibilité à l'historique de cisaillement	51
2	Effet des ultrasons de puissance sur la viscoélasticité du gel	57
2.1	Évolution transitoire du module viscoélastique	57
2.2	Propriétés viscoélastiques à l'équilibre sous ultrasons	60
2.3	Fluidification assistée par les ultrasons	63
3	Changements de structure induits par les ultrasons de puissance	66
3.1	Effet des ultrasons sur le gel au repos	67
3.2	Effet des ultrasons sur le gel en écoulement	71
4	Discussion	74

Chapitre 3

Les nanocristaux de cellulose

1	Solution de nanocristaux de cellulose	77
1.1	Nanocristaux de cellulose	78
1.2	Diagramme de phase des suspensions de nanocristaux de cellulose	80
1.3	Transformer les suspensions grâce à des stimuli externes	85
2	Caractérisation de la solution	87
2.1	Morphologie des nanocristaux de cellulose.	88
2.2	Structure et propriétés biréfringentes	89
2.3	Propriétés viscoélastiques de la suspension	93
3	Fluidification sous ultrasons de puissance	96
3.1	Application d'ultrasons de puissance au repos.	96
3.2	Viscosité sous ultrasons de puissance	98
3.3	Effet des ultrasons sur la viscoélasticité de la solution	100

4 Effets des ultrasons de puissance sur l'organisation de la suspension	102
4.1 Organisation des domaines biréfringents	102
4.2 Évolution du pas cholestérique.	104
4.3 Morphologie des amas de nanocristaux	106
5 Discussion	107

Chapitre 4

Suspensions de silice

1 Suspensions denses de silice	111
1.1 Caractéristiques des particules de silice	111
1.2 Préparation de la suspension.	112
1.3 Propriétés viscoélastiques des suspensions.	113
1.4 Rhéo-épaississement induit par des vibrations à basse fréquence	116
2 Ramollissement de la suspension sous ultrasons de puissance	118
2.1 Évolution des modules viscoélastiques sous ultrasons de puissance	119
2.2 Conséquences irréversibles de l'effet des ultrasons.	121
3 Effet des ultrasons de puissance sur l'écoulement de la suspension	122
3.1 Fluidification induite par les ultrasons.	123
3.2 Comparaison de l'effet du cisaillement et de l'effet des vibrations acoustiques	125
4 Caractérisation microscopique des particules	127
4.1 Démarche expérimentale	127
4.2 Traitement des images	128
4.3 Effet du cisaillement et des ultrasons sur la taille des particules	131
5 Discussion	133
Conclusion	137
Bibliographie	141

Introduction

Cette thèse porte sur l'étude de matériaux « rhéo-acoustiques ». Les propriétés mécaniques de ces derniers sont sensibles aux ultrasons de puissance. Pour appréhender ce phénomène, nous utilisons la rhéologie, domaine de la physique étudiant l'écoulement de matériaux comme les fluides complexes. Dans ces travaux, nous allons, en particulier, nous intéresser à l'effet de vibrations acoustiques sur les propriétés mécaniques de certains matériaux. Dans cette première partie, nous introduirons donc les différents paramètres et grandeurs permettant de caractériser la physique de ces systèmes.

Sommaire

1 Rhéologie des fluides complexes	1
1.1 Matériaux mous	2
1.2 Caractérisation d'un matériau	5
1.3 Lien avec la microstructure du matériau	8
2 Ultrasons de puissance	12
2.1 Génération d'ondes acoustiques	12
2.2 Propagation d'ondes acoustiques dans les fluides	13
2.3 Applications des ultrasons de puissance	15
3 Vers des matériaux sensibles aux ultrasons	16
3.1 Application de vibrations sur des matériaux granulaires	16
3.2 Des ultrasons pour ramollir les gels colloïdaux	18
3.3 Objectifs	20

1 Rhéologie des fluides complexes



(a) Le solide possède une forme propre.



(b) La forme du liquide s'adapte au récipient qui le contient.

FIGURE 1 Illustration simple de la différence entre un liquide et d'un solide.

Dans notre vie quotidienne, nous classons généralement le comportement de la matière selon deux catégories : les fluides et les solides. Pour réaliser cette distinction, les écoliers apprennent, qu'à la

différence d'un solide, un fluide ne possède pas de forme propre : il s'adapte à la forme du récipient. La Figure 1 illustre cette propriété dans le cas d'un bloc de cuivre et d'une solution d'eau colorée. De plus, à l'opposé d'un solide, un fluide ne peut pas être saisi.

Pour réaliser la même photographie que celle de la Figure 1(b) avec du miel, nous aurions dû attendre plus longtemps que pour de l'eau car celui-ci est « plus visqueux ». Ainsi, les fluides ne coulent pas tous de la même façon. La viscosité, notée η , permet de quantifier l'écoulement d'un matériau. Plus elle est élevée, plus le fluide s'écoule lentement. La Table 1 expose quelques ordres de grandeurs de viscosité pour différents fluides à la température de 20°C.

fluide	η (Pa.s)
air	18.55×10^{-6}
eau	1.005×10^{-3}
huile	~ 0.1
miel	~ 10

TABLE 1 Ordres de grandeurs de viscosités de fluides à la température de 20°C.

Néanmoins, il existe des matériaux pour lesquels une distinction solide-liquide n'est pas évidente. Prenons l'exemple d'un mélange d'eau et d'amidon de maïs (Maïzena®). Comme illustré sur la Figure 2(a), cette solution paraît être un liquide : au repos, elle coule entre les doigts de la main. Cependant, la Figure 2(b) montre qu'en comprimant le mélange rapidement dans la paume de la main, un solide peut être modelé. Ces matériaux à la fois solide et liquide sont appelés fluides complexes ou « matériaux mous ».



(a) Au repos, la solution coule entre les doigts.



(b) En comprimant rapidement la main, la solution forme un solide.

FIGURE 2 Illustration du comportement liquide et solide d'une solution d'amidon de maïs mélangé avec de l'eau avec une concentration massique de 66 %.

1.1 Matériaux mous

Un mélange d'eau et d'amidon de maïs est un exemple de fluide complexe. En fait, nous connaissons de multiples « matériaux mous » dans notre environnement quotidien comme en rend compte la Figure 3. En effet, le tube de dentifrice ne se vide pas s'il reste ouvert mais une simple pression des doigts suffit pour le faire couler.

À la différence des liquides, les fluides complexes sont souvent composés de particules dont la taille peut varier entre la centaine de nanomètres et la dizaine de micromètres. Ces particules, appelées « colloïdes », peuvent alors s'agréger et former un réseau organisé sur plusieurs centaines de micromètres. Ainsi, ces matériaux possèdent une organisation à l'échelle microscopique leur conférant certaines propriétés d'un solide.

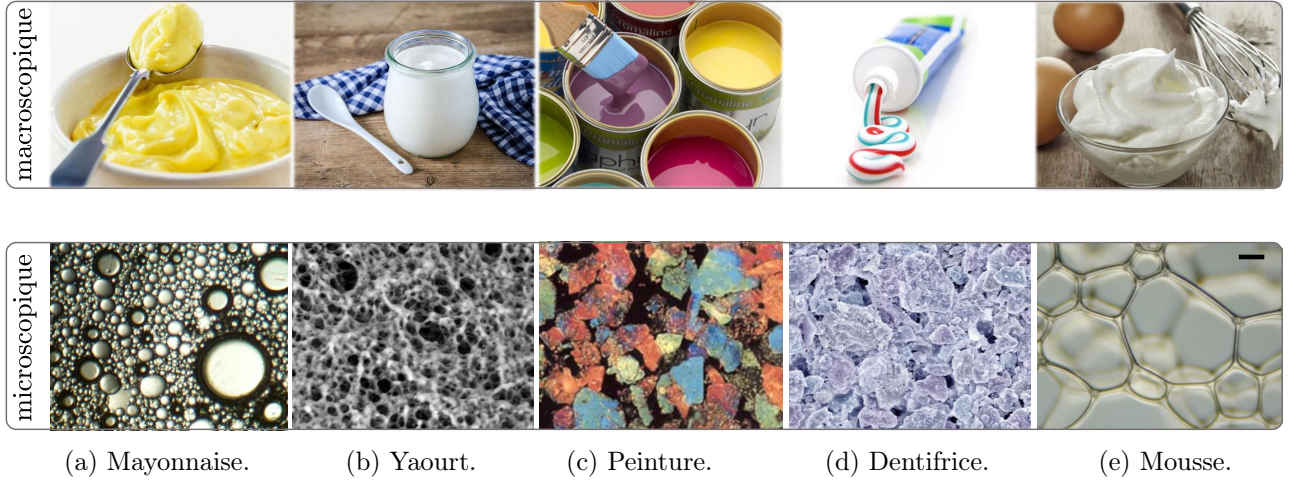


FIGURE 3 Exemples de fluides complexes représentés aux échelles macroscopique (haut) et microscopique (bas). La barre d'échelle (en haut à droite) correspond à 50 μm .

Pour mieux appréhender cet état de la matière à la fois solide et liquide, nous allons étudier le comportement d'une solution colloïdale de billes sphériques. Ces particules sont soumises à l'agitation thermique et présentent des interactions répulsives à courte portée (de l'ordre de quelques nanomètres) [1]. En fonction de la fraction volumique de particules dans la solution et de l'intensité de l'interaction entre les particules, il est possible de former différents types de matériaux : liquide, cristal, gel ou verre.

Lorsque la fraction ϕ en particules augmente dans une solution colloïdale, il est possible de passer d'un état liquide désordonné ($\phi < 0.49$) à un état purement cristallin ($0.54 < \phi < 0.74$) comme illustré sur la Figure 4 [2]. Cette transition possède une origine entropique. L'état final obtenu est à l'équilibre thermodynamique et s'établit souvent sur des échelles de temps longues.

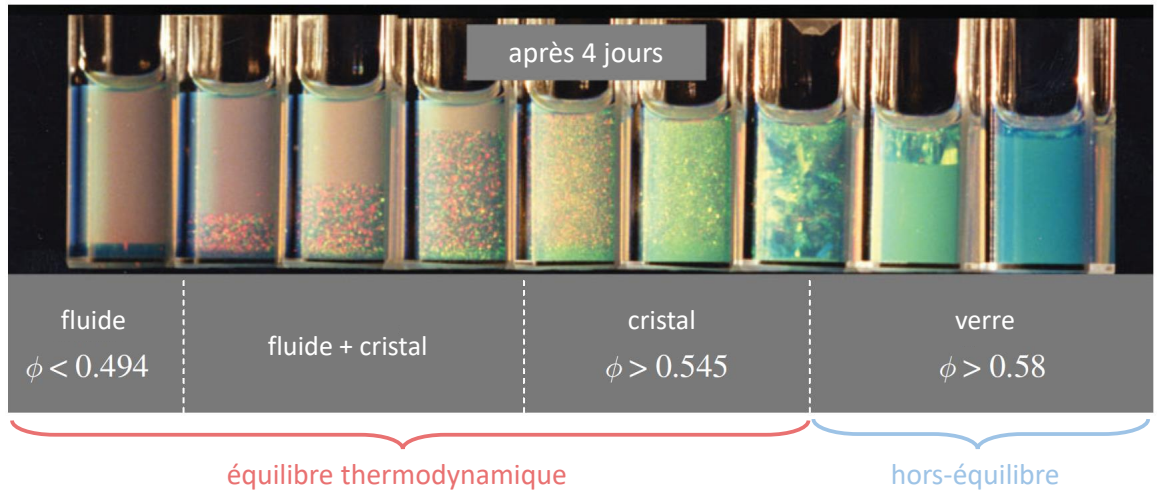


FIGURE 4 Illustration des différents états d'une solution de « sphères dures » colloïdales de polyméthacrylate de méthyle couverts d'une brosse de polymère et possédant un diamètre 640 nm pour différentes fractions volumiques ϕ . Image extraite de [3].

En fonction de la fraction volumique et de l'interaction entre les particules, il est également possible d'atteindre des états hors-équilibre non prédits par la thermodynamique [4]. Comme le montre la Figure 4, pour des fractions $\phi > 0.58$, des états vitreux sont observés à la place d'un état cristallin. Cet état persiste jusqu'à une fraction $\phi = 0.64$. Les transitions entre l'état liquide et les états hors-équilibre sont représentées sur la Figure 5. Dans cette représentation, plus la température augmente, plus

l'influence de l'interaction attractive entre les particules diminue.

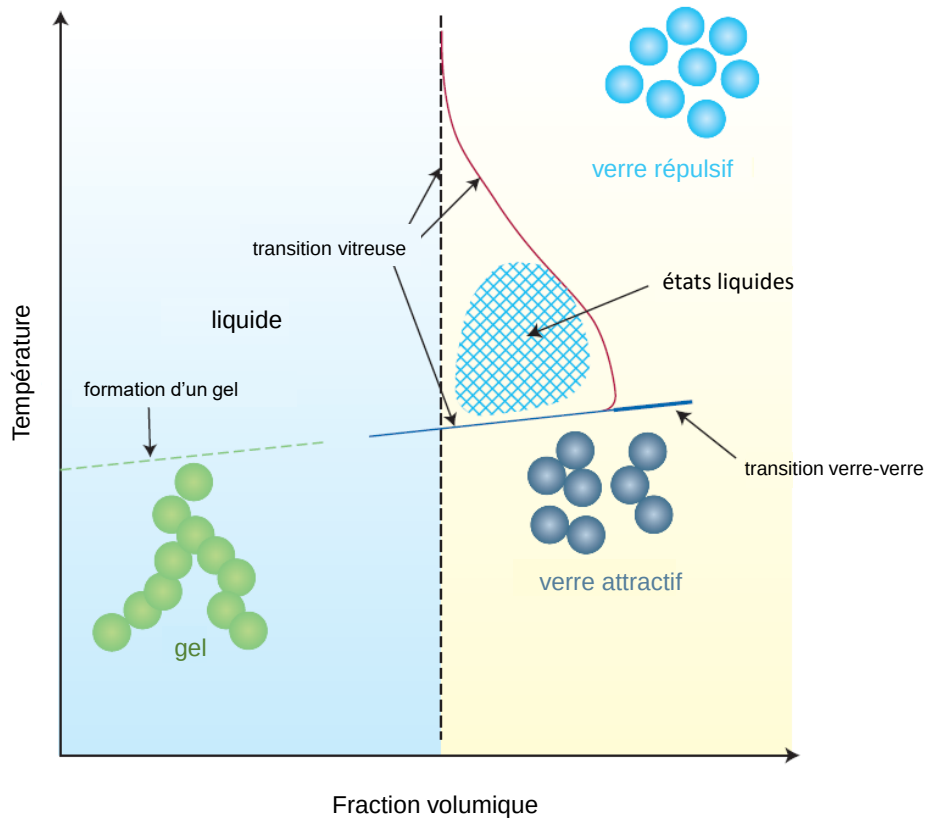


FIGURE 5 Diagramme de phase d'une solution de colloïdes sphériques tiré de [4].

Comme nous venons de l'évoquer, pour des fractions ϕ élevées telles que à $0.58 < \phi < 0.64$, une transition vitreuse apparaît. Chaque colloïde est alors bloqué dans une « cage » formée par ses plus proches voisins. Il ne pourra s'en « échapper » que si le système est sondé sur des échelles de temps très longues. Deux états désordonnés de type vitreux peuvent être distingués : ils correspondent à un blocage cinétique et ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. D'abord, dans le cas où les particules sont répulsives, la solution passe directement d'un état liquide à un verre répulsif. Dans le cas de particules peu répulsives, celles-ci se repoussent d'abord et ainsi confèrent un état liquide à la solution. En augmentant davantage la fraction volumique, la solution franchit la transition vitreuse et prend l'aspect d'un verre répulsif. Pour une solution concentrée en particules possédant des interactions attractives entre elles, la solution prend la forme d'un verre attractif.

À faible fraction ϕ et pour des particules fortement attractives (représentées ici par une faible température), les colloïdes se rapprochent les uns des autres sous l'effet des interactions attractives. Leur intensité est supérieure à celle de l'agitation thermique. Une fois en contact, l'agitation thermique est insuffisante pour redisperser les particules qui sont bloquées dans le puits de potentiel de leurs voisines. Celles-ci sont ainsi agrégées et forment un gel. Les colloïdes s'organisent en un réseau dont la morphologie dépend des interactions et de la concentration en particules mais également des contraintes extérieures exercées sur la solution.

L'interaction entre les particules résulte souvent de forces de type Van der Waals et peut être facilement modifiée en jouant sur les paramètres chimiques comme le pH ou l'ajout de sels [5][6][7].

Finalement, à partir de ce diagramme de phase, nous pouvons passer d'un état à un autre en modifiant la fraction en particules ϕ ou l'interaction entre les particules. Néanmoins, si l'état final de la solution est un état hors-équilibre, celui-ci est alors dépendant du chemin utilisé pour l'atteindre,

contrairement à un état à l'équilibre thermodynamique. En d'autres termes, l'organisation des particules d'un gel ou d'un verre est sensible à l'histoire de la solution, c'est-à-dire par exemple, du cisaillement subi ou des conditions de préparation.

Chaque fluide complexe possède une organisation microscopique caractéristique conduisant à des propriétés mécaniques particulières. Étudier l'écoulement de ces matériaux soumis à des contraintes extérieures est un enjeu crucial pour mieux les utiliser. Pour cela, il est nécessaire d'introduire des grandeurs permettant de quantifier leur caractère bivalent solide-liquide.

1.2 Caractérisation d'un matériau

Pour caractériser la réponse d'un matériau à une contrainte extérieure, nous avons besoin d'introduire des grandeurs évaluant à la fois l'aspect solide et l'aspect liquide.

Grandeurs rhéométriques

Prenons l'exemple d'un échantillon cisailé entre une plaque fixe et une plaque mobile, possédant chacune une surface S et espacées d'une distance h , comme le montre la Figure 6. La plaque mobile exerce une force $\vec{F} = F\vec{e}_x$ sur le matériau. En régime stationnaire, cette force exercée tangentiellement à la plaque supérieure engendre une déformation du matériau dans la direction $\vec{e}_x$. Dans le cas d'un comportement de type solide, une déformation $\vec{u} = u(z)\vec{e}_x$ est induite tandis que pour un comportement liquide, un écoulement s'établit avec un profil de vitesse stationnaire laminaire $\vec{v} = v(z)\vec{e}_x$.

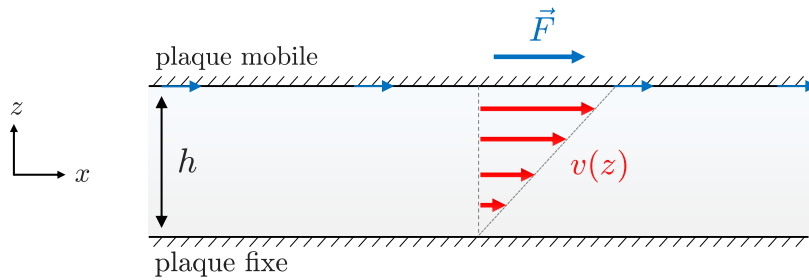


FIGURE 6 Écoulement d'un matériau confiné entre deux plaques. Une force $\vec{F}$ est appliquée sur la plaque supérieure induisant alors un écoulement décrit par le champ de vitesse $\vec{v}(z)$.

Trois grandeurs peuvent alors être introduites pour étudier le comportement du matériau :

- La contrainte, notée σ , correspond à la force surfacique appliquée sur le matériau dans la direction perpendiculaire à sa surface. Elle est définie par la relation :

$$F = \sigma S. \quad (1)$$

- La déformation, notée γ , correspond à l'amplitude de déformation du matériau par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. Elle quantifie le déplacement d'un volume mésoscopique situé à un point $\vec{r}$ à l'instant t jusqu'à un point $\vec{r} + \vec{u}(\vec{r}, t)$ à l'instant $t + dt$. Dans le cas de notre exemple, la déformation s'écrit $\gamma = \frac{\partial u}{\partial z} = u_0/h$ avec $u_0 = u(h)$.
- Le taux de cisaillement, noté $\dot{\gamma}$, correspond à la dérivée temporelle de la déformation γ . Ici, cette grandeur est donc égale à $\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial z} = v_0/h$ avec $v_0 = v(h)$.

Viscoélasticité linéaire d'un matériau

Dans le régime linéaire, la réponse mécanique du matériau est proportionnelle à la sollicitation extérieure. La loi de Hooke permet de prédire le comportement d'un solide élastique en introduisant le

module statique G :

$$\sigma = G\gamma. \quad (2)$$

En fait, la loi de Hooke se généralise pour tout type de fluide [8]. Une contrainte oscillante σ , d'amplitude σ_0 , $\sigma = \sigma_0(\omega) \cos(\omega t)$ induit une déformation oscillante à la même fréquence et éventuellement déphasée : $\gamma = \gamma_0(\omega) \cos(\omega t)$. Finalement, en utilisant des notations complexes et en appliquant la loi de Hooke généralisée, nous obtenons l'équation :

$$\sigma_0(\omega) = G^*(\omega)\gamma_0(\omega), \quad (3)$$

avec G^* une grandeur complexe appelée module viscoélastique. Nous pouvons alors distinguer sa partie réelle G' appelée module élastique de sa partie imaginaire G'' appelée module visqueux. Le module élastique caractérise l'amplitude de la réponse du matériau en phase avec l'excitation et ne dissipe pas d'énergie. À l'opposé, le module visqueux décrit l'amplitude de la réponse du matériau en opposition de phase strictement dissipative. La phase du module viscoélastique G^* , notée δ et telle que $\tan \delta = G''/G'$, est un outil supplémentaire pour caractériser un matériau. Les modules G' et G'' dépendent de la fréquence de sollicitation ω . Pour un solide élastique de module statique G , nous avons alors $G'(\omega) = G$, $G''(\omega) = 0$ et $\tan \delta = 0$ et pour un fluide simple de viscosité η , $G'(\omega) = 0$, $G''(\omega) = \eta\omega$ et $\tan \delta = \frac{\pi}{2}$.

Un matériau est dit viscoélastique s'il y a coexistence d'un module élastique G' avec un module visqueux G'' tous deux non nuls. Si $G' > G''$ ($\tan \delta < \pi/4$), le matériau est solide cependant si $G'' > G'$ ($\tan \delta > \pi/4$), l'aspect visqueux l'emporte sur l'aspect élastique, le matériau est alors un liquide. La réponse des fluides complexes à une contrainte n'est pas linéaire. Ces matériaux sont capables de passer d'un état solide à liquide en fonction de l'amplitude et de la fréquence de sollicitation exercée sur lui.

Pour que cette description soit valable, il est important de noter que le matériau doit être sollicité dans son régime linéaire. Autrement dit, la fréquence et l'amplitude de la déformation appliquée doivent être suffisamment faibles pour ne pas mettre en jeu des aspects non linéaires de la dynamique microscopique. Au-delà d'une telle limite, le comportement du matériau est régi par une viscoélasticité non linéaire : la réponse rhéologique du système fait alors apparaître des composantes harmoniques. L'analyse de ce régime a donné lieu à de multiples travaux ces dernières années, notamment avec le développement de la rhéologie par transformée de Fourier [9].

Écoulement d'un matériau

Pour quantifier l'écoulement d'un matériau, nous utilisons la loi de Newton qui relie la contrainte au taux de cisaillement *via* la viscosité du fluide η :

$$\sigma = \eta\dot{\gamma}. \quad (4)$$

Pour les fluides dits simples ou newtoniens comme l'eau ou le miel, la viscosité η est constante et indépendante de la sollicitation. Pour les fluides complexes, cette loi se généralise à :

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}. \quad (5)$$

La Figure 7 met en évidence le comportement de la contrainte σ et de la viscosité η pour différents fluides soumis à un cisaillement $\dot{\gamma}$. Dans le cas du miel (Miel liquide d'acacia, Casino®), nous retrouvons le comportement newtonien : la contrainte σ est proportionnelle au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. La viscosité η est égale à $\eta \simeq 9.5$ Pa.s et est indépendante de la sollicitation subie.

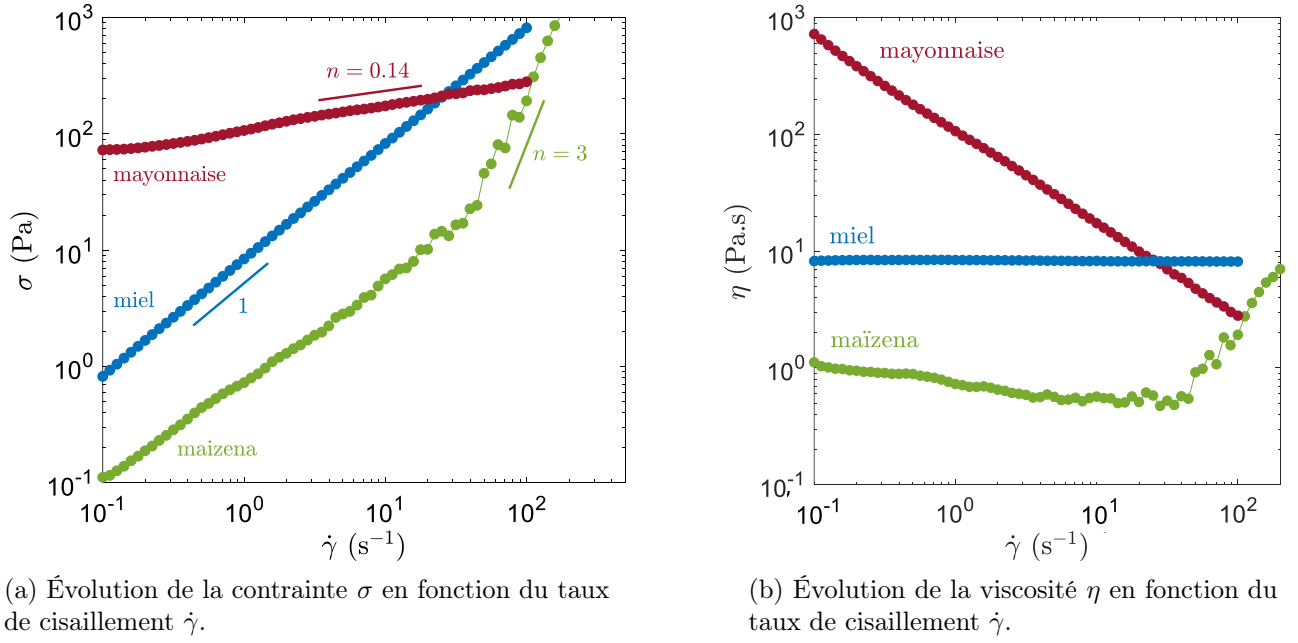


FIGURE 7 Écoulement du miel (Miel liquide d’acacia, Casino [®]) (•), de la mayonnaise (Amora [®]) (•) et d’une solution de maïzena (•) soumis à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. L’obtention de ces mesures sera détaillée dans le chapitre 1.

La mayonnaise (Amora[®]) et la solution de maïzena ne présentent pas le même comportement que le miel suite à une mise en écoulement. D’abord, la solution de maïzena peut être qualifiée de fluide rhéo-épaississant. En effet, à partir d’un taux de cisaillement proche de $\dot{\gamma} \simeq 50 \text{ s}^{-1}$, la contrainte σ varie selon une loi de puissance $\sigma \propto \dot{\gamma}^n$ avec $n \simeq 3$: la viscosité augmente donc fortement avec le carré du taux de cisaillement. Ceci explique alors le comportement de la solution observé sur la Figure 2. Lorsque nous comprimons rapidement la solution, le taux de cisaillement est élevé et entraîne une augmentation de la viscosité de la solution.

Pour la mayonnaise, nous observons un comportement encore différent. Pour de faibles taux de cisaillement, la contrainte est constante puis celle-ci augmente selon une loi de puissance $\sigma \propto \dot{\gamma}^n$ avec $n \simeq 0.14$. La viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, il s’agit d’un fluide à seuil rhéo-fluidifiant. En fait, pour mettre en écoulement la mayonnaise, il faut appliquer une contrainte σ supérieure à une contrainte dite seuil et notée σ_y .

Pour décrire l’écoulement de fluides à seuil, la loi empirique de Herschel-Bulkley est très souvent utilisée [10]. Le comportement du matériau peut être modélisé par :

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n & \text{si } \sigma > \sigma_y \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (6)$$

Trois paramètres sont alors introduits : la contrainte seuil σ_y , la consistance K et n l’indice caractérisant l’écoulement. Pour $\sigma_y = 0 \text{ Pa}$ et $n = 1$, nous retrouvons le comportement d’un fluide newtonien. Pour $n < 1$, le matériau est qualifié de rhéo-fluidifiant, pour $n > 1$ de rhéo-épaississant. Si la contrainte est inférieure au seuil σ_y , le matériau présente un comportement solide et la déformation atteint instantanément un régime stationnaire soit $\dot{\gamma} = 0$.

À partir de la contrainte σ et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, il est donc possible de caractériser l’écoulement d’un matériau *via* la viscosité η .

Finalement, nous pouvons désormais décrire complètement un fluide complexe. Il s'agit d'un matériau hybride entre le fluide simple et le solide élastique appelé matériau viscoélastique. Ces systèmes peuvent être représentés, par exemple, par un amortisseur purement visqueux et un ressort élastique mis en parallèle comme l'indique le schéma sur la Figure 8.

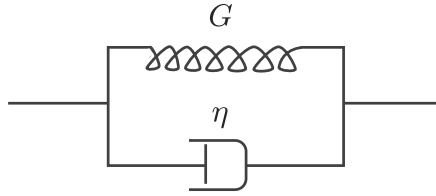
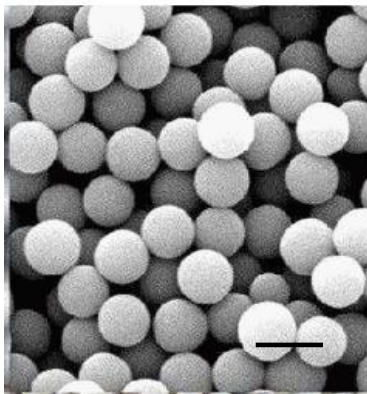


FIGURE 8 Modèle de Kelvin-Voigt décrivant le comportement d'un matériau viscoélastique.

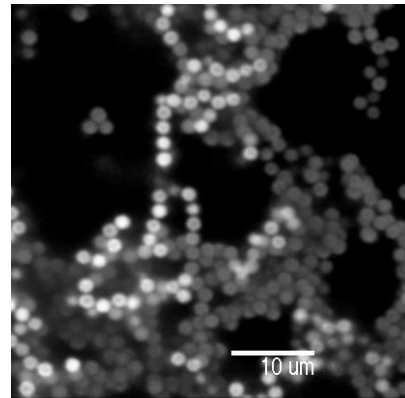
À partir des grandeurs η , G' et G'' , nous sommes donc capables de caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau. Nous verrons dans la partie 1.1 la méthode utilisée pour les mesurer. L'aspect viscoélastique d'un matériau est la conséquence d'une structure à l'échelle microscopique. Il est donc important de faire le lien entre ces deux propriétés macroscopique et microscopique.

1.3 Lien avec la microstructure du matériau

Nous avons déjà vu que les fluides complexes possédaient une structure à l'échelle microscopique leur conférant des propriétés mécaniques particulières. En fonction de l'organisation des particules, un matériau mou peut être un verre ou un gel. Ces deux états ne présentent pas les mêmes organisations à l'échelle microscopique et ne possèdent donc pas les mêmes propriétés mécaniques.



(a) Cas d'un verre de sphères colloïdales. Barre d'échelle : 2 μm . Image extraite de [11].



(b) Cas d'un gel. Barre d'échelle : 10 μm . Image extraite du site web de E. Weeks.

FIGURE 9 Images au microscope de deux types de matériaux composé de colloïdes.

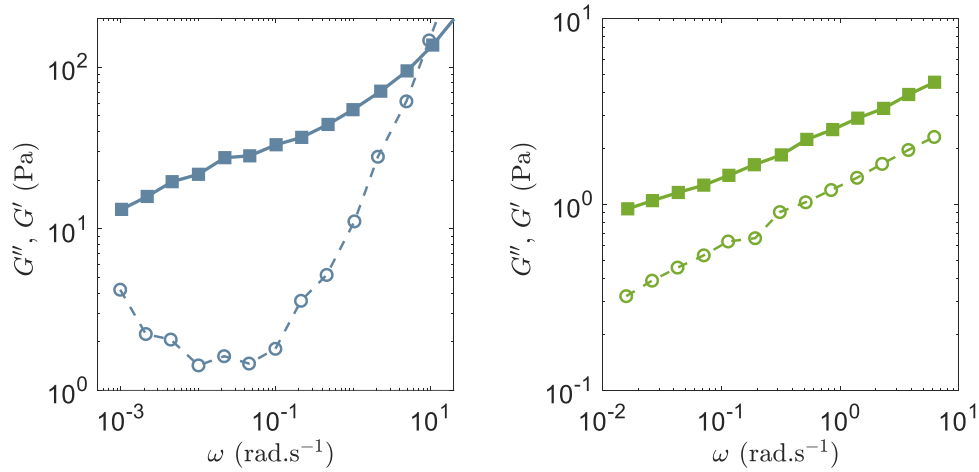
Comme le montre la Figure 9(a), un verre possède une structure désordonnée dans laquelle les particules sont proches les unes des autres. Dans le cas d'un gel (Figure 9(b)), les particules occupent une faible partie de l'espace et les propriétés mécaniques sont la conséquence de leur organisation sous la forme d'un réseau lâche.

Une première différence majeure entre un verre et un gel est l'allure de leurs spectres viscoélastiques, c'est-à-dire de la dépendance en fréquence des modules élastique G' et visqueux G'' .

Spectre viscoélastique

De par l'organisation de ses particules, après une sollicitation, un solide vitreux relaxe sur des échelles de temps importantes. À l'opposé, la relaxation d'un gel se fait sur des échelles de temps plus courtes. Ce résultat est visible sur le spectre viscoélastique de ces matériaux. En effet, un verre possède ainsi des propriétés mécaniques sensibles aux basses fréquences tandis que celles d'un gel sont dépendantes des hautes fréquences.

La Figure 10(a) illustre l'allure d'un spectre viscoélastique d'un verre. L'exemple utilisé est ici une suspension de billes de silice de fraction volumique $\phi = 0.56$ immergées dans de l'éthylène glycol [12]. Le module visqueux G'' diminue pour des fréquences faibles et peut présenter un minimum tandis que le module élastique G' augmente légèrement avec la fréquence. De plus, la contribution visqueuse variant plus rapidement avec la fréquence que l'élasticité, le facteur de perte $\tan \delta$ présente également un minimum et une décroissance avec la fréquence. Ce comportement est caractéristique des matériaux mous vitreux et est directement lié au temps de relaxation de la structure [12][13].



(a) Cas d'un verre de billes de silice de fraction volumique $\phi = 0.56$ immergées dans de l'éthylène glycol. Données extraites de [12].

(b) Cas d'un gel de *p*-NIPA à une température de 33 °C. Données extraites de [14].

FIGURE 10 Évolution des modules élastique G' (■) et visqueux G'' (○) en fonction de la fréquence de sollicitation.

Pour un gel, les modules élastique G' et visqueux G'' présentent généralement une dépendance avec la fréquence selon une loi de puissance avec des exposants positifs [13]. La Figure 10(b) illustre un exemple pour un gel de polymères *p*-NIPA à la température de 33 °C [14].

Pour caractériser un matériau, le spectre viscoélastique est donc un outil indispensable.

Vieillessement du matériau

Les matériaux mous peuvent également évoluer dans le temps et présenter un phénomène de « vieillissement ». Cet aspect peut être visible à la fois sur les courbes d'écoulement et sur l'évolution temporelle des modules viscoélastiques. Il s'agit en fait de la conséquence d'une évolution de la microstructure.

Au repos, les particules composant la microstructure d'un matériau se réarrangent. Le système se renforce avec le temps et tente de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique en parcourant des états minimisant localement l'énergie potentielle. La Figure 11(a) illustre la dépendance caractéristique observée : $G' \propto \log t$ [15][16].

Les systèmes présentant des interactions attractives entre éléments mésoscopiques ont tendance à se structurer et se rigidifier au repos. Cependant, un cisaillement aura tendance à détruire cette structure. Ce phénomène est alors appelé « rajeunissement par le cisaillement ». La compétition entre le vieillissement spontané qui durcit le matériau au repos et le rajeunissement sous cisaillement qui le fluidifie peut donner lieu à un phénomène de thixotropie [17][18]. Plus exactement, en partant d'un état fluide, un matériau thixotrope laissé au repos prolongé se restructure. À la suite de cette réorganisation, une augmentation rapide du taux de cisaillement imposé conduit à une diminution brutale de la viscosité. Il existe de nombreux systèmes de ce type comme par exemple les peintures mais aussi les suspensions de bentonite [19][20] ou de laponite [21]. Certains matériaux, plus rares, présentent la propriété inverse : une augmentation du taux de cisaillement entraîne une croissance progressive de la viscosité. Ce phénomène est qualifié d'antithixotropie ou de rhéopectie. Le gel de noir de carbone est un exemple de système rhéopectique comme nous le verrons dans la chapitre 2 [22].

Pour ces deux types de matériaux, l'organisation des particules ne s'adapte pas suffisamment vite devant le temps de la sollicitation et cela conduit à des phénomènes d'hystérèse sur la courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ comme illustré sur la Figure 11(b).

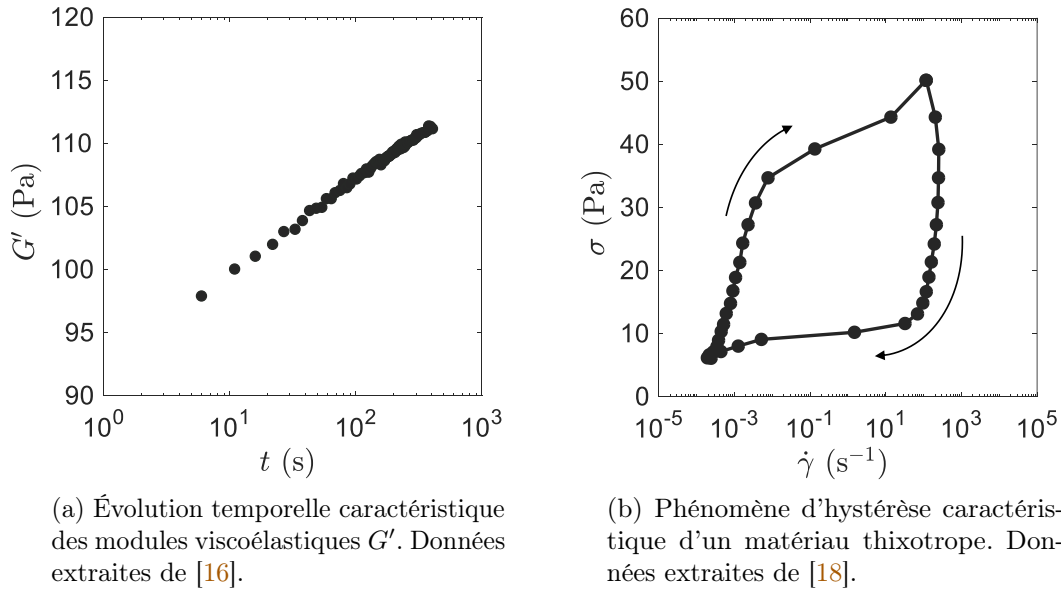


FIGURE 11 Illustration du phénomène de « vieillissement » dans les matériaux mous.

Transition solide-liquide

Le spectre viscoélastique ainsi que l'évolution temporelle des modules viscoélastiques mettent en évidence les propriétés mécaniques du matériau dans le régime linéaire. Pour des amplitudes d'oscillation élevées, ce régime n'est plus valable et les particules subissent des réarrangements importants et le système passe d'un état solide ($G' > G''$) à un état fluide ($G'' > G'$).

En observant le comportement des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la déformation γ appliquée nous pouvons mettre en évidence cette transition solide-liquide. La Figure 12 présente un exemple pour un matériau vitreux à savoir une suspension de billes de silice immergées dans de l'éthylène glycol avec une fraction volumique $\phi = 0.56$ [12]. Pour de faibles déformations, les modules viscoélastiques ne dépendent pas de l'amplitude de la déformation imposée γ . Il s'agit du régime linéaire. Lorsque l'amplitude augmente, nous observons une diminution du module élastique associée à une légère augmentation suivie d'une diminution du module visqueux G'' . Le même type de comportement

est observé sur des gels. L'augmentation du module visqueux proche de la transition solide-liquide est alors associée aux ruptures des liens formés entre les particules colloïdales.

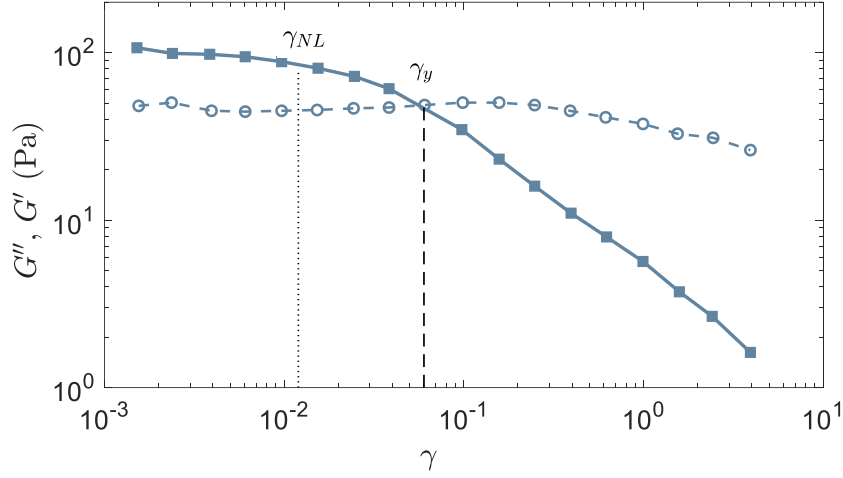


FIGURE 12 Évolution des modules élastique G' (■) et visqueux G'' (○) en fonction de l'amplitude de la déformation γ pour une solution colloïdale de sphères de silice de fraction volumique $\phi = 0.56$. Les pointillés indiquent les déformations caractéristiques $\gamma_{NL} = 0.012$ et $\gamma_y = 0.06$. Données extraites de [12].

Chaque matériau est alors caractérisé par deux déformations critiques. D'abord, une première déformation, notée γ_{NL} , marque la fin du régime linéaire. Ici, nous la définirons de la façon suivante :

$$G'(\gamma_{NL}) = 0.85G'_0 \quad (7)$$

avec G'_0 le module élastique du matériau observé pour de faibles amplitudes de déformation (souvent de l'ordre de $\gamma \sim 0.5$ %). Puis, la deuxième déformation, dite seuil et notée γ_y , indique la déformation pour laquelle les modules élastique et visqueux se croisent : $G'(\gamma_y) = G''(\gamma_y)$. Pour des déformations γ supérieures à γ_y , le matériau est un fluide ($G'' > G'$).

Pour conclure, les fluides complexes possèdent une structure microscopique leur conférant un comportement à la fois solide et liquide. Les particules colloïdales peuvent se réarranger sous l'effet d'une contrainte ou d'une modification de leur interaction. Le matériau peut alors changer d'état physique et passer d'un solide (verre ou gel) à un liquide.

Adapter la viscoélasticité des fluides complexes en temps réel grâce à un stimulus externe apparaît comme un défi majeur dans la conception de matériaux « intelligents ». Pour ces systèmes, l'organisation des particules à l'échelle microscopique serait ajustable en temps réel et de manière réversible. Grâce à des champs magnétique et électrique, cet objectif peut être atteint [23][24][25] mais les applications sont restreintes à des matériaux spécifiques [26][27]. Dans l'optique de trouver un autre outil adapté à davantage de systèmes, nous avons étudié l'effet des ultrasons de puissance sur des matériaux mous.

2 Ultrasons de puissance

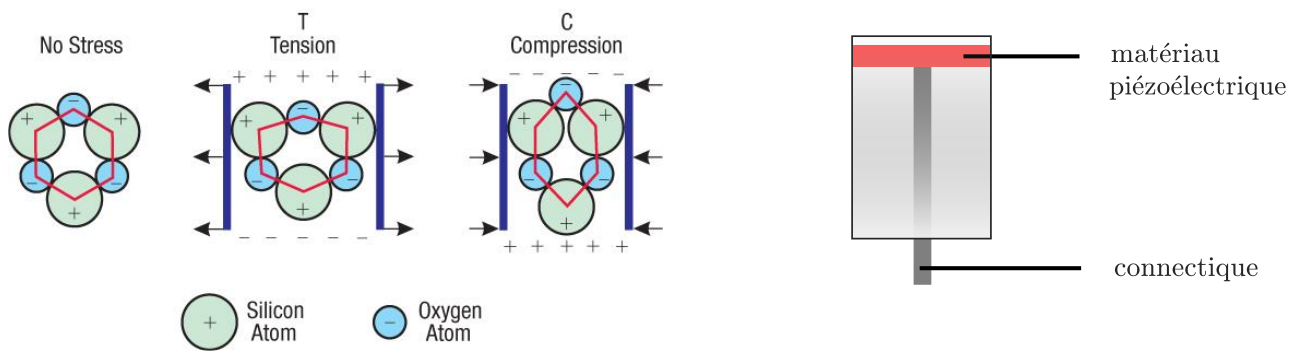
Les ultrasons sont des ondes mécaniques et élastiques se propageant au travers d'un support matériel. Ils sont caractérisés par leur gamme de fréquences se situant entre 16 kHz et 10 MHz. Il est possible de définir deux catégories d'ultrasons en fonction de leur fréquence. D'abord, les ultrasons dits de diagnostic, dont la fréquence est souvent comprise entre 1 et 10 MHz, permettent de caractériser les propriétés physico-chimiques du milieu traversé par les ondes. Ils sont notamment utilisés en imagerie médicale. Pour des fréquences plus faibles comprises entre 16 kHz et 1 MHz et des énergies élevées, nous parlons d'ultrasons de puissance. Ils peuvent entraîner des modifications physiques et chimiques du matériau traversé.

Dans cette thèse, nous avons utilisé des ultrasons de puissance de fréquences $f_{US} = 45$ kHz et $f_{US} = 20$ kHz, générés à partir de matériaux piézoélectriques.

2.1 Génération d'ondes acoustiques

Il existe trois techniques pour générer des ondes acoustiques : les émetteurs magnétostrictifs et électrostrictifs ainsi que les générateurs piézoélectriques. Le principe général est le même : transformer une énergie électrique en une énergie mécanique entraînant l'oscillation du système à la fréquence f_{US} .

Dans ces travaux, nous avons utilisé des transducteurs piézoélectriques. Ils génèrent des ultrasons en utilisant la résonance d'un matériau piézoélectrique. Celui-ci est composé de lamelles de quartz (SiO_2) collées entre deux disques d'acier. Soumis à un courant alternatif, les cristaux de quartz modifient leur organisation et entraînent un déplacement des disques qui produisent alors des vibrations mécaniques. Le principe de la piézoélectricité est schématisé sur la Figure 13(a). Le matériau piézoélectrique est fixé sur un bâti cylindrique en acier inoxydable permettant une connexion électrique comme représenté sur la Figure 13(b). Il est possible d'ajouter un matériau composite sur le matériau piézoélectrique pour adapter son impédance acoustique à celle de l'eau.



(a) Illustration du phénomène de piézoélectricité. Une différence de potentiel entraîne une organisation particulière de la maille cristalline de quartz engendrant ainsi une compression ou une dilatation des plaques collées sur leur surface.

(b) Schéma d'un transducteur piézoélectrique utilisé pour appliquer des ultrasons de puissance.

FIGURE 13 Illustration du phénomène de piézoélectricité.

Nous avons utilisé de tels dispositifs pour étudier l'effet des ultrasons de puissance sur des matériaux mous. Les ultrasons de puissance vont interagir avec ces matériaux de façon non-linéaire.

2.2 Propagation d'ondes acoustiques dans les fluides

Les ondes acoustiques correspondent à la propagation couplée d'une perturbation de vitesse et de pression dans un matériau. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la propagation du son dans les fluides afin d'introduire les grandeurs caractéristiques des ondes acoustiques. Nous travaillerons alors exclusivement avec des ondes longitudinales (ou de cisaillement), associées à des compressions et des dilatations locales du milieu. En effet, les ondes transverses sont très rapidement amorties, ce qui n'est pas le cas dans les solides, rendant l'acoustique plus riche mais plus complexe.

Cas des faibles perturbations

Dans un fluide, la propagation de l'onde acoustique est décrite par le couple de champs eulériens de pression dynamique et de vitesse $(p(\vec{r}, t), \vec{v}(\vec{r}, t))$. Au repos, le fluide est homogène et est caractérisé par des champs homogènes et stationnaires $(p_0, \vec{v}_0 = \vec{0})$. Le passage de l'onde induit une perturbation $(p_1(\vec{r}, t), \vec{v}_1(\vec{r}, t))$. La masse volumique du fluide est également modifiée en $\rho = \rho_0 + \rho_1$ avec ρ_0 sa valeur au repos. La dynamique du fluide est alors décrite par l'équation de Navier-Stokes et par l'équation de continuité :

$$\begin{cases} \rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = \eta \Delta \vec{v} - \vec{\nabla} p + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}), \\ \frac{d\rho}{dt} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0, \end{cases} \quad (8)$$

avec η la viscosité dynamique du fluide, ζ sa viscosité de compression. De plus, l'équation d'état du fluide s'écrit :

$$p(\rho) = p(\rho_0) + \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_S \rho_1 \equiv p_0 + \frac{\rho_1}{\rho \chi_S}, \quad (9)$$

avec χ_S le coefficient de compressibilité isentropique du fluide.

Pour résoudre ces équations, nous supposons l'écoulement parfait, négligeant ainsi tout phénomène dissipatif. De plus, nous nous plaçons dans l'approximation acoustique, c'est-à-dire que nous considérons la perturbation seulement jusqu'au premier ordre et nous supposons le coefficient χ_S comme constant. Dans ces conditions, les trois équations précédentes peuvent se réécrire :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_1 = 0, \quad (10)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\vec{\nabla} p_1, \quad (11)$$

$$\chi_S = \frac{\rho_1}{\rho_0 p_1}. \quad (12)$$

En combinant ces relations, nous pouvons alors obtenir l'équation de d'Alembert pour la pression acoustique :

$$\left(\Delta - \frac{1}{c_f^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) p_1 = 0, \quad (13)$$

avec c_f la vitesse de phase de l'onde $c_f = 1/\sqrt{\rho_0 \chi_S}$. Une solution propagative à une dimension de cette équation serait :

$$\begin{cases} p = p_0 + \underline{p}_1 \exp(ik(x - c_f t)) \\ \rho = \rho_0 + \underline{\rho}_1 \exp(ik(x - c_f t)) \\ \vec{v} = \vec{0} + \underline{v}_1 \exp(ik(x - c_f t)) \vec{e}_x \end{cases} \quad (14)$$

où $\underline{p}_1$, $\underline{\rho}_1$ et $\underline{v}_1$ sont des constantes complexes. En remplaçant cette solution dans l'équation (10), nous

obtenons une relation entre $\underline{p_1}$ et $\underline{v_1}$:

$$\frac{\underline{p_1}}{\underline{v_1}} = \rho_0 \frac{\omega}{k} = \rho c_f \equiv Z. \quad (15)$$

Nous définissons ainsi l'impédance acoustique Z , caractéristique du fluide.

L'énergie volumique e associée à une onde acoustique est définie comme :

$$e = \frac{1}{2} \rho v^2 + \frac{1}{2} \chi s p^2. \quad (16)$$

Dans le cadre de l'approximation acoustique, nous pouvons caractériser le transport d'énergie. En effet, en utilisant les relations précédentes, nous obtenons :

$$\frac{de}{dt} + \vec{\nabla} \cdot (p_1 \vec{v}) = 0. \quad (17)$$

Cette équation traduit une conservation de l'énergie par l'onde acoustique avec un flux d'énergie $\vec{\Pi} = p_1 \vec{v}$. Dans le cas d'une solution propagative comme définie par les équations (14). L'énergie volumique moyenne $\langle e \rangle$ s'écrit :

$$\langle e \rangle = \frac{1}{2} \rho_0 |\underline{v_1}|^2 + \frac{1}{2} \chi s |\underline{p_1}|^2 = \rho_0 |\underline{v_1}|^2 = \chi s |\underline{p_1}|^2 \quad (18)$$

et permet de définir l'intensité acoustique $I = \langle e \rangle c_f$. Celle-ci correspond à l'énergie acoustique par unité de surface et de temps.

Il est tout de même important de noter que cette description n'est *a priori* valable que pour des ondes de faible amplitude. Quand les amplitudes acoustiques augmentent, des effets non linéaires que nous avons négligés deviennent prépondérants. En particulier, nous avons supposé l'écoulement parfait mais des sources de dissipation d'énergie peuvent être introduites *via* des phénomènes de diffusion visqueuse ou thermique. Le transport de l'énergie n'est alors plus simplement convectif et peut engendrer des effets non linéaires.

Effets non linéaires

Les effets non linéaires des ondes acoustiques apparaissent pour des amplitudes acoustiques élevées et peuvent se manifester sous différentes formes.

D'abord, lorsqu'une onde acoustique rencontre un obstacle, elle est partiellement réfléchi et réfractée. Elle transfère alors à l'interface une certaine quantité de mouvement, c'est-à-dire que l'onde exerce une force stationnaire sur l'obstacle appelée « pression de radiation » [28][29][30]. La dénomination de « pression » est trompeuse, la pression de radiation acoustique correspond à une contrainte exercée sur un obstacle et peut induire des phénomènes de cisaillement.

Dans le cas de faibles perturbations, nous avons supposé l'écoulement comme parfait et ainsi négligé les viscosités de cisaillement (caractérisée par η) et de compression (caractérisée par ζ). Cependant, pour des fluides dont la viscosité est élevée, cette approximation n'est pas possible et un phénomène d'atténuation est alors mis en jeu. L'énergie de l'onde acoustique ainsi absorbée induit un écoulement permanent dit de « streaming » [30][31]. Cet écoulement est une perturbation du second ordre qui peut se manifester pendant la propagation d'ondes acoustiques mais également proche d'un obstacle.

Aussi, pour de fortes perturbations de la densité, il n'est plus possible de linéariser l'équation d'état. À très fortes intensités, il est même possible d'induire un changement d'état du fluide appelé cavitation.

Les ultrasons de puissance induisent des effets non linéaires dont le calcul précis n'est pas toujours bien connu. Néanmoins, de nombreuses applications exploitent les propriétés de ces vibrations acoustiques.

2.3 Applications des ultrasons de puissance

Les ultrasons de puissance sont utilisés dans de nombreux domaines pour empêcher l'agrégation de particules. En particulier, cette technique est largement adoptée pour nettoyer des surfaces grâce à des bains à ultrasons, comme illustré sur la Figure 14(a), ou pour accélérer des filtrations utilisant une membrane dans les procédés industriels. En effet, la formation d'une couche de filtrat au-dessus de la membrane est un phénomène limitant. Pour l'éliminer, il est généralement nécessaire d'interrompre le processus pour procéder à un nettoyage physique ou chimique. Les ultrasons améliorent le flux de perméation en limitant le dépôt de la couche de filtrat grâce au phénomène de « streaming » [32][33][34][35].

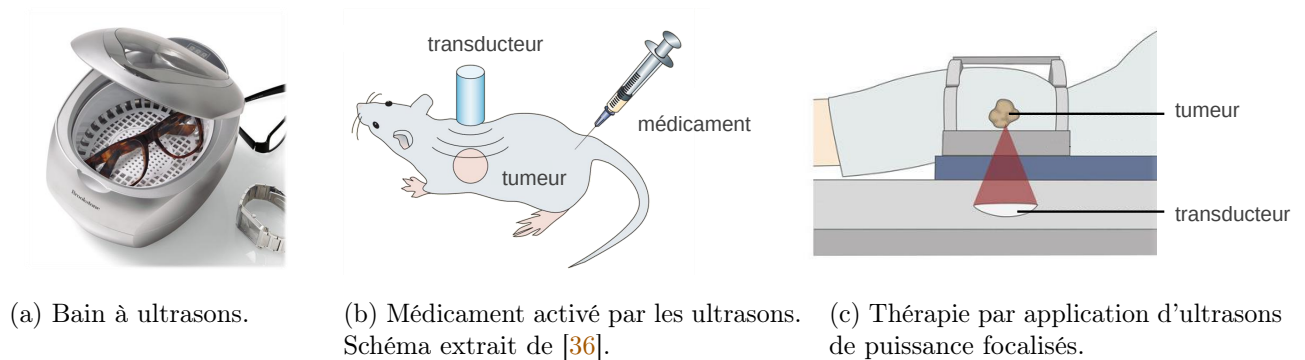


FIGURE 14 Exemples d'applications d'ultrasons de puissance.

Les ultrasons de puissance sont également un outil pour la chimie et donnent même lieu à un domaine de recherche entier appelé sonochimie. Ces travaux exploitent le phénomène de cavitation : les bulles, en implosant, génèrent des écoulements à petite échelle ainsi qu'un échauffement localisé favorisant certaines réactions, souvent radicalaires [37]. Ces recherches ont permis le développement de nouvelles thérapies médicamenteuses assistées par les ultrasons de puissance [36]. Le médicament est injecté dans le sang puis activé près de la zone à traiter par l'application d'ultrasons comme le montre la Figure 14(b). Les ultrasons de puissance sont également utilisés dans d'autres traitements. Des ondes focalisées sont notamment exploitées pour chauffer localement les tissus et ainsi détruire des tumeurs ou les caillots sanguins comme illustré sur la Figure 14(c) [38][39].

Malgré les nombreuses applications des ultrasons de puissance, il n'est pas évident de faire la différence entre des changements liés à des effets mécaniques (pression de radiation, écoulement à grande échelle) et ceux induits par des effets physico-chimiques (cavitation, augmentation de la température). Finalement, l'interaction entre des matériaux possédant une structure microscopique et les ultrasons est encore incomprise.

3 Vers des matériaux sensibles aux ultrasons

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux effets des ultrasons de puissance sur les propriétés macroscopiques et microscopiques de matériaux mous. Cette approche a d'abord été inspirée par des travaux étudiant l'effet de vibrations sur les propriétés mécaniques de matériaux granulaires.

3.1 Application de vibrations sur des matériaux granulaires

Les matériaux granulaires sont différents des matériaux mous présentés dans la partie 1.1. En effet, ils ne sont pas composés de particules colloïdales mais de particules non-Browniennes, appelées aussi « grains », dont la taille est souvent supérieure à quelques micromètres. Ces matériaux contrôlent de nombreux phénomènes naturels comme les glissements de terrain ou les avalanches. Ils jouent également un rôle crucial dans les procédés industriels comme la fabrication de béton ou la préparation de médicaments. Nous allons, dans cette partie, nous intéresser à des suspensions granulaires dans lesquelles les particules ont une densité plus élevée que celle du fluide les composant.

Malgré les nombreuses études menées sur ces systèmes, il n'existe pas de loi universelle permettant de décrire leur écoulement dans des géométries complexes [40][41]. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un matériau granulaire est un état hors-équilibre. Il peut donc être compliqué d'obtenir une organisation du système initiale reproductible. Pour s'affranchir de cette difficulté, une technique consiste à faire vibrer la suspension. Avec cette méthode, l'énergie introduite est comparable à l'énergie thermique pour des systèmes Browniens [42][43]. De plus, le comportement de ces matériaux sous vibrations est particulièrement intéressant pour mieux appréhender les phénomènes naturels et les procédés industriels évoqués plus haut. Dans cette optique, Hanotin et collaborateurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques de suspensions granulaires sous vibrations [44][45].

Pour cela, ils ont utilisé un dispositif expérimental, schématisé sur la Figure 15(a), permettant de mesurer l'écoulement de la suspension granulaire tout en appliquant des vibrations. L'énergie ainsi introduite est équivalente à l'application d'une contrainte de vibration σ_v définie par :

$$\sigma_v = \frac{1}{2} \rho A_v^2 (2\pi f_v)^2, \quad (19)$$

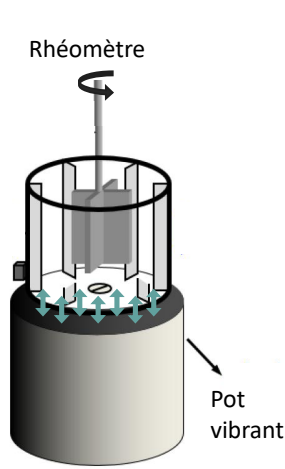
avec ρ la densité du système, A_v et f_v l'amplitude et la fréquence des vibrations.

Comme illustré sur la Figure 15(b), la viscosité en régime stationnaire d'une suspension granulaire de billes de verre de diamètre 335 μm dans un mélange d'eau-Emkarox ($\eta_f = 67.8 \text{ Pa.s}$) est sensiblement modifiée par l'application de vibrations. En l'absence de vibrations (courbe rouge), la viscosité de la suspension présente une transition entre un régime de friction à bas taux de cisaillement et un régime newtonien pour des taux de cisaillement élevés. Dans le régime de friction, le système n'est mis en mouvement qu'à partir d'une contrainte seuil σ_f et suit la loi de Coulomb : $\sigma_f = \mu P_g$, avec μ le coefficient de friction et P_g la pression granulaire moyenne. Lorsque le matériau est soumis à des vibrations, la viscosité à bas taux de cisaillement est largement affectée : un plateau newtonien est mis en évidence suivi d'un régime de rhéo-fluidification. Pour les taux de cisaillement élevés, le comportement est identique à celui observé sans vibrations.

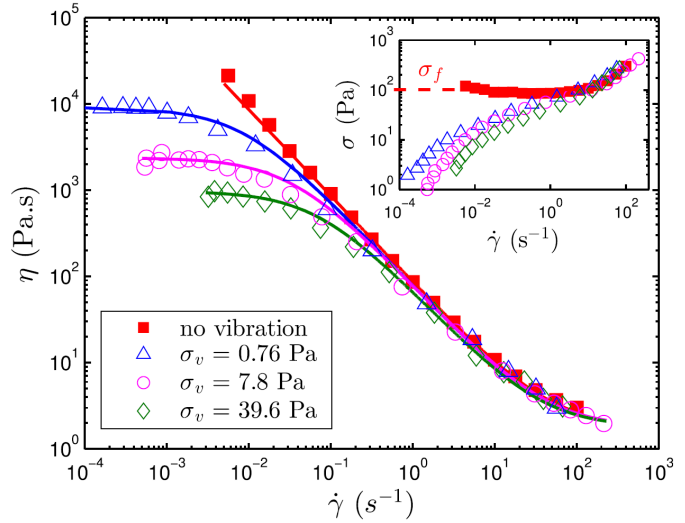
Finalement, les vibrations à basses fréquences modifient l'écoulement de la suspension et permettent une fluidification du matériau.

Cette fluidification observée par Hanotin et collaborateurs s'effectue sur l'ensemble du système. D'autres études, comme celles de O. Dauchot et M. van Hecke, ont également montré que l'écoulement de matériaux granulaires est sensible aux vibrations de basse fréquence [46][47][48]. En introduisant un modèle phénoménologique couplant une rhéologie de friction et des fluctuations de la contrainte, ils ont

pu expliquer l'allure des courbes d'écoulement. Ces effets sont dits « globaux » car ils sont observés sur l'ensemble du système.



(a) Schéma du dispositif expérimental couplant la rhéologie à l'application de vibrations de basse fréquence [49].



(b) Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ appliqué sur une suspension de billes de verre ($\emptyset$ 335 μm) dans un mélange eau-Emkarox de viscosité égale à 67.8 mPa.s avec une fraction volumique $\phi = 0.61$. Le matériau est soumis à des vibrations correspondant à une contrainte de vibration σ_v variant de 0 à 39.6 Pa. En insert, le comportement de la contrainte σ est présenté en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

FIGURE 15 Modifier la viscoélasticité de suspensions granulaires en appliquant des vibrations de basses fréquences [45].

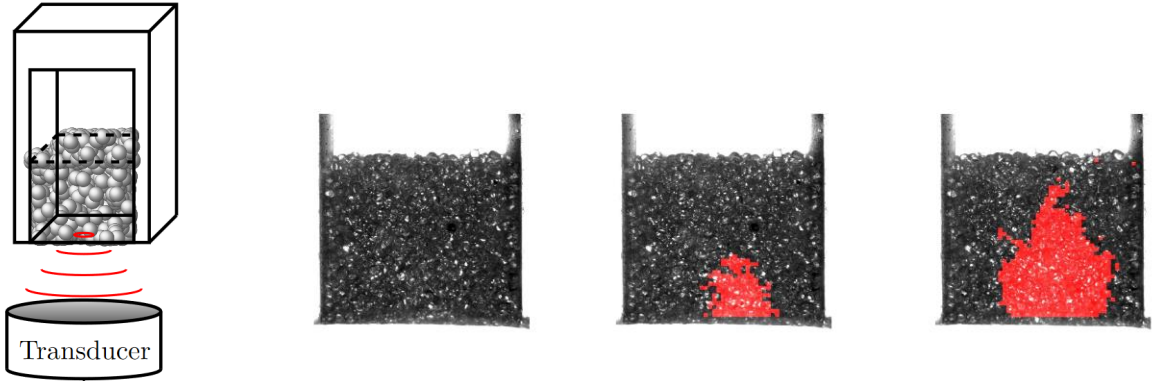
Pour observer une fluidification localisée d'un matériau granulaire, des méthodes intrusives sont principalement utilisées comme par exemple en injectant un fluide au travers de la suspension [50][51]. Au laboratoire de Physique (ENS de Lyon), P. Lidon et collaborateurs se sont intéressés à une technique non intrusive basée sur l'application d'ultrasons de puissance [52].

Pour cela, ils ont utilisé un transducteur piézoélectrique positionné sous la base d'un empilement granulaire comme le montre le schéma sur la Figure 16(a). Les ultrasons de puissance focalisés sur le bas de la cellule sont appliqués pendant de courtes impulsions. En filmant l'un des côtés de la cellule et en réalisant des mesures de PIV (*particle image velocimetry*), une aire de matériau fluidifié a été calculée pour différentes pressions acoustiques P_{US} . Un exemple de résultat est présenté sur la Figure 16(b).

L'aire de la suspension fluidifiée augmente avec la pression acoustique imposée. Ici, les ultrasons de puissance sont focalisés et induisent un effet local. Ces derniers peuvent être comparés à une force extérieure permettant de débloquent la suspension granulaire. Ce déblocage est d'autant plus important que la pression acoustique est grande.

Ces résultats suggèrent donc que les vibrations (de basse fréquence ou acoustique) peuvent modifier les propriétés mécaniques d'un matériau granulaire. Une fluidification de la suspension est observée : les vibrations exercent une contrainte sur le système qui engendre une modification de l'organisation de ses particules.

Pour un milieu granulaire, les particules n'interagissent pas les unes entre les autres comme dans une solution colloïdale. Nous pouvons alors nous demander si des vibrations acoustiques peuvent interagir avec le réseau de particules d'un matériau mou.



(a) Schéma du dispositif expérimental couplant application d'ultrasons de puissance et visualisation du matériau granulaire. (b) Images de l'arrangement granulaire mettant en évidence (en rouge) la surface totale fluidifiée pour des impulsions ultrasonores de pression $P_{US} = 0.27$ (gauche), 0.81 (centre) et 1.2 MPa (droite).

FIGURE 16 Fluidification locale d'un matériau granulaire grâce à des ultrasons de puissance focalisés. Images tirées de [52].

3.2 Des ultrasons pour ramollir les gels colloïdaux

Dans le but de sonder l'interaction entre les ultrasons de puissance et les matériaux mous, des expériences ont été menées sur trois gels colloïdaux différents au Laboratoire de Physique avant le début de cette thèse [A].

Ces trois matériaux sont composés respectivement de nanoparticules de calcite, de silice et de noir de carbone dispersées en faible quantité dans un solvant. Ces différentes particules forment un réseau grâce aux interactions attractives qu'elles présentent avec leurs voisines. La poudre de calcite (CaCO_3) mélangée à de l'eau forme un gel en quelques minutes avec un $\text{pH} \simeq 8.8$. Les particules de silice (SiO_2 , Ludox TM 50 Sigma) s'agrègent à $\text{pH} \simeq 9$ par des forces de Van der Waals et des liaisons siloxanes entre les particules [53][54]. Enfin, les particules de noir de carbone sont fractales et s'agrègent par des forces de Van der Waals comme nous le verrons dans le chapitre 2. Au repos, ces gels possèdent un module élastique G' et une contrainte seuil σ_y à partir de laquelle un écoulement du gel est observé. Ces trois matériaux, présentant des microstructures différentes, sont représentatifs d'une majeure partie des gels colloïdaux étudiés dans le domaine de la « matière molle ». Sous l'application d'ultrasons de puissance, un comportement typique pour ces trois gels est mis en évidence.

La Figure 17(a) présente l'évolution temporelle des modules élastiques G' de trois gels colloïdaux : un gel de calcite, un gel de silice et un gel de noir de carbone. À l'instant $t = 0$ s, les matériaux sont soumis aux ultrasons de puissance pendant 30 secondes. Aussitôt, les modules élastiques G' diminuent sensiblement et atteignent une valeur stationnaire G'_f . À l'extinction des vibrations acoustiques, les modules élastiques augmentent pour atteindre des valeurs proches de celles mesurées initialement, notées G'_0 . Ainsi, les ultrasons de puissance engendrent, en temps réel, une perte d'élasticité des gels, c'est-à-dire un ramollissement des matériaux.

Si les amplitudes de ces chutes d'élasticité paraissent différentes au premier abord, elles suivent en fait toutes sensiblement le même comportement. En effet, les variations relatives de l'élasticité des gels, définies par :

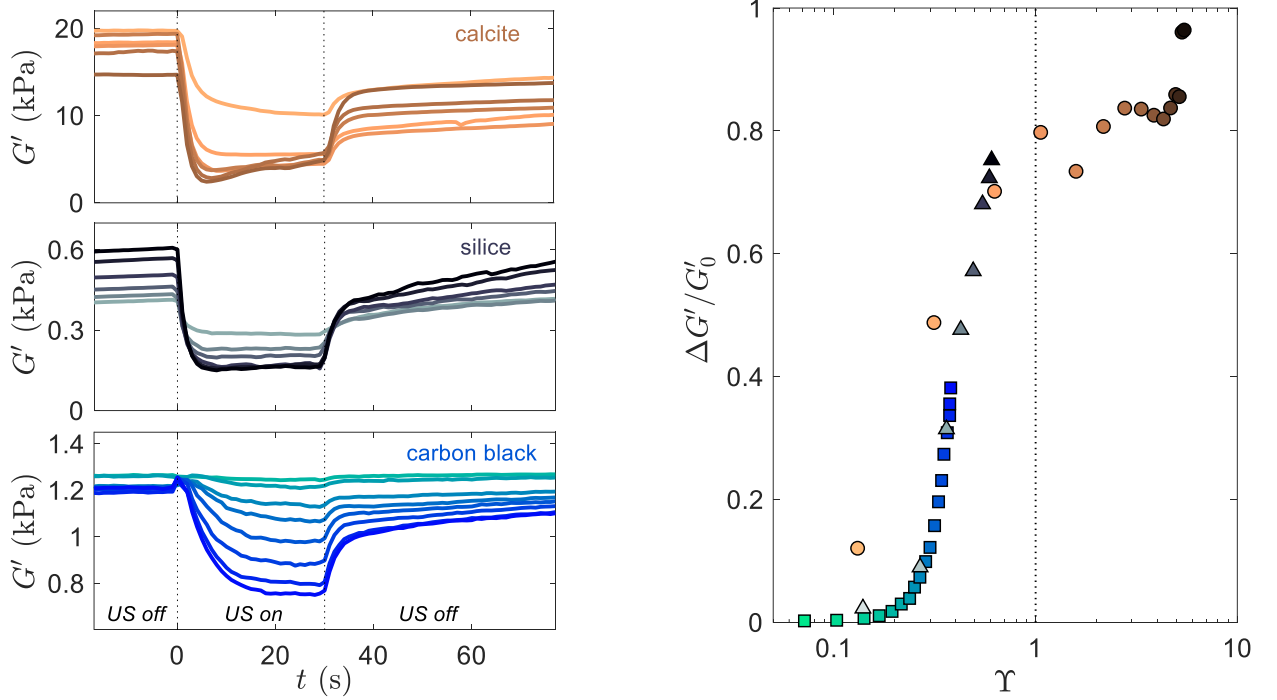
$$\frac{\Delta G'}{G'_0} = \frac{G'_f - G'_0}{G'_0}, \quad (20)$$

augmentent avec des tendances similaires en fonction d'un paramètre adimensionné Υ . Ce dernier,

défini par :

$$\Upsilon = \frac{\gamma_{US}}{\gamma_{NL}}, \quad (21)$$

compare l'amplitude de la déformation induite par les ultrasons γ_{US} avec l'amplitude de la déformation marquant la fin du régime linéaire des propriétés viscoélastiques γ_{NL} . Les données obtenues pour les différents gels forment ainsi une courbe maîtresse. Pour une valeur du paramètre Υ inférieure à $\Upsilon \simeq 0.1$, les ultrasons de puissance n'ont pas d'effet significatif sur l'élasticité des gels. Pour des valeurs $\Upsilon \gtrsim 0.1$, la perte d'élasticité augmente avec le paramètre Υ jusqu'à saturer autour de $\Delta G'/G'_0 \simeq 80\%$ pour $\Upsilon \gtrsim 1$.



(a) Modules élastiques G' en fonction du temps pour trois gels colloïdaux différents : de calcite (haut), silice (centre) et noir de carbone (bas). Les ultrasons de puissance sont allumés à $t = 0$ s et éteints à $t = 30$ s avec une pression acoustique variant de 0 (couleur claire) à 110 kPa (couleur foncée).

(b) Variations relatives de l'élasticité du gel $\Delta G'/G'_0$ en fonction du paramètre adimensionné $\Upsilon = \gamma_{US}/\gamma_{NL}$. Les données obtenues pour les trois gels colloïdaux sont ici représentées. Les pointillés indiquent $\Upsilon = 1$.

FIGURE 17 Ramollissement de gels colloïdaux grâce à l'application d'ultrasons de puissance. Données extraites de [A].

Ces résultats suggèrent que les ultrasons de puissance peuvent interagir avec la microstructure de certains gels colloïdaux. Les vibrations acoustiques induisent alors un ramollissement significatif lorsque la déformation γ_{US} induite par les ultrasons est de l'ordre de la déformation marquant la fin du régime linéaire γ_{NL} . De tels matériaux, dont les propriétés mécaniques sont sensibles aux ultrasons, peuvent être qualifiés de matériaux « rhéo-acoustiques ».

Beaucoup de questions restent néanmoins en suspens. Par quel mécanisme est régie l'interaction entre les ultrasons de puissance et la microstructure d'un gel colloïdal ? Est-il unique ou existe-il plusieurs mécanismes ? La seconde option paraît plus probable compte tenu de la variété des microstructures. Nous pouvons aussi nous questionner sur l'évolution temporelle des propriétés mécaniques. Peut-on quantifier la dynamique de ramollissement et observer un comportement universel ? S'agit-il d'un ramollissement réversible ? Ces questions ont ainsi directement motivé les travaux de cette thèse portant sur l'étude de matériaux « rhéo-acoustiques ».

3.3 Objectifs

L'objectif principal de cette thèse est de mieux appréhender l'interaction entre les ultrasons de puissance et les matériaux mous. En particulier, nous souhaitons faire le lien entre les modifications des propriétés mécaniques induites par les vibrations acoustiques et les changements de structure observés à l'échelle microscopique dans ces matériaux. Dans ce but, nous étudierons trois matériaux différents possédant un caractère « rhéo-acoustique », c'est-à-dire ayant des propriétés rhéologiques sensibles aux ultrasons de puissance. Grâce à différents dispositifs expérimentaux, que nous présenterons dans le chapitre 1, nous proposerons une interprétation des effets observés sur les propriétés mécaniques en nous basant sur des changements mesurés dans la microstructure du matériau.

D'abord, dans le chapitre 2, nous poursuivrons l'étude du comportement du gel de noir de carbone soumis à des vibrations acoustiques. Nous commencerons par quantifier l'évolution temporelle des modules viscoélastiques soumis à des ultrasons de puissance. Puis, pour mieux cerner l'effet des vibrations acoustiques, nous étudierons la viscoélasticité du gel dans les régimes linéaire et non linéaire. Enfin, nous montrerons que les ultrasons de puissance peuvent également accélérer la fluidification du gel de noir de carbone. Afin de proposer un mécanisme d'action des ultrasons sur la microstructure du gel, nous réaliserons des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles couplées à l'application de vibrations acoustiques.

Dans un second temps, dans le chapitre 3, nous nous intéresserons à une suspension de nanocristaux de cellulose. La sensibilité aux ultrasons de puissance de ce matériau, conçu à partir de ressources renouvelables, est déjà exploitée pour améliorer son procédé de fabrication. Dans un premier temps, nous présenterons ce système en caractérisant à la fois ses propriétés viscoélastiques ainsi que son organisation microscopique. Puis, nous montrerons que les suspensions de nanocristaux de cellulose présentent un caractère « rhéo-acoustique » : les ultrasons de puissance induisent une fluidification du matériau sous écoulement. En quantifiant les changements observés à l'échelle microscopique, nous proposerons un mécanisme pouvant expliquer l'interaction entre les ultrasons de puissance et le réseau à l'échelle microscopique.

Pour finir, dans le chapitre 4, nous étudierons une suspension de particules de silice présentant des propriétés viscoélastiques sensibles aux vibrations de basses fréquences. Après avoir caractérisé la viscoélasticité de la suspension, nous montrerons que ce matériau présente un caractère « rhéo-acoustique » : les vibrations induisent à la fois un fort ramollissement au repos mais également une fluidification sous écoulement. Nous comparerons ensuite ces effets au phénomène de rhéo-fluidification de la suspension. Enfin, en nous basant sur des mesures réalisées à l'échelle microscopique, nous proposerons un mécanisme permettant d'expliquer la fluidification induite par les ultrasons et le cisaillement.

1 Chapitre

Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre présente les trois dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier l'effet des ultrasons de puissance sur les différents matériaux étudiés dans cette thèse. D'une part, une expérience de rhéologie couplée à des vibrations acoustiques permet de sonder l'effet des ultrasons sur les propriétés mécaniques du matériau. D'autre part, la diffusion des rayons X aux petits angles et la microscopie optique peuvent mettre en évidence les changements induits par les ultrasons dans la microstructure des matériaux.

Sommaire

1 Couplage rhéométrie-ultrasons de puissance	21
1.1 Principe général d'un rhéomètre rotatif	21
1.2 Caractéristiques du transducteur piézoélectrique	24
1.3 Couplage avec des ondes acoustiques	28
2 Diffusion du rayonnement aux petits angles sous ultrasons de puissance	32
2.1 Généralités sur la diffusion du rayonnement	32
2.2 Diffusion du rayonnement X	34
3 Microscopie optique	39
3.1 Instrument	39
3.2 Cellule d'observation	40

1 Couplage rhéométrie-ultrasons de puissance

La rhéométrie est une méthode usuelle pour mesurer les propriétés mécaniques d'un gel, notamment sa viscoélasticité ou sa mise en écoulement en réponse à une contrainte.

Dans cette partie, un dispositif couplant ces différentes mesures avec l'application d'ultrasons de puissance est présenté. Cette expérience permet de comprendre les effets des vibrations acoustiques sur les propriétés mécaniques d'un gel.

1.1 Principe général d'un rhéomètre rotatif

La mesure des propriétés rhéologiques d'un matériau est couramment effectuée à l'aide d'un appareil appelé rhéomètre rotatif. Le matériau est cisailé entre un rotor mobile et un stator fixe : sous l'action d'un couple $\vec{\Gamma}$, le rotor est mis en mouvement et tourne d'un angle $\theta(t)$ correspondant à une vitesse de rotation $\Omega(t) = \dot{\theta}$. Ces grandeurs sont respectivement reliées à la contrainte de cisaillement σ , la déformation γ et au taux de déformation $\dot{\gamma}$. À partir d'une calibration dépendant de la géométrie et sous certaines hypothèses détaillées par la suite, ces relations peuvent s'écrire :

$$\sigma = F_{\sigma}\Gamma \quad (1.1)$$

$$\gamma = F_{\gamma}\theta \quad (1.2)$$

$$\dot{\gamma} = F_{\gamma}\Omega \quad (1.3)$$

où F_{σ} et F_{γ} sont les paramètres de calibration [55].

Deux types de rhéomètres rotatifs existent : le moteur peut être commandé en vitesse (rhéomètre à taux de cisaillement imposé) ou en couple (rhéomètre à contrainte imposée). Il est dans chaque cas possible d'imposer la grandeur complémentaire en utilisant un asservissement approprié.

Méthode de mesure rhéologique

Dans cette thèse, le rhéomètre est à contrainte imposée et est toujours utilisé en configuration plan-plan comme présenté sur la Figure 1.1. L'échantillon est placé entre le stator et le plan mobile, de rayon R , sur une hauteur h . Le couple s'exerçant sur le rotor est dirigé selon $\vec{e}_z$: $\vec{\Gamma} = \Gamma \vec{e}_z$. Sous l'action de ce couple, le plan mobile tourne d'un angle θ avec une vitesse de rotation $\vec{\Omega} = \dot{\theta} \vec{e}_z$.

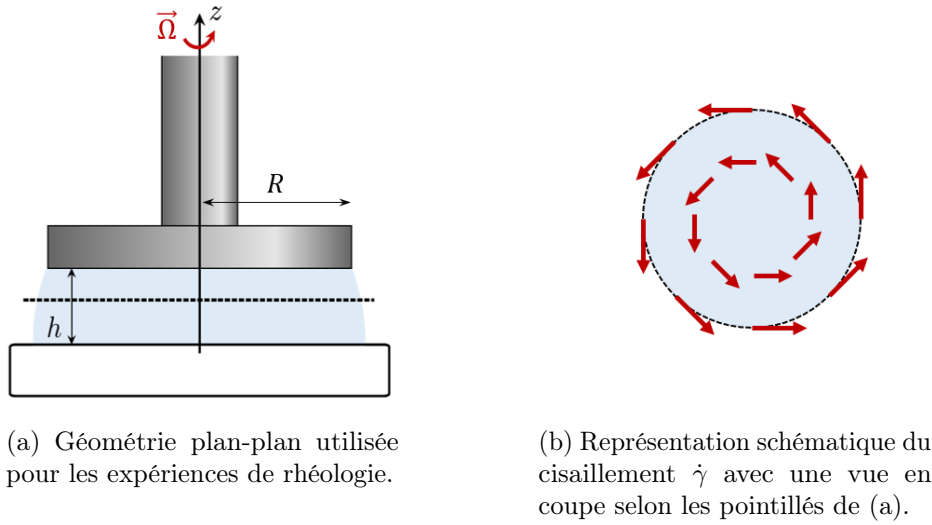


FIGURE 1.1 Rhéomètre en géométrie plan-plan.

Supposons que l'écoulement induit soit laminaire $\vec{v}(r, \theta, z) = v(r, z) \vec{e}_\theta$ et que les conditions aux limites soient celles du non-glissement :

$$\vec{v}(r, z = 0) = \vec{0} \quad \text{et} \quad \vec{v}(r, z = h) = r \dot{\theta} \vec{e}_\theta. \quad (1.4)$$

Le profil de vitesse s'écrit alors

$$\vec{v}(r, z) = \frac{z}{h} r \dot{\theta} \vec{e}_\theta. \quad (1.5)$$

et le taux de cisaillement vaut :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \frac{r \Omega}{h}. \quad (1.6)$$

Ce dernier n'est pas uniforme dans tout l'entrefer : il s'agit d'un des inconvénients majeur de cette géométrie [56].

Le calcul est plus complexe pour établir une relation entre la contrainte de cisaillement τ et le couple mesuré Γ . Celle-ci s'écrit :

$$\sigma = \frac{\Gamma}{2\pi r^3} \left(3 + \frac{d \ln(\Gamma)}{d \ln(\dot{\gamma})} \right) \quad (1.7)$$

La contrainte est également non uniforme dans l'entrefer [56]. Comme celle-ci est calculée à partir d'une différenciation logarithmique du couple Γ , les mesures doivent être réalisées avec suffisamment de points.

Pour un fluide newtonien, la dérivée de $\ln \Gamma$ par rapport à $\ln \dot{\gamma}$ est égale à 1. Nous pouvons ainsi définir une contrainte de cisaillement apparente $\sigma_a = 2\Gamma/(\pi r^3)$ [56].

Une mesure rhéologique en géométrie plan-plan est finalement le résultat d'une moyenne des propriétés du fluide. Le dernier inconvénient de cette géométrie est la présence d'une surface libre : la mesure est fortement sensible à une éventuelle évaporation du matériau et est notablement influencée par les forces capillaires au niveau des ménisques, qui peuvent dépendre de la façon dont l'échantillon a été chargé.

Malgré tout cela, cette géométrie présente l'avantage de pouvoir choisir l'épaisseur h de l'entrefer, particulièrement utile pour des suspensions composées de particules microscopiques. De plus, dans cette configuration, le chargement de l'échantillon ainsi que son contrôle visuel sont simples.

Le rhéomètre peut effectuer deux types de mesures : la vitesse de rotation Ω peut être constante ou sinusoïdale.

Mesure de viscométrie : la vitesse de rotation Ω est fixée et celle-ci impose un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ constant. Le rhéomètre mesure alors le couple Γ nécessaire pour imposer un tel cisaillement. En utilisant le paramètre de calibration F_σ , il est possible d'en déduire la contrainte σ . Cette mesure permet de déduire la valeur de la viscosité dynamique η par la relation :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}. \quad (1.8)$$

Mesure en oscillations : la vitesse de rotation Ω oscille à la pulsation ω et impose un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sinusoïdal. La contrainte σ d'amplitude σ_0 s'écrit alors $\sigma(t) = \sigma_0(\omega)\cos(\omega t)$. Dans le domaine linéaire, elle induit une déformation à la même fréquence, éventuellement déphasée : $\gamma(t) = \gamma_0(\omega)\cos(\omega t + \Phi)$. En passant en notation complexe et en utilisant la loi de Hooke généralisée, la relation entre σ_0 et γ_0 s'écrit :

$$\sigma_0(\omega) = G^*(\omega)\gamma_0(\omega) \quad (1.9)$$

où $G^*(\omega)$ est le module viscoélastique du matériau. Sa partie réelle $G'(\omega)$ caractérise l'amplitude de la réponse du matériau en phase avec l'excitation, elle ne dissipe pas d'énergie : on parle de module élastique (ou module de stockage). Sa partie imaginaire $G''(\omega)$ décrit l'amplitude de la réponse du matériau en opposition de phase, strictement dissipative : on parle de module visqueux (ou module de perte).

À partir de ces deux méthodes, le rhéomètre rotatif permet d'accéder aux propriétés mécaniques d'un gel. Pour avoir confiance en ces mesures, il est toutefois important de connaître les limites d'un tel appareil.

Limitations techniques de l'appareil

Les mesures rhéologiques présentées dans ce manuscrit ont été effectuées avec un rhéomètre MCR-301 à contrainte imposée, fabriqué par la société Anton Paar.

La précision des moteurs employés dans la tête rotative donne une limite inférieure au couple et à la vitesse de rotation utilisables. À l'opposé, leur puissance impose une borne supérieure. Les principales limites sont présentées dans la Table 1.1.

Les mesures effectuées par le rhéomètre ne sont pas toutes fiables car elles s'appuient sur des conditions idéales. Il est donc nécessaire de nuancer les données obtenues en fonction de la vérification

	Viscométrie	Oscillations
$\Gamma_{\min}$ (μNm)	0.05	0.01
$\Gamma_{\max}$ (mNm)	200	200
$\Omega_{\min}$ (min^{-1})	10^{-7}	10^{-7}
$\Omega_{\max}$ (min^{-1})	300	300

TABLE 1.1 Spécificités du rhéomètre MCR-301.

des hypothèses. La Table 1.2 synthétise les différentes conditions à respecter pour obtenir des données fiables pour des mesures de viscométrie ou en oscillations [55]. En comparant ces limites avec la gamme couverte par les mesures, il est alors possible d'interpréter proprement la rhéologie d'un système. Il existe deux limites à considérer. Tout d'abord, le rhéomètre ne peut pas mesurer de couple inférieur au couple minimal $\Gamma_{\min}$. Ensuite, pour un cisaillement non homogène de l'échantillon, un second écoulement peut apparaître donnant lieu à des instabilités qui finalement perturbent la mesure.

Mesure de viscométrie	Limite liée au couple minimal	Limite liée à la présence d'un second écoulement induit par un cisaillement non homogène de l'échantillon	
	$\eta > \frac{F_{\sigma}\Gamma_{\min}}{\dot{\gamma}}$	$\eta > \frac{h^3/R}{\text{Re}_{\text{crit}}}\rho\dot{\gamma}$, avec $\begin{cases} \text{Re}_{\text{crit}} = 4, \\ \rho : \text{masse volumique du matériau.} \end{cases}$	
Mesure en oscillations	Limite liée au couple minimal	Limite inertielle liée à l'instrument	Limite inertielle liée à l'échantillon
	$G', G'' > \frac{F_{\sigma}\Gamma_{\min}}{\gamma_0}$	$G', G'' > \frac{IF_{\sigma}}{F_{\gamma}}\omega^2$, avec I : moment d'inertie du dispositif de mesure	$ G^* > \left(\frac{10}{2\pi}\right)^2 \cos^2(\delta/2) \rho\omega^2 h^2$

TABLE 1.2 Synthèse des conditions requises pour obtenir des mesures rhéologiques fiables [55].

Malgré les limitations techniques citées plus haut, le rhéomètre reste un outil incontournable pour caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau et plus particulièrement d'une suspension colloïdale. Pour comprendre les effets des vibrations acoustiques sur les propriétés d'une solution, ce rhéomètre commercial a été adapté pour coupler une mesure rhéologique à l'application d'ultrasons de puissance *via* l'utilisation d'un transducteur piézoélectrique.

1.2 Caractéristiques du transducteur piézoélectrique

Le transducteur ultrasonore utilisé dans ces travaux possède un diamètre de 29 mm et une fréquence de résonance f_{US} de 45 kHz. Il est fourni par la société Sofranel (modèle BP-45/30). À l'origine, ces transducteurs sont conçus pour envoyer des impulsions dans des matériaux durs, comme le béton, afin d'en caractériser la structure. Leur fréquence de résonance $f_{\text{US}} = 45$ kHz correspond à une longueur d'onde $\lambda = 3$ cm dans de l'eau ou dans l'huile minérale, solvants employés par la suite. Étant directement en contact avec l'échantillon, il est crucial de connaître les différentes caractéristiques de ce dispositif.

Un amplificateur de puissance (Amplifier Research 75A250A) de large bande passante (10 kHz - 250 MHz) et de gain réglable alimente le transducteur. Le gain est fixé à sa valeur maximale pour toutes les expériences présentées dans cette thèse. Un générateur basses fréquences (GBF, Agilent 33522A) permet de régler l'amplitude en entrée de l'amplificateur. Pour connaître l'amplitude de vibration, une

calibration est indispensable. Elle reliera l'amplitude de vibration (en micromètre) à l'amplitude choisie sur le GBF (en millivolt).

Calibration du transducteur

Afin de connaître l'amplitude de vibration induite par le transducteur piézoélectrique, des mesures de vitesse d'oscillations ont été réalisées en utilisant un vibromètre laser (Polytec, OFV-505).

Cette méthode de calibration se base sur l'analyse du décalage Doppler d'un laser. Un faisceau laser est envoyé sur la surface vibrante du transducteur, celui-ci est réfléchi et renvoyé en sens inverse. En analysant ce signal, il est alors possible d'accéder à la vitesse d'oscillation v .

Le vibromètre délivre une tension proportionnelle à la vitesse d'oscillation du transducteur, le coefficient de proportionnalité étant fourni par le constructeur de l'appareil. Pour réduire le bruit de mesure, le signal en sortie du vibromètre est moyenné sur une centaine d'acquisitions. Malgré cela, le signal fluctue légèrement au cours du temps après les premières secondes de fonctionnement. L'amplitude est alors relevée après 30 secondes pour s'affranchir de cette dérive. L'incertitude relative de la mesure est d'environ 5 %.

L'amplitude de vibration a_{US} est telle que : $a_{US} = v/\omega$. La Figure 1.2 représente la calibration de l'amplitude des oscillations en fonction de l'amplitude du signal en entrée de l'amplificateur lorsque le faisceau laser est envoyé au centre du transducteur. L'amplitude a_{US} augmente de manière non linéaire lorsque la tension en entrée de l'amplificateur augmente. Elle atteint $0.35 \mu\text{m}$ pour la tension d'alimentation maximale de 400 mV utilisée dans cette thèse.

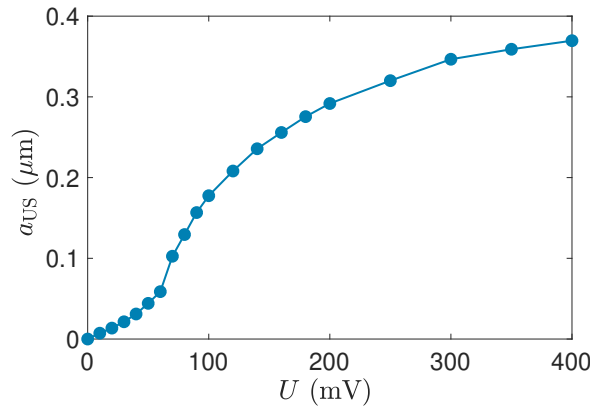


FIGURE 1.2 Calibration de l'amplitude de vibration au centre du transducteur en fonction de la tension en entrée de l'amplificateur.

La surface du transducteur possède un diamètre de 29 mm, il est important de connaître l'amplitude des vibrations au sein de cette surface. Dans ce but, le même type de calibration a été réalisé en positionnant le laser le long d'un diamètre du transducteur à différentes distances r de son centre. Les résultats sont présentés sur la Figure 1.3.

L'amplitude de vibration n'est pas homogène sur toute la surface du transducteur : elle présente un maximum autour de son centre. En périphérie, l'échantillon vibre à une amplitude jusqu'à quatre fois plus faible. Par la suite, l'amplitude de vibration a_{US} ainsi que le taux de cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{US}$, introduit ultérieurement, désigneront les valeurs au centre du transducteur, soit les valeurs maximales atteintes sur la surface vibrante en l'absence d'échantillon.

Pour des tensions en entrée de l'amplificateur supérieures à 200 mV, l'amplitude de vibration tend vers un plateau. Cette saturation s'accompagne d'un échauffement du matériau piézoélectrique

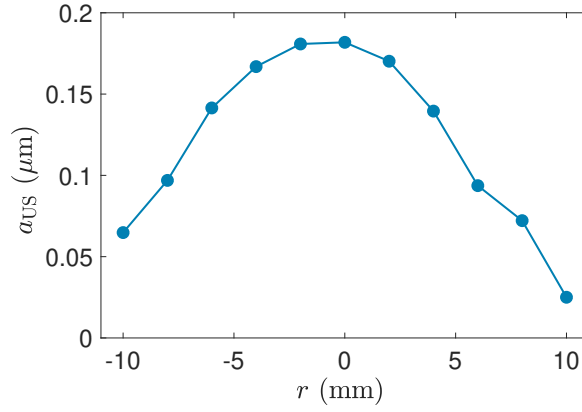


FIGURE 1.3 Calibration de l'amplitude de vibration induite par le transducteur en fonction de la distance r à son centre. La tension en entrée de l'amplificateur est alors de 100 mV.

constituant le transducteur : passé 200 mV, le cristal chauffe davantage qu'il ne vibre.

Certaines grandeurs rhéologiques dépendent de la température. Il est alors nécessaire de quantifier l'échauffement du transducteur car il faut s'assurer que cet effet n'entre pas en compétition avec l'effet des vibrations acoustiques.

Échauffement du transducteur

Pour mesurer l'échauffement du transducteur, un thermocouple de type K est immergé dans un échantillon de noir de carbone déposé sur la surface du transducteur.

La Figure 1.4 représente l'évolution de la température au cours du temps lorsque le transducteur oscille à l'amplitude maximale de $0.35 \mu\text{m}$. Sur une durée d'un quart d'heure, la température s'élève d'une dizaine de degrés, sans signe évident de saturation. Après arrêt du transducteur, la température diminue plus lentement jusqu'à atteindre à nouveau la température ambiante au bout de plusieurs dizaines de minutes.

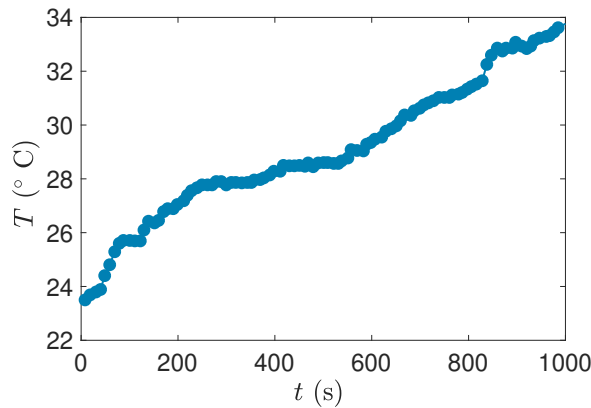


FIGURE 1.4 Évolution de la température d'un échantillon de noir de carbone au cours du temps lorsque le transducteur oscille à l'amplitude maximale de $0.35 \mu\text{m}$. Données extraites de [57].

Assurer un contrôle en température de l'échantillon soumis à des ultrasons de puissance s'est avéré trop délicat. C'est pourquoi pour éviter des artéfacts induits par ces effets thermiques, les expériences présentées dans ce manuscrit seront effectuées sur des durées inférieures à cinq minutes. Pour suivre l'échauffement du transducteur pendant une expérience, le thermocouple est accolé sur le bord du transducteur et enregistre la température. Entre deux utilisations, le transducteur est laissé au repos

jusqu'au retour de sa température à la température ambiante, typiquement pendant quinze minutes pour les plus fortes amplitudes de vibration.

Soumis à une tension supérieure à 200 mV, le transducteur chauffe en quelques secondes, donnant un ordre d'idée de son temps de réponse. Pour s'assurer que celui-ci est négligeable devant le temps de mesure du rhéomètre, il est nécessaire de mesurer précisément le temps de réponse du transducteur.

Réponse temporelle du transducteur

Pour accéder à la réponse temporelle du transducteur piézoélectrique, le vibromètre laser est positionné au centre du transducteur piézoélectrique. Le signal du vibromètre est ensuite enregistré sur quelques millisecondes pour obtenir la réponse temporelle du système.

La Figure 1.5 met en évidence deux temps caractéristiques de réponse : le temps de réponse à l'allumage $t_{\text{on}}^{\text{rep}}$ et le temps de réponse à l'extinction $t_{\text{off}}^{\text{rep}}$. Lorsque le transducteur est alimenté par un signal sinusoïdal de fréquence $f_{\text{US}} = 45$ kHz et d'amplitude 50 mV, la vitesse d'oscillation atteint un régime stationnaire en $t_{\text{on}}^{\text{rep}} = 0.7$ ms. Les oscillations possèdent ensuite une amplitude moyenne crête-à-crête de $\langle v_p \rangle = 32.3 \pm 0.2$ mm/s. Lorsque le transducteur cesse d'être alimenté, celui-ci présente une vitesse nulle au bout d'une durée $t_{\text{off}}^{\text{rep}} = 0.2$ ms.

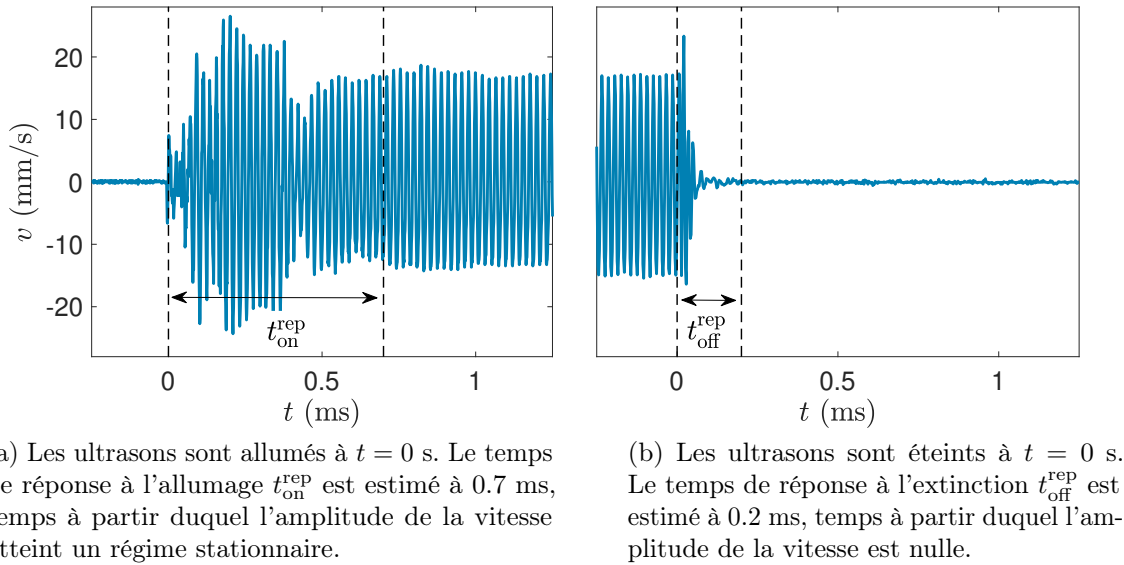


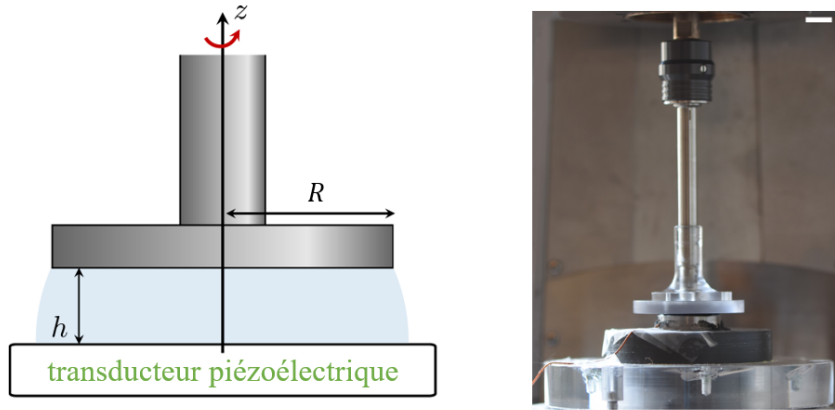
FIGURE 1.5 Réponse temporelle du transducteur piézoélectrique alimenté par un signal sinusoïdal de fréquence $f_{\text{US}} = 45$ kHz et d'amplitude 50 mV. La vitesse d'oscillation est mesurée au centre du transducteur piézoélectrique avec un vibromètre laser.

Ces temps de réponse sont suffisamment faibles devant le temps de mesure du rhéomètre ($\simeq 1$ s) pour pouvoir suivre la dynamique des systèmes soumis aux vibrations acoustiques à l'échelle de la seconde.

L'utilisation d'un tel transducteur piézoélectrique permet donc d'appliquer des ultrasons de puissance de fréquence $f_{\text{US}} = 45$ kHz dont l'amplitude peut atteindre $0.35 \mu\text{m}$. La surface de ce dispositif étant plane, celui-ci peut venir remplacer la partie fixe du rhéomètre pour appliquer des ultrasons directement à l'échantillon subissant la mesure rhéologique.

1.3 Couplage avec des ondes acoustiques

Le rhéomètre mesure les différentes grandeurs rhéologiques d'un matériau à partir du plan mobile. Pour ne pas interférer avec l'appareil, cette partie n'est pas modifiée. Ainsi, pour soumettre l'échantillon à des vibrations acoustiques, une seule solution est possible : adapter le plan fixe du rhéomètre.



(a) Schéma du rhéomètre adapté pour appliquer des vibrations acoustiques : le plan fixe a été remplacé par un transducteur piézoélectrique. (b) Photographie du dispositif. La barre d'échelle équivaut à un centimètre.

FIGURE 1.6 Dispositif expérimental couplant la mesure d'un rhéomètre avec l'application d'ultrasons de puissance.

Le plan usuel est remplacé par le transducteur piézoélectrique plan étudié précédemment, comme représenté sur la Figure 1.6. Un système usiné en plexiglas permet de positionner le transducteur dans l'alignement de la tige rotative. Le dispositif peut toutefois présenter des défauts d'horizontalité et de centrage, ce qui affecte la mesure de viscosité, les valeurs de la contrainte σ (et par conséquent les valeurs de la viscosité η) en fonction du temps présentent des oscillations de fréquence caractéristique :

$$f_a = \frac{\dot{\gamma}h}{2\pi R} \quad (1.10)$$

où R est le rayon de la géométrie mobile. La Figure 1.7(a) présente un exemple de signal de contrainte σ mesuré avec une géométrie de rayon $R = 20$ mm et un entrefer $h = 1$ mm. Le signal oscille à la fréquence $f_a \sim 0.08$ s⁻¹ comme l'indiquent les maximums locaux du module de la transformée de Fourier de la contrainte, noté $|\tilde{\sigma}|$ et représenté sur la Figure 1.7(b).

Pour s'affranchir de ce problème de mesure, un filtrage est effectué sur la transformée de Fourier de la contrainte $\tilde{\sigma}$. Pour des fréquences comprises entre $f_a - \Delta f$ et $f_a + \Delta f$, les valeurs de $|\tilde{\sigma}|$ sont remplacées en utilisant l'équation suivante :

$$|\tilde{\sigma}(f)| = \frac{|\tilde{\sigma}(f_a - \Delta f)| + |\tilde{\sigma}(f_a + \Delta f)|}{2} + \frac{|\tilde{\sigma}(f_a + \Delta f)| - |\tilde{\sigma}(f_a - \Delta f)|}{2\Delta f}(f - f_a) \quad (1.11)$$

Le paramètre Δf permet ainsi d'ajuster la précision du filtrage. Après ce dernier, la transformée de Fourier inverse du signal filtré permet de remonter à la contrainte, dont les oscillations de fréquence f_a sont nettement diminuée comme le met en évidence la Figure 1.7(a). La même procédure est réalisée sur les signaux de viscosité.

Pour que l'échantillon soit soumis de façon homogène aux ultrasons, la largeur de l'entrefer h devra

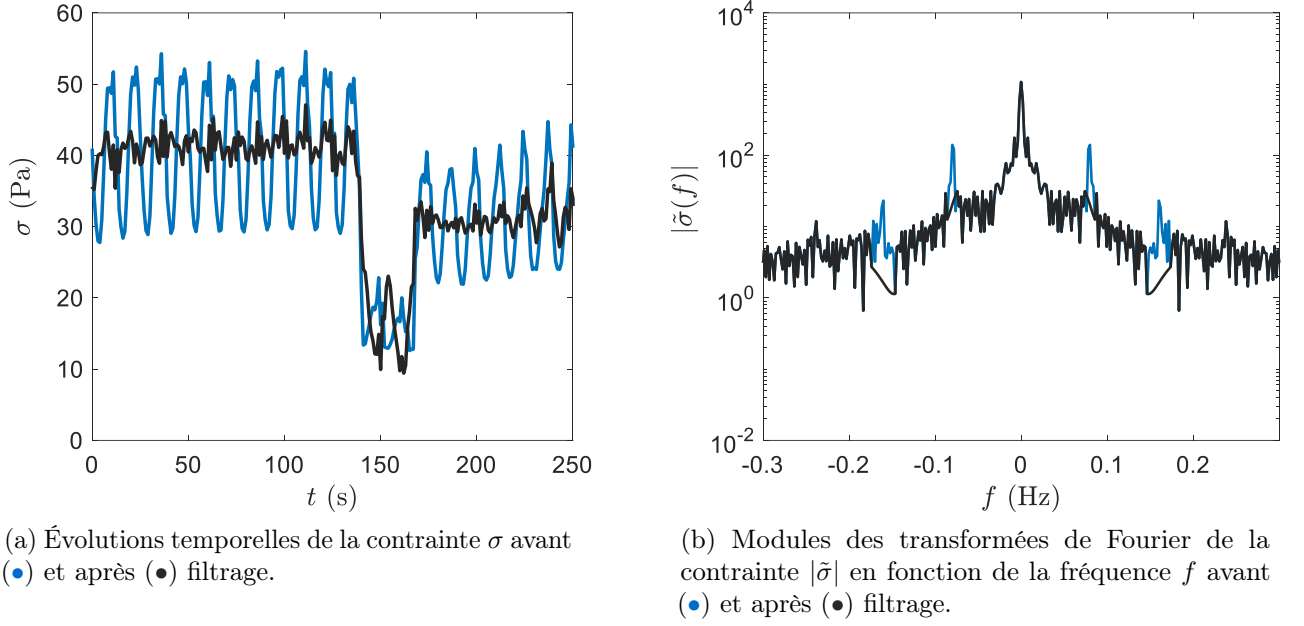


FIGURE 1.7 Exemple de filtrage d'un signal temporel de la contrainte mesurée avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ sur une suspension de silice de fraction massique $\phi = 29 \%$. La géométrie utilisée possède un rayon $R = 20 \text{ mm}$ et un entrefer $h = 1 \text{ mm}$. La fréquence des oscillations est de $f_a \sim 0.08 \text{ s}^{-1}$.

être choisie telle que $h \ll \lambda = 3 \text{ cm}$. L'amplitude maximale de vibration est de $0.35 \mu\text{m}$, ce qui est négligeable devant la taille de l'entrefer du rhéomètre $h = 1 \text{ mm}$, choisie pour les expériences présentées dans ce manuscrit. Aussi, la fréquence f utilisée pour la mesure en oscillations du rhéomètre doit être inférieure à celle des ondes acoustiques f_{US} , condition largement vérifiée puisque $1 - 20 \text{ Hz} \ll 45 \text{ kHz}$.

Un tel dispositif permet d'appliquer une pression acoustique P_{US} telle que :

$$P_{\text{US}} = Z\omega a_{\text{US}}, \quad (1.12)$$

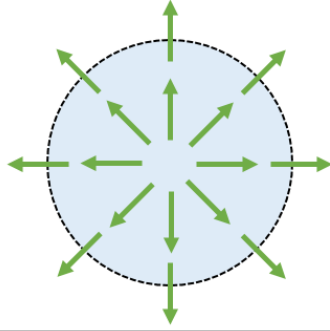
où $Z = \rho c$ est l'impédance du matériau avec ρ sa masse volumique et c la célérité du son dans ce matériau, $\omega = 2\pi f_{\text{US}}$ et a_{US} l'amplitude de vibration. La pression acoustique P_{US} induite s'obtient donc directement à partir de la calibration de l'amplitude de vibration a_{US} . Les pressions acoustiques accessibles avec ce dispositif s'échelonnent de 0 à 150 kPa.

Les vibrations acoustiques entraînent une déformation de l'échantillon γ_{US} . Celle-ci est composée d'une composante verticale γ_{US}^v et d'une composante horizontale γ_{US}^h , égales à :

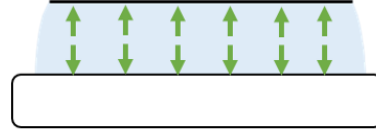
$$\gamma_{\text{US}}^v = \frac{a_{\text{US}}}{h} \quad \text{et} \quad \gamma_{\text{US}}^h = \frac{Ra_{\text{US}}}{2h^2}. \quad (1.13)$$

La Figure 1.8 explicite la direction de ces déformations.

Pour un entrefer $h = 1 \text{ mm}$ et une géométrie avec un rayon $R > 25 \text{ mm}$, la déformation selon l'axe vertical est négligeable devant la déformation selon l'axe horizontal ($h \ll R$). Par conséquent, la déformation induite par les vibrations acoustiques peut s'écrire : $\gamma_{\text{US}} = \frac{Ra_{\text{US}}}{2h^2}$. Pour un entrefer de $h = 1 \text{ mm}$ et une géométrie de rayon $R = 50 \text{ mm}$, ce dispositif permet d'atteindre des déformations oscillantes γ_{US} allant de 0 à 0.87 %.



(a) Cisaillement oscillant horizontal $\dot{\gamma}_{US}^h$ représenté avec une vue en coupe selon l'axe horizontal.



(b) Cisaillement oscillant vertical $\dot{\gamma}_{US}^v$ représenté avec une vue en coupe selon l'axe vertical.

FIGURE 1.8 Représentation schématique des composantes horizontale et verticale du taux de cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{US}$.

À partir de cette expression, un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{US}$ peut être défini comme :

$$\dot{\gamma}_{US} = \omega \gamma_{US}.$$

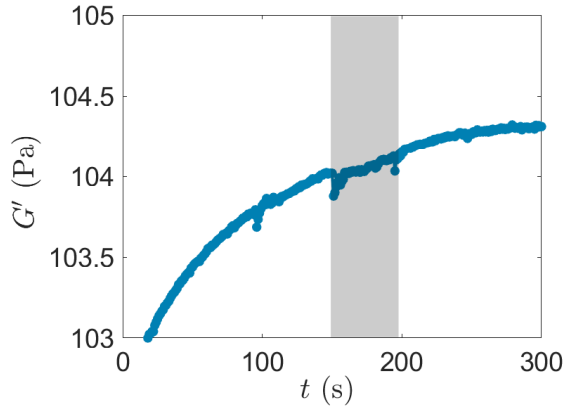
Il faut néanmoins garder à l'esprit que ce taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{US}$ oscille à 45 kHz, il ne s'agit pas ici d'un taux de cisaillement permanent comme celui imposé par le rhéomètre. Ces deux taux de cisaillement n'engendrent donc *a priori* pas les mêmes écoulements.

Le plan fixe du rhéomètre a été modifié pour appliquer des vibrations acoustiques à l'échantillon pendant une mesure des grandeurs rhéologiques. Il faut néanmoins s'assurer que ce dispositif adapté ne perturbe pas la mesure.

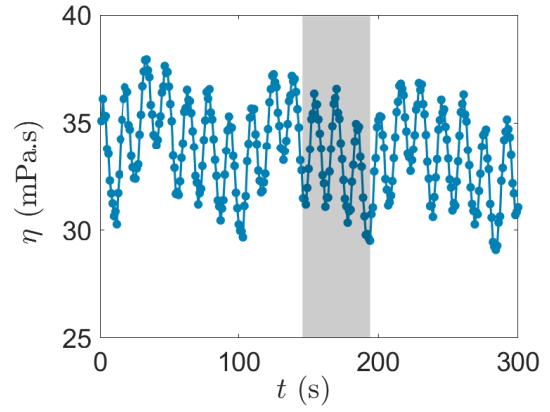
Dans ce but, des mesures sous oscillations et de viscosimétrie ont été effectuées respectivement sur un gel de carbopol à 0.5 % en masse et sur une huile à comportement Newtonien (huile minérale légère, Sigma-Aldrich). Les résultats obtenus pour une amplitude de vibration maximale de 0.35 μm sont présentés sur la Figure 1.9. L'application d'ultrasons n'induit pas de modification notable ni sur le module élastique G' du gel ni sur la mesure de viscosité η du liquide newtonien.

Pour nous assurer que l'appareil mesure correctement les différentes grandeurs rhéologiques, nous avons également extrait les signaux bruts de la déformation γ et de la contrainte σ . Les signaux correspondant à la mesure du module élastique G' du gel de carbopol (Figure 1.9(a)) sont présentés sur la Figure 1.10. La déformation γ est imposée avec une amplitude $\gamma = 1\%$ à la fréquence $f = 1\text{ Hz}$. La contrainte σ mesurée oscille également à la fréquence $f = 1\text{ Hz}$. Lorsque les ultrasons sont allumés, l'amplitude de la contrainte diminue très légèrement ($\sim 4\%$) tandis que l'amplitude de la déformation est strictement identique. Ces observations nous permettent de conclure que l'application d'ultrasons ne modifie pas la déformation imposée par le rhéomètre.

Précédemment, nous avons évoqué la déformation oscillante γ_{US} induite par les ultrasons, celle-ci peut provoquer des effets non linéaires sur la viscoélasticité du matériau étudié. Pour des mesures en oscillations, il faudra donc s'assurer de sonder l'échantillon dans son domaine linéaire d'élasticité lorsqu'il est soumis aux ultrasons. Pour cela, un balayage en déformation avec les ultrasons allumés à leur amplitude maximale pourra, par exemple, être réalisé afin de choisir l'amplitude de déformation γ la plus adaptée.

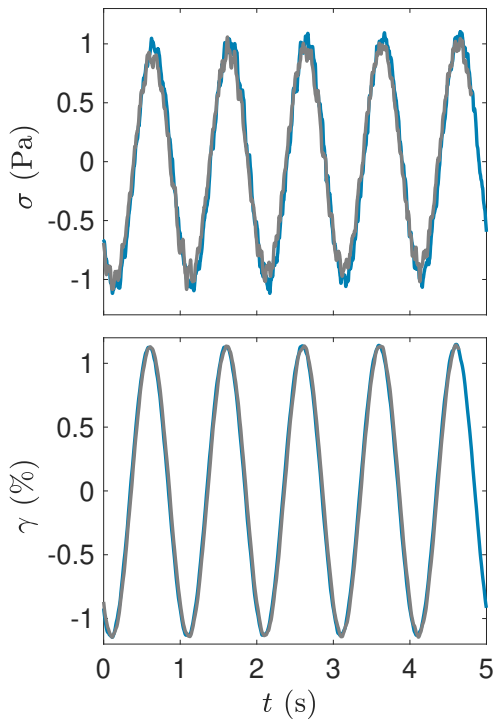


(a) Module élastique G' d'un gel de carbopol de concentration massique $C = 0.5 \%$, mesuré sous oscillations d'amplitude $\gamma = 1 \%$ et de fréquence $f = 1 \text{ Hz}$, après un précisaillement $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ pendant 300 s.



(b) Viscosité $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ d'une huile minérale mesurée avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$. Les oscillations sont liées aux défauts de planéité et de centrage du dispositif.

FIGURE 1.9 Effet des ultrasons sur la mesure rhéologique du module élastique d'un gel de carbopol de concentration massique 0.5 % et sur la mesure de viscosité d'une huile minérale. Les ultrasons sont allumés dans les zones grisées et oscillent avec une amplitude $a_{US} = 0.35 \text{ } \mu\text{m}$.



(a) Signal brut de la contrainte de cisaillement σ mesuré par le rhéomètre avant (●) et pendant (●) l'application des ultrasons.

(b) Signal brut de la déformation γ mesuré par le rhéomètre avant (●) et pendant (●) l'application des ultrasons.

FIGURE 1.10 Comparaison des signaux bruts de la contrainte de cisaillement σ et de la déformation γ avant (●) et pendant (●) l'application d'ultrasons pour une amplitude de vibration maximale de $0.35 \text{ } \mu\text{m}$. Les mesures se font sous oscillations de fréquence $f = 1 \text{ Hz}$ et avec une amplitude $\gamma = 1 \%$ sur un gel de carbopol de concentration massique 0.5 %.

Pour conclure, la modification de la partie fixe du rhéomètre commercial ne perturbe pas les mesures effectuées avec une géométrie plane et un entrefer suffisamment grand devant l'amplitude de vibration. Sous oscillations de faible amplitude, l'échantillon est soumis à une déformation orthoradiale γ oscillant

à la fréquence f . Avec ce dispositif, les ultrasons entraîneront une déformation γ_{US} , radiale oscillant à la fréquence f_{US} .

Ce couplage entre rhéométrie et ultrasons de puissance permet de sonder le comportement des propriétés mécaniques de suspensions colloïdales soumises à des vibrations acoustiques. Si des modifications sont observées, elles sont liées à des changements de microstructure au sein du matériau. Pour visualiser ces réarrangements à petite échelle, il faut se tourner vers un autre dispositif expérimental.

2 Diffusion du rayonnement aux petits angles sous ultrasons de puissance

La diffusion du rayonnement aux petits angles est un outil précieux pour comprendre les phénomènes mis en jeu à l'échelle microscopique dans les fluides complexes. Cet outil permet de sonder, au cours du temps, la structure d'un échantillon de manière non destructive.

En couplant cette méthode avec l'application d'ultrasons de puissance, les changements de structure de l'échantillon, induits par les vibrations acoustiques, peuvent être, pour la première fois, observés dans le temps.

2.1 Généralités sur la diffusion du rayonnement

Le rayonnement peut provenir de différentes sources : la lumière visible, les neutrons ou les rayons X. La longueur d'onde λ est choisie en considérant les échelles de longueur à observer ainsi que les interactions entre le rayonnement et l'échantillon.

Expérience de diffusion

Le principe de la diffusion du rayonnement est le même quelque soit la source de rayonnement mise en jeu, un schéma de cette méthode est présenté sur la Figure 1.11.

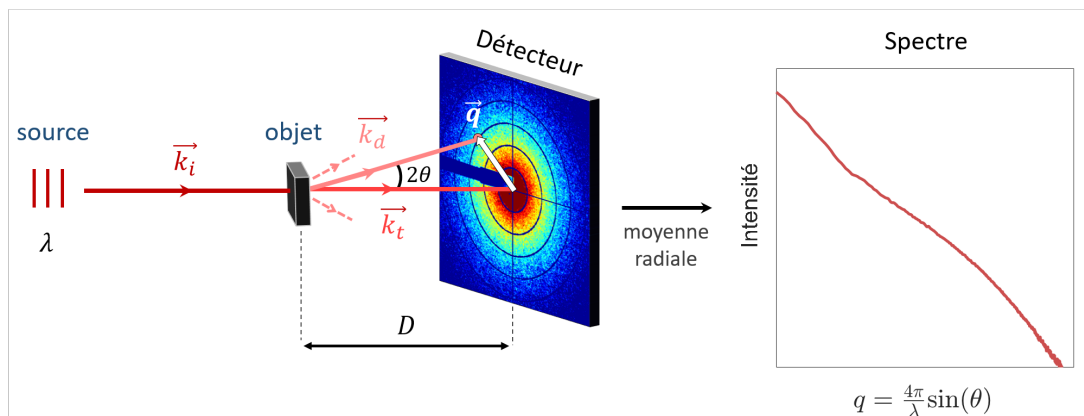


FIGURE 1.11 Illustration de la méthode utilisée pour la diffusion des ondes à travers un échantillon.

La source de rayonnement produit un faisceau incident de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde $\vec{k}_i$. Celui-ci est envoyé directement sur l'échantillon à analyser. À la traversée de l'objet, une partie du faisceau incident est transmise et dirigée selon le vecteur d'onde $\vec{k}_t$ tandis qu'une autre partie est diffusée par l'échantillon, correspondant à une multitude d'ondes se propageant selon plusieurs vecteurs d'onde $\vec{k}_d$. Chacune d'elles forme un angle noté 2θ avec le faisceau transmis, où θ peut varier entre $-\frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{2}$.

L'information sur la structure de l'objet est contenue dans le faisceau diffusé. L'ensemble des rayons diffusés n'est souvent pas accessible : l'intensité du faisceau transmis, plus importante, dissimule l'intensité diffusée. Il est donc important de s'affranchir du faisceau transmis. Pour cela, un objet réfléchissant (appelé aussi « beam stop ») est placé au centre de la figure de diffraction, empêchant le faisceau transmis d'atteindre le détecteur.

En se plaçant à une distance D de l'objet étudié, il est alors possible d'observer dans le plan perpendiculaire au faisceau incident une figure de diffraction, caractéristique de l'échantillon. Celle-ci correspond à une cartographie des intensités en fonction de l'angle 2θ . Chaque faisceau dévié est en fait décrit par le vecteur :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_t. \quad (1.14)$$

Le nombre d'onde de diffusion $q = |\vec{q}|$ est alors défini comme :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad (1.15)$$

Lien entre échelle de longueur et nombre d'onde

La structure de l'échantillon impose les directions des faisceaux diffusés $\vec{k}_d$. Une longueur L au sein de cette structure est associée à un nombre d'onde q tel que :

$$L = \frac{2\pi}{q} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}. \quad (1.16)$$

Ainsi, plus la taille d'un objet est grande, plus ce dernier correspond à un nombre d'onde petit.

Un matériau possède une structure sur plusieurs niveaux allant de la taille d'une particule à la taille du réseau. L'organisation de ce dernier est directement reliée aux échelles de longueurs les plus élevées. Finalement, pour étudier la structure d'un matériau, il faut donc s'intéresser aux faibles valeurs de nombre d'onde q . Pour y accéder, il est possible de modifier deux paramètres : l'angle θ et la longueur d'onde λ .

Les longueurs les plus élevées correspondent à des faibles valeurs d'angle θ . Pour observer les petits angles θ , une méthode consiste à augmenter la distance D séparant l'objet du détecteur. En effet, plus le détecteur est loin de l'objet, plus il est facile de récupérer les petits angles et de décrire la structure de l'échantillon à plus grande échelle.

L'échelle de longueur L sondée augmente avec la longueur d'onde λ . Une deuxième méthode consiste alors à augmenter la longueur d'onde λ . Ainsi, la taille maximale observable sera plus grande en utilisant comme source de rayonnement la lumière visible ($380 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$) plutôt qu'une source de rayons X ($0.01 \text{ nm} < \lambda < 10 \text{ nm}$).

Intensité diffusée et structure

Le résultat d'une expérience de diffusion est une figure de diffraction à deux dimensions. Sur cette dernière, un cercle centré sur le faisceau transmis correspond à un ensemble d'intensités ayant la même valeur de nombre d'onde q .

Lorsque la figure de diffraction est isotrope, il est possible d'attribuer à chaque valeur de nombre d'onde q une intensité moyenne. Cette étape permet d'obtenir un spectre à une dimension, décrivant

alors l'intensité diffusée en fonction du nombre d'onde q .

L'intensité diffusée est une mesure des inhomogénéités spatiales de la diffusion des ondes. Finalement, elle peut être vue comme la transformée de Fourier de la densité de longueur de diffusion et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I(\vec{q}) = \left| \int_V \rho_{ld} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \right|^2 \quad (1.17)$$

où ρ_{ld} est la densité de longueur de diffusion. Cette grandeur décrit la distribution spatio-temporelle des hétérogénéités au sein du milieu diffusant.

Pour des particules homogènes ayant une densité de longueur de diffusion ρ_p dans un solvant de densité ρ_s , l'échantillon observé possède un contraste $\Delta\rho = \rho_p - \rho_s$.

Pour remonter à la structure d'un matériau, il est nécessaire de s'affranchir de la contribution du solvant. Une mesure de l'intensité diffusée par le solvant seul doit être effectuée et soustraite à l'intensité de l'échantillon étudié.

Deux nouvelles grandeurs physiques peuvent être introduites pour décrire la structure d'un milieu dispersé et incompressible. Le facteur de forme, noté $F(q)$, permet de décrire la morphologie de la particule constituant le matériau tandis que le facteur de structure, noté $S(q)$, donne accès à l'arrangement dans l'espace de l'ensemble de ces particules. L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I(q) = \frac{NV_p}{V} \Delta\rho^2 V_p F(q) S(q) \quad (1.18)$$

avec N le nombre de particules, V_p le volume d'une particule et V le volume de l'échantillon.

Par définition, le facteur de forme $F(q)$ dominera pour les plus petites échelles de longueurs sondées (c'est-à-dire pour les plus grandes valeurs de nombres d'onde).

Les expressions des facteurs de forme et de structure sont connues pour de nombreuses géométries de particules. Cependant, pour les structures composées de particules polydisperses et fractales, il n'est pas toujours facile de distinguer le facteur de forme du facteur de structure.

Pour remédier à ce problème, il est possible de travailler directement sur le spectre d'intensité. Par exemple, une loi de puissance de type $I \propto q^{-p}$ dans l'intervalle $[q_1; q_2]$ correspond à un objet dont la taille est supérieure à $2\pi/q_1$.

Si l'exposant p est compris entre 2 et 3, la contribution principale de la diffusion est liée à la structure du volume de l'échantillon. L'intensité diffusée indique alors un objet fractal de dimension $d_f = p$. Dans le cas où l'exposant est compris entre 3 et 4, les interfaces diffusent majoritairement et l'exposant p peut alors être relié à une surface fractale de dimension $d_f = 6 - p$, où $p = 4$ correspond au cas limite d'une surface lisse, aussi appelé régime de Porod [58].

Les sources de contraste dépendent de la source de rayonnement utilisée et des interactions mises en jeu avec l'objet diffusant (densité électronique pour les rayons X, indice de réfraction pour la lumière). Certains résultats décrits dans ce manuscrit ont été obtenus par diffusion de rayonnement X.

2.2 Diffusion du rayonnement X

Les rayons X appartiennent au spectre électromagnétique, au même titre que la lumière visible et les ondes radios. Toutes ces ondes se différencient par leur position dans ce spectre, celle-ci dépendant de la longueur d'onde (Figure 1.12). Les rayons X, situés entre les rayons ultra-violet et les rayons gamma, ont une longueur d'onde comprise entre 0.01 nm et 10 nm, comparable aux distances inter-atomiques. Ce rayonnement, issu de transitions électroniques, est à haute énergie : de 100 eV jusqu'à 1 MeV.

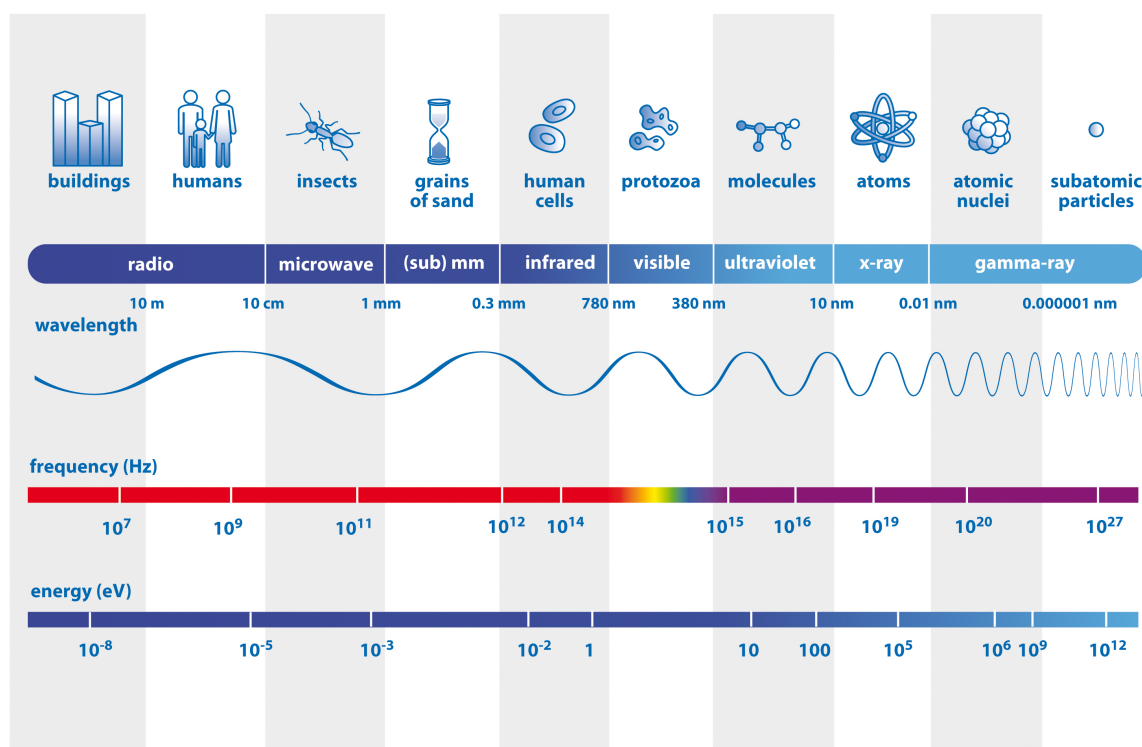


FIGURE 1.12 Spectre électromagnétique (image issue de <http://www.esa.int/ESA>).

Depuis les années 1900, la radiographie permet d'imager le corps humain à l'aide des rayons X dits « doux ». Ils sont qualifiés ainsi de part leur faible énergie. Dans le cas des rayons X utilisés dans des expériences de diffusion, la source est dix mille milliards de fois plus intense que celle utilisée à l'hôpital et produit des rayons X de très haute énergie, appelés rayons X « durs ».

La diffusion de rayons X permet d'accéder à des échelles de longueur allant du nanomètre au micromètre. Elle utilise la densité électronique comme source de contraste et est donc particulièrement efficace lorsque les atomes mis en jeu sont lourds. Les rayons X fournissent un flux important de photons, permettant d'avoir une intensité diffusée satisfaisante.

Néanmoins, cette méthode nécessite des installations technologiques hors norme, son utilisation présente un coût élevé et ne peut se faire qu'à proximité d'un synchrotron. Il existe quinze équipements de la sorte dans le monde, l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble en fait partie.

Synchrotron et production de rayons X

Le site de l'ESRF permet de produire des rayons X de longueurs d'onde comprises entre 0.20 et 0.005 nm, correspondant à des énergies situées entre 6 et 200 keV. Pour atteindre ces énergies, un accélérateur de particules est nécessaire, il constitue la partie centrale de l'installation du synchrotron (Figure 1.13).

Le canon à électrons est la première étape de la production du rayonnement synchrotron. Les électrons émis sont ensuite envoyés dans un accélérateur linéaire. Une fois leur vitesse proche de celle de la lumière, ils sont dirigés dans un anneau d'accélération (300 m de circonférence) où ils vont atteindre une énergie de 6 GeV en moins de 50 ms. Ces électrons de haute énergie sont alors injectés dans l'anneau de stockage (844 m de circonférence) dans lequel ils circulent à la vitesse de la lumière dans l'ultravide (environ 10^{-9} bar). Des aimants, placés au sein de l'anneau, vont induire des accélérations

sur les électrons. Ces derniers perdent de l'énergie sous la forme d'un rayonnement électromagnétique : formant ainsi un faisceau de rayons X. Les 49 stations expérimentales (en 2019), disposées tout autour de l'anneau de stockage, permettent d'utiliser les faisceaux sur différentes expériences.

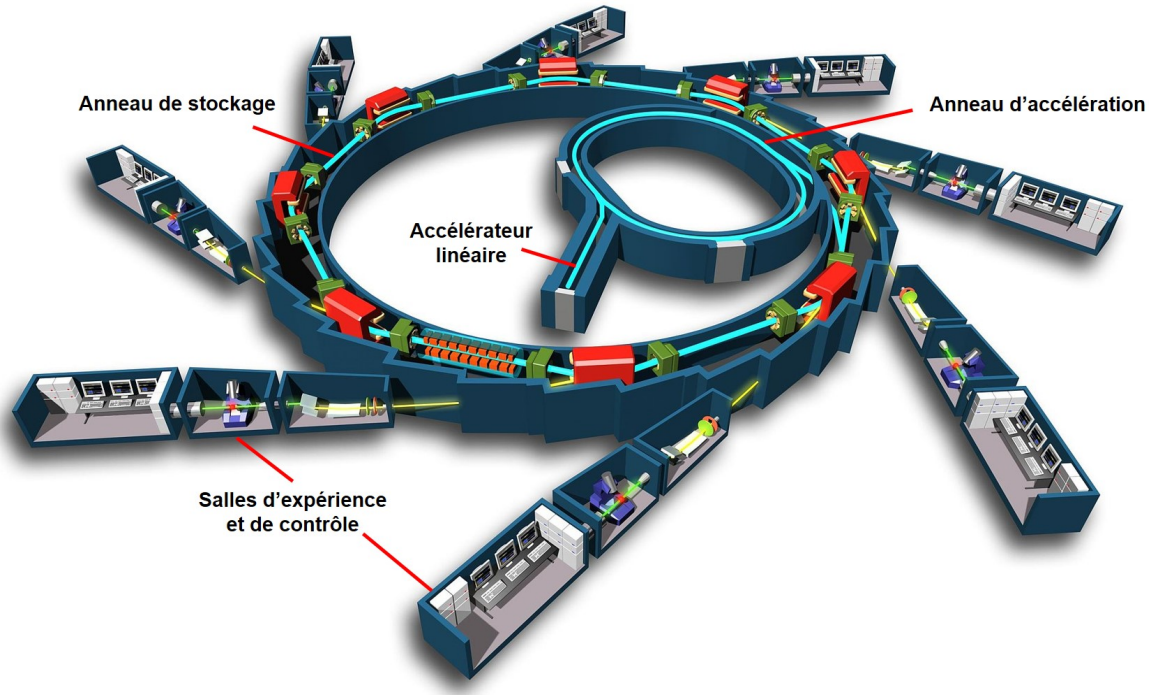


FIGURE 1.13 Schéma d'un synchrotron (image issue de Wikipedia).

Dispositif expérimental USAXS

Parmi l'ensemble des stations expérimentales, appelées également lignes de lumière, la ligne ID02 est la seule permettant d'observer une diffusion des rayons X résolue en temps et avec des angles extrêmement faibles.

Le dispositif expérimental, représenté sur la Figure 1.14, a été placé dans l'alignement du faisceau sur la ligne de lumière ID02. Il a été développé par Frédéric Pignon et Nicolas Hengl [34] pour mesurer *in situ* la concentration et l'organisation structurale de colloïdes pendant une filtration à travers une membrane, lors de l'application d'ultrasons.

Le dispositif est constitué d'une cellule en polycarbonate transparent dans laquelle est creusé un canal de largeur $l = 4$ mm, de hauteur $d = 8$ mm et de longueur $L = 10$ mm. Trois fenêtres sur chaque face de la cellule, d'une épaisseur de 0.3 mm, permettent le passage des rayons X pour la mesure. Une lame vibrante en titane de largeur 2 mm, imbriquée dans le canal, est connectée à une sonotrode constituée d'un transducteur piézoélectrique, de fréquence 20 kHz (SODEVA TDS). Ce système nous permet d'appliquer des ultrasons de puissance au gel présent dans le canal.

Le gel est injecté dans le canal à l'aide d'un pousse-seringue (Harvard Apparatus PHD 4400), contrôlé à distance. Cet appareil permet également d'appliquer un cisaillement à l'échantillon en imposant un débit constant. En considérant un écoulement de Poiseuille à l'intérieur du canal, le champ des vitesses s'écrit :

$$v(y) = -\frac{3Q}{ld} \left(\frac{1}{2} - \frac{2y^2}{d^2} \right), \quad (1.19)$$

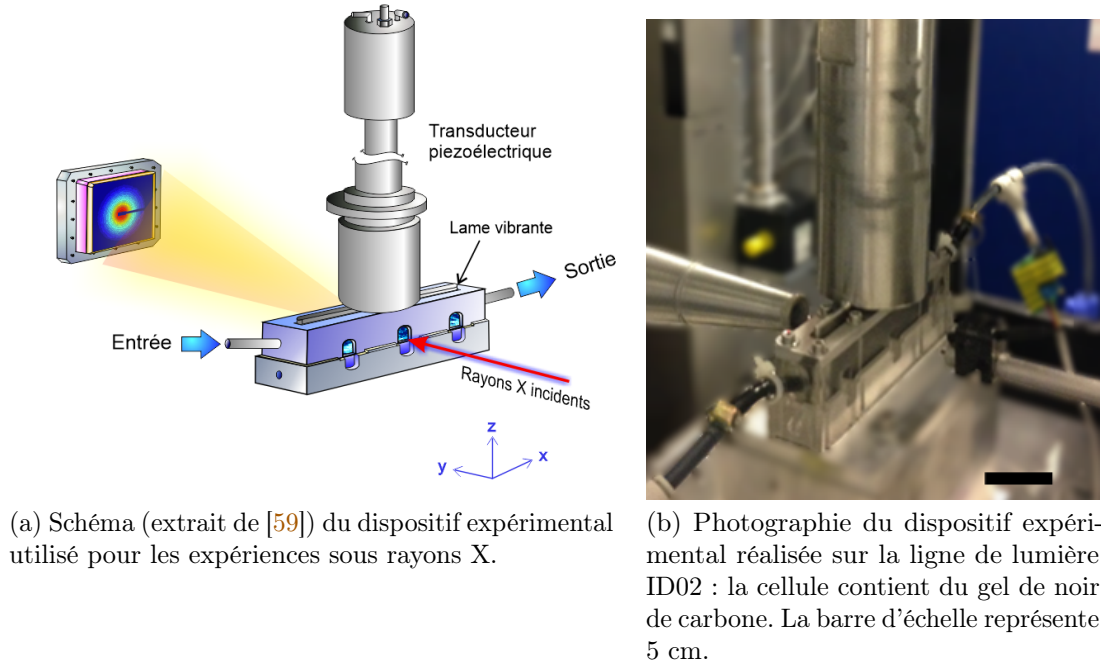


FIGURE 1.14 Système expérimental couplant la diffusion des rayons X avec l'application d'ultrasons de puissance.

où Q est le débit volumique. La Figure 1.15 permet de visualiser le champ des vitesses entre deux plaques dans un plan tel que $z = \text{constante}$.

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est par définition le gradient de vitesse :

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = -\frac{12Q}{ld^3} y. \quad (1.20)$$

Le cisaillement moyen $\bar{\gamma}$ entre $y = 0$ et $y = d/2$ est défini par :

$$\bar{\gamma} = \frac{2}{d} \int_0^{d/2} \dot{\gamma} dy = -\frac{3Q}{ld^2}. \quad (1.21)$$

Le même calcul entre $y = 0$ et $y = -d/2$ prédit un taux de cisaillement moyen de $\frac{3Q}{ld^2}$. Pour la suite, le cisaillement moyen à l'intérieur du canal sera noté $\bar{\gamma}$ et égal à $\frac{3Q}{ld^2}$.

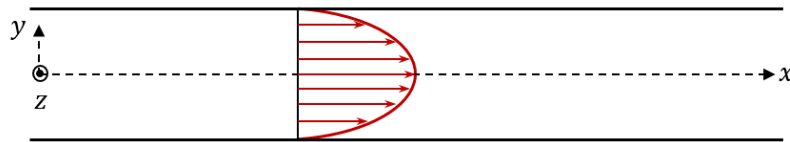


FIGURE 1.15 Champ des vitesses de type Poiseuille entre deux plaques dans un plan tel que $z = \text{constante}$.

Le pousse-seringue permet d'imposer un débit Q compris entre 0 et 25 mL/min. La Figure 1.16 présente les taux de cisaillement $\bar{\gamma}$ atteints lors des expériences présentées dans ce manuscrit. La valeur maximale de 8 s^{-1} est bien plus faible que celle atteinte avec un rhéomètre. Ici, l'objectif est de pouvoir pré-cisaillement le gel et de le mettre en écoulement.

Deux capteurs de pression sont placés en amont et en aval de la cellule et permettent de suivre l'écoulement du fluide de part et d'autre de la cellule.

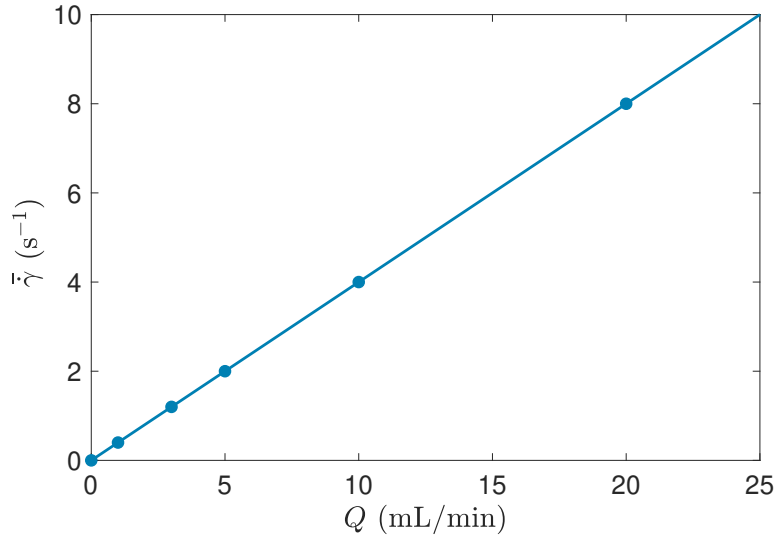


FIGURE 1.16 Taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du débit imposé par le pousse seringue. (○) Débits imposés lors des expériences réalisées au cours de cette thèse.

Le faisceau de rayons X incident, de longueur d'onde 0.1 nm, est focalisé sur l'échantillon avec une hauteur de 80 μm et une largeur de 150 μm . Les mesures ont été réalisées en utilisant la fenêtre centrale, le faisceau incident étant placé 1 mm en dessous de la lame vibrante. En traversant le gel, les rayons X sont diffusés dans différentes directions, caractéristiques de la structure de l'échantillon.

Le détecteur, placé 31 m après l'échantillon, permet de cartographier les photons diffusés et d'obtenir ainsi la figure de diffraction. Les nombres d'onde q sondés sont compris entre 0.001 et 0.155 nm^{-1} et correspondent respectivement à des tailles comprises entre 6 μm et 40 nm.

La sonotrode est reliée à un amplificateur permettant de contrôler la puissance acoustique injectée. Cet appareil est commandé en pourcentage de puissance maximale, une calibration du dispositif vibrant est donc nécessaire pour connaître la pression acoustique associée.

Calibration du transducteur

La puissance des ultrasons, pouvant varier de 0 à 100 % de la valeur maximale, est contrôlable avec le boîtier de la sonotrode. Une calibration avait déjà été effectuée par Y. Jin dans sa thèse [59]. Néanmoins, elle ne comportait pas l'ensemble des puissances utilisées pour cette thèse. Pour remédier à cela, une extrapolation de la pression acoustique en fonction de la puissance a été réalisée.

Le résultat obtenu est la moyenne d'un ajustement d'ordre 3 et d'un ajustement linéaire par partie. Ainsi, pour chaque expérience réalisée, la pression utilisée a pu être déterminée. Le résultat est représenté sur la Figure 1.17.

Pour conclure, ce dispositif expérimental couple la diffusion des rayons X avec l'application d'ultrasons de puissance de fréquence 20 kHz et de pressions acoustiques comprises entre 0 et 240 kPa. Les expériences menées permettent de suivre l'évolution de la structure d'un échantillon pour des échelles de longueur comprises entre 40 nm et 6 μm .

Pour accéder à des échelles de longueurs microscopiques, une méthode consiste à augmenter la longueur d'onde du faisceau envoyé sur l'échantillon : les rayons X peuvent être remplacés par la lumière visible.

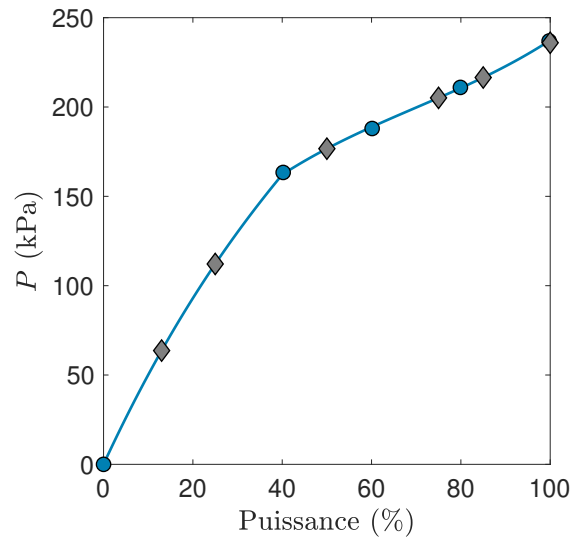


FIGURE 1.17 Amplitude de pression acoustique en fonction de la puissance choisie sur le boîtier de la sonotrode. (●) Calibration effectuée par Y. Jin [59]. (◆) Points issus de l'interpolation correspondant à une expérience de cette thèse.

3 Microscopie optique

Le microscope optique est l'outil idéal pour observer les structures dont la taille est comprise entre la centaine de micromètres et la centaine de nanomètres. Cette technique est particulièrement utile lorsque le matériau étudié est transparent.

3.1 Instrument

Dans le cadre de cette thèse, le microscope utilisé est un microscope inversé Nikon Eclipse Ti identique à celui de la photographie Figure 1.18.



FIGURE 1.18 Photographie du microscope optique Nikon Ti Eclipse.

Une lampe LED (X-Cite ®120 LED Boost) permet d'éclairer l'échantillon avec une intensité variable. Le microscope est équipé de plusieurs objectifs avec des grossissements différents ($\times 4$, $\times 10$, $\times 20$ et $\times 100$). L'échantillon peut être observé directement à l'oculaire ou avec une caméra (Hamamatsu ORCA-Flash 3.0) connectée à l'ordinateur, permettant l'acquisition d'images.

Deux polariseurs peuvent être ajoutés à ce dispositif, un sur le chemin de la lumière incidente à l'échantillon et le deuxième sur le trajet séparant la sortie de l'échantillon et la caméra comme le montre

la Figure 1.19. Le polariseur et l'analyseur (deuxième polariseur) sont placés en configuration dite croisée. Sans échantillon, il y a extinction totale de la lumière. Cette configuration permet ainsi de mettre en évidence des structures biréfringentes.

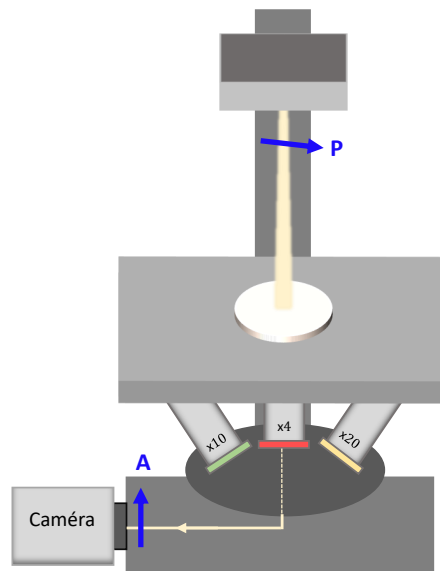


FIGURE 1.19 Schéma d'un microscope à polariseurs croisés. Un premier polariseur, appelé polariseur et noté ici P, est placé sur le trajet de la lumière incidente à l'échantillon. Un deuxième, appelé analyseur et noté A, est disposé sur la trajectoire de la lumière allant de l'échantillon à la caméra.

Les échantillons sont examinés en microscopie optique après avoir été étudiés dans le dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance. À la fin d'une expérience, un volume d'environ 0.5 mL est récolté sur la surface du transducteur pour être ensuite injecté dans une cellule d'observation entre lame et lamelle.

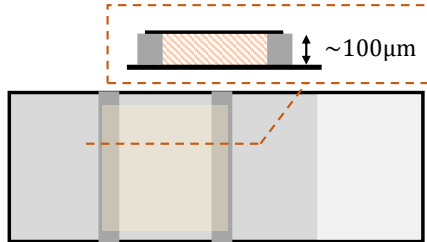
3.2 Cellule d'observation

Pour caractériser l'organisation microscopique d'un échantillon, celui-ci est examiné au microscope dans une cellule scellée fabriquée à la main.

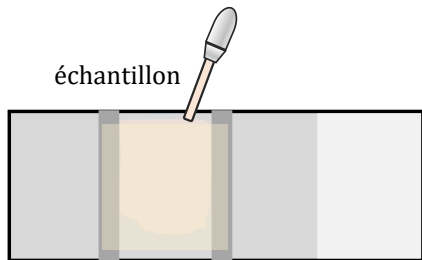
Les différentes étapes de la fabrication d'une cellule sont décrites sur la Figure 1.20. En premier lieu, sur une lame de microscope classique (76×26 mm), deux bandes de Parafilm® (d'environ 5×20 mm) sont placées selon la largeur de la lame et espacées d'environ 20 mm. Ensuite, une lamelle couvre-objet (22×22 mm) est déposée délicatement sur les deux bandelettes. L'ensemble est alors porté à environ 40°C sur une plaque chauffante. Cette étape permet au Parafilm® de fondre et ainsi de coller la lamelle à la lame. Les bandelettes laissent un espace entre les deux parois de verre d'environ $100\ \mu\text{m}$ comme le montre la coupe sur la Figure 1.20(b). Avec une micro-pipette, l'échantillon est injecté dans la cellule par capillarité. Pour finir, il faut sceller la cellule et la rendre étanche en comblant les deux cotés restants. Pour cela, nous avons utilisé de la colle de type NOA (Norland Optical Adhesive). Il s'agit d'un polymère réticulant sous des longueurs d'onde comprises entre 350 et 380 nm. Ce produit est alors appliqué sur les espaces libres, puis la cellule est placée sous une lampe UV pendant quelques minutes.



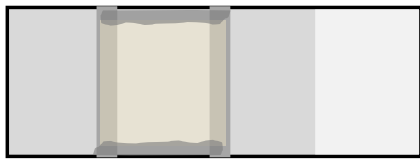
(a) Deux bandes de Parafilm® sont déposées selon la largeur du lame de microscope.



(b) Une lamelle de microscope est placée au-dessus des bandelettes. L'ensemble est porté à une température d'environ 40°C afin de coller la lamelle à la lame via le Parafilm®. Un espace d'environ 100 μm est alors créé.



(c) L'échantillon est injecté par capillarité entre la lame et la lamelle de verre à l'aide d'une pipette.



(d) Pour sceller la cellule, une colle de type NOA (Norland Optical Adhesive) est appliquée sur les côtés encore ouverts. Après une exposition de 5 minutes sous la lampe UV, la cellule est complètement étanche.



(e) Photographie d'une cellule d'observation après fabrication.

FIGURE 1.20 Fabrication d'une cellule d'observation pour le microscope optique.

Le microscope optique permet ainsi de visualiser la structure d'un échantillon avant et après l'application d'ultrasons de puissance. En analysant les images obtenues, il est alors possible de quantifier les changements induits par les vibrations acoustiques.

2 Chapitre

Le gel de noir de carbone

Comme nous l'avons vu en introduction dans la partie 3.2, certains gels colloïdaux, comme le gel de noir de carbone, possèdent un caractère « rhéo-acoustique » : les ultrasons de puissance modifient leurs propriétés mécaniques. En particulier, le gel est fortement ramolli, le module élastique diminue brusquement et peut perdre temporairement jusqu'à 50 % de sa valeur initiale.

Un travail a déjà été réalisé pour quantifier le comportement des propriétés élastiques de trois gels colloïdaux lorsqu'ils sont soumis à des vibrations acoustiques [A]. Néanmoins, une étude plus approfondie est nécessaire pour déterminer le comportement des modules à la fois élastique et visqueux. Aussi, l'absence de visualisation de la dynamique microscopique du gel nous empêche d'établir un scénario complet de l'effet des ultrasons. Ce chapitre, consacré à l'étude d'un gel de noir de carbone, apporte des éléments nouveaux permettant de mieux comprendre l'interaction entre les ultrasons de puissance et la structure de ce gel colloïdal.

Sommaire

1 Gels de noir de carbone	43
1.1 Composition du gel	43
1.2 Structure du gel au repos	45
1.3 Caractérisation rhéologique du gel	48
1.4 Sensibilité à l'historique de cisaillement	51
2 Effet des ultrasons de puissance sur la viscoélasticité du gel	57
2.1 Évolution transitoire du module viscoélastique	57
2.2 Propriétés viscoélastiques à l'équilibre sous ultrasons	60
2.3 Fluidification assistée par les ultrasons	63
3 Changements de structure induits par les ultrasons de puissance	66
3.1 Effet des ultrasons sur le gel au repos	67
3.2 Effet des ultrasons sur le gel en écoulement	71
4 Discussion	74

1 Gels de noir de carbone

Le gel de noir de carbone est composé de particules colloïdales dispersées dans de l'huile minérale. Ce système présente de nombreux atouts du point de vue expérimental : il est à la fois stable dans le temps et peu sensible à l'évaporation. Après avoir présenté la composition des gels de noir de carbone, nous caractériserons leur structure à l'échelle microscopique ainsi que leurs propriétés mécaniques.

1.1 Composition du gel

Le noir de carbone désigne des particules colloïdales provenant de la combustion partielle ou de la décomposition thermique d'hydrocarbures. Il se présente sous forme de particules noires, de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres [60]. Il possède diverses applications industrielles. Il peut être utilisé pour renforcer des élastomères, comme le caoutchouc employé dans les pneus de voiture [61]. Les particules de noir de carbone conduisent le courant électrique [62][63] et peuvent donc être

incorporées à des polymères pour les rendre conducteurs [64]. Enfin, de par leur forte absorption de la lumière [65], ces particules dispersées dans un solvant peuvent servir d'encre.

Les particules de noir de carbone sont en réalité des agrégats de particules de carbone comme nous pouvons le voir sur l'image de microscopie électronique de la Figure 2.1(a) [66]. Ces agrégats, qualifiés de primaires, se forment de façon irréversible lors de la combustion des hydrocarbures et possèdent une structure fractale [67].

Une fois dispersés dans de l'huile, ces agrégats primaires présentent entre eux une interaction attractive de type Van der Waals, d'intensité $U \sim 30k_B T$ notablement supérieure à l'agitation thermique [68]. Sous l'effet de ces interactions, ils se rapprochent les uns des autres. Une fois en contact, l'agitation thermique est insuffisante pour les redisperser et ils s'agrègent pour former un réseau d'agglomérats qui percole à travers tout le système (Figure 2.1(b)), selon un processus d'agrégation limitée par la diffusion [69]. Le système ainsi créé forme un gel colloïdal, susceptible de résister à des sollicitations mécaniques [7][67][68]. La microstructure est toutefois très lâche et les particules occupent une faible fraction de l'espace comme nous pouvons le voir sur la Figure 2.1(c). Les gels obtenus sont par conséquent extrêmement fragiles : ils s'effondrent par exemple progressivement sous leur propre poids comme l'illustre la Figure 2.1(d).

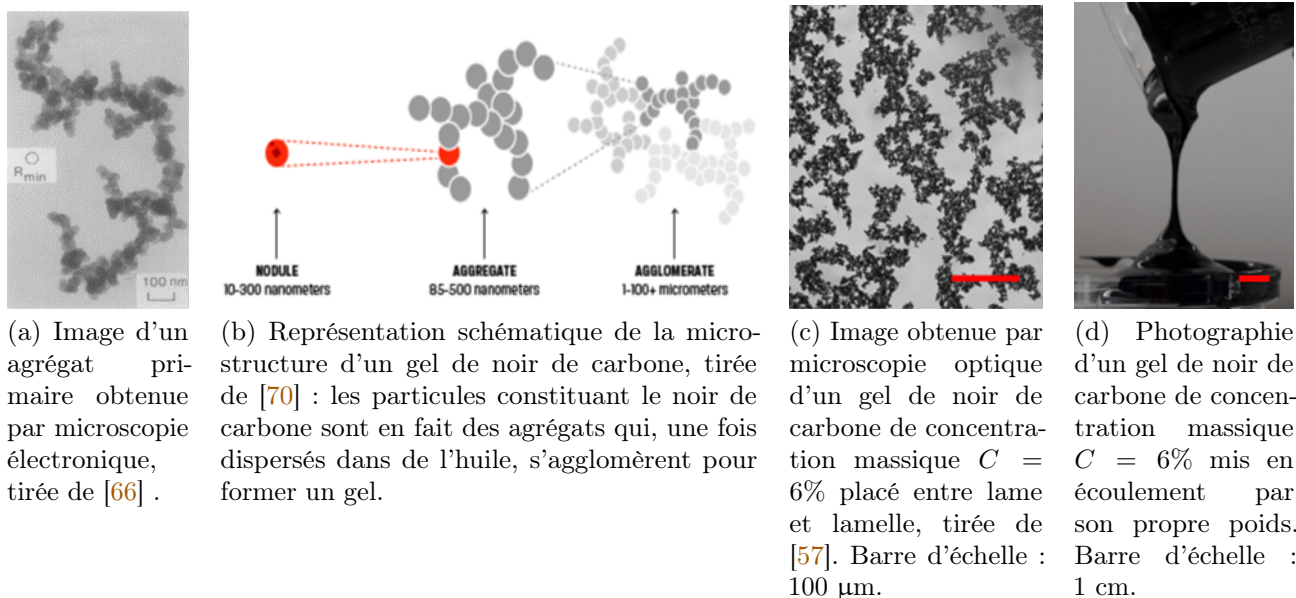


FIGURE 2.1 Structure d'un gel de noir de carbone.

Les gels de noir de carbone étudiés dans la suite sont obtenus en dispersant de la poudre de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R, densité 1.8 ou Vulcan PF) dans une huile minérale (Sigma Aldrich, light mineral oil, densité 0.838, CAS : 8042-47-5 ou mineral oil « rotational viscosity standard » RTM17). Leur concentration massique C peut varier entre 4 % et 6%. Après avoir été agité manuellement et vigoureusement, le mélange est laissé pendant une heure dans un sonicateur, afin de briser les agglomérats de plus grande taille.

La formation du gel de noir de carbone s'explique à partir des propriétés des particules primaires insécables. Le réseau d'agglomérats qui en résulte peut subir des réarrangements sous l'effet de sollicitations extérieures.

Afin de sonder l'effet des ultrasons de puissance sur cette organisation microscopique, il est nécessaire de quantifier la microstructure du gel au repos. Dans un premier temps, nous allons étudier le même gel de noir de carbone que celui utilisé dans l'étude présentée en introduction [A], de concentration

massique $C = 6\%$ (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s à 25°C).

1.2 Structure du gel au repos

Le gel de noir de carbone est formé d'un réseau d'agrégats primaires de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres. La microstructure s'organise donc sur des échelles de tailles comprises entre la centaine de nanomètres et la dizaine de millimètres.

Étant complètement opaque à la lumière visible, une visualisation de la structure du gel par microscopie ou par diffusion de la lumière est impossible. Comme expliqué dans la partie 2.2, la diffusion de rayons X avec des angles extrêmement faibles permet de sonder des échelles de longueurs entre 40 nm et 6 μm . Cette méthode semble donc adaptée pour sonder la microstructure du gel de noir de carbone.

Le dispositif expérimental utilisé est celui décrit dans la partie 2.2 dans le chapitre 1. La cellule est remplie avec du gel de noir de carbone de concentration massique $C = 6\%$ (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s à 25°C). Le pousse-seringue en aval du dispositif permet d'appliquer un pré-cisaillement au gel $\dot{\gamma} = 8\text{ s}^{-1}$ pendant 60 s. Le faisceau de rayons X traversant la cellule est diffusé dans différentes directions par le gel. Le détecteur, placé à 31 m de l'échantillon, permet de quantifier ces déviations par l'obtention d'une figure de diffraction.

La figure de diffraction de la Figure 2.2 représente le nombre de photons arrivant sur le détecteur en fonction de la valeur du nombre d'onde q ayant traversé le gel de noir de carbone au repos après pré-cisaillement. Une grille circulaire a été ajoutée et sert d'échelle, le rayon du premier cercle correspond à $q = 0.05\text{ nm}^{-1}$. Un nombre d'onde q donné correspond à un cercle sur la figure de diffraction. Au centre de la figure, l'intensité est maximale et celle-ci diminue lorsqu'on se rapproche des bords de l'image. Afin de récupérer uniquement le faisceau diffracté par le gel, une tige réfléchissante (aussi appelée « beam stop ») est positionnée au centre du détecteur pour supprimer le faisceau transmis. Ce dispositif est visible sur la partie gauche de la Figure 2.2. En dehors de cette zone, la figure de diffraction est isotrope.

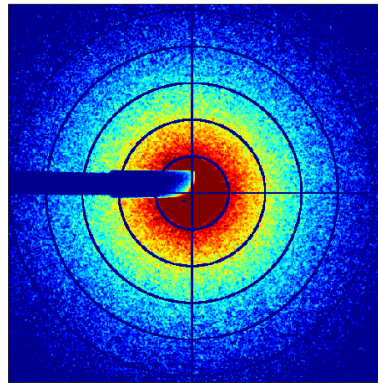
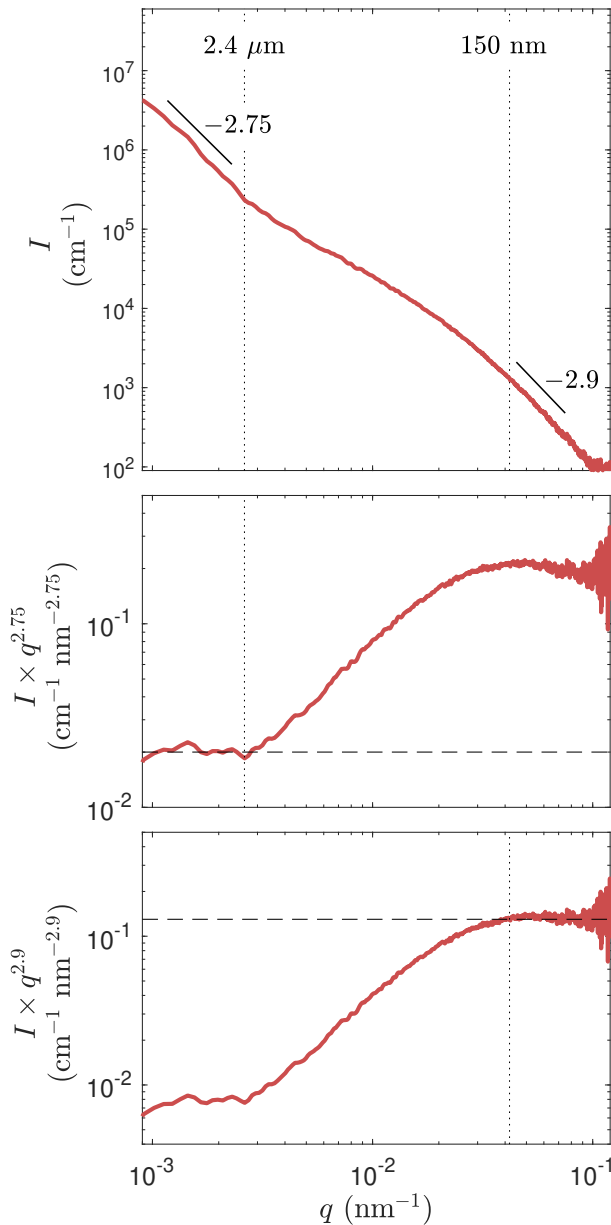


FIGURE 2.2 Figure de diffraction d'un gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s à 25°C) de concentration massique $C = 6\%$ au repos. Elle représente l'intensité diffusée mesurée par le détecteur pour différentes valeurs du nombre d'onde q . L'échelle de couleur est logarithmique de 3800 (bleu) à 79000 cm^{-1} (rouge). Les cercles concentriques ont été ajoutés *a posteriori*. Le premier anneau correspond à $q = 0.05\text{ nm}^{-1}$.

Le caractère isotrope de la figure de diffraction permet de moyenner l'intensité pour un nombre d'onde q donné. Un spectre d'intensité est ainsi obtenu, il faut alors lui soustraire le spectre d'intensité produit par l'huile minérale seule. Cette étape permet de s'affranchir des éventuelles sources de

diffusion présentes dans la cellule ou dans le solvant. De cette manière, le spectre d'intensité du gel de noir de carbone I peut être tracé en fonction du nombre d'onde q , il est représenté sur la Figure 2.3(a).

L'intensité diffusée par le gel dépend de la structure interne du gel composé de particules fractales. Travailler sur le spectre d'intensité $I(q)$, plutôt que sur le facteur de structure $S(q)$, met directement en évidence les différentes structures au sein du gel. En effet, sur la Figure 2.3(a), le tracé en échelle logarithmique-logarithmique du spectre permet d'identifier facilement les lois de puissance $I \propto q^{-p}$: elles correspondent alors à des droites. Deux comportements sont alors identifiables, une structure



(a) Spectre d'intensité en fonction du nombre d'onde q . Deux lois de puissance sont mises en évidence, elles correspondent à deux composantes de la structure du gel.

(b) Produit $I \times q^{2.75}$ en fonction du nombre d'onde q . La loi de puissance d'exposant $p = 2.75$ s'arrête pour $q_1 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$, correspondant à une longueur de $L_1 = 2.4 \text{ } \mu\text{m}$.

(c) Produit $I \times q^{2.9}$ en fonction du nombre d'onde q . La loi de puissance d'exposant $p = 2.9$ commence pour $q_2 = 4.2 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, correspondant à une longueur $L_2 = 150 \text{ nm}$.

FIGURE 2.3 Analyse du spectre d'intensité d'un gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025 \text{ Pa.s}$ à 25°C) au repos et de concentration massique $C = 6\%$.

à faibles nombres d'onde q et une autre à grands q avec respectivement des exposants de $p_1 = 2.75$ et $p_2 = 2.9$. Pour distinguer les limites de ces deux régimes, les Figures 2.3(b) et 2.3(c) représentent respectivement les tracés de $I \times q^{2.75}$ et de $I \times q^{2.9}$ en fonction de q . Lorsqu'une de ces grandeurs est constante, cela signifie que la loi de puissance correspondante est vérifiée. Ainsi, des pointillés indiquent les nombres d'onde délimitant les deux régimes : $q_1 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ et $q_2 = 4.2 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$. Ces

deux valeurs correspondent à des longueurs caractéristiques de $L_1 = 2.4 \mu\text{m}$ et $L_2 = 150 \text{ nm}$.

Ces premières observations permettent d'établir une structure du gel de noir de carbone au repos après un pré-cisaillement de 8 s^{-1} pendant 60 s. Les exposants p étant inférieurs à 3, le volume de l'échantillon contribue principalement à la diffusion et l'intensité diffusée correspond à des objets de structure fractale avec une dimension fractale $d_f = p$. La microstructure du gel de noir de carbone entre 40 nm et $6 \mu\text{m}$ peut être vue comme une structure à deux étages.

D'abord, des particules qualifiées de primaires constituent la brique élémentaire du gel. Leur taille maximale est de 150 nm et elles possèdent une dimension fractale $d_{f2} = 2.9$. Ceci est en accord avec les caractéristiques du noir de carbone présentées plus haut. Ces particules attractives s'agrègent et forment des agglomérats de dimension fractale $d_{f1} = 2.75$ dont la taille minimale est de $2.4 \mu\text{m}$. Ces agglomérats constituent le deuxième niveau de structure du gel de noir de carbone. Liés les uns aux autres par des interactions attractives, ces agglomérats permettent d'obtenir un gel colloïdal bloqué.

Une deuxième solution pour quantifier la microstructure du gel consiste à ajuster le spectre $I(q)$ par le modèle phénoménologique de Beaucage à deux échelles de longueurs [71], développé à l'origine pour décrire les structures fractales en volume de solution de polymères. L'intensité s'écrit alors :

$$I(q) = G_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,1}^2}{3}\right) + B_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,2}^2}{3}\right) q_1^{*p_1} + G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,2}^2}{3}\right) + B_2 q_2^{*p_2} \quad (2.1)$$

où

$$q_i^* = \frac{q}{\{\text{erf}(q R_{g,i}/\sqrt{6})\}^3}. \quad (2.2)$$

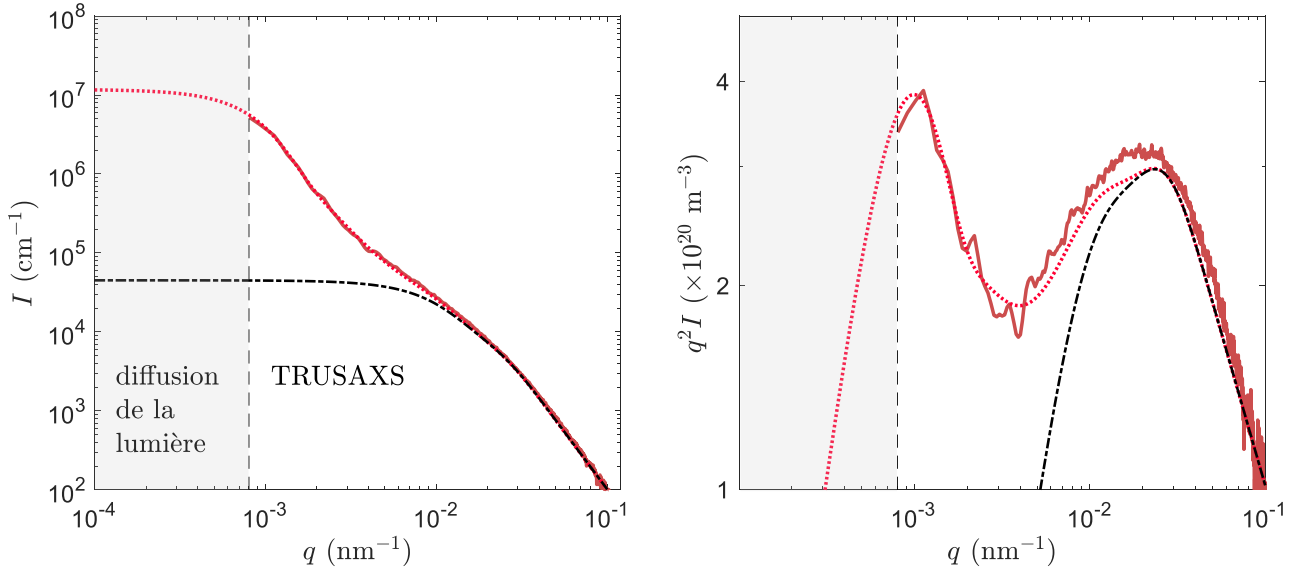
Les indices $i = 1$ et $i = 2$ correspondent respectivement aux niveaux à grande échelle de longueur et à petite échelle de longueur, soit $R_{g,1} \gg R_{g,2}$.

Le niveau à petite échelle de longueur est ajusté par la fonction $I_2(q) = G_2 \exp(-q^2 R_{g,2}^2/3) + B_2 q_2^{*p_2}$ en considérant la gamme de nombre d'onde telle que $q > 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$. Le résultat est présenté en pointillés noirs ($-\cdot-$) sur la Figure 2.4(a). Les paramètres issus de la modélisation sont $R_{g,2} = 150 \text{ nm}$, $p_2 = -2.9$, $G_2 = 4.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $B_2 = 0.128 \text{ cm}^{-1}$. La taille caractéristique de ce premier niveau de 150 nm est cohérente avec les observations des rayons de giration (177 nm) et hydrodynamique (135 nm) mesurés par l'équipe de N. J. Wagner par diffusion de la lumière et de neutrons [72]. En effet, en utilisant la lumière ($\lambda \simeq 500 \text{ nm}$) plutôt que les rayons X ($\lambda \simeq 0.01 \text{ nm}$), il est possible d'accéder à des nombres d'onde plus faibles : $q = 2\pi/\lambda$. L'exposant $p_2 = -2.9$ est également en accord avec la dimension fractale de 2.7 mesurée par les mêmes auteurs. Le niveau $I_2(q)$ peut alors être assimilé au facteur de forme des particules primaires du gel de noir de carbone.

La modélisation complète du spectre est présentée en pointillés rouges ($\cdot\cdot\cdot$) sur la Figure 2.4(a). Les paramètres pour le niveau à grande échelle de longueur sont $R_{g,1} = 2 \mu\text{m}$, $p_1 = -2.75$, $G_1 = 10^7 \text{ cm}^{-1}$ et $B_1 = 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. La courbe de Kratky, c'est-à-dire le tracé de $I \times q^2$, met en évidence l'efficacité de l'ajustement : le modèle et l'intensité diffusée par le gel de noir de carbone sont particulièrement proches.

La diffusion des rayons X à petits angles a ainsi permis de quantifier la structure du gel de noir de carbone au repos pour des échelles de longueurs comprises entre 40 nm et $6 \mu\text{m}$. Deux solutions sont possibles : une description en loi de puissance et une modélisation de type Beaucage. Ces deux méthodes mènent au même résultat : le gel est constitué de particules primaires avec une taille caractéristique de 150 nm, celles-ci s'agrègent et forment des agglomérats fractals de dimension fractale 2.75.

Le réseau formé par les particules de noir de carbone confère des propriétés mécaniques particulières au gel. Celles-ci peuvent être quantifiées en réalisant une étude rhéologique.



(a) Intensité diffusée par un gel noir de carbone au repos et son ajustement par un modèle de Beucage à deux niveaux ($\cdots$). Le facteur de forme des particules primaires, issue de cette modélisation, a été ajouté en pointillés noirs ($\cdot - \cdot$).

(b) Produit $I \times q^2$ en fonction du nombre d'onde q pour l'intensité diffusée par un gel noir de carbone au repos ($-$), l'ajustement par un modèle de Beucage à deux niveaux ($\cdots$) et le facteur de forme des particules primaires ($\cdot - \cdot$).

FIGURE 2.4 Modélisation du spectre d'intensité du gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s à 25°C) de concentration massique $C = 6\%$ par un modèle de type Beucage à deux niveaux.

1.3 Caractérisation rhéologique du gel

Ce paragraphe présente les caractéristiques rhéologiques d'un gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s à 25°C) de concentration massique $C = 6\%$. Nous nous sommes intéressés à l'écoulement du gel soumis à un cisaillement ainsi qu'aux modules viscoélastiques du gel sous oscillations de faible amplitude.

Écoulement du gel

Pour obtenir la courbe d'écoulement du gel de noir de carbone, la contrainte σ est mesurée pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ décroissants ($10^3 \rightarrow 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) puis croissants ($10^{-1} \rightarrow 10^3 \text{ s}^{-1}$), par paliers de 2 secondes. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2.5.

Une première observation est que la courbe d'écoulement du gel présente une forte hystérèse, typique des systèmes dont la structure ne s'adapte pas instantanément à l'écoulement mais évolue sur des échelles de temps longues devant le temps de la mesure. La courbe de contrainte correspondant aux taux de cisaillement croissants se situe en-dessous de celle obtenue pour les taux de cisaillement décroissants. Cette caractéristique peut être attribuée à la rhéopectie du gel de noir de carbone [73]. Pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma} > 1 \text{ s}^{-1}$, la branche décroissante de la contrainte, partant d'un état fluide, peut être ajustée par un modèle de Herschel-Bulkley :

$$\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n \quad (2.3)$$

avec $\sigma_y = 24.7$ Pa la contrainte seuil, $K = 4.24$ SI la consistance et $n = 0.50$ l'indice caractérisant l'écoulement. Cet ajustement est représenté par une courbe noire sur la Figure 2.5.

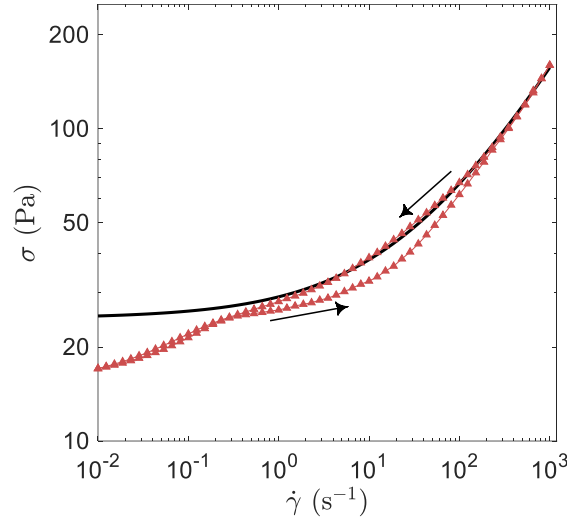


FIGURE 2.5 Courbe d'écoulement d'un gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s à 25°C) de concentration massique $C = 6$ %. La contrainte est mesurée pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ décroissants puis croissants avec un temps d'attente par palier de 2 s. La courbe noire correspond à un ajustement de la contrainte par un modèle d'Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n$ avec $\sigma_y = 24.7$ Pa, $K = 4.24$ SI et $n = 0.50$.

Autour du taux de cisaillement $\dot{\gamma}_g = 0.2 \text{ s}^{-1}$, un épaulement, caractéristique du glissement de l'échantillon, est observé sur la contrainte. Pour des cisaillements inférieurs à $\dot{\gamma}_g$, le matériau glisse totalement, il se comporte alors comme un bloc de solide. La courbe d'écoulement mesurée dans cette gamme de cisaillement traduit la rhéologie des couches de lubrification localisées aux parois [74].

Nous venons de voir que le gel de noir de carbone présente une rhéopectie significative. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de s'assurer que tous les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions initiales. Pour cela, un pré-cisaillement à $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ pendant 60 s sera appliqué au début de chaque expérience sur le gel, de manière à partir systématiquement d'un état fluide.

Modules viscoélastiques

Pour caractériser la viscoélasticité du gel de noir de carbone, nous avons réalisé, à la suite d'un pré-cisaillement de 60 s à $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$, des mesures sous oscillations de faible amplitude. La Figure 2.6 synthétise les résultats obtenus.

Après le pré-cisaillement, les modules viscoélastiques sont d'abord mesurés à la fréquence $f = 1$ Hz avec une amplitude $\gamma = 0.1$ % sur une durée de l'ordre de 10 minutes. Comme le montre la Figure 2.6(a), le gel reprend immédiatement après l'arrêt du cisaillement. Les modules évoluent lentement au cours de l'expérience, comportement caractéristique d'un vieillissement de l'échantillon [15][16]. Cette évolution peut être modélisée par des ajustements logarithmiques :

$$G'(t) = \alpha' \log(t) + \beta' \text{ et } G''(t) = -\alpha'' \log(t) + \beta'' \quad (2.4)$$

avec $\alpha' = 100 \text{ s}^{-1}$, $\beta' = 1050 \text{ Pa}$, $\alpha'' = 10 \text{ s}^{-1}$ et $\beta'' = 115 \text{ Pa}$. À partir de ces équations, il est donc possible de prédire les valeurs des modules à n'importe quel instant de l'expérience. Après 10 minutes de reprise, le gel de noir de carbone possède un module élastique $G' \simeq 10^3 \text{ Pa}$ et un module visqueux $G'' \simeq 10^2 \text{ Pa}$.

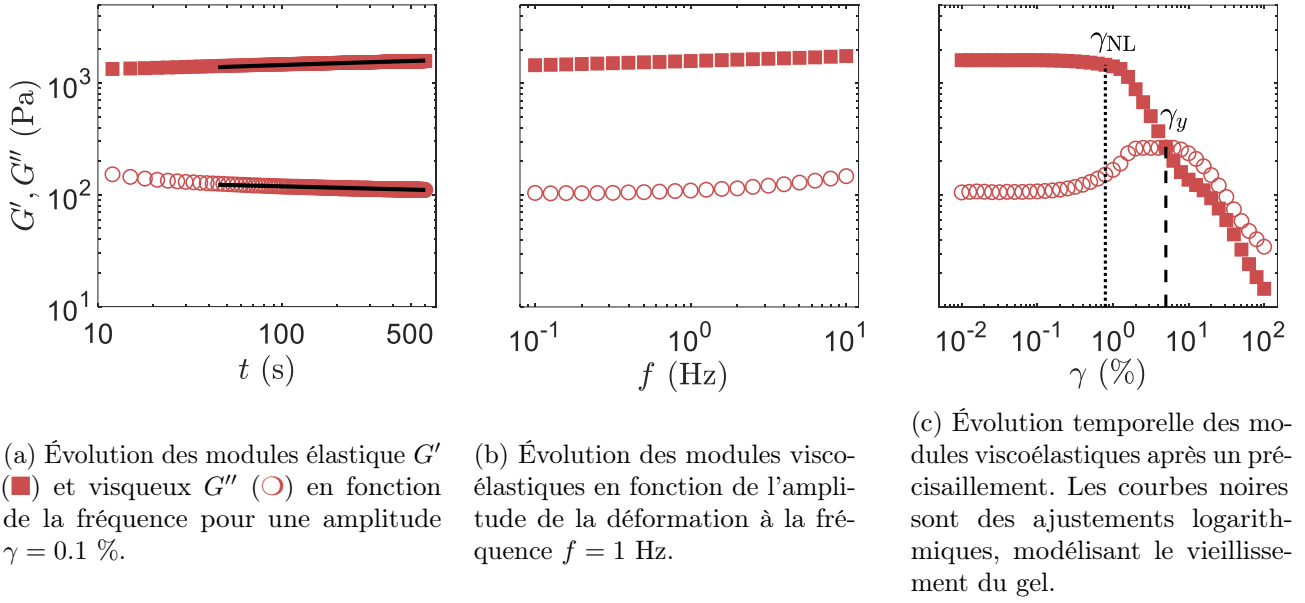


FIGURE 2.6 Propriétés viscoélastiques d'un gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s à 25°C) de concentration massique $C = 6$ %.

Les modules élastique G' et visqueux G'' sont ensuite mesurés avec une amplitude $\gamma = 0.1$ % pour des fréquences allant de $f = 10$ à 0.1 Hz (Figure 2.6(b)). À basse fréquence ($f \leq 10$ Hz), les modules sont de l'ordre de $G' \simeq 10^3$ Pa et $G'' \simeq 10^2$ Pa et ne dépendent quasiment pas de la fréquence. Lorsque l'amplitude des oscillations augmente à la fréquence $f = 1$ Hz, comme sur la Figure 2.6(c), la réponse viscoélastique du système est modifiée au-delà de $\gamma_{NL} = 0.8$ % : G' et G'' sont sensibles à la déformation imposée, marquant alors la fin du régime linéaire. Les modules se croisent pour une déformation critique $\gamma_y = 5$ %, le matériau est alors fluidifié ($G'' > G'$). Ces deux études nous confortent dans le choix de l'amplitude $\gamma = 0.1$ % et de la fréquence $f = 1$ Hz des oscillations utilisées pour sonder l'échantillon dans son régime linéaire.

Nous sommes ainsi capables de quantifier les grandeurs viscoélastiques du gel de noir de carbone ainsi que la structure selon laquelle s'organise ses particules. Ces propriétés macroscopique et microscopique peuvent être modifiées en changeant les interactions entre les particules, la concentration ou encore le solvant [67]. V. Trappe et collaborateurs ont notamment montré que la fraction volumique des particules ϕ ainsi que la force de l'interaction attractive entre particules U étaient des paramètres déterminant la viscoélasticité du gel.

Comme le montrent leurs résultats sur la Figure 2.7(a), le spectre viscoélastique présente un comportement similaire quelle que soit la fraction ϕ du gel. Les modules G' et G'' augmentent avec la fréquence ω et peuvent même se croiser pour des fractions ϕ élevées. L'ensemble des données obtenues se résume sur une courbe maîtresse en réalisant une mise à l'échelle selon l'axe des abscisses avec un paramètre a puis selon l'axe des ordonnées avec un paramètre b . Les paramètres a et b varient en fonction de la fraction ϕ et de la force d'interaction U . La Figure 2.7(b) illustre l'allure complète du spectre viscoélastique obtenu pour des gels à différentes fractions volumiques ϕ et avec différentes forces d'interaction U .

Finalement, ces résultats suggèrent que le gel de noir de carbone est composé d'un réseau fragile purement élastique dont le module ne dépend pas de la fréquence. La valeur de cette élasticité augmente avec la fraction ϕ et la force d'interaction U . Le solvant est disséminé dans ce réseau ténu et possède un module purement visqueux, augmentant linéairement avec la fréquence. Pour de faibles fréquences,

c'est l'élasticité qui domine tandis que la viscosité domine aux hautes fréquences. Cette interprétation implique que la mise à l'échelle des modules viscoélastiques se fait *via* un décalage le long de la viscosité μ . Les grandeurs a/μ et b doivent donc être reliées par une relation linéaire. Comme le montre l'insert de la Figure 2.7(b), cette évolution est bien observée. Ce comportement du spectre viscoélastique traduit une organisation similaire du réseau de particules quelles que soient les valeurs de la fraction ϕ de la force d'interaction U . Néanmoins, la force des liens entre les différentes particules n'est pas identique.

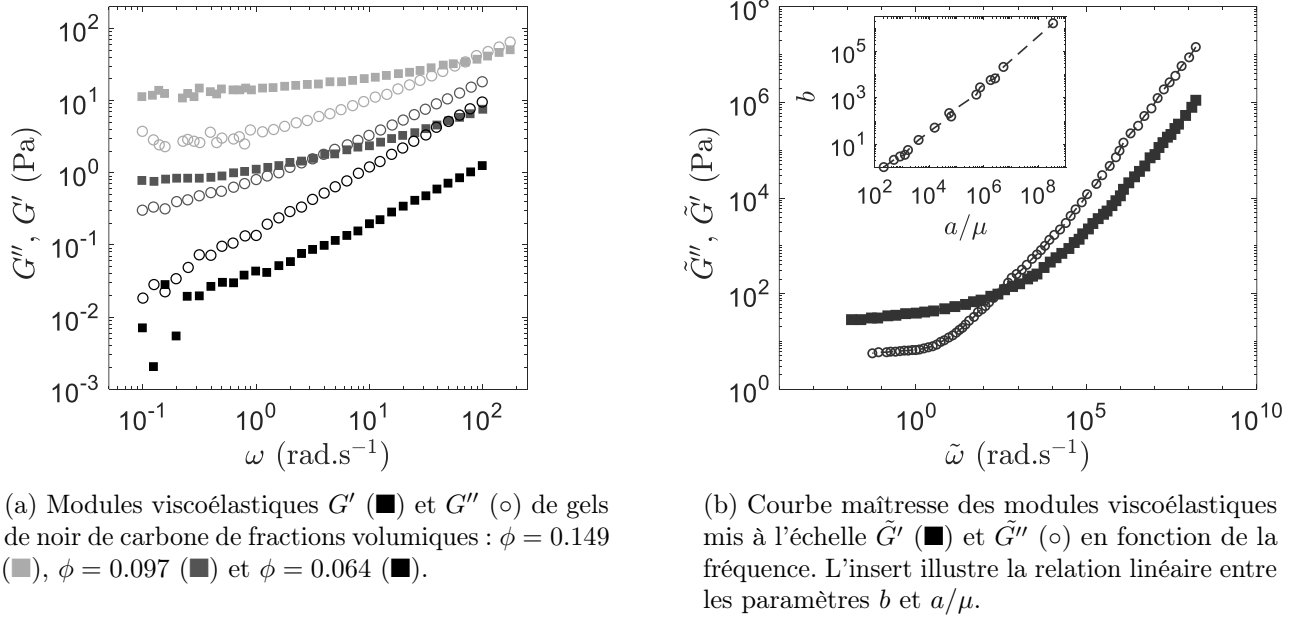


FIGURE 2.7 Comportement du spectre viscoélastique du gel de noir de carbone. Données extraites de [67].

Nous venons ainsi de voir que modifier la concentration ou les interactions entre particules conduit à des propriétés viscoélastiques différentes s'expliquant par des changements à l'échelle microscopique. Dans la suite, nous nous sommes demandés si le protocole de pré-cisaillement avait un effet similaire sur les propriétés mécaniques du gel de noir de carbone.

1.4 Sensibilité à l'historique de cisaillement

Le gel de noir de carbone présente une sensibilité au cisaillement auquel il a été soumis. Cette rhéopectie entraîne une organisation des particules différente, conférant au gel des propriétés pouvant varier selon les taux de cisaillement appliqués. Ici, nous avons utilisé cette propriété pour modifier de manière contrôlée les caractéristiques du gel à partir d'un protocole de pré-cisaillement. En fait, l'objectif est de pouvoir, à terme, contrôler l'organisation des particules au sein du gel et rendre le réseau plus ou moins fragile sans modifier sa composition mais en appliquant un pré-cisaillement.

Dans ce but, nous nous sommes inspirés d'études récentes montrant que les propriétés de gels attractifs « faibles » dépendent de l'historique de cisaillement [22][75][76]. L'application d'un taux de cisaillement élevé favorise une transition fluide-solide rapide. En effet, à l'arrêt du cisaillement, le système est un fluide homogène avec de fortes interactions attractives. Le gel obtenu est alors fragile. Un écoulement faible tend lui à organiser le gel en un réseau d'agglomérats compacts. L'échantillon possède alors une viscosité et une élasticité plus élevées.

Dans ce paragraphe, le gel de noir de carbone possède une concentration massique $C = 4 \%$. Il est composé de particules primaires plus petites que précédemment (Cabot® Vulcan PF) pour avoir davantage d'information sur la taille des agglomérats. En effet, précédemment, la gamme de nombres d'onde correspondant aux agglomérats était proche de la limite de résolution du dispositif TRUSAXS. Nous avons donc diminué la taille des particules composant le gel en prévision de futures expériences de diffusion de rayons X planifiées sur le site de l'ESRF. Aussi, afin d'accentuer l'effet du protocole de pré-cisaillement, nous avons choisi une huile plus visqueuse que celle utilisée auparavant (Sigma mineral oil « rotational viscosity standard » $\eta = 252.1 \text{ Pa.s}$ à 25°C).

Protocole de pré-cisaillement

À partir d'un protocole de pré-cisaillement, nous souhaitons contrôler les propriétés viscoélastiques du gel de noir de carbone. Dans ce but, trois étapes sont réalisées successivement. La Figure 2.8 illustre le principe du protocole.

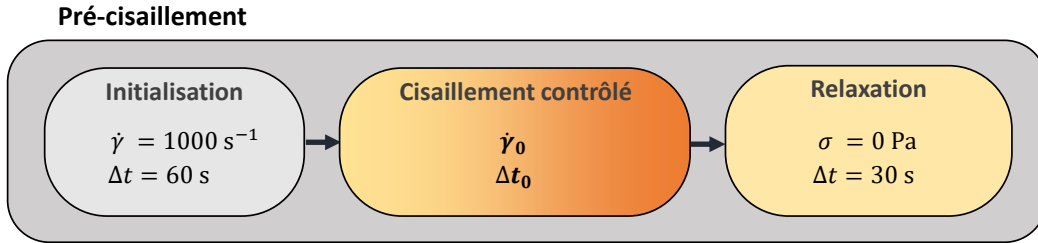


FIGURE 2.8 Description du protocole de pré-cisaillement utilisé pour contrôler la viscoélasticité du gel de noir de carbone.

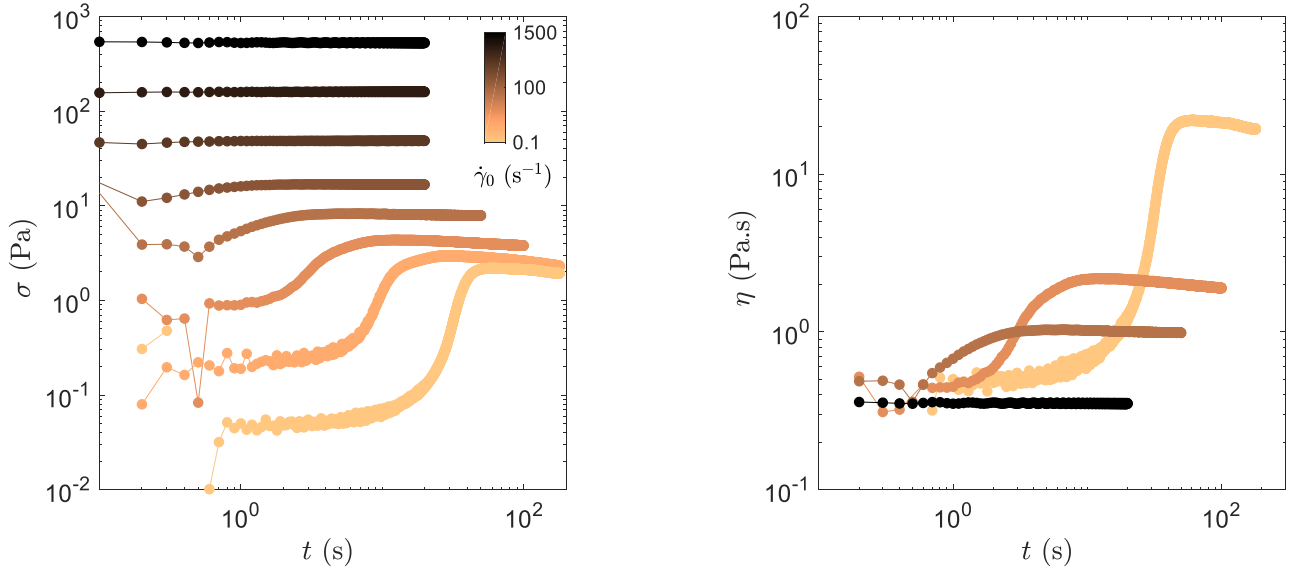
En premier lieu, l'échantillon est cisailé à $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ pour initialiser le système et partir d'un état fluide. Ensuite, un cisaillement contrôlé $\dot{\gamma}_0$ est appliqué pendant une durée Δt_0 , suffisante pour atteindre un régime stationnaire. Enfin, la contrainte σ est fixée à $\sigma = 0 \text{ Pa}$ pendant 30 s, ce qui permet de suivre la relaxation du gel.

Au cours de ces expériences réalisées avec une géométrie cône-plan sablée de diamètre 40 mm, nous avons fait varier le cisaillement contrôlé $\dot{\gamma}_0$ de 1500 à 0.1 s^{-1} et la durée Δt_0 de 10 à 600 s.

Tout d'abord, pour sonder l'influence du protocole de pré-cisaillement sur les propriétés du gel, nous pouvons nous intéresser à la contrainte σ mesurée pendant l'étape de cisaillement contrôlé ($\dot{\gamma}_0$; Δt_0). La Figure 2.9 permet de visualiser l'évolution temporelle de la contrainte σ et de la viscosité η pour différents cisaillements contrôlés.

La contrainte σ se comporte différemment en fonction du choix de $\dot{\gamma}_0$. Pour des valeurs comprises entre 1500 et 25 s^{-1} , le régime stationnaire est atteint au bout de 30 s. Pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ inférieurs, il est nécessaire d'adapter la durée Δt_0 pour observer un régime stationnaire. En d'autres termes, les particules se réorganisent plus lentement que le gel est cisailé doucement.

Avec ces résultats, nous retrouvons le comportement typique d'un fluide à seuil : le choix du cisaillement de contrôle $\dot{\gamma}_0$ influence significativement la valeur finale de la viscosité du gel. Celle-ci augmente quand le cisaillement $\dot{\gamma}_0$ diminue et peut varier de $\eta \simeq 0.3 \text{ Pa.s}$ pour $\dot{\gamma}_0 = 1500 \text{ s}^{-1}$ à $\eta \simeq 25 \text{ Pa.s}$ pour $\dot{\gamma}_0 = 0.1 \text{ s}^{-1}$. Ce protocole de pré-cisaillement semble donc être un bon outil pour contrôler la viscoélasticité du gel et nous permet de retrouver le comportement déjà observé pour le noir de carbone dans la littérature [22][76].



(a) Évolution temporelle de la contrainte σ lors de l'application du cisaillement contrôlé $\dot{\gamma}_0$ comme indiqué par l'échelle de couleurs.

(b) Évolution temporelle de la viscosité η lors de l'application du cisaillement contrôlé $\dot{\gamma}_0$.

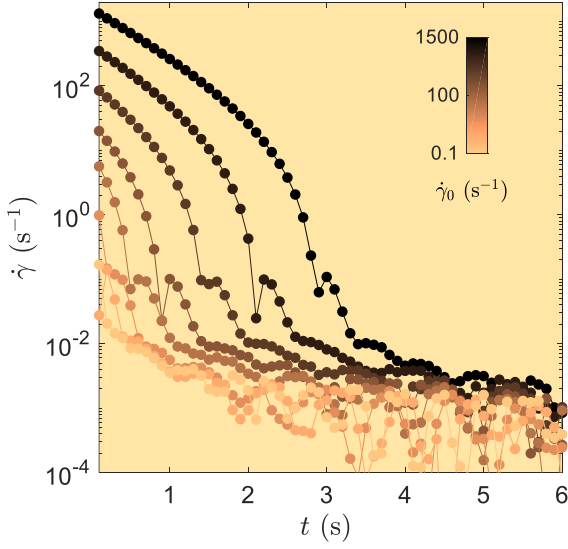
FIGURE 2.9 Comportement du gel de noir de carbone (Cabot®) Vulcan PF dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 252.1$ Pa.s à 25°C) de concentration massique $C = 4$ % pendant l'étape de cisaillement contrôlé du protocole de pré-cisaillement.

Suivre la relaxation du gel permet également d'avoir des informations sur le comportement du gel. La Figure 2.10(a) présente le tracé du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps lorsque la contrainte $\sigma = 0$ Pa est imposée après différents cisaillements de contrôle $\dot{\gamma}_0$.

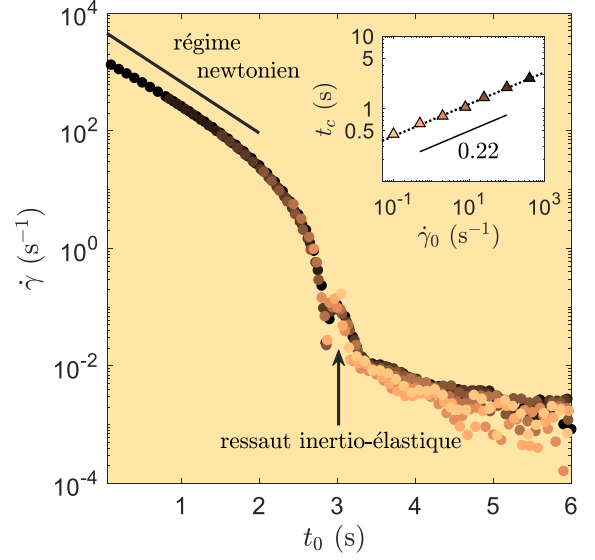
Quelle que soit la valeur de ce paramètre, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ présente le même type d'allure, il décroît avec le temps jusqu'à atteindre une valeur nulle. Nous remarquons en particulier que les courbes semblent toutes décalées dans le temps.

Nous avons alors décalé les courbes obtenues pour les pré-cisaillements compris entre $\dot{\gamma}_0 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_0 = 400 \text{ s}^{-1}$ de manière à ce qu'elles se superposent avec celle obtenue pour $\dot{\gamma}_0 = 1500 \text{ s}^{-1}$ (Figure 2.10(b)). L'échelle temporelle est alors notée t_0 . La relaxation se fait donc selon un comportement universel quel que soit le choix du cisaillement de contrôle. Pour un fluide newtonien de viscosité η_0 , la relaxation du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ prend l'allure d'une décroissance exponentielle avec un temps caractéristique $t_c \propto 1/\eta_0$. Dans notre cas, un régime newtonien est observé aux temps courts puis un ressaut dans le taux de cisaillement indique la transition entre les régimes inertiel et élastique. Aussi, nous avons mesuré le temps caractéristique d'arrêt t_c telle que $\dot{\gamma}(t_c) = 0.01 \text{ s}^{-1}$ pour chaque courbe. Ces résultats sont présentés dans l'insert de la Figure 2.10(b). Le temps caractéristique t_c augmente selon une loi de puissance $t_c \sim \dot{\gamma}_0^{0.22}$. Cette dépendance particulière semble contenir une information sur le comportement sous écoulement du gel de noir de carbone. En réalisant d'autres expériences, nous pourrions peut-être mesurer la gélification de ce système, particulièrement rapide (~ 1 s) et difficile à observer sous oscillations de faible amplitude.

Ces premiers résultats indiquent que le protocole de pré-cisaillement défini plus haut affecte de manière drastique l'écoulement du gel de noir de carbone et sa structure. Plus le cisaillement de contrôle $\dot{\gamma}_0$ est faible, plus les particules se réorganisent lentement. Il est donc crucial de s'intéresser aux modules viscoélastiques, très probablement affectés eux aussi par ce protocole.



(a) Évolution temporelle du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pendant l'étape à contrainte nulle.



(b) Mise à l'échelle du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction du temps corrigé t_0 . En insert, le temps caractéristique t_c est tracé en fonction du cisaillement de contrôle $\dot{\gamma}_0$.

FIGURE 2.10 Comportement du gel de noir de carbone (Cabot®) Vulcan PF dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 252.1$ Pa.s à 25°C) de concentration massique $C = 4$ % pendant l'étape à contrainte nulle après pré-cisaillement.

Spectre viscoélastique

Après le protocole de pré-cisaillement décrit plus haut, le gel de noir de carbone est soumis à des oscillations de faible amplitude $\gamma = 0.1$ % et de fréquence $f = 1$ Hz pendant 6 minutes. Un balayage en fréquence est alors réalisé à l'amplitude $\gamma = 0.1$ % pour sonder l'effet du protocole de pré-cisaillement sur les modules viscoélastiques dans le régime linéaire. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2.11.

La Figure 2.11(a) illustre les spectres viscoélastiques obtenus après trois cisaillements contrôlés différents. Un premier constat est que l'échantillon passe d'un état de type gel ($G' > G''$) à un état de type fluide ($G'' > G'$) en fonction de la fréquence d'oscillation. Le point de croisement entre G' et G'' est défini par $G'(f_c) = G''(f_c) = G_c$. Ce comportement est bien connu des gels de noir de carbone et a déjà été quantifié par V. Trappe et collaborateurs comme nous l'avons vu sur la Figure 2.7 [67]. Pour nos expériences, le croisement observé entre les modules ($\diamond$) a lieu pour des fréquences f_c différentes en fonction du cisaillement de contrôle. La fréquence f_c augmente lorsque le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ diminue. Le choix du cisaillement contrôlé semble donc avoir un effet similaire à celui observé pour une modification de la composition du gel de noir de carbone.

De plus, les modules élastique G' et visqueux G'' sont sensiblement affectés par le cisaillement $\dot{\gamma}_0$. Plus ce dernier augmente, plus les valeurs des modules diminuent, c'est-à-dire que le gel est plus fragile. Sur la Figure 2.11(b), les modules élastique G'_f et visqueux G''_f , mesurés à la fin de la reprise, sont tracés en fonction des paramètres de contrôle $\dot{\gamma}_0$ et Δt_0 . Le choix du cisaillement $\dot{\gamma}_0$ permet donc de contrôler la valeur des modules viscoélastiques. Pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0 = 0.5$ s⁻¹, les modules finaux présentent un maximum en fonction du paramètre Δt_0 . Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en-dessous d'une certaine durée ($\simeq 40$ s), le pré-cisaillement n'a pas permis d'atteindre une contrainte stationnaire. Finalement, en modifiant le paramètre Δt_0 , nous reproduisons l'évolution observée sur la contrainte σ en Figure 2.9(a). De plus, pour un tel taux de cisaillement, un phénomène de glissement apparaît et peut engendrer une réorganisation de la microstructure particulière.

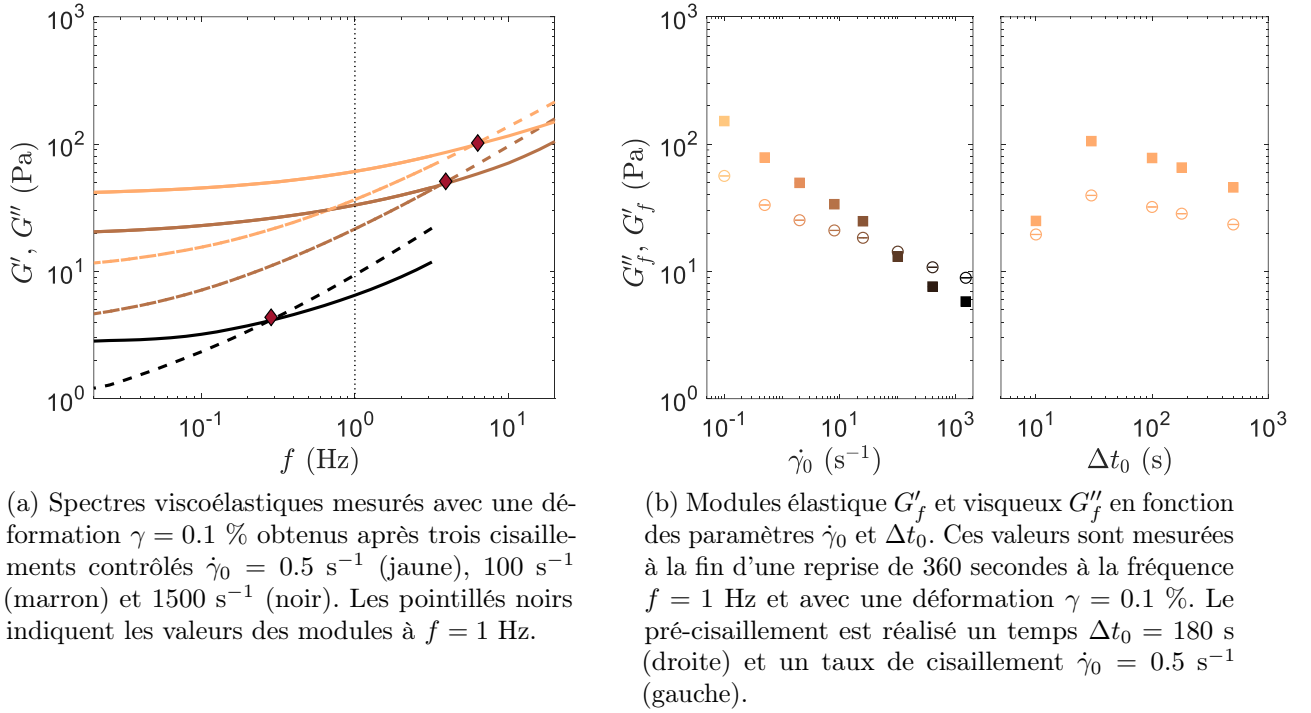
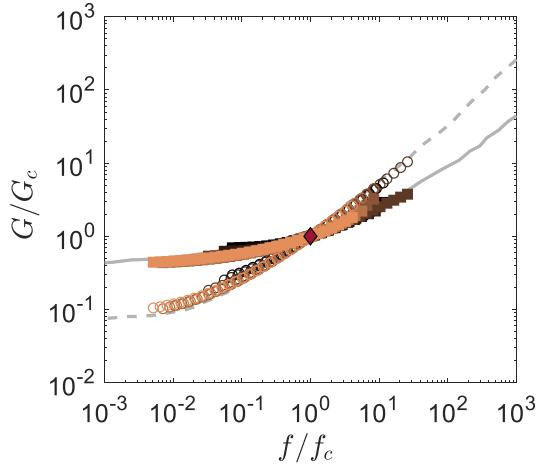


FIGURE 2.11 Influence du pré-cisaillement sur le spectre viscoélastique d'un gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan PF dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 252.1\text{ Pa.s}$ à 25°C). Ces données sont issues d'expériences menées avec une géométrie cône-plan.

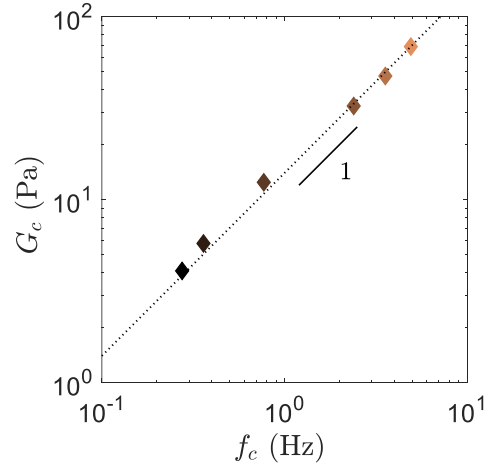
Pour confirmer l'hypothèse que le protocole de pré-cisaillement est comparable à une modification de la composition du gel, nous avons mesuré, pour chaque spectre viscoélastique, le point de croisement entre les modules (f_c ; G_c). À partir de ces résultats, nous avons tracé le spectre viscoélastique normalisé G/G_c en fonction de f/f_c sur la Figure 2.12(a). Les données de V. Trappe et collaborateurs ont été ajoutées en traits gris afin de mieux comparer nos résultats [67].

Les spectres viscoélastiques ainsi normalisés se superposent quel que soit le protocole de pré-cisaillement. Ils se superposent également aux données de l'équipe de V. Trappe [67]. Le choix du cisaillement de contrôle $\dot{\gamma}_0$ agit de la même façon que le choix de la concentration en particules. Le tracé du module de croisement G_c en fonction de la fréquence f_c , sur la Figure 2.12(b), appuie ces résultats. Nous observons la même loi de puissance $G_c \propto f_c$ que V. Trappe et collaborateurs. Cette évolution suggère que le gel de noir de carbone est composé d'un réseau fragile purement élastique dans lequel est disséminé un solvant purement visqueux. Cette contribution visqueuse augmente linéairement avec la fréquence. Le réseau possède toujours la même organisation mais les liens entre les particules sont modifiés.

Pour conclure, l'étape de cisaillement contrôlé $\dot{\gamma}_0$ effectuée pendant le protocole de pré-cisaillement modifie les propriétés viscoélastiques du gel de noir de carbone. Plus le cisaillement $\dot{\gamma}_0$ est important, plus le gel possède des modules faibles. Les modifications induites par ce protocole ne sont pas aléatoires mais suivent un comportement similaire à celui observé pour un changement de concentration en particules par exemple. Finalement, ce protocole de pré-cisaillement modifie la force des liens entre les particules au sein de l'échantillon.



(a) Mise à l'échelle des spectres viscoélastiques à partir des paramètres G_c et f_c définis par $G'(f_c) = G''(f_c) = G_c$. Les données de V. Trappe et collaborateurs ont été ajoutées en traits gris [67].



(b) Module de croisement G_c en fonction de la fréquence de croisement f_c . Les pointillés indiquent une loi de puissance du type $G_c \propto f_c$.

FIGURE 2.12 Normalisation des spectres viscoélastiques obtenus après des protocoles de pré-cisaillement différents : le cisaillement contrôlé varie de $\dot{\gamma} = 0.5$ à 1500 s^{-1} . Les données sont celles obtenues pour un gel de noir de carbone (Cabot®) Vulcan PF dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 252.1 \text{ Pa.s}$ à 25°C) de concentration massique $C = 4 \%$.

Interprétation microscopique

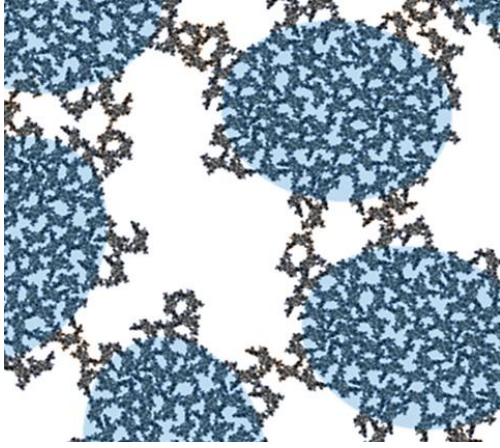
Nous venons de montrer que le choix du cisaillement de contrôle $\dot{\gamma}_0$ détermine les propriétés viscoélastiques du gel de noir de carbone. Cette observation est la conséquence d'une organisation différente des particules selon la valeur de $\dot{\gamma}_0$. Avec un tel protocole, il est donc possible de modifier de manière contrôlée la formation des agglomérats de particules au sein du gel.

Nos résultats peuvent être interprétés de la même façon que ceux obtenus par les études évoquées plus haut [22][75][76]. Le choix du taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ permet de sélectionner une structure. Plus la vitesse de l'écoulement est faible, plus la taille des agglomérats formant le réseau est élevée. Lorsque le cisaillement de contrôle $\dot{\gamma}_0$ augmente, le gel est composé de petits agglomérats, expliquant les modules viscoélastiques plus faibles. La Figure 2.13, extraite de l'étude menée par J. Hipp *et al* [76], illustre cette interprétation microscopique.

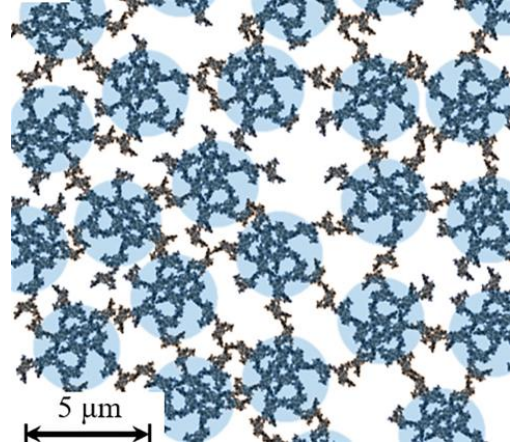
Finalement, modifier le pré-cisaillement revient à se déplacer sur le spectre viscoélastique de la même façon que modifier la concentration ou le potentiel d'interaction entre les particules. Des expériences de diffusion de rayons X seront menées dans les prochains mois pour valider cette interprétation microscopique et quantifier les changements observés dans la structure du gel.

En conclusion, nous avons caractérisé les propriétés viscoélastiques et la structure du gel de noir de carbone soumis à de faibles sollicitations. Nous avons également établi un protocole de pré-cisaillement permettant de prédire et d'ajuster la viscoélasticité de l'échantillon.

En introduction dans la partie 3.2, nous avons vu que l'élasticité du gel était sensiblement affectée par l'application d'ultrasons de puissance. Dans la prochaine partie, nous décrirons de manière plus approfondie le comportement général de la viscoélasticité du gel de noir de carbone soumis à des vibrations acoustiques.



(a) Après un faible taux de cisaillement, les particules primaires s'arrangent en de larges et denses agglomérats formant un réseau lâche.



(b) Après un taux de cisaillement élevé, les particules primaires s'arrangent en de petits et disséminés agglomérats formant un réseau très connecté.

FIGURE 2.13 Interprétation microscopique de l'organisation du réseau de particules de gel de noir de carbone en fonction du taux de cisaillement appliqué. Schémas extraits de [76].

2 Effet des ultrasons de puissance sur la viscoélasticité du gel

Dans la partie précédente, nous avons décrit les propriétés des gels de noir de carbone au repos. Le gel étudié dans cette partie est composé de particules Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale légère de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s. Nous connaissons donc précisément sa rhéologie et sa structure au repos. Désormais, nous allons nous intéresser au comportement de sa viscoélasticité lorsque le gel est soumis à des vibrations acoustiques. Pour cela, des expériences ont été réalisées dans le dispositif couplant mesures rhéologiques et application d'ultrasons de puissance, décrit dans la partie 1 du chapitre 1.

2.1 Évolution transitoire du module viscoélastique

En premier lieu, nous allons quantifier les changements sur les modules élastique et visqueux induits par les ultrasons de puissance. Les mesures présentées dans ce paragraphe ont été effectuées par Guillaume Jung pendant son stage de master.

Après un pré-cisaillement $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ pendant 60 s, le rhéomètre enregistre les modules viscoélastiques G' et G'' sous oscillations de faible amplitude $\gamma = 0.06 \%$ et de fréquence $f = 1$ Hz. Pendant les 300 premières secondes, le gel de noir de carbone reprend et les modules atteignent des valeurs $G'_i \simeq 1200$ Pa et $G''_i \simeq 100$ Pa qui nous serviront de références pour évaluer l'effet des ultrasons. Ces derniers sont allumés à $t = 0$ s et éteints à $t = 30$ s avec une pression acoustique P_{US} pouvant varier de 0 à 110 kPa. La Figure 2.14 présente l'ensemble des résultats obtenus.

Lorsque les ultrasons sont allumés avec une pression acoustique P_{US} suffisante, la viscoélasticité du gel est modifiée : G' diminue drastiquement de $G'_0 \simeq G'_i$ à $t = 1$ s jusqu'à atteindre une valeur stationnaire G'_f . Le module visqueux G'' , quant à lui, présente une brutale augmentation avec un maximum G''_0 à $t = 3$ s avant de décroître lentement jusqu'à une valeur stationnaire G''_f . Nous pouvons alors parler d'un *ramollissement* provoqué par les vibrations acoustiques : l'élasticité diminue tandis que la contribution visqueuse augmente. Lorsque les ultrasons sont éteints, le gel reprend progressivement, les modules G' et G'' atteignent, à $t = 700$ s, des valeurs stationnaires G'_∞ et G''_∞ , de l'ordre de $G'_\infty \sim 1100$ Pa et $G''_\infty \sim 100$ Pa pour une pression acoustique typique de $P_{US} = 80$ kPa.

À la vue de ces premiers résultats, nous pouvons déjà dire que l'effet des ultrasons de puissance sur

les modules viscoélastiques augmentent avec la pression acoustique P_{US} . Le maximum G''_0 atteint par le module visqueux est d'autant plus important tandis que la valeur finale du module élastique G'_f est, elle, plus faible. De plus, au-delà d'une pression acoustique critique, le gel ne retrouve pas son élasticité initiale. Effectivement, comme le montre l'insert de la Figure 2.14, le module G'_∞ , atteint après 700 secondes, est inférieur à G'_i mesuré avant l'application d'ultrasons. Cet effet n'est pas observé sur le module visqueux, après 700 secondes, il revient à sa valeur initiale $G''_\infty = G''_i$.

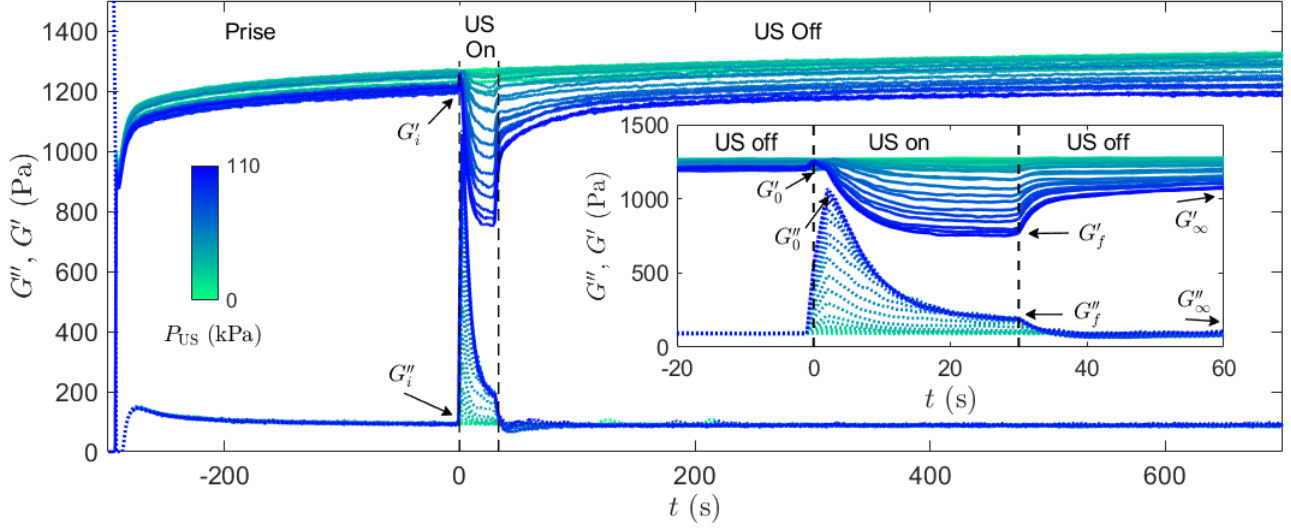


FIGURE 2.14 Effet des ultrasons de puissance sur les propriétés viscoélastiques d'un gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s à 25°C) de concentration massique $C = 6$ %. Après un pré-cisaillement s'arrêtant à $t = -300$ s, les modules élastique G' (—) et visqueux G'' (---) sont mesurés en fonction du temps dans le régime linéaire avec une amplitude de déformation $\gamma = 0.06$ % à la fréquence $f = 1$ Hz. Après 300 secondes, le gel possède des modules $G'_i \simeq 1200$ Pa et $G''_i \simeq 100$ Pa. Les ultrasons sont allumés à $t = 0$ s et éteints à $t = 30$ s avec une pression acoustique P_{US} allant de 0 kPa (vert) à 110 kPa (bleu). En insert, est représenté un zoom sur la période d'application des ultrasons. Les notations suivantes sont utilisées : $G'_0 = G'(t = 1$ s), $G'_f = G'(t = 30$ s), $G'_\infty = G'(t = 700$ s), $G''_0 = G''(t = 3$ s), $G''_f = G''(t = 30$ s) et $G''_\infty = G''(t = 700$ s). Ces mesures ont été effectuées dans une géométrie plane en plexiglas sablé de diamètre 50 mm.

Afin de quantifier plus précisément les modifications induites par les ultrasons sur la viscoélasticité, le comportement des modules G' et G'' a été modélisé à la fois sous ultrasons mais également lors de la reprise suivant l'application des vibrations acoustiques. Chaque expérience se déroulant sur une durée supérieure à 10 minutes, pour considérer uniquement l'effet des ultrasons de puissance, il est d'abord nécessaire de s'affranchir du vieillissement du gel. Pour cela, en utilisant les ajustements logarithmiques décrits par les équations (2.4), les modules viscoélastiques sont corrigés en $\tilde{G}'$ et $\tilde{G}''$ selon :

$$\tilde{G}'(t) = G'(t) \frac{G'_i}{\alpha' \log(t + 300) + \beta'} \quad (2.5) \quad \text{et} \quad \tilde{G}''(t) = G''(t) \frac{G''_i}{\alpha'' \log(t + 300) + \beta''}. \quad (2.6)$$

Lors de l'application des ultrasons, les courbes des modules élastique et visqueux présentent la même allure, similaire à une décroissance exponentielle. Pour tenir compte de l'influence de la pression acoustique P_{US} sur l'évolution des modules élastique et visqueux, nous avons introduit deux paramètres supplémentaires τ'_{on} et τ''_{on} correspondant aux temps caractéristiques de décroissance. Ainsi, les modules

$\tilde{G}'$ et $\tilde{G}''$ ont été ajustés, pour les instants tels que $1 < t < 30$ s, par le modèle :

$$\tilde{G}(t) = (\tilde{G}_0 - \tilde{G}_f) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{on}}\right) + \tilde{G}_f \quad (2.7)$$

Après l'application des vibrations acoustiques, le gel reprend avec une augmentation exponentielle du module élastique et une décroissance exponentielle du module visqueux. De la même manière, en introduisant cette fois un temps caractéristique τ_{off} , les modules corrigés, pour $t > 30$ s, ont été ajustés par le modèle :

$$\tilde{G}'(t) = (\tilde{G}'_f - \tilde{G}'_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau'_{off}}\right) + \tilde{G}'_f \quad \text{et} \quad \tilde{G}''(t) = (\tilde{G}''_f - \tilde{G}''_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau''_{off}}\right) + \tilde{G}''_f. \quad (2.8)$$

Pour vérifier la validité de ces modélisations, les modules normalisés g_{on} et g_{off} , définis par :

$$g_{on}(t) = \frac{\tilde{G}(t) - \tilde{G}_f}{\tilde{G}_0 - \tilde{G}_f} \quad (2.9)$$

et

$$g_{off}(t) = \frac{\tilde{G}(t) - \tilde{G}_f}{\tilde{G}_f - \tilde{G}_\infty} \quad (2.10)$$

sont tracés, respectivement, en fonction des temps normalisés t/τ_{on} et t/τ_{off} sur les Figures 2.15(a) et (b). Les courbes obtenues pour différentes pressions acoustiques se superposent. Finalement, les modules viscoélastiques adoptent donc un comportement universel quelle que soit la pression acoustique P_{US} appliquée sur le gel.

Pour quantifier l'influence de la pression acoustique P_{US} , nous pouvons désormais, grâce à ces modélisations, nous focaliser sur quatre paramètres, tracés sur les Figures 2.15(c) et (d).

D'abord, les temps caractéristiques τ'_{on} et τ''_{on} nous informent sur la rapidité de l'effet des ultrasons. En quelques secondes, les modules viscoélastiques ont atteint des valeurs stationnaires. Pour des pressions acoustiques $P_{US} < P_{US}^* \simeq 65$ kPa, l'effet des ultrasons est faible, les modules viscoélastiques ne présentent pas l'allure d'une décroissance exponentielle. Les paramètres τ'_{on} et τ''_{on} ne sont donc pertinents sur cette gamme de pressions acoustiques. Pour $P_{US} > P_{US}^*$, ces deux paramètres sont du même ordre de grandeur pour une pression acoustique donnée et décroissent d'un facteur 2 lorsque P_{US} augmente. Pour une pression acoustique supérieure à $P_{US}^* \simeq 65$ kPa, l'amplitude des vibrations permet donc de contrôler la cinétique de ramollissement du gel. Les variations relatives des modules viscoélastiques $\Delta g'_{on} = \frac{\tilde{G}'_f - G'_i}{G'_i}$ et $\Delta g''_{on} = \frac{\tilde{G}''_f - G''_i}{G''_i}$ en fonction de la pression acoustique P_{US} nous renseignent sur l'intensité du ramollissement du gel. Les ultrasons peuvent ainsi entraîner temporairement dans notre dispositif une diminution du module élastique allant jusqu'à 35 % et une augmentation du module visqueux s'élevant jusqu'à 130 %. Ainsi, nous retrouvons notre observation qualitative, les effets des ultrasons sont visibles au-delà d'une pression acoustique critique $P_{US}^* \simeq 65$ kPa : $|\Delta g'_{on}|, |\Delta g''_{on}| > 10$ %.

Ensuite, concernant le comportement du gel lors de la reprise après l'application d'ultrasons, les temps caractéristiques τ'_{off} et τ''_{off} , de l'ordre de 4 s, ne dépendent pas significativement de la pression acoustique. Néanmoins, en s'intéressant aux variations relatives des modules $\Delta g'_{off} = \frac{\tilde{G}'_\infty - G'_i}{G'_i}$ et $\Delta g''_{off} = \frac{\tilde{G}''_\infty - G''_i}{G''_i}$, nous constatons un effet irréversible des ultrasons sur l'élasticité du gel. Pour des pressions acoustiques supérieures à P_{US}^* , le module élastique est sensiblement diminué, jusqu'à 10 % de sa valeur initiale, tandis que le module visqueux retrouve lui sa valeur de départ ($\Delta g''_{off} \simeq 0$).

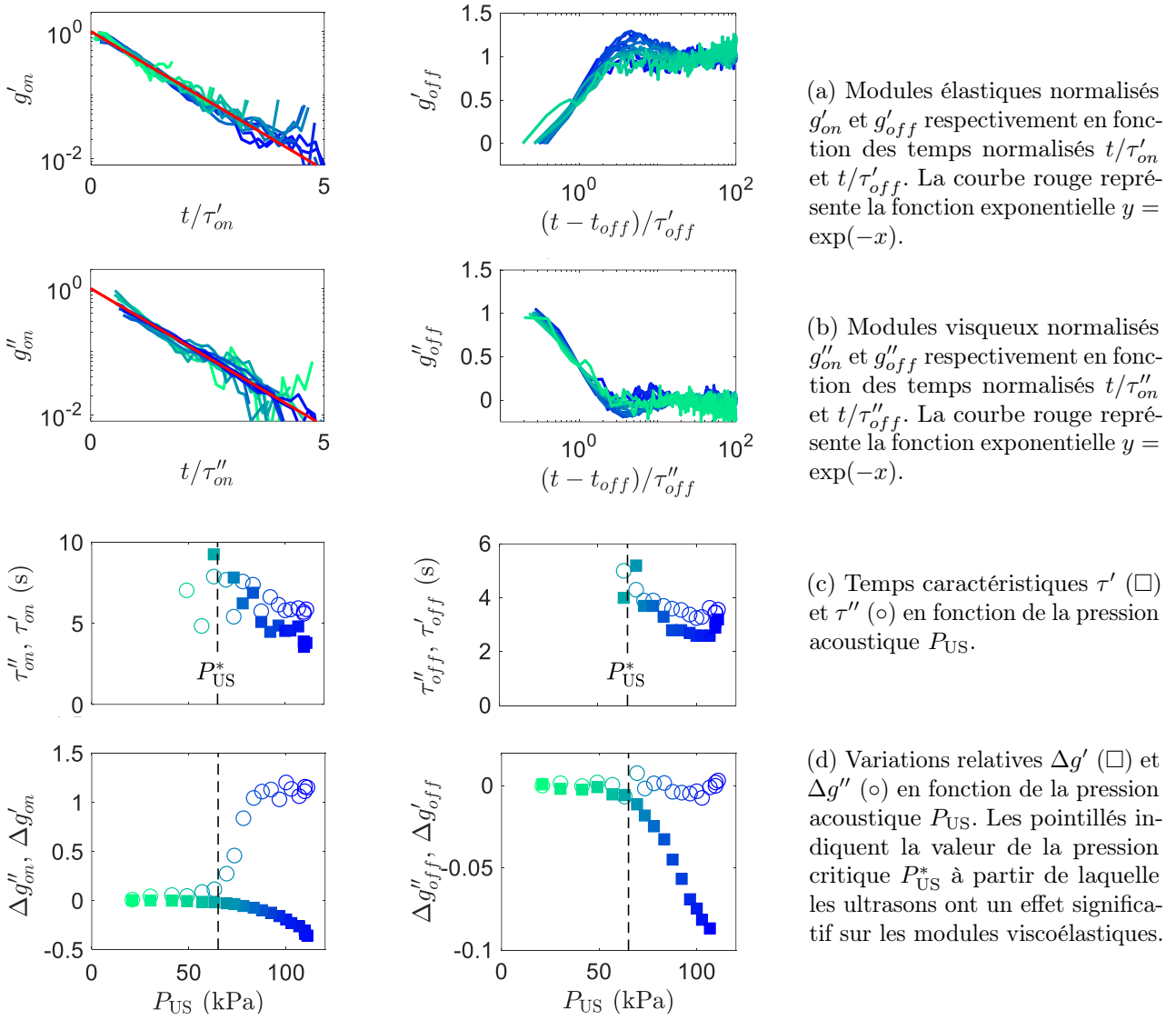


FIGURE 2.15 Ramollissement induit par les ultrasons (gauche) et reprise (droite) du gel de noir de carbone (Cabot $\text{\textcircled{R}}$ Vulcan XC72R) de concentration massique $C = 6\%$ après une exposition aux ultrasons de puissance. La pression acoustique P_{US} varie de 0 kPa (vert) à 110 kPa (bleu). Les pointillés indiquent la pression acoustique critique $P_{US}^* = 65$ kPa.

Pour conclure, l'application d'ultrasons de puissance sur le gel de noir de carbone entraîne un ramollissement de l'échantillon qui peut être décrit par un modèle de décroissance exponentielle. Cet effet est significatif au-delà d'une pression acoustique critique $P_{US}^* \simeq 65$ kPa. Ce phénomène sera d'autant plus rapide et important que la pression acoustique est importante. Après avoir été exposé aux ultrasons, le gel ne reprend pas sa viscoélasticité initiale si $P_{US} > P_{US}^*$: son élasticité est alors plus faible tandis que sa contribution visqueuse reste inchangée.

Ces mesures sous oscillations de faible amplitude ont été réalisées avec $\gamma = 0.06\%$ et une fréquence $f = 1$ Hz. Pour s'assurer que le gel est toujours sollicité dans son régime linéaire, il est crucial de sonder ses propriétés viscoélastiques lorsque celui-ci est exposé aux ultrasons de puissance.

2.2 Propriétés viscoélastiques à l'équilibre sous ultrasons

Les ultrasons de puissance appliqués sous oscillations de faible amplitude modifient les modules élastique G' et visqueux G'' du gel de noir carbone. Dans ce paragraphe, nous avons mesuré l'influence

des vibrations acoustiques sur le spectre viscoélastique et sur les propriétés non linéaires du gel.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le spectre viscoélastique du gel de noir de carbone sous ultrasons. Pour cela, après un pré-cisaillement et une reprise de 300 s sont effectués selon le même protocole que précédemment, les ultrasons sont allumés à $t = 0$ s. Ensuite, une fois le régime stationnaire établi, à $t = 20$ s, un balayage en fréquence est réalisé avec une déformation $\gamma = 0.06$ % sur 381 s. Cette expérience a été effectuée pour différentes pressions acoustiques P_{US} allant de 0 à 73 kPa. La mesure prenant un temps conséquent, l'échantillon peut subir un échauffement de température important. Pour des pressions acoustiques plus élevées, les données ne sont donc pas exploitables de façon fiable. La Figure 2.16 synthétise les résultats obtenus.

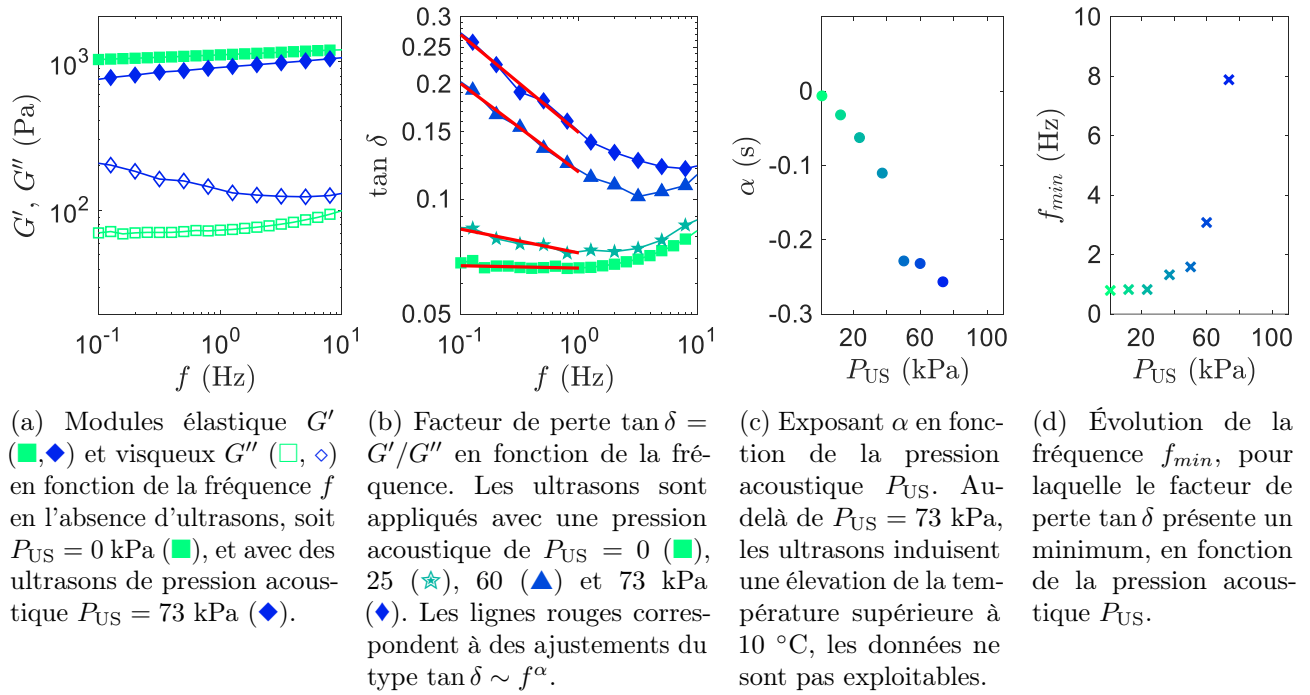


FIGURE 2.16 Influence des ultrasons de puissance sur le spectre viscoélastique du gel de noir de carbone (Cabot ® Vulcan XC72R) de concentration massique $C = 6$ %. Les mesures ont été réalisées à la déformation $\gamma = 0.06$ % avec deux cycles par point pour une durée totale du balayage en fréquence de 381 s avec une géométrie plane en plexiglas sablé de diamètre 50 mm.

La dépendance en fréquence des modules élastique G' et visqueux G'' est illustrée sur la Figure 2.16(a) en l'absence d'ultrasons ($P_{US} = 0$ kPa) et avec des ultrasons de pression acoustique $P_{US} = 73$ kPa. Les changements entre les deux spectres sont majeurs : tandis que les modules ne varient que très peu en fonction de la fréquence f sans les ultrasons, G' augmente et G'' diminue avec f lorsqu'ils sont allumés. Ce phénomène est plus visible en regardant le facteur de perte $\tan \delta = G''/G'$ du gel en fonction de la fréquence comme le montre la Figure 2.16(b), pour différentes pressions acoustiques P_{US} . Plus P_{US} augmente, plus la dissipation augmente fortement aux basses fréquences, le facteur de perte $\tan \delta$ atteint alors un minimum pour une fréquence caractéristique f_{min} . Pour quantifier plus précisément ces changements, un ajustement par une loi de puissance du facteur de perte est réalisé pour les fréquences telles que $0.1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ Hz}$:

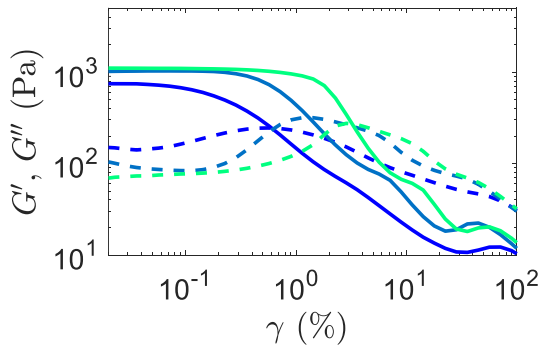
$$\tan \delta \propto f^\alpha. \quad (2.11)$$

Les Figures 2.16(c) et (d) présentent les variations des paramètres α et f_{min} en fonction de la pression acoustique P_{US} . Nous retrouvons alors les observations précédentes. La pente α diminue de 0 s en

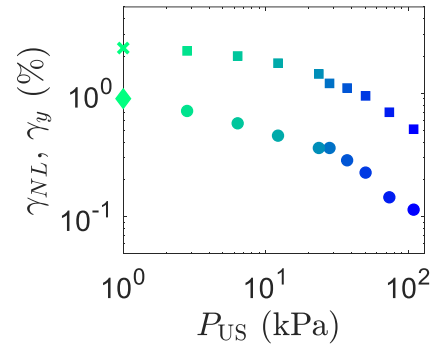
l'absence d'ultrasons à $\alpha \simeq -0.27$ s pour une pression acoustique $P_{US} = 73$ kPa. Aussi, la fréquence f_{min} augmente de $f_{min} \simeq 1$ Hz à $f_{min} \simeq 8$ Hz. Ces résultats confirment que les ultrasons entraînent une forte augmentation de la dissipation visqueuse, en plus du ramollissement déjà constaté sur G' .

Ces observations suggèrent que les ultrasons entraînent une modification importante de la microstructure. En particulier, comme nous l'avons vu dans l'introduction dans la partie 1.3, la dépendance du module visqueux G'' avec les basses fréquences sous ultrasons indique un comportement de type vitreux [13]. Le matériau relaxe majoritairement sur des échelles de temps longues.

Afin de sonder cette fois l'effet des ultrasons sur les propriétés non linéaires du gel, nous avons mesuré, selon le même protocole, les modules viscoélastiques en fonction de la déformation γ pendant l'application des ultrasons. Après un pré-cisaillement et une reprise de 300 s, les ultrasons sont allumés à $t = 0$ s. Le balayage en déformation avec une fréquence $f = 1$ Hz est alors réalisé vingt secondes après l'allumage des vibrations acoustiques pour sonder le gel dans un état stationnaire. Les mesures étant rapides (96 s), l'ensemble des pressions acoustique P_{US} que peut atteindre notre dispositif a été testé. La Figure 2.17 rassemble les données obtenues.



(a) Modules élastique G' (—) et visqueux G'' (---) en fonction de la déformation γ pour différentes pressions acoustiques : $P_{US} = 0$ (vert), 30 (turquoise) et 110 kPa (bleu).



(b) Déformations caractéristiques γ_{NL} (●) et γ_y (■) en fonction de la pression acoustique P_{US} . La croix et le diamant représentent respectivement les déformations γ_{NL} et γ_y mesurées en l'absence d'ultrasons, soit $P_{US} = 0$ kPa.

FIGURE 2.17 Influence des ultrasons de puissance sur le balayage en déformation du gel de noir de carbone (Cabot ® Vulcan XC72R) de concentration massique $C = 6$ %. Les mesures sont effectuées à la fréquence $f = 1$ Hz avec un temps d'attente par point de 2 secondes, portant la durée totale du balayage à 96 secondes avec une géométrie plane en plexiglas sablé de diamètre 50 mm.

Les modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la déformation γ se comportent de manière similaire sous ultrasons de puissance et au repos. En effet, le régime linéaire s'étend jusqu'à $\gamma = \gamma_{NL}$, puis G' diminue et croise G'' pour une déformation critique γ_y à laquelle le module visqueux G'' atteint un maximum. Au-delà de cette déformation, le gel est fluidifié. Cependant, les ultrasons de puissance entraînent une très nette diminution des déformations caractéristiques γ_{NL} et γ_y . Comme le montre la Figure 2.17(b), celles-ci perdent presque un ordre de grandeur pour la pression acoustique maximale atteinte avec notre dispositif : γ_{NL} diminue de 0.9 % à 0.11 % et γ_y de 2.4 % à 0.5 %. Avec ces résultats, il est important de noter que la déformation $\gamma = 0.06$ % choisie pour réaliser les mesures de viscoélasticité sous ultrasons dans le paragraphe précédent nous permet de sonder le gel dans son régime linéaire quelle que soit la pression acoustique imposée.

Les ultrasons de puissance modifient à la fois les valeurs des modules viscoélastiques mais également ses propriétés linéaires et non linéaires. Augmenter la pression acoustique revient à augmenter la

dissipation du gel ainsi qu'à diminuer la déformation critique à partir de laquelle il s'écoule. En d'autres termes, ces résultats suggèrent que les ultrasons fragilisent le gel de noir de carbone.

Ainsi, la fluidification observée pour un gel soumis à une contrainte pourrait donc être modifiée par l'application d'ultrasons de puissance.

2.3 Fluidification assistée par les ultrasons

Les modules viscoélastiques G' et G'' sont sensiblement modifiés lorsque le gel de noir de carbone est soumis aux ultrasons de puissance. Désormais, nous allons nous intéresser à l'influence des vibrations acoustiques sur l'écoulement du gel.

Nous avons vu précédemment que cet écoulement présente une forte dépendance temporelle rhéopéctique. Aussi, le gel de noir de carbone, sous l'effet d'une contrainte imposée suffisamment forte, est caractérisé par une fluidification retardée, c'est-à-dire qu'il s'écoule après une phase de fluage transitoire. Ce phénomène est dû à l'endommagement progressif de la microstructure du système [77][78] et a déjà été quantifié au repos par des expériences de rhéométrie à contrainte imposée [74][79]. Dans ce paragraphe, nous allons évaluer l'effet des ultrasons sur cette propriété du gel. Les expériences ont été réalisées par Guillaume Jung lors de son stage de master.

Nous allons ici nous intéresser à des expériences de fluage afin d'observer la fluidification du gel de noir de carbone soumis à une contrainte. Pour cela, le gel est d'abord pré-cisaillé à $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ pendant 60 s. À l'issue de cette étape, une contrainte constante σ est immédiatement appliquée au gel. Pendant cette deuxième étape, les ultrasons sont allumés avec une pression acoustique P_{US} . Ce protocole a été réalisé pour différentes pressions acoustiques P_{US} allant de 0 à 110 kPa ainsi que pour différentes contraintes σ allant de 12 à 25 Pa. Le suivi temporel du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ permet de caractériser le comportement de l'échantillon.

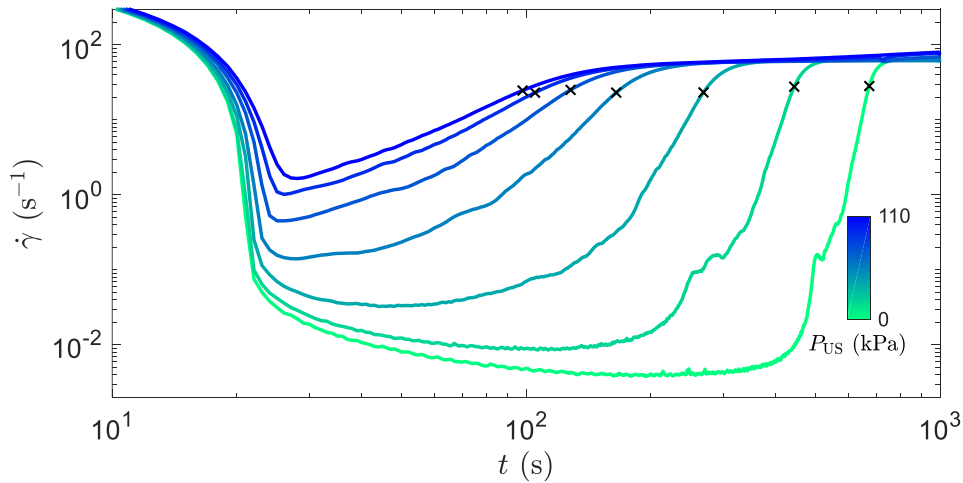


FIGURE 2.18 Réponses temporelles en cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ pour différentes pressions acoustiques P_{US} suite à l'application d'une contrainte continue $\sigma = 22 \text{ Pa}$ directement après le pré-cisaillage. Les mesures ont été effectuées dans un gel de noir de carbone (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025 \text{ Pa.s}$) de concentration massique $C = 6 \%$. Après une période de fluage, le gel commence à couler à partir d'un temps caractéristique τ_f (x), ce dernier décroît drastiquement lorsque la pression acoustique augmente. Les mesures ont été effectuées avec une géométrie plane en plexiglas sablé de diamètre 50 mm.

La Figure 2.18 illustre la fluidification du gel de noir de carbone pour différentes pressions acoustiques. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ adopte un comportement similaire quelle que soit la pression acoustique appliquée. Pendant les vingt premières secondes, une diminution brutale de $\dot{\gamma}$ est observée. En fait,

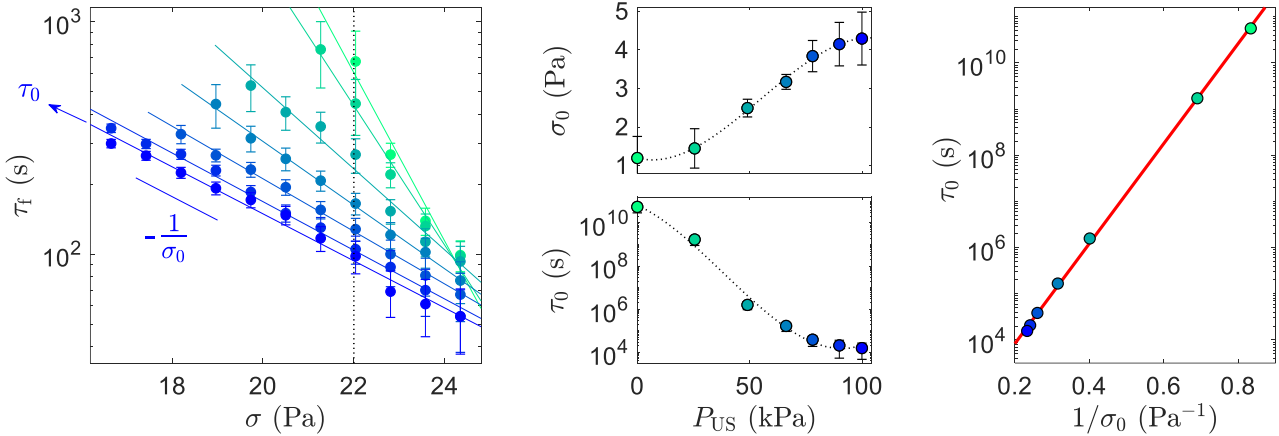
cet effet est la conséquence de l'inertie élevée de la partie mobile du rhéomètre, celle-ci met un certain temps à s'arrêter. Ensuite, le gel se consolide pendant une certaine période, dite de fluage, puis finit par casser, phénomène visible par une brutale augmentation de $\dot{\gamma}$. Il devient liquide au temps $t = \tau_f$, symbolisé par une croix et appelé temps de fluidification.

Il a déjà été démontré que ce temps de fluidification τ_f suit une décroissance exponentielle en fonction de la contrainte σ appliquée :

$$\tau_f = \tau_0 \exp\left(-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right). \quad (2.12)$$

Les paramètres τ_0 et σ_0 sont alors les paramètres caractérisant ce processus d'activation [74][79]. Comme pour la loi d'Arrhénius, il existe une barrière énergétique à franchir pour atteindre l'état final ici un fluide. Nous remarquons que plus la pression acoustique P_{US} est élevée, plus le temps de fluidification τ_f est faible. Nous avons donc étudié l'évolution du temps de fluidification en fonction de la contrainte pour différentes pressions acoustiques P_{US} . La Figure 2.19 rassemble les résultats obtenus.

En premier lieu, comme le montrent les pointillés sur la Figure 2.19(a), pour une contrainte σ donnée, le temps de fluidification τ_f diminue effectivement lorsque la pression acoustique P_{US} augmente. Pour une contrainte $\sigma = 22$ Pa, ce dernier passe de ~ 750 s à ~ 100 s, soit une chute proche d'un facteur 10 pour la pression acoustique maximale atteinte par notre dispositif. En faisant varier cette fois la contrainte σ appliquée à une pression acoustique donnée, nous retrouvons le comportement exponentiel du temps de fluidification τ_f en fonction de σ . Néanmoins, les paramètres τ_0 et σ_0 sont significativement dépendants de la pression acoustique P_{US} . La contrainte σ_0 est multipliée par ~ 4 et le temps τ_0 diminue de $\sim 10^{10}$ s à $\sim 10^4$ s pour une pression acoustique $P_{US} = 100$ kPa.



(a) Temps de fluidification τ_f en fonction de la contrainte appliquée σ pour différentes pressions acoustiques P_{US} allant de 0 (vert) à 110 kPa (bleu). Chaque ligne colorée correspond à l'ajustement de τ_f par le modèle exponentiel $\tau_f = \tau_0 \exp(-\sigma/\sigma_0)$. La ligne verticale pointillée indique les données à $\sigma = 22$ Pa, utilisées dans la Figure 2.18.

(b) Contrainte σ_0 et temps τ_0 caractéristiques extraits des ajustements exponentiels $\tau_f(\sigma)$ en fonction de la pression acoustique P_{US} . Les lignes pointillées correspondent à des ajustements polynomiaux pour guider les yeux.

(c) Temps caractéristique τ_0 en fonction du paramètre $1/\sigma_0$ en échelle semi-logarithmique. La ligne rouge représente un ajustement exponentiel $\tau_0 = \tilde{\tau} \exp(\tilde{\sigma}/\sigma_0)$ avec $\tilde{\tau} = 57.1$ s et $\tilde{\sigma} = 24.9$ Pa.

FIGURE 2.19 Modélisation du temps de fluidification τ_f pour différentes pressions acoustiques P_{US} .

En considérant une approche de champ moyen de la fluidification retardée [77][78], il est possible d'estimer la valeur de ces paramètres quelle que soit la pression acoustique P_{US} :

$$\sigma_0 \sim \frac{\rho_0 k_B T}{\delta} \quad (2.13) \quad \text{et} \quad \tau_0 \sim \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.14)$$

avec ρ_0 la densité surfacique initiale des brins, k_B la constante de Boltzmann, T la température, δ la portée du potentiel d'interaction et E_A la profondeur du puits de potentiel. Dans notre cas, les paramètres τ_0 et σ_0 dépendent de la pression acoustique P_{US} , le temps caractéristique τ_0 varie donc avec σ_0 comme :

$$\tau_0(P_{\text{US}}) \sim \exp\left(\frac{E_A \rho_0}{\delta} \frac{1}{\sigma_0(P_{\text{US}})}\right). \quad (2.15)$$

Ici, nous observons effectivement cette dépendance en traçant τ_0 en fonction de $1/\sigma_0$ en échelle semi-logarithmique, comme le montre la Figure 2.19(c). Le temps caractéristique peut alors être ajusté par $\tau_0 = \tilde{\tau} \exp(\tilde{\sigma}/\sigma_0)$ avec $\tilde{\tau} = 57.1$ s et $\tilde{\sigma} = 24.9$ Pa.

Finalement, le temps de fluidification τ_f dépend à la fois de la contrainte imposée σ lors du fluage mais également de la pression acoustique P_{US} et s'écrit :

$$\tau_f(\sigma, P_{\text{US}}) = \tilde{\tau} \exp\left(\frac{\tilde{\sigma} - \sigma}{\sigma_0(P_{\text{US}})}\right). \quad (2.16)$$

Ainsi, nous avons quantifié la fluidification du gel de noir de carbone soumis à une contrainte et à des ultrasons de puissance. L'ensemble des données peut alors être rassemblé sur une seule courbe maîtresse comme illustré sur la Figure 2.20.

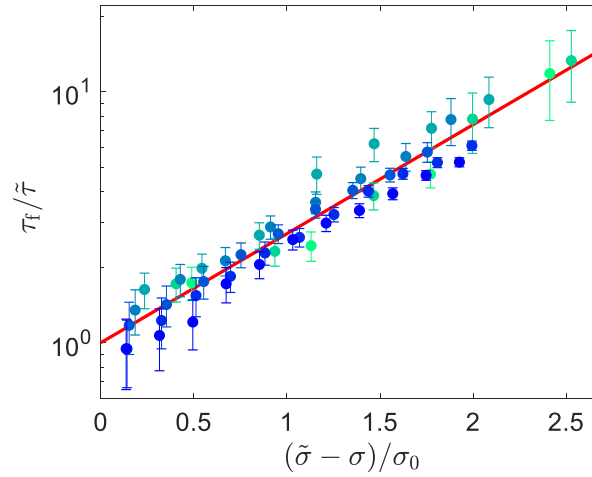


FIGURE 2.20 Courbe maîtresse caractérisant le phénomène de fluidification du gel de noir de carbone sous ultrasons de puissance. Le temps de fluidification normalisé $\tau_f/\tilde{\tau}$ est tracé en fonction de la contrainte normalisée $(\tilde{\sigma} - \sigma)/\sigma_0$ en échelle semi-logarithmique. La droite $y = \exp(x)$ est indiquée par la ligne rouge.

Comme il est peu probable que les ultrasons de puissance affectent les grandeurs ρ_0 , δ et E_A , une façon d'interpréter ces résultats est d'invoquer une température effective $T_{\text{eff}} \propto \sigma_0$ associée à l'énergie de vibration acoustique, comme cela est souvent fait dans l'étude de matériaux granulaires [80][81]. Celle-ci peut s'écrire :

$$T_{\text{eff}} = \frac{\sigma_0(P_{\text{US}})}{\sigma_0(0)} T \quad (2.17)$$

et coïncidence avec la température thermodynamique en l'absence d'ultrasons, soit pour $P_{\text{US}} = 0$ kPa.

L'équation (2.16) peut alors se réécrire :

$$\tau_f(\sigma, P_{US}) = \tilde{\tau} \exp \left(\frac{(\tilde{\sigma} - \sigma)T}{\sigma_0(0)T_{\text{eff}}(P_{US})} \right). \quad (2.18)$$

En considérant le modèle de champ moyen sous sa forme simplifiée [78], c'est-à-dire en considérant la limite à contrainte élevée où tous les brins se brisent simultanément, le temps de fluidification s'écrit :

$$\tau_f^m(\sigma) = \frac{1}{\omega_0 C \sigma} \exp \left(\frac{E_A}{k_B T} - C \sigma \right), \quad (2.19)$$

avec ω_0 la fréquence de dissociation d'un lien, $C = \delta / (n \rho k_B T)$ où n est le nombre moyen de liens par section transversale d'un brin de réseau. Par identification avec l'équation (2.12), le paramètre C correspond à l'inverse de la contrainte caractéristique σ_0 en l'absence d'ultrasons de puissance. Si l'effet des ultrasons de puissance peut être décrit en introduisant une température effective T_{eff} et que la correction logarithmique $1/C\sigma$ peut être négligée, le temps de fluidification τ_f peut être décrit en présence de vibrations acoustiques par :

$$\tau_f(\sigma, P_{US}) = \tilde{\tau}^m \exp \left(\frac{E_A}{k_B T_{\text{eff}}(P_{US})} - \frac{\delta \sigma}{n \rho_0 k_B T_{\text{eff}}(P_{US})} \right). \quad (2.20)$$

Par identification entre les équations (2.18) et (2.20) quelles que soient la contrainte σ et la pression acoustique P_{US} , il est alors possible d'estimer l'énergie d'activation E_A :

$$\frac{E_A}{k_B T} = \frac{\tilde{\sigma}}{\sigma_0(0)}. \quad (2.21)$$

Avec les données présentées plus haut, à savoir $\tilde{\sigma} = 24.9$ Pa et $\sigma_0(0) = 1.2$ Pa, nous pouvons alors évaluer l'énergie d'interaction entre les particules de noir de carbone $E_A \simeq 20.8 k_B T$. Cette estimation correspond bien à l'ordre de grandeur déjà mesuré par V. Trappe et collaborateurs, typiquement entre 10 et 30 $k_B T$ en fonction du solvant et de la présence de dispersant [7][82][83].

Pour conclure, les ultrasons de puissance accélèrent la fluidification du gel de noir de carbone soumis à une contrainte. Ce phénomène peut être décrit en utilisant une approche de champ moyen mettant en jeu une température effective T_{eff} directement liée à la pression acoustique P_{US} des ultrasons. Finalement, injecter de l'énergie acoustique dans le système conduit à augmenter la température qui facilite alors l'écoulement du gel.

Au cours de cette partie, nous avons sondé les effets des ultrasons de puissance sur la viscoélasticité du gel et son écoulement. Les vibrations acoustiques tendent à ramollir le gel de noir de carbone et à en accélérer sa fluidification. Ces changements significatifs sont directement liés à des réarrangements de particules au sein du réseau fractal du gel. Pour mieux comprendre le mécanisme d'action des ultrasons, il est donc nécessaire de s'intéresser à la microstructure du gel de noir de carbone.

3 Changements de structure induits par les ultrasons de puissance

Les ultrasons de puissance ont un effet sur les modules viscoélastiques des gels de noir de carbone. Ils induisent un ramollissement temporaire du gel pendant la durée des ultrasons. Si cet effet a déjà été quantifié par des études rhéologiques, il reste néanmoins à comprendre les changements de structure à l'échelle microscopique qui expliqueraient ce phénomène. De plus, les effets de surface dans le rhéomètre pourraient fausser la mesure.

Afin de répondre à ces questions et d'accéder à la structure du gel, nous avons mené des expériences sous rayons X grâce au dispositif TRUSAXS décrit dans la partie 2.2 du chapitre 1. En quantifiant l'évolution de l'intensité diffractée lors de l'application des ultrasons, nous pourrions alors évaluer les changements à l'échelle microscopique de la structure du gel.

Pour comprendre l'effet des ultrasons de puissance sur la structure du gel de noir de carbone, deux types d'expériences ont été réalisées. Les ultrasons ont été appliqués à la fois sur le gel au repos et sur le gel en écoulement. Le gel de noir de carbone ici étudié est de même composition que celui utilisé dans la partie 2 précédente (Cabot® Vulcan XC72R dans de l'huile minérale de viscosité $\eta = 0.025$ Pa.s).

3.1 Effet des ultrasons sur le gel au repos

Les expériences présentées dans ce paragraphe ont été réalisées selon un protocole similaire à celles effectuées sous oscillations de faible amplitude dans le dispositif de rhéologie couplée aux ultrasons de puissance.

Démarche expérimentale

Au début de chaque expérience, le gel est pré-cisaillé à l'aide du pousse-seringue : 10 mL sont injectés dans le canal avec un débit de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ puis 10 mL sont retirés dans les mêmes conditions. En considérant un écoulement de Poiseuille à l'intérieur du canal, cela revient à exercer un taux de cisaillement de $\bar{\gamma} = 8 \text{ s}^{-1}$ pendant 60 s. Outre le fait d'effacer la mémoire du gel, cette étape est nécessaire puisqu'elle permet de sélectionner une structure de départ reproductible, comme expliqué en introduction dans le paragraphe 1.4.

Un descriptif du protocole utilisé est représenté sur la Figure 2.21. Après un pré-cisaillement d'une minute, le gel reprend pendant 180 s lors d'une phase de repos. Il est ensuite soumis aux ultrasons pendant 30 s à une pression acoustique P_{US} donnée. Celle-ci est comprise entre 20 et 240 kPa. Ces valeurs sont plus élevées que celles atteintes dans le dispositif couplant rhéologie et ultrasons. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence : la fréquence est ici plus faible $f_{\text{US}} = 20 \text{ kHz}$ et les vibrations acoustiques proviennent d'une lame vibrante. Après avoir été exposé aux ultrasons, le gel est laissé dans une nouvelle phase de repos de 180 s permettant ainsi de suivre la relaxation du gel.

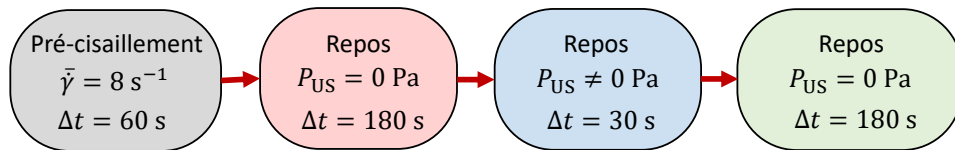


FIGURE 2.21 Protocole utilisé pour sonder les effets des ultrasons sur la microstructure du gel de noir de carbone au repos.

Des mesures des spectres de diffusion des rayons X sont réalisées pendant l'ensemble du protocole à la fréquence d'acquisition de 1 Hz.

Résultats

La diffusion des rayons X sur l'échantillon de noir de carbone fournit un ensemble de figures de diffraction. Ces dernières étant toujours isotropes, un moyennage radial permet d'obtenir des spectres d'intensité $I(q)$ à différents instants du protocole.

La Figure 2.22 présente les spectres d'intensité mesurés dans différentes conditions : le gel est au repos (en rouge), soumis aux ultrasons avec une pression acoustique $P_{US} = 240$ kPa (en bleu) et au repos après les ultrasons (en vert).

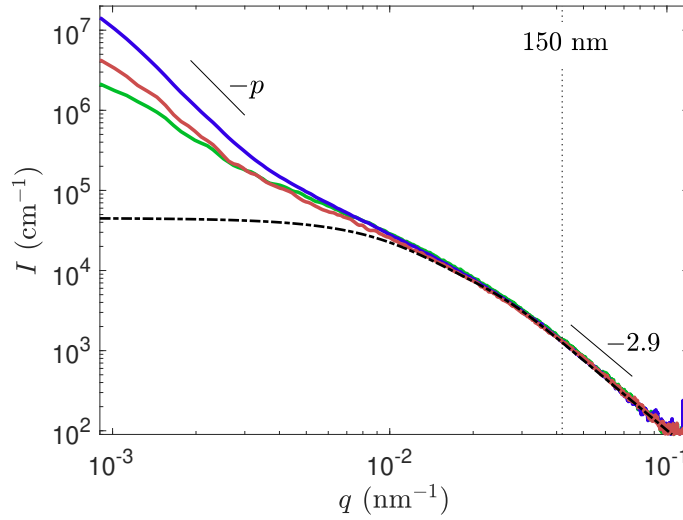


FIGURE 2.22 Spectres d'intensité I pour le gel de noir de carbone mesurés dans trois conditions différentes : avant les ultrasons (rouge), pendant l'application des ultrasons avec une pression acoustique de $P_{US} = 240$ kPa (bleu) et après les ultrasons (vert). Les pointillés noirs (---) correspondent au facteur de forme des particules primaires de dimension fractale 2.9. Les instants correspondant à chacun des spectres sont indiqués par des symboles colorés sur la Figure 2.23(b).

Pour des valeurs de nombre d'onde q comprises entre 10^{-1} nm^{-1} et 10^{-2} nm^{-1} , les trois spectres sont parfaitement superposés. Cette zone du spectre correspond à la diffusion des particules primaires, leur facteur de forme est indiqué par les pointillés noirs. L'absence de changement sur cette partie du spectre signifie que la structure de ces particules n'est pas modifiée lors de l'application des ultrasons.

Les trois spectres présentent de fortes différences pour des nombres d'onde inférieurs à $q = 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$. Lors de l'application des ultrasons, l'intensité diffusée par le gel est au moins quatre fois plus importante que lorsque le gel est au repos. À l'inverse, à l'arrêt des ultrasons, l'intensité du spectre est deux fois moins élevée que celle du spectre initial.

Afin de quantifier les modifications du spectre, la partie comprise entre $q = 2.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ et $q = 1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ est modélisée par une droite en échelle logarithmique-logarithmique. De cette façon, un exposant p est attribué à chaque spectre tel que $I \propto q^{-p}$. Cette méthode permet de quantifier les changements sur le spectre d'intensité et de les interpréter comme des modifications dans la structure de l'échantillon : l'exposant p contient une information sur l'objet diffusant. Si $2 < p < 3$, l'intensité diffusée provient du volume de l'échantillon, ce dernier est alors composé d'objets de dimension fractale $d_f = p$. Pour un exposant tel que $3 < p < 4$, la contribution diffusante majeure provient d'interfaces de dimension fractale $d_f = 6 - p$. Le suivi temporel de ce paramètre p est donc un bon indicateur de la structure du gel. Nous avons tracé son évolution en fonction du temps pour des puissances acoustiques respectives de 64 kPa et 240 kPa, comme le montrent les figures 2.23(a) et (b).

L'exposant p se situant autour de $p \simeq 2.7$ au repos est largement modifié lors de l'application des ultrasons. Il atteint alors une valeur proche de 3.5 pour une pression acoustique faible de $P_{US} = 64$ kPa, avant de retomber à $p \simeq 2.3$ et finalement revenir lentement à sa valeur initiale lorsque les vibrations sont arrêtées. Pour une pression acoustique plus forte ($P_{US} = 240$ kPa), de nombreux événements tels que $p \simeq 3.5$ sont observés et le spectre d'intensité ne retrouve pas sa forme initiale une fois les ultrasons

éteints. Ces deux premières observations montrent que l'intensité mesurée sous ultrasons résulte parfois d'une diffusion prépondérante par des interfaces ($3 < p < 4$) et que la pression acoustique P_{US} a une influence sur l'évolution du spectre.

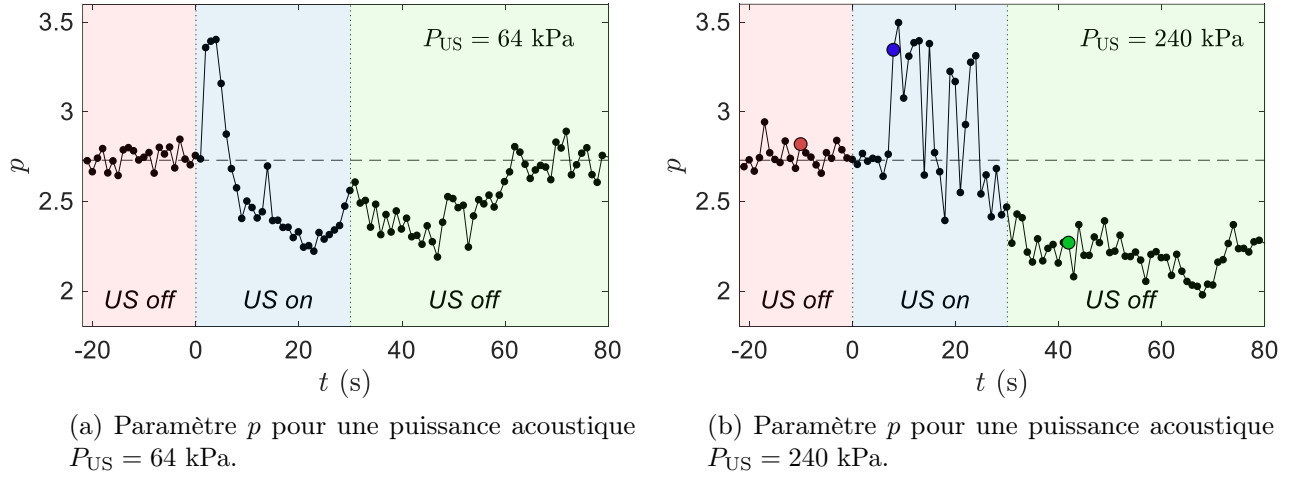


FIGURE 2.23 Suivi temporel du paramètre p tel que $I(q) \propto q^{-p}$.

Pour mieux comprendre cette dépendance, trois grandeurs ont été mesurées pour différentes pressions acoustiques P_{US} allant de 64 kPa à 240 kPa, comme illustré sur la Figure 2.24.

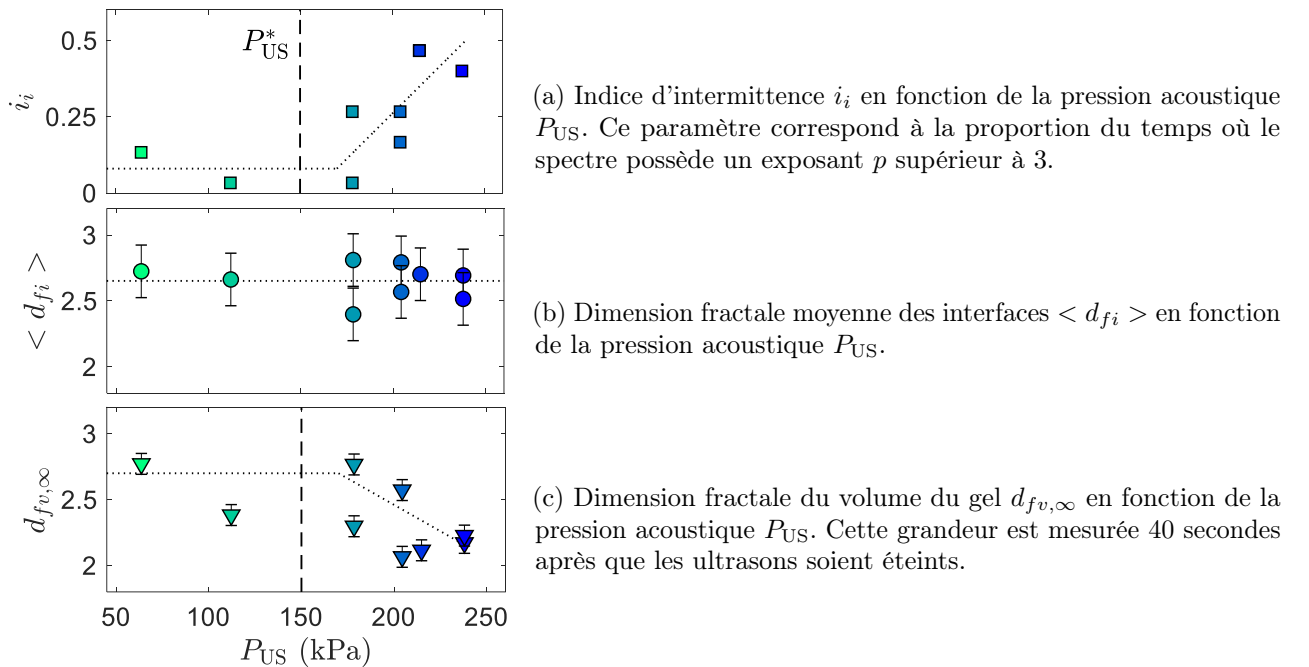


FIGURE 2.24 Influence de la pression acoustique P_{US} sur le spectre d'intensité pour des nombres d'onde $q < 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

D'abord, la proportion d'événements tel que $p \geq 3$ est calculée en fonction de la pression acoustique P_{US} (Figure 2.24(a)), elle s'écrit $i_i = \Delta t_{p \geq 3} / \Delta t_{US}$ avec Δt_{US} la durée d'application des ultrasons. Cette grandeur i_i est appelée indice d'intermittence et correspond à la proportion d'instant où l'intensité diffusée provient d'interfaces de dimension fractale $d_{fi} = 6 - p$. Nous avons alors mesuré la valeur moyenne de la dimension fractale des interfaces $\langle d_{fi} \rangle$, comme le montre la Figure 2.24(b). Pour terminer, la valeur de l'exposant p est relevée 40 secondes après l'arrêt des ultrasons, soit à $t = 70$ s.

Comme à cet instant $p < 3$, l'intensité diffusée provient cette fois en majorité du volume du gel. Cette valeur correspond donc à la dimension fractale finale du gel, notée $\langle d_{fv,\infty} \rangle$ et permet de quantifier la reprise du gel après une sonication.

La dimension fractale moyenne des interfaces $\langle d_{fi} \rangle$ est indépendante de la pression acoustique imposée et égale à $d_{fi} \simeq 2.65 \pm 0.24$. Cette valeur est intermédiaire entre une interface nette dans le régime de Porod ($d_{fi} = 2$) et une interface poreuse ($d_{fi} = 3$). Qualitativement, deux comportements sont ensuite identifiables. Pour des pressions inférieures à $P_{US}^* \simeq 150$ kPa, l'indice d'intermittence i_i et la dimension fractale finale du gel $d_{fv,\infty}$ sont constantes. Lorsque $P_{US} > P_{US}^* \simeq 150$ kPa, la pression P_{US} tend, d'une part, à diminuer de façon linéaire la dimension fractale $d_{fv,\infty}$ de 2.7 à 2.3 et d'autre part à augmenter l'indice i_i , celui-ci passant de 10 % à 50 %.

Finalement, ces résultats suggèrent que les ultrasons de puissance engendrent la création de micro-fractures au sein du gel. En effet, des interfaces sont créées dans le gel ce qui augmente l'intensité diffusée. Ces fractures possèdent une surface de dimension fractale $d_{fi} \simeq 2.65$ et sont de plus en plus nombreuses lorsque la pression acoustique est élevée. Ce dispositif expérimental permet d'accéder aux tailles comprises entre 40 nm et 6 μm . La taille caractéristique des fractures, leur rayon par exemple, est supérieure à 6 μm : le plateau sur l'intensité, caractérisant cette taille, n'est ici pas observé mais devrait l'être pour des nombres d'onde plus faibles. Au-delà d'une pression acoustique critique $P_{US}^* = 150$ kPa, le gel ne retrouve pas sa structure initiale, la dimension fractale finale de l'échantillon $d_{fv,\infty}$ chute avec la pression acoustique imposée, traduisant un réseau moins compact. En effet, pour la pression acoustique maximale atteinte avec le dispositif, le gel possède après ultrasons une dimension fractale $d_{fv,\infty} \simeq 2$ contre 2.7 initialement.

Précédemment dans la partie 1.2, nous avons vu que le spectre d'intensité du gel de noir de carbone pouvait être ajusté par un modèle de Beaucage à deux niveaux :

$$I(q) = G_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,1}^2}{3}\right) + B_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,2}^2}{3}\right) q_1^{*p_1} + G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,2}^2}{3}\right) + B_2 q_2^{*p_2} \quad (2.22)$$

où

$$q_i^* = \frac{q}{\{\text{erf}(q R_{g,i} / \sqrt{6})\}^3}. \quad (2.23)$$

Les indices $i = 1$ et $i = 2$ correspondent respectivement aux niveaux à grande échelle de longueur et à petite échelle de longueur, soit $R_{g,1} \gg R_{g,2}$. Pour le gel de noir de carbone au repos, les huit paramètres sont $R_{g,1} = 2$ μm , $p_1 = -2.75$, $G_1 = 10^7$ cm^{-1} , $B_1 = 10^{-2}$ cm^{-1} , $R_{g,2} = 150$ nm, $p_2 = -2.9$, $G_2 = 4.5 \times 10^4$ cm^{-1} et $B_2 = 0.128$ cm^{-1} . Comme les ultrasons de puissance ne modifient pas la structure des particules primaires, les paramètres $R_{g,2}$, p_2 , G_2 et B_2 restent les mêmes quelle que soit la pression acoustique P_{US} imposée. Le paramètre p_1 est équivalent à l'exposant p mesuré sur le spectre $I(q)$. La taille $R_{g,1}$ correspond à la taille caractéristique de la structure à grande échelle. Celle-ci n'est pas clairement définie : il peut s'agir du rayon de giration des agglomérats mais aussi du rayon des fractures. Le suivi temporel de ces paramètres permet également de quantifier les changements de structure induits par les ultrasons. La Figure 2.25 illustre le comportement des paramètres $R_{g,1}$, p_1 , G_1 et B_1 pour une pression acoustique $P_{US} = 240$ kPa.

Sans surprise, le paramètre p_1 possède la même allure temporelle que l'exposant p . Les valeurs initiales et finales des paramètres B_1 et G_1 sont sensiblement différentes après l'application d'ultrasons de puissance. Ceci nous confirme que le gel ne retrouve pas son organisation initiale pour une pression acoustique $P_{US} = 240$ kPa. Suivre l'évolution de la taille caractéristique $R_{g,1}$ ne nous apporte pas vraiment plus d'information. En effet, comme nous l'avons évoqué plus tôt, ce dispositif expérimental ne

permet pas de visualiser le plateau aux faibles nombres d'onde q permettant d'évaluer précisément une longueur caractéristique. Cette modélisation suggère que le rayon d'une fracture est supérieure à celle d'un agglomérat mais ne nous permet pas vraiment d'en estimer une valeur exacte. Étudier l'influence de la pression acoustique sur ces paramètres d'ajustements conduit finalement aux mêmes conclusions que celles obtenues en réalisant un ajustement avec une loi de puissance. Par souci de simplification, pour la suite, nous nous concentrerons sur l'étude de l'intensité selon $I \propto q^{-p}$.

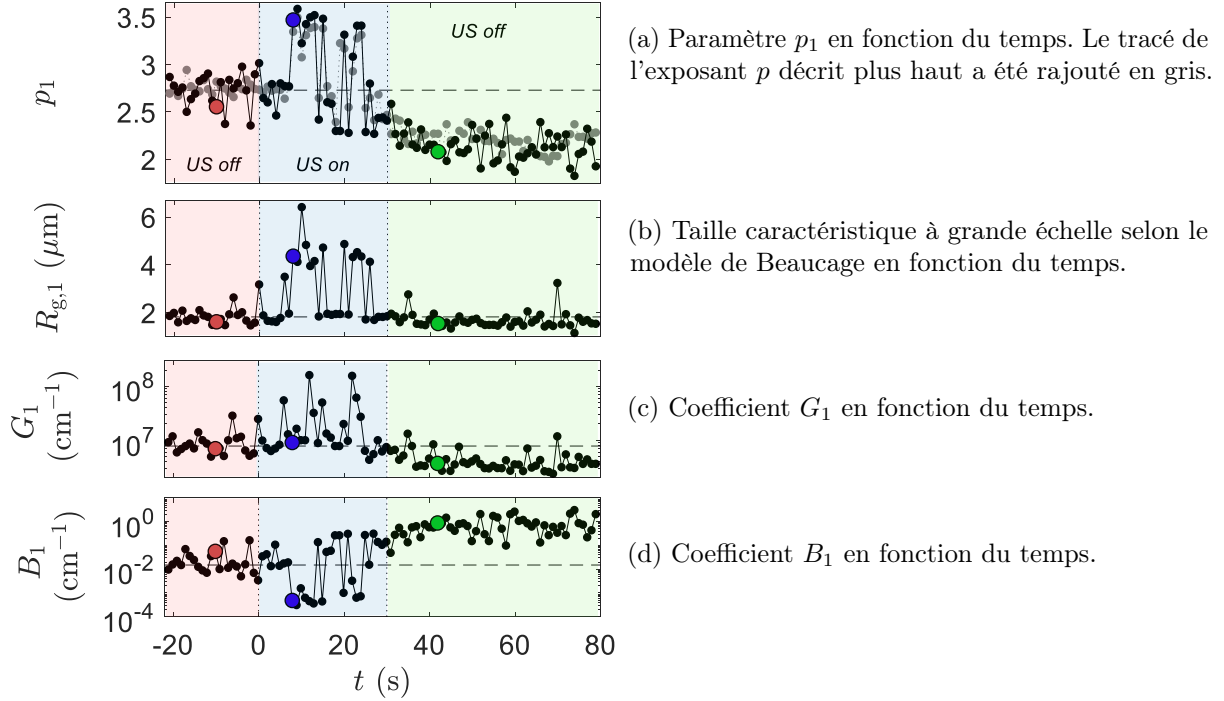


FIGURE 2.25 Paramètres de l'ajustement du spectre d'intensité selon un modèle de Beucage à deux niveaux en fonction du temps. Les ultrasons de puissance sont allumés à $t = 0$ s avec une pression acoustique égale à $P_{US} = 240$ kPa.

Ainsi, les modifications induites par des ultrasons de puissance sur la structure du gel de noir de carbone au repos ont été quantifiées et étudiées en fonction de la pression acoustique P_{US} . Les vibrations acoustiques tendent à former des micro-fractures au sein du gel. Le même type de travail a été réalisé sur un gel de noir de carbone en écoulement.

3.2 Effet des ultrasons sur le gel en écoulement

Nous connaissons désormais l'effet des vibrations acoustiques sur la structure du gel de noir de carbone au repos. Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés aux modifications de structure induites par un écoulement couplé à des ultrasons de puissance, expériences similaires à celles effectuées dans la partie 2.3 de ce chapitre.

Démarche expérimentale

Au début de chaque expérience, le gel est pré-cisaillé à l'aide du pousse-seringue en utilisant la même méthode que précédemment. Cette étape nécessaire permet de sélectionner une structure de départ.

Un descriptif du protocole utilisé est représenté sur la Figure 2.26. Après un pré-cisaillage d'une minute, le gel reprend pendant 180 s lors d'une phase de repos. Il est ensuite mis en écoulement à

l'aide du pousse-seringue avec un taux de cisaillement $\bar{\gamma}$. Après 30 s, les ultrasons sont allumés pendant 30 s avec une pression acoustique P_{US} de 240 kPa. Enfin, une fois les vibrations acoustiques éteintes, l'enregistrement se poursuit sur 30 s pour suivre la relaxation du gel.

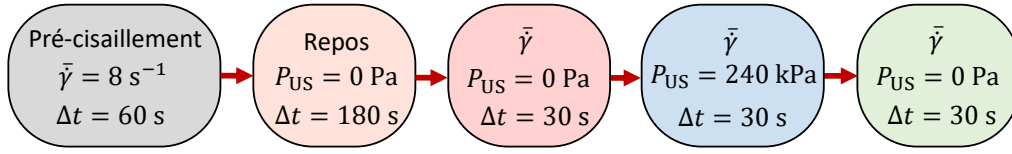


FIGURE 2.26 Protocole utilisé pour sonder les effets des ultrasons sur la microstructure du gel de noir de carbone sous écoulement.

Des mesures aux rayons X sont alors réalisées sur l'ensemble du protocole à la fréquence d'acquisition de 1 Hz.

Résultats

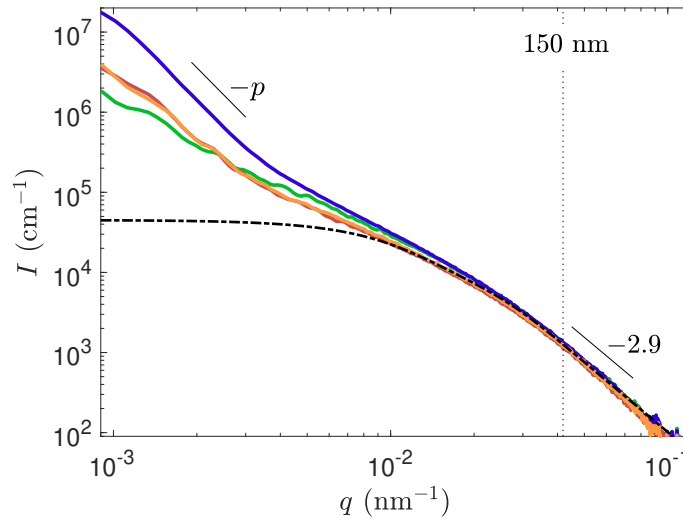


FIGURE 2.27 Spectres d'intensité $I(q)$ pour le gel de noir de carbone au repos (orange), sous un écoulement $\bar{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$ (rouge), pendant l'application des ultrasons avec une pression acoustique $P_{US} = 240 \text{ kPa}$ (bleu) et après les ultrasons (vert). Les pointillés noirs correspondent au facteur de forme des particules primaires de dimension fractale 2.9. Les instants correspondant à chacun des spectres sont indiqués par des symboles colorés sur la Figure 2.28(a).

Sur la Figure 2.27 sont présentés les différents spectres obtenus avec un tel protocole. Quatre types de spectres se distinguent : le gel est au repos (orange), en écoulement avec un taux de cisaillement $\bar{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$ (rouge), soumis aux ultrasons toujours sous un écoulement $\bar{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$ (bleu) et à la fin des ultrasons sous écoulement (vert). Pour des valeurs de nombre d'onde q comprises entre 10^{-1} nm^{-1} et 10^{-2} nm^{-1} , là encore, les spectres sont parfaitement superposés, les ultrasons de puissance ne modifient pas la structure des particules primaires composant le gel.

Comme précédemment, pour quantifier les différences entre les quatre spectres, la partie comprise entre $q = 2.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ et $q = 1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ est modélisée par une droite en échelle logarithmique-logarithmique. De cette façon, un exposant p est attribué à chaque spectre tel que $I \propto q^{-p}$. L'évolution de ce paramètre p en fonction du temps est représentée sur la Figure 2.28 pour deux taux de cisaillement différents $\bar{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$ et $\bar{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ avec une application d'ultrasons à la pression acoustique maximale

atteinte par le dispositif $P_{US} = 240$ kPa.

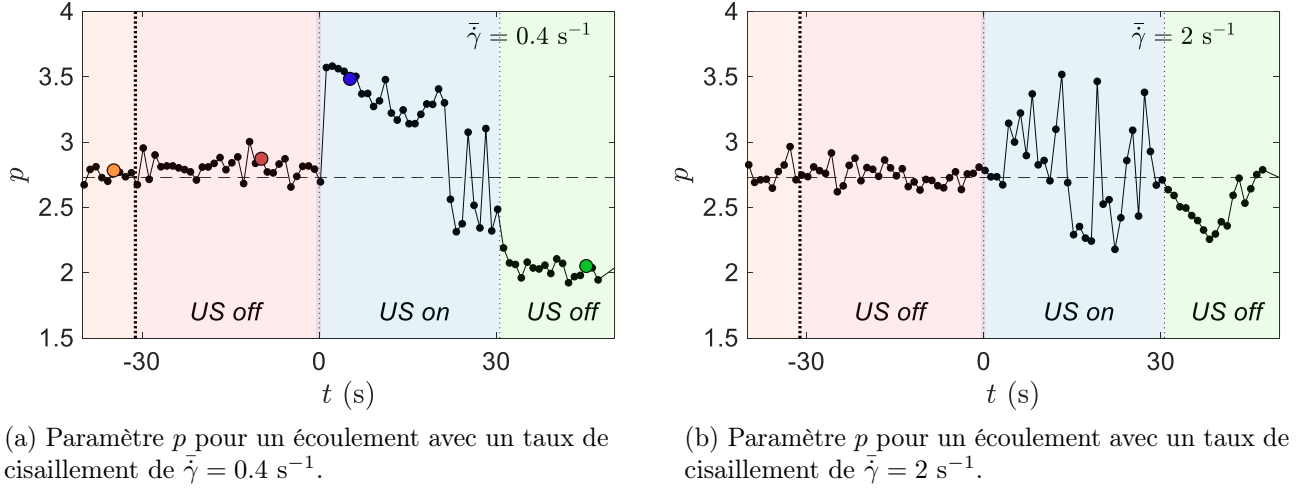


FIGURE 2.28 Évolution de l'exposant p en fonction du temps lorsque le gel de noir de carbone, en écoulement dans la cellule, est soumis à des ultrasons de pression acoustique $P_{US} = 240$ kPa. L'écoulement débute à $t = -30$ s, les ultrasons sont allumés à $t = 0$ s et éteints à $t = 30$ s.

Avant la mise en écoulement ($t < -30$ s), le gel est au repos et l'exposant p se situe autour de $p \simeq 2.7$. Dans les deux cas ($\bar{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$ et $\bar{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$), le début de l'écoulement (correspondant à l'instant $t = -30$ s) ne modifie pas la valeur de ce paramètre. Néanmoins, celui-ci est largement modifié lors de l'application des ultrasons ($0 < t < 30$ s). Il atteint une valeur proche de 3.5 puis diminue légèrement en conservant une valeur telle que $p \geq 3$ pour un taux de cisaillement de $\bar{\gamma} = 0.4 \text{ s}^{-1}$. Lorsque les vibrations sont arrêtées, l'exposant ne revient pas à sa valeur initiale au bout de 20 secondes et vaut $p \simeq 2$.

Pour un taux de cisaillement plus important ($\bar{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$), l'exposant p fluctue davantage : de nombreux événements tels que $p \simeq 3.5$ et $p \simeq 2.2$ sont observés. À l'arrêt des ultrasons, p diminue jusqu'à $p \simeq 2.2$ puis augmente pour retrouver sa valeur initiale.

Ces deux premières observations montrent, que dans ce cas également, l'intensité diffusée peut être liée à des structures de type interface et que le taux de cisaillement $\bar{\gamma}$ a une influence significative sur l'allure du spectre.

Pour mieux comprendre cette dépendance, nous avons procédé de la même manière que pour sonder l'effet de la pression acoustique, en évaluant cette fois les paramètres i_i , $\langle d_{fi} \rangle$ et $d_{fv,\infty}$ pour différents taux de cisaillement $\bar{\gamma}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2.29.

Nous rappelons ici que l'indice d'intermittence i_i est défini comme la proportion d'événements tels que l'exposant $p \geq 3$, c'est-à-dire $i_i = \Delta t_{p \geq 3} / \Delta t_{US}$ avec Δt_{US} la durée d'applications des ultrasons. À partir de là, la dimension fractale des interfaces $\langle d_{fi} \rangle$ peut alors être calculée. La dimension fractale finale du gel $d_{fv,\infty}$ est ici mesurée à $t = 50$ s, soit 20 s après l'extinction des ultrasons.

Qualitativement, deux comportements sont identifiables, le taux de cisaillement $\bar{\gamma}^* = 2 \text{ s}^{-1}$ en indique les limites. Lorsque la vitesse de l'écoulement $\bar{\gamma}$ augmente, l'indice i_i diminue de 70 % jusqu'à atteindre une constante de 10 % à partir de $\bar{\gamma}^*$. Aussi, la dimension fractale moyenne des interfaces $\langle d_{fi} \rangle$ semble diminuer à partir de ce taux de cisaillement critique $\bar{\gamma}^*$. Celle-ci passe de 2.75 à environ $\simeq 2$ pour un cisaillement maximal atteint par notre dispositif $\bar{\gamma} = 8 \text{ s}^{-1}$. À l'opposé, la dimension fractale finale $d_{fv,\infty}$ du gel augmente d'environ $\simeq 2$ jusqu'à atteindre un plateau autour de 2.75 à partir

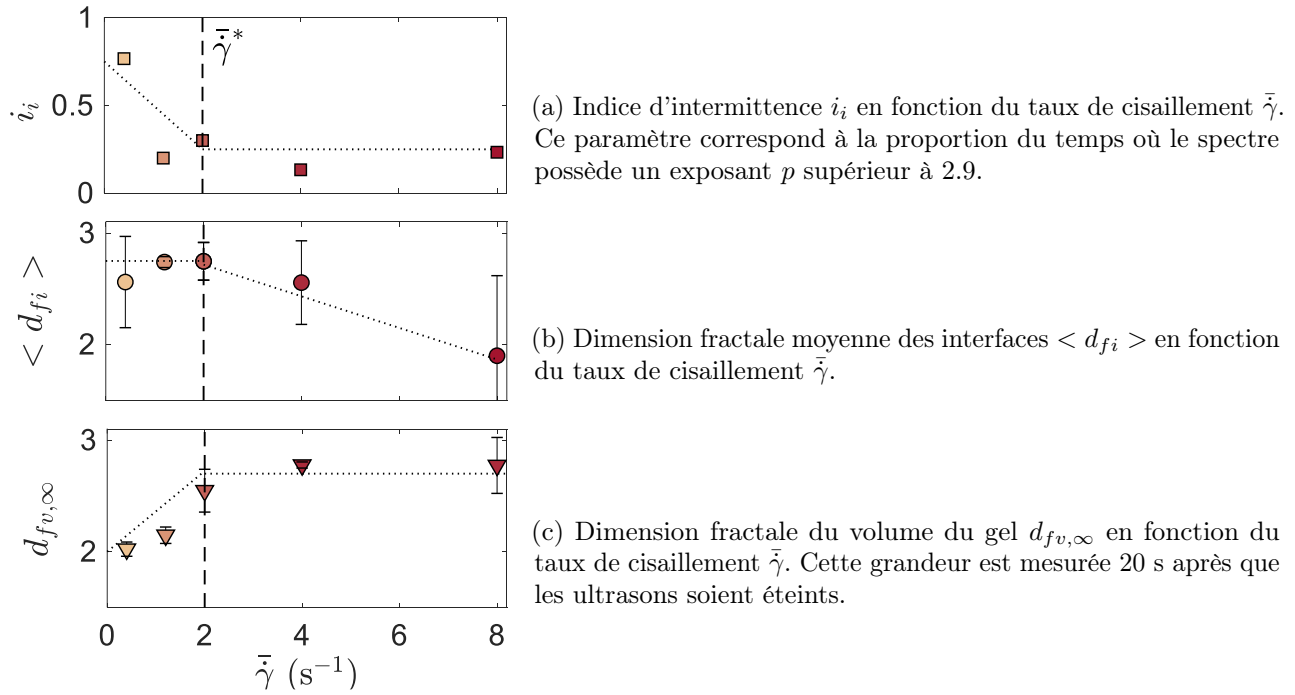


FIGURE 2.29 Influence du taux de cisaillement $\bar{\gamma}$ sur le spectre d'intensité pour des nombres d'onde $q < 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

du cisaillement $\bar{\gamma}^*$.

Pour conclure, ces résultats mettent en évidence les modifications dans la structure du gel de noir de carbone induites par un écoulement couplé à des ultrasons de puissance. Ces derniers semblent là encore entraîner la formation de micro-fractures dont la morphologie dépend cette fois du taux de cisaillement appliqué $\bar{\gamma}$. Pour une vitesse d'écoulement $\bar{\gamma} < \bar{\gamma}^*$, les fractures possèdent une dimension fractale $\langle d_{fi} \rangle \simeq 2.75$. Ces dernières sont de moins en moins nombreuses lorsque le taux de cisaillement augmente et possèdent alors une dimension fractale plus faible. L'écoulement réduit donc l'effet des ultrasons de puissance. Ce phénomène est d'autant plus visible que le gel retrouve sa structure initiale ($d_{fv,\infty} \simeq 2.75$) pour des taux de cisaillement supérieurs à $\bar{\gamma}^*$.

4 Discussion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le caractère rhéo-acoustique des gels de noir carbone. Ces derniers sont composés de particules nanométriques qui s'agrègent et forment un réseau fragile. En utilisant la diffusion des rayons X à petits angles, nous avons d'abord caractérisé la structure du gel. Les agglomérats formés par les particules primaires possèdent une dimension fractale $d_f \simeq 2.75$ et une taille supérieure à $\sim 6 \text{ } \mu\text{m}$. Aussi, nous avons étudié les propriétés viscoélastiques du gel de noir carbone au repos. En plus d'avoir mesuré ses différentes caractéristiques, nous avons également établi un protocole de pré-cisaillement permettant de contrôler la viscoélasticité de l'échantillon.

Le premier résultat de cette étude est que les modules viscoélastiques du gel de noir de carbone sont sensibles aux ultrasons de puissance à partir d'une pression acoustique P_{US}^* . L'existence de cette pression acoustique critique est très probablement liée au fait que le matériau possède une contrainte seuil. Il faut déformer suffisamment le matériau pour créer un écoulement. En particulier, la déformation associée à la pression P_{US}^* est $\gamma_{US}^* = 0.13 \text{ } \%$. Celle-ci est du même ordre de grandeur que la déformation

marquant la fin du régime linéaire $\gamma_{NL} \simeq 0.8 \%$. Néanmoins, nous pouvons remarquer que la pression acoustique critique est plus élevée dans les expériences menées sur le dispositif de diffusion de rayons X aux petits angles, comparée à la valeur obtenue dans le montage expérimental de rhéologie couplée aux ultrasons (150 *vs* 65 kPa). Cette distinction est sans doute liée aux différences entre les deux expériences, comme par exemple la géométrie de cisaillement, le protocole de pré-cisaillement ou encore la fréquence des vibrations acoustiques. Aussi, le champ ultrasonore généré par la lame vibrante dans le dispositif TRUSAXS peut différer énormément de celui imposé par le transducteur piézoélectrique dans le rhéomètre. Comme nous avons estimé la pression acoustique à partir de l'amplitude de vibration des surfaces, il est cohérent d'observer une pression plus élevée dans le dispositif TRUSAXS, qui possède un plus grand volume et une lame plongeante tendant à réduire l'efficacité des ultrasons.

À partir d'une pression acoustique P_{US}^* , les ultrasons de puissance ont un effet significatif sur les modules viscoélastiques : G' diminue selon une décroissance exponentielle tandis que le module visqueux G'' présente une brutale augmentation suivie d'une diminution similaire à celle du module élastique. En combinant ces résultats avec ceux obtenus dans le dispositif de TRUSAXS, il est alors possible d'établir un scénario microscopique de l'effet des ultrasons sur le gel de noir de carbone. Ces derniers conduisent à la formation de micro-fractures au sein du gel qui contribuent majoritairement au signal diffusé. Celles-ci entraînent des réarrangements locaux qui affectent les propriétés mécaniques de l'échantillon mais ne sont pas assez grandes ($\lesssim 10 \mu\text{m}$) pour fusionner toutes ensemble, ce qui explique la non fluidification du gel sous ultrasons. L'intermittence de ces fissures suggèrent qu'elles apparaissent selon un mécanisme d'ouverture suivie d'une fermeture relativement rapide. La nucléation et la prolifération de ces ouvertures peut également expliquer l'augmentation brutale du module visqueux G'' lorsque les ultrasons sont allumés. À l'équilibre, ces micro-fractures conduisent à une augmentation de la dissipation $G''_f \simeq 2G''_i$. Cette hypothèse est confortée par une augmentation du caractère dissipatif des spectres viscoélastiques lorsque la pression acoustique augmente. De plus, en présence d'ultrasons, le facteur de perte $\tan \delta$ présente un minimum pour une fréquence caractéristique f_{min} . La diminution de cette fréquence f_{min} lorsque la pression acoustique P_{US} augmente suggère que les mécanismes de dissipation deviennent prépondérants sur des échelles de temps longues. La présence d'un tel minimum rappelle le comportement classique des systèmes mous vitreux expliqué par des mouvements collectifs associés à une relaxation [13]. Dans notre cas, la structure du gel est maintenue, les réarrangements à grande échelle peuvent alors être attribués à la dynamique des micro-fractures. Plus la pression acoustique augmente, plus ces réarrangements sont nombreux et plus le gel se comporte comme un matériau mou vitreux.

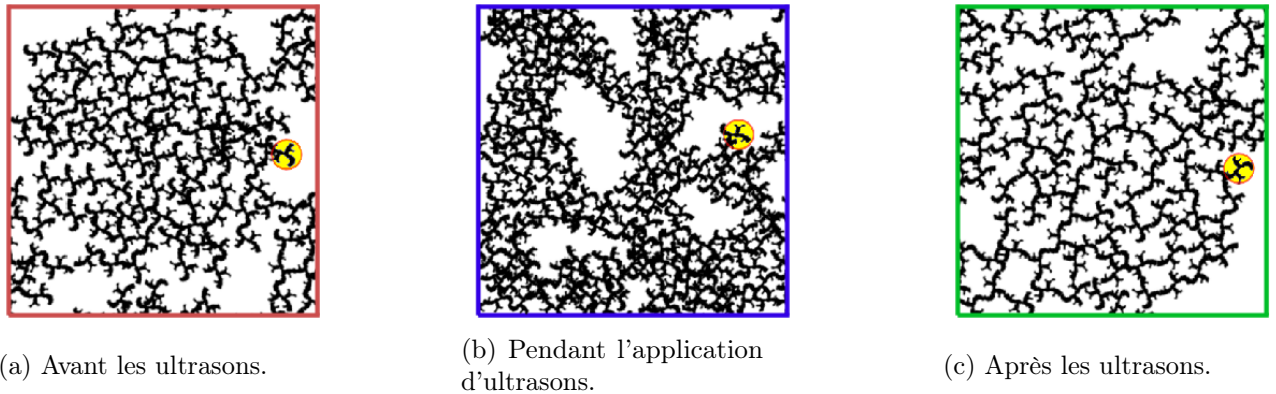


FIGURE 2.30 Mécanisme microscopique proposé pour expliquer les effets des ultrasons de puissance sur le gel de noir de carbone. Le disque jaune indique le rayon de giration d'un agrégat primaire de l'ordre de 150 nm.

Après l'application des ultrasons, le gel se reforme très rapidement mais ne retrouve pas ses propriétés

initiales. Son élasticité est plus faible, le réseau formé par les particules est plus lâche tandis que le module visqueux n'est pas modifié. Cette dernière observation suggère fortement que les micro-fractures se referment dès que les ultrasons sont éteints. Néanmoins, les agglomérats ne retrouvent pas leur organisation initiale. Il faudra un nouveau pré-cisaillement pour ré-initialiser le système. La Figure 2.30 résume cette interprétation microscopique.

L'étude sous écoulement de l'effet des ultrasons nous amène à penser que pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma} \lesssim 2 \text{ s}^{-1}$, les vibrations acoustiques agissent sur le gel selon le mécanisme microscopique présenté plus haut. Pour des taux de cisaillement plus élevés, la structure de l'échantillon est le résultat d'une compétition entre le cisaillement, qui tend à séparer les particules les unes des autres, et les vibrations acoustiques qui entraînent la formation de micro-fractures, favorisant la croissance de couche de lubrification ainsi qu'un phénomène de glissement.

Les résultats présentés dans ce chapitre nous ont permis d'établir un scénario microscopique décrivant l'effet des ultrasons de puissance sur la microstructure des gels de noir de carbone. En particulier, nous proposons un mécanisme basé sur l'apparition de micro-fractures dans le réseau de particules. Celles-ci ont une taille supérieure à $6 \mu\text{m}$ et sont constituées principalement d'huile minérale. Si un tel mécanisme est avéré, des observations dans un microscope couplé avec un transducteur piézoélectrique, devraient permettre de visualiser ces événements. Malgré l'opacité du gel, les fractures devraient modifier le contraste des images enregistrées. Cette étude devra donc être réalisée avec une faible épaisseur d'échantillon pour faciliter l'observation. Il faudra alors être attentif à la formation de rouleaux pouvant apparaître sous fort confinement lors du pré-cisaillement [84].

Aussi, au cours de cette étude, nous avons proposé un protocole de pré-cisaillement permettant de contrôler la viscoélasticité du gel de noir de carbone. En particulier, le taux de cisaillement de contrôle permet de choisir l'état du système (gel ou fluide). Cette méthode modifie le réseau de particules et son organisation. En adaptant ainsi les propriétés de l'échantillon, nous pourrions essayer d'atteindre une fluidification totale de l'échantillon et non pas un fort ramollissement. En effet, si les agglomérats sont suffisamment petits, les micro-fractures pourraient alors devenir prépondérantes et fusionner les unes dans les autres. Le gel de noir de carbone serait ainsi fluidifié.

3 Chapitre

Les nanocristaux de cellulose

En introduction et dans le chapitre précédent, l'effet des ultrasons de puissance a été mis en évidence sur certaines suspensions colloïdales comme le gel de noir de carbone. Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur l'étude d'un matériau prometteur et en plein développement : les solutions de nanocristaux de cellulose.

Après une rapide revue de la littérature sur les nanocristaux de cellulose, nous allons montrer que sous cisaillement, ces solutions présentent un caractère « rhéo-acoustique » : les ultrasons de puissance modifient leurs propriétés viscoélastiques ainsi que l'organisation structurale du matériau.

Sommaire

1	Solution de nanocristaux de cellulose	77
1.1	Nanocristaux de cellulose	78
1.2	Diagramme de phase des suspensions de nanocristaux de cellulose	80
1.3	Transformer les suspensions grâce à des stimuli externes	85
2	Caractérisation de la solution	87
2.1	Morphologie des nanocristaux de cellulose	88
2.2	Structure et propriétés biréfringentes	89
2.3	Propriétés viscoélastiques de la suspension	93
3	Fluidification sous ultrasons de puissance	96
3.1	Application d'ultrasons de puissance au repos	96
3.2	Viscosité sous ultrasons de puissance	98
3.3	Effet des ultrasons sur la viscoélasticité de la solution	100
4	Effets des ultrasons de puissance sur l'organisation de la suspension	102
4.1	Organisation des domaines biréfringents	102
4.2	Évolution du pas cholestérique	104
4.3	Morphologie des amas de nanocristaux	106
5	Discussion	107

1 Solution de nanocristaux de cellulose

Les matériaux à base de cellulose sont un sujet de recherche particulièrement actif ces dernières années. Ils présentent des propriétés physico-chimiques remarquables mais surtout, ils ont l'avantage d'être conçus à partir de ressources renouvelables, d'être biodégradables, non toxiques et peu coûteux [85]. Aussi, les particules de cellulose sont nanométriques et conduisent à des matériaux innovants. Il existe trois types de particules : la nanocellulose bactérienne synthétisée par des bactéries, la cellulose nanofibrée (NFC) produite par des traitements mécaniques et la cellulose nanocristalline obtenue par procédé chimique. Ce chapitre porte sur les solutions composées uniquement de nanocristaux de cellulose (NCC).

1.1 Nanocristaux de cellulose

La cellulose est le bio-polymère le plus abondant sur la Terre, constituant plus de 50 % de la biomasse, c'est par exemple le principal composant des parois des cellules végétales. Anselme Payen a été le premier à isoler cette molécule en 1838 [86].

Dans la nature, la cellulose n'est pas produite comme une molécule individuelle isolée mais comme des assemblages de fibres individuelles formant une chaîne de cellulose. Cette particularité est la conséquence d'une biosynthèse sous forme de filage. Typiquement, dans une fibre élémentaire, 36 molécules sont réunies. Ces fibres primaires s'assemblent alors en unités plus grandes, appelées microfibrilles, pouvant mesurer jusqu'à un micromètre. Ces dernières s'organisent en plus grandes structures fibreuses dont la taille est d'environ 10 micromètres [87]. La Figure 3.1 illustre cette structure hiérarchique de la cellulose. Le phénomène d'agrégation entre les différentes fibres est régi principalement par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes intra et inter-moléculaires.

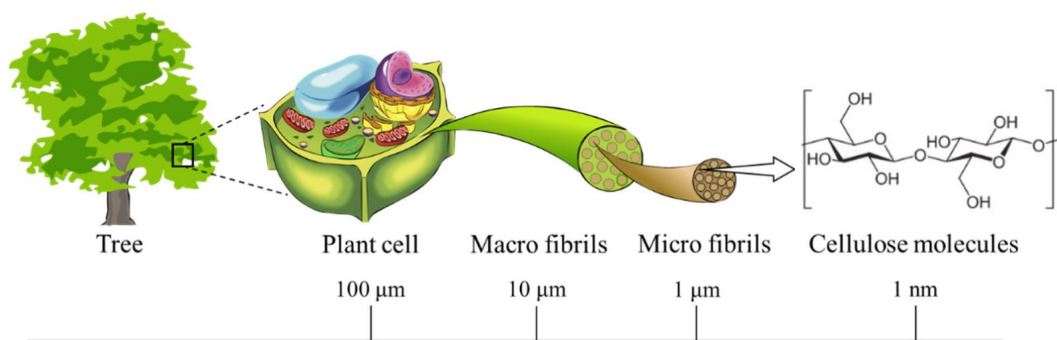


FIGURE 3.1 La cellulose composant les fibres végétales possède une structure hiérarchique du mètre à l'échelle nanométrique. Image extraite de [88].

Chaque microfibre est composée d'un enchaînement disloqué de domaines désordonnés, dits amorphes, et de régions plus ordonnées dites cristallines, où les chaînes de cellulose sont stabilisées par un réseau complexe de liaisons hydrogènes intra et inter-moléculaires [89]. La Figure 3.2 permet de mieux comprendre cette organisation à deux régions au sein d'une microfibre. L'arrangement des fibres élémentaires au sein d'un domaine cristallin dépend de la source de cellulose utilisée (plante, algue, ...) et de la méthode d'extraction de cellulose choisie.

Pour obtenir des nanocristaux de cellulose, une hydrolyse acide est réalisée sur les fibres de cellulose [90]. Celle-ci attaque et détruit les parties amorphes des microfibrilles tandis qu'elle laisse intacts les domaines cristallins pour des raisons de cinétique [91]. En effet, après deux heures d'hydrolyse, les régions amorphes sont entièrement détruites mais il faudrait plusieurs jours pour détruire un domaine cristallin. Cette dépolymérisation des régions amorphes entraîne une libération de particules sous la forme de bâtonnets comme indiqué sur la Figure 3.2.

Différents protocoles d'hydrolyse et de séparation ont été développés en fonction de la source de cellulose. En particulier, les conditions de l'hydrolyse comme le choix de l'acide, sa concentration et le temps de réaction, peuvent affecter la production des nanocristaux de cellulose. L'acide sulfurique, à une concentration d'environ 65 %, est généralement préféré à l'acide chlorhydrique car il permet d'ajuster la densité de charge surfacique des NCC [92]. Le choix du temps de réaction et de la température ont des conséquences sur la longueur et la polydispersité des NCC. Par exemple, une hydrolyse acide longue ou à haute température conduira à des nanocristaux plus courts [93][94].

Après l'hydrolyse acide, la solution est diluée puis lavée plusieurs fois après centrifugation. Une dialyse est ensuite réalisée avec de l'eau distillée pour enlever les dernières molécules d'acide restantes. En ajoutant des étapes de filtration, de centrifugation différentielle ou d'ultracentrifugation dans le procédé, la polydispersité des nanocristaux peut être réduite.

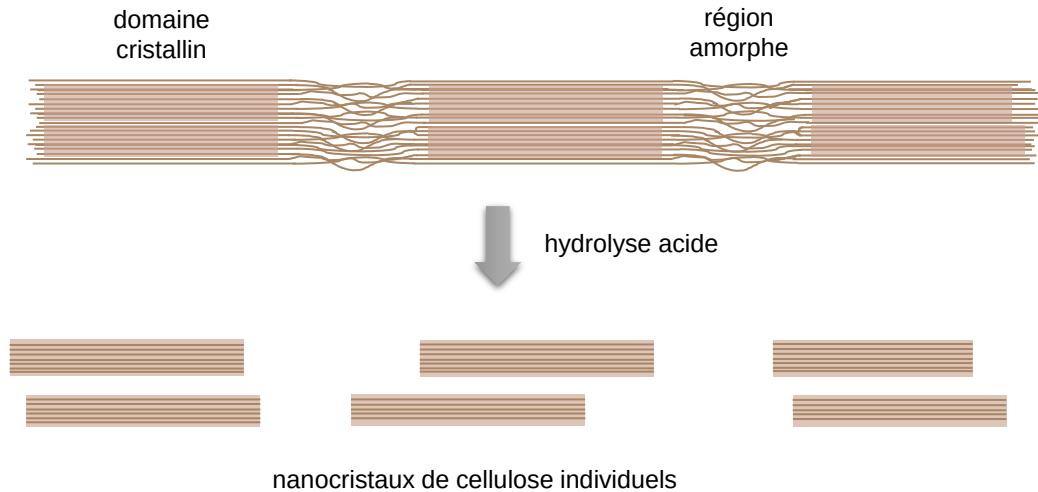
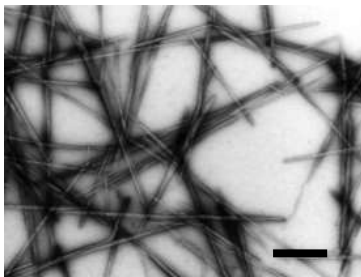


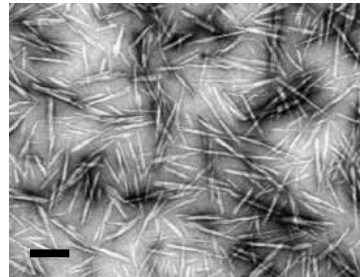
FIGURE 3.2 Une microfibre de cellulose est composée d'un enchaînement de régions amorphes et de domaines cristallins. Ces zones ordonnées sont stabilisées par de fortes interactions intra et inter-moléculaires, leur conférant une haute résistance. Lors de l'hydrolyse acide d'une microfibre, les régions amorphes sont détruites, libérant ainsi les domaines cristallins : les nanocristaux de cellulose individuels sont alors produits.

La morphologie des nanocristaux de cellulose est semblable à celle des fibres de celluloses originelles. Leurs dimensions géométriques (longueur L et épaisseur D) dépendent fortement de la source de cellulose et des conditions d'hydrolyse. Typiquement, les NCC ont une épaisseur et une largeur de quelques nanomètres tandis que leur longueur peut varier entre la dizaine et plusieurs centaines de nanomètres en fonction du type de cellulose utilisé [95]. Des exemples de nanocristaux issus de différentes sources de cellulose sont présentés sur la Figure 3.3.

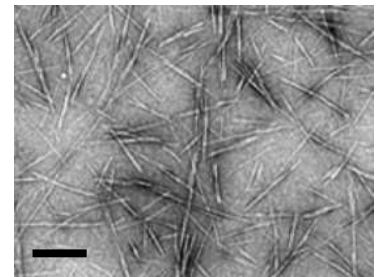
Les propriétés des nanocristaux de cellulose en solution vont dépendre fortement de la morphologie des nanocristaux, et en particulier du rapport d'aspect longueur sur largeur L/D , en général compris entre 20 et 50. Il est donc primordial de caractériser les nanocristaux pour mieux appréhender leur comportement. Cette étape est détaillée dans la partie 2 de ce chapitre.



(a) NCC issus de cellulose de tunicate, sorte de mollusque marin, image extraite de [94]. Barre d'échelle : 500 nm.



(b) NCC issus d'ortie, image extraite de [96]. Barre d'échelle : 200 nm.



(c) NCC issus d'agave, image extraite de [97]. Barre d'échelle : 200 nm.

FIGURE 3.3 Images au microscope électronique à transmission de dispersions séchées de nanocristaux de cellulose. Les dimensions des particules varient en fonction de la source de cellulose utilisée.

Suite à l'hydrolyse de la cellulose par l'acide sulfurique, les nanocristaux sont chargés négativement, conséquence de la réaction chimique entre les groupes hydroxyle et sulfate, comme le montre la Figure

3.4 [98]. La répulsion électrostatique entre les particules leur permet de se disperser uniformément dans l'eau. Cependant, si la concentration des particules augmente, celles-ci adoptent des configurations minimisant les interactions électrostatiques. Ces arrangements ont été étudiés en fonction de différents paramètres et peuvent être rassemblés dans un diagramme de phase.

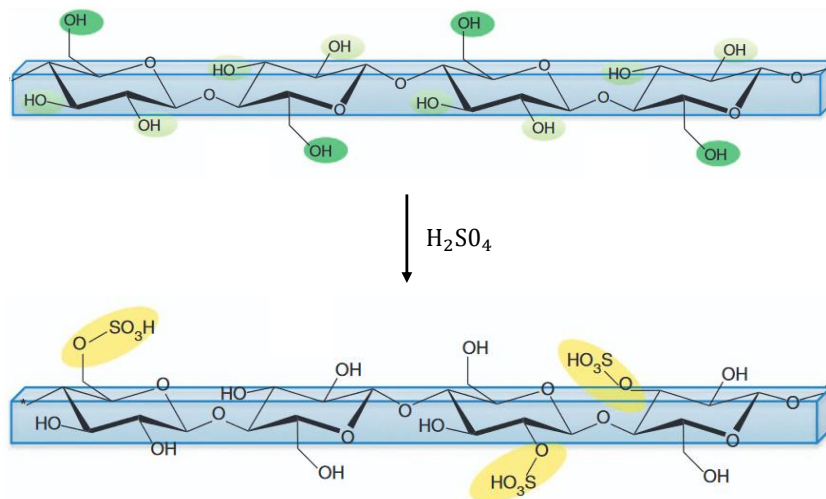


FIGURE 3.4 Illustration de l'hydrolyse par l'acide sulfurique de microfibre de cellulose. Schéma inspiré de [98].

1.2 Diagramme de phase des suspensions de nanocristaux de cellulose

Les nanocristaux de cellulose se présentent sous la forme de bâtonnets chargés négativement à leur surface. Dispersés dans de l'eau, ces particules peuvent s'organiser différemment en fonction de leur concentration et de la force ionique de la solution. Quatre paramètres gouvernent les arrangements entre les nanocristaux : les dimensions, la polydispersité et la densité de charge surfacique des particules ainsi que la force ionique du système.

Influence de la concentration

En milieu aqueux, la concentration de NCC joue un rôle primordial dans leur organisation. Celle-ci est semblable à celle observée dans les cristaux liquides.

Dans une solution diluée, les particules sont dispersées de manière aléatoire, comme illustré sur la Figure 3.5(a), la suspension est alors qualifiée de liquide isotrope. Lorsque la concentration augmente, chaque nanocristal de cellulose exerce une répulsion électrostatique sur ses voisins. Un arrangement dirigé par l'entropie, c'est-à-dire minimisant les interactions entre particules tout en tenant compte de l'alignement des particules, va alors spontanément se mettre en place. Dans un plan, les bâtonnets s'alignent préférentiellement avec leur longueur orientée selon une direction commune. Chaque plan adopte une configuration minimisant les interactions avec les autres plans : l'orientation des bâtonnets est décalée d'un léger angle par rapport aux plans voisins. L'ensemble forme alors une hélice comme le montre la Figure 3.5(b). Cette configuration hélicoïdale est liée à la structure intrinsèque des nanocristaux de cellulose qui présentent une torsion naturelle [99]. En effet, la torsion naturelle de la fibre de cellulose génère une torsion dans la densité de charge surfacique effective. Une telle phase est dite nématique chirale ou *cholestérique*. Le pas de l'hélice p , c'est-à-dire la distance nécessaire pour effectuer une rotation complète de la direction parallèle à la longueur des particules, est appelée pas cholestérique ou « pitch ». Cette longueur caractéristique dépend de la qualité des NCC et peut varier entre 1 et 50 μm en fonction de la concentration et de la cellulose utilisée [100].

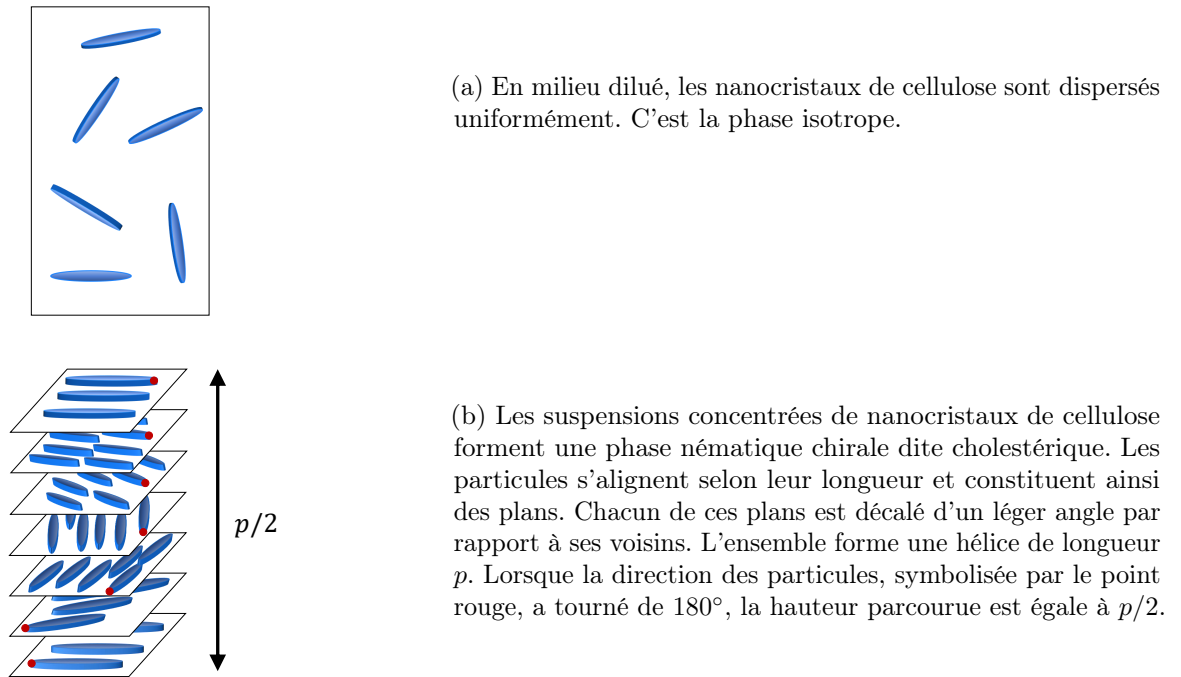


FIGURE 3.5 Représentation schématique de l'orientation des nanocristaux de cellulose dans les phases isotrope et cholestérique.

La phase cholestérique est facilement observable entre polariseur et analyseur croisés de part sa biréfringence, conséquence de sa structure anisotrope (Figure 3.6). Il est même possible de mettre en évidence le « pitch » dans certains cas : la Figure 3.6(b) en donne un exemple. La chiralité des particules entraîne une rotation de la direction de polarisation de lumière et par conséquent, des lignes successives noires et blanches sont observées. La largeur d'une frange correspond à la moitié du pas du cholestérique. Lorsque la concentration en particules augmente, celles-ci se rapprochent et forment des hélices plus comprimées, c'est-à-dire avec un pas p plus faible [93][101][102].

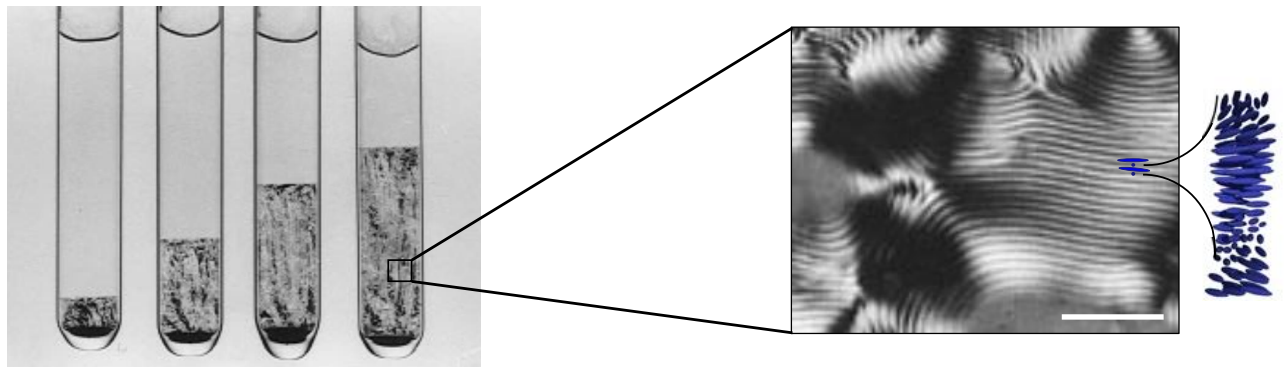


FIGURE 3.6 Visualisation entre polariseur et analyseur croisés de suspensions de nanocristaux de cellulose. Images extraites de [101] et schéma inspiré de [98].

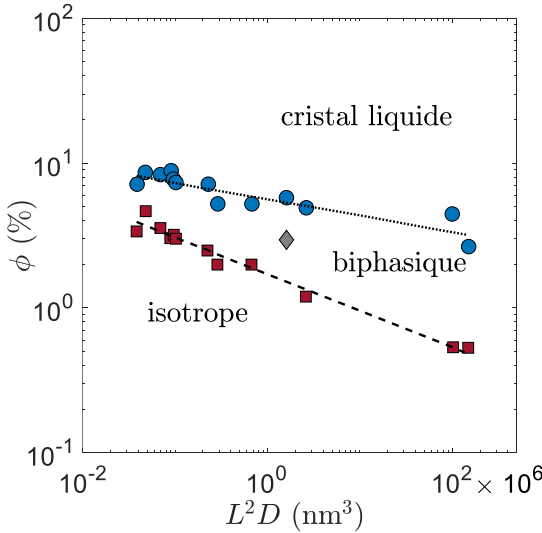
Il existe une concentration critique de l'ordre de 5 % en masse et dépendant de la densité de charge, à partir de laquelle la phase isotrope n'est plus favorable et où la phase cholestérique commence à se former. La suspension va alors se séparer en deux phases : un liquide isotrope et une phase anisotrope plus dense. Cet équilibre biphasique est un processus lent qui peut être atteint en 20 jours ou au bout de plusieurs mois [103]. Plus la concentration en particules augmente, plus la proportion de la phase nématique chirale augmente tandis que la proportion de la phase isotrope diminue, comme le met en évidence la Figure 3.6(a). Au-delà d'une deuxième concentration critique, la totalité de la suspension est devenue cholestérique : la solution est alors un cristal liquide chiral.

De nombreuses études ont été menées sur différents types de nanocristaux de cellulose pour comprendre cette transition de phase et un comportement type en est ressorti [104]. Pour deux bâtonnets rigides de diamètre D et de longueur L , nous pouvons définir un volume exclu V par ses particules comme $V = 2L^2D|\sin \omega|$ avec ω l'angle entre les deux bâtonnets.

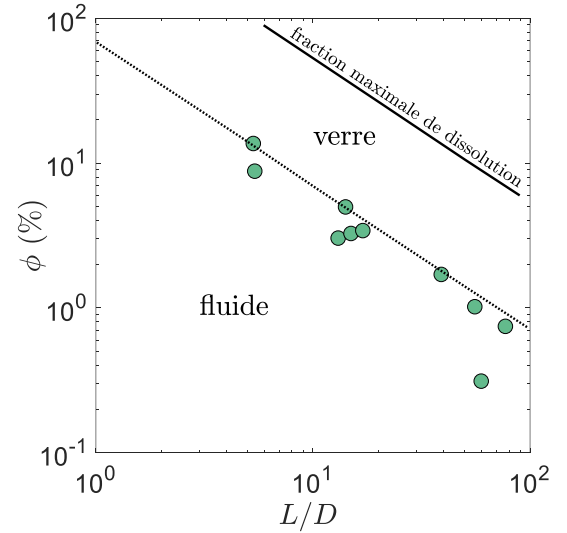
Comme le montre la Figure 3.7(a), le volume exclu des bâtonnets variant comme L^2D constitue un critère empirique permettant de connaître la phase d'une suspension de NCC en fonction de sa fraction volumique ϕ [104]. Les fractions volumiques $\phi_{I/B}$ et $\phi_{B/CL}$ à partir desquelles les transitions isotrope-biphasique et biphasique-cristal liquide ont lieu se déduisent des équations empiriques suivantes quelle que soit la source de cellulose utilisée :

$$\phi_{I/B} = 0.55/(L^2D)^{0.25} \text{ et } \phi_{B/CL} = 0.27/(L^2D)^{0.11}. \quad (3.1)$$

Selon ce modèle, le domaine biphasique est alors d'autant plus important que la polydispersité des particules est grande.



(a) Fractions volumiques $\phi_{I/B}$ ($\square$) et $\phi_{B/CL}$ ($\circ$) en fonction du volume exclu de NCC L^2D en solution aqueuse.



(b) Fraction volumique ϕ_v en fonction du rapport d'aspect L/D des NCC en suspension.

FIGURE 3.7 Transitions isotrope-anisotrope et fluide-verre en fonction de la fraction volumique ϕ des nanocristaux de cellulose en solution aqueuse. Données extraites de [104].

Pour des bâtonnets rigides monodisperses, la théorie d'Onsager prévoit des transitions aux concentrations critiques $\phi_{I/B}^O = 3.3 \times D/L$ et $\phi_{B/CL}^O = 4.2 \times D/L$ [105]. Cette théorie ne semble donc pas s'appliquer aux nanocristaux de cellulose, ce qui peut s'expliquer par leur forte polydispersité.

Augmenter la concentration en particules peut également entraîner une transition de phase dans laquelle la solution passe d'un état fluide à un état vitreux, comme nous l'avons vu en introduction pour des sphères colloïdales dans la partie 1.1. En effet, au-delà d'une fraction volumique ϕ_v , les particules sont dans une configuration bloquée et la diffusion rotationnelle est alors interdite. La phase cholestérique est alors remplacée par une phase hautement ordonnée. Celle-ci peut prendre la forme d'une phase smectique ou colonnaire en fonction de la polydispersité des particules. Néanmoins, la forte polydispersité des nanocristaux de cellulose rend difficile l'observation de telles configurations. D'après Y. Xu et collaborateurs, comme le montre la Figure 3.7(b), cette transition fluide-verre aurait lieu pour une fraction volumique ϕ_v , fonction du rapport d'aspect des particules [104] :

$$\phi_v = 5.4 \times \frac{D}{L}. \quad (3.2)$$

En augmentant davantage la concentration, la suspension de nanocristaux de cellulose reste dans cette phase vitreuse jusqu'à la fraction maximale de dissolution.

Nous venons ainsi de voir que les solutions de nanocristaux de cellulose peuvent prendre la forme d'un liquide isotrope, d'une phase biphasique ou d'une phase cholestérique en fonction de la fraction en particules. Cette organisation est la conséquence d'une interaction répulsive entre les particules possédant une densité de charge surfacique négative. La force ionique de la suspension peut modifier ces interactions et ainsi affecter les transitions entre les différentes phases.

Influence de la force ionique

Les nanocristaux de cellulose sont chargés négativement et présentent des interactions répulsives entre eux. En ajoutant des ions à la suspension, ces derniers peuvent écranter ces interactions et modifier l'organisation des particules.

L'équilibre isotrope-cholestérique est particulièrement sensible à la présence d'électrolytes, et plus précisément à la nature du contre-ion des électrolytes. Plus la quantité de sel ajouté est importante, plus la proportion de la phase anisotrope diminue [101][106]. Finalement, la répulsion électrostatique entre les bâtonnets influence aussi la direction des interactions entre les NCC. L'ajout de sel joue donc un rôle sur la longueur du pas cholestérique [101]. Celui-ci diminue lorsque des ions sont ajoutés à la suspension, conséquence directe d'une augmentation de la concentration en bâtonnets.

Y. Xu et collaborateurs proposent une interprétation de l'influence de la force ionique sur le comportement d'une suspension de NCC. Leur étude a conduit à la Figure 3.8 résumant les différentes configurations adoptées par les nanocristaux de cellulose lorsque la force ionique et la concentration augmentent. Les arrangements dépendraient une fois encore du rapport d'aspect des particules L/D et pourraient être généralisés à tous les NCC en suspension indépendamment de la source de cellulose. À concentration fixée, un ajout d'ions à la suspension provoque un écrantage des charges à la surface des NCC. Au-delà d'une quantité de sel critique, les bâtonnets s'agrègent et forment soit un gel si la concentration ϕ est telle que $\phi < \phi_v \times \frac{D}{L}$ soit un verre bloqué attractif dans le cas contraire.

Nous avons vu en introduction, dans la partie 1.1, que pour des colloïdes sphériques les concepts de gel et de verres attractif et répulsif étaient bien définis. Pour des nanocristaux de cellulose, ces définitions ne sont pas vraiment claires. Nous pourrions par exemple nous demander dans quelle catégorie placer une solution biphasique mais également comment obtenir un verre attractif à partir de nanocristaux polydisperses ?

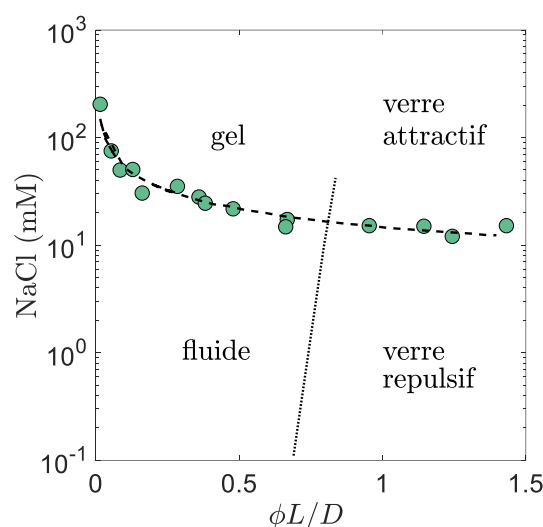


FIGURE 3.8 Influence de l'ajout de NaCl en fonction de $\phi L/D$ sur la structure d'une suspension de nanocristaux de cellulose. Données extraites de [104].

Ainsi, l'organisation des nanocristaux de cellulose en suspension dépend de la concentration en particules et de la force ionique. Les diagrammes de phase comme la Figure 3.8 sont des outils indispensables pour comprendre le comportement et les propriétés des solutions de NCC. En particulier, ces études constituent de vraies clés pour formuler des matériaux à base de cellulose avec des caractéristiques ciblées.

Vers des suspensions à l'organisation contrôlée

Les suspensions de nanocristaux de cellulose peuvent servir de base pour produire de nouveaux matériaux innovants de par leur microstructure anisotrope. En particulier, les NCC semblent être des candidats idéaux pour les nouvelles applications comme le chiffrement optique ou encore la production de catalyseurs [107][108].

Lorsqu'une solution de nanocristaux de cellulose est laissée à l'air libre, l'eau s'évapore et laisse place à un film fin avec des propriétés optiques spécifiques, liées à la structure anisotrope des particules. Leur arrangement cholestérique est modifié lors du séchage, le « pitch » diminue et atteint des valeurs bien inférieures au micromètre. Cette structure interne donne lieu à une bande photonique interdite et confère une couleur iridescente à ces films. Les longueurs d'onde observées sont proportionnelles à la taille du pas cholestérique p et sont la conséquence d'une réflexion de Bragg et non plus d'un phénomène de biréfringence entre polariseur et analyseur croisés. Plus le « pitch » est petit, plus ce phénomène est visible. Pour répondre à des applications comme le chiffrement optique, il devient alors essentiel de contrôler les longueurs d'onde observées et donc par conséquent la valeur du pas cholestérique.

La chiralité des nanocristaux de cellulose est également un atout crucial pour la production de moules chiraux. En introduisant des NCC dans des matériaux inorganiques, ceux-ci développent une structure poreuse, périodique et spécifique avec une importante surface et leurs propriétés mécaniques en sont renforcées. Cette utilisation est particulièrement intéressante pour fabriquer des catalyseurs, des capteurs nanométriques mais aussi des matériaux mimants les propriétés de biomatériaux résistants comme celui composant les pinces de homard [109].

Afin de développer à grande échelle ces nouveaux matériaux, le défi actuel est de comprendre l'équilibre délicat entre la formation de cristaux liquides et la gélification ou la formation de verre dans

les suspensions de NCC. Pour obtenir un pas cholestérique le plus court possible, comme souhaité pour le chiffrement optique, une stratégie est nécessaire pour gérer la transition vers un état vitreux hors-équilibre.

1.3 Transformer les suspensions grâce à des stimuli externes

L'organisation des nanocristaux de cellulose en solution est déterminante pour créer des matériaux innovants : plus précisément, le pas cholestérique permet d'en contrôler les propriétés. Outre la concentration en particules et l'ajout d'électrolytes, l'orientation des suspensions de cellulose est sensible à plusieurs paramètres externes comme le cisaillement, les champs magnétique et électrique et les ondes acoustiques.

Le cisaillement influence l'organisation des nanocristaux de cellulose en suspension, néanmoins, ce phénomène complexe n'est encore pas bien compris [110][111]. Il dépend de la concentration et du taux de cisaillement imposé. Cet effet est plus ou moins permanent en fonction de la longueur des particules [110]. S. Shafei-Sabet et collaborateurs ont mené une étude permettant de caractériser l'organisation de solutions de NCC soumises à un cisaillement [112]. Sous de faibles taux de cisaillement, la suspension présente des domaines biréfringents arrangés aléatoirement. Ceux-ci s'alignent dans la direction de l'écoulement pour des valeurs de cisaillement intermédiaires puis coalescent et forment des régions ordonnées dans le sens de l'écoulement (Figure 3.9). Ce comportement microscopique se retrouve sur la courbe d'écoulement d'une suspension de NCC. La viscosité de l'échantillon varie en fonction du taux de cisaillement imposé : elle diminue lorsque la vitesse de l'écoulement augmente, comportement fortement rhéo-fluidifiant. En effet, l'alignement des particules facilite l'écoulement. Finalement, le cisaillement fragilise de manière réversible la suspension : les interactions entre les nanocristaux de cellulose sont plus faibles. Cet effet est corrélé avec une augmentation du pas cholestérique.

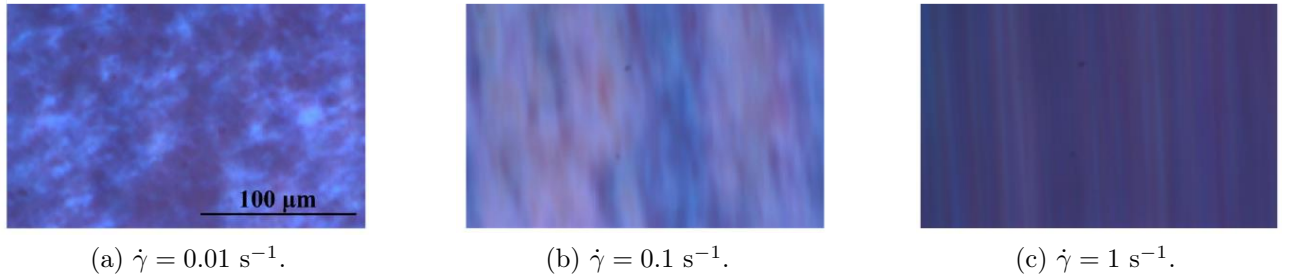


FIGURE 3.9 Effet du cisaillement d'un rhéomètre sur une suspension de nanocristaux de cellulose. Les images sont réalisées *in situ* entre polariseur et analyseur croisés. Les particules s'ordonnent en domaines alignés selon la direction de l'écoulement. Images extraites de [112].

Les nanocristaux de cellulose possèdent une anisotropie diamagnétique négative [113] et une anisotropie électrique positive [114]. Ces propriétés permettent d'orienter, plus ou moins efficacement, la direction des NCC en les soumettant, respectivement, à un champ magnétique ou électrique. Plusieurs études ont notamment montré que la direction des particules s'aligne selon la direction du champ magnétique imposé [115][116]. L'alignement est plus efficace lorsque l'intensité du champ magnétique, le rapport d'aspect L/D des particules et la concentration sont élevés. Comme le montre la Figure 3.10, cet effet est réversible, lorsque le champ magnétique est coupé, l'orientation des nanocristaux de cellulose relaxe lentement.

L'utilisation du cisaillement, ou encore du champ magnétique, permettent une orientation temporaire des NCC. Ces phénomènes s'accompagnent d'une diminution des interactions entre particules se traduisant par l'augmentation du pas cholestérique p . Ces effets réversibles combinés à des conditions

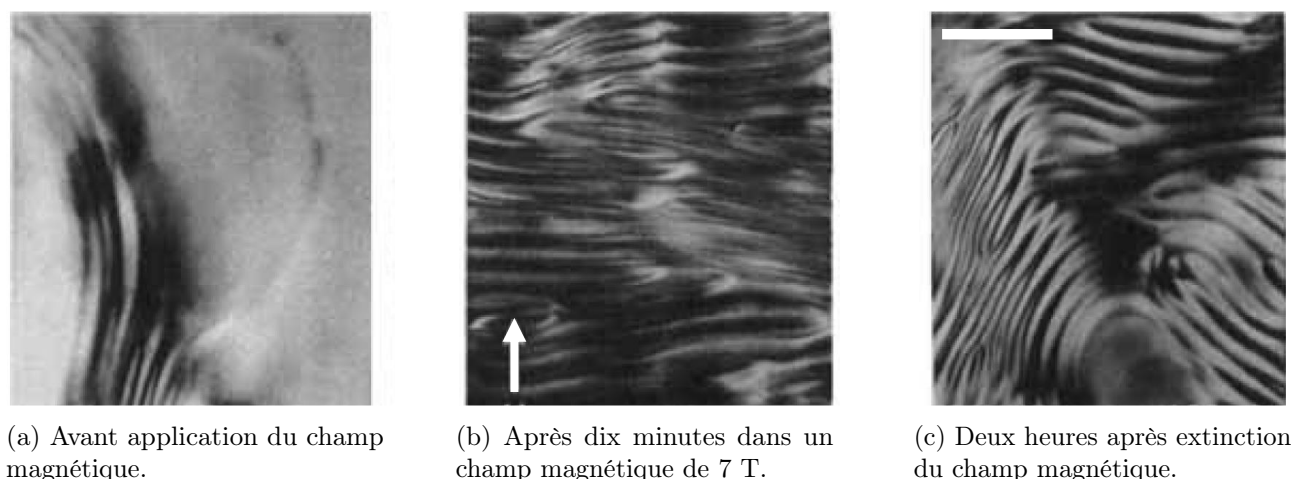


FIGURE 3.10 Effet du champ magnétique sur une suspension de nanocristaux de cellulose. Des images entre polariseur et analyseur croisés permettent de distinguer la structure biréfringente de la solution. L'orientation du champ magnétique est indiquée par la flèche verticale. Barre d'échelle : 200 μm . Images extraites de [116].

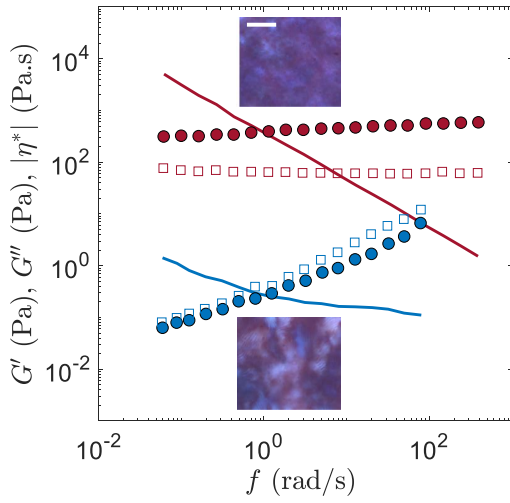
de séchage particulières permettent d'obtenir des films minces avec des dimensions contrôlées certes mais avec un pas cholestérique plus élevé, ce qui n'est *a priori* pas l'effet recherché pour les applications optiques.

Un autre paramètre à fort potentiel pour ces solutions est l'application d'ultrasons de puissance. Cet outil, largement utilisé dans la préparation des solutions de NCC, peut se révéler être un atout clé pour contrôler les propriétés des matériaux à base de cellulose. En effet, plusieurs études ont montré que les ultrasons entraînent une diminution irréversible de la viscosité des suspensions de NCC [117] mais aussi qu'ils affectent leur organisation [112][118]. Dans ces études, les ultrasons sont appliqués par une sonotrode, extérieure aux systèmes de caractérisation. L'évolution de la viscosité de la solution lors de la sonication reste donc inconnue.

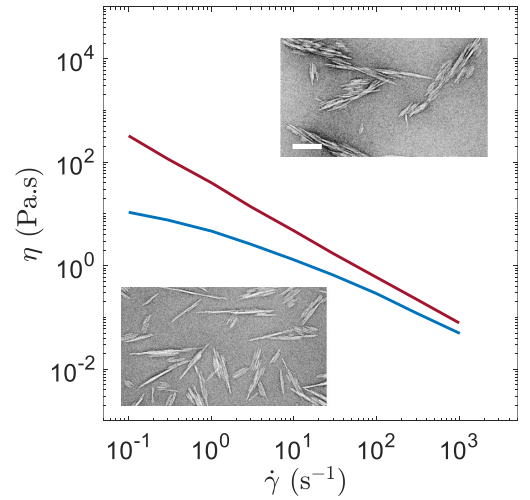
La Figure 3.11 met en évidence ces changements pour deux types de suspensions de nanocristaux de cellulose. Un premier résultat remarquable est le changement de phase de la suspension de NCC après sonication. Par exemple, sur la Figure 3.11(a), S. Shafiei-Sabet et collaborateurs étudie le comportement d'une suspension de NCC de concentration massique égale à 7 %. Cette dernière est au départ dans une configuration bloquée de type gel et présente, après application d'ultrasons, les caractéristiques d'un liquide viscoélastique. Aussi, après observation des domaines cholestériques avant et après sonication, les auteurs concluent que les ultrasons induisent une augmentation de la taille des domaines et du pas cholestérique. Cette conclusion n'est néanmoins pas accompagnée de mesures du « pitch ». Sur la Figure 3.11(b), les résultats d'une étude similaire menée par F. Pignon et B. Jean sont présentés. Le même type de comportement sur la viscosité est observé et est attribuée dans ce cas à la diminution du rapport d'aspect L/D des particules.

Pour conclure, d'après les études déjà menées, la sonication de suspension de nanocristaux de cellulose permet de disperser les particules. Selon X. M. Dong et collaborateurs, une brève application suffit, au-delà d'une énergie de 5 kJ/g, les ultrasons entraînent une augmentation de la concentration critique $\phi_{B/CL}$ et ainsi, un changement dans le diagramme de phase [117]. La fraction de la phase cholestérique diminue, les particules y sont alors plus concentrées et donc par conséquent, le « pitch » augmente localement. Les auteurs attribuent cet effet à une diminution du rapport d'aspect L/D : les ultrasons casseraient les nanocristaux de cellulose. Néanmoins, certains travaux ont montré que la sonication conduit à une augmentation du pas cholestérique [119]. Ce phénomène inverse peut être expliqué par le relargage, par les ultrasons, d'ions non éliminés suite à l'hydrolyse acide.

Finalement, les ultrasons semblent être l'outil idéal pour se déplacer dans le diagramme de phase des nanocristaux de cellulose en suspension mais leur mécanisme d'action n'est pas très clair.



(a) La suspension, de concentration massique égale à 7 %, passe d'un gel à un liquide viscoélastique. Insert : images entre polariseur et analyseur croisés des solutions. Barre d'échelle : 50 μm . Données et images extraites de [112].



(b) La viscosité de la solution, de concentration massique égale à 12 %, chute après sonication. Insert : images obtenues par microscopie électronique en transmission des solutions. Barre d'échelle : 100 nm. Données et images extraites de [118].

FIGURE 3.11 Propriétés viscoélastiques (— module de la viscosité complexe $|\eta^*|$, • module élastique G' et $\square$ module visqueux G'') de solutions de nanocristaux de cellulose avant (rouge) et après (bleu) une application d'ultrasons avec une sonotrode avec des énergies respectives de 1 et 5 kJ/g de cellulose.

L'objectif de ce chapitre est donc d'appréhender ce phénomène à partir du dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance. En premier lieu, le but sera de quantifier le comportement de la viscosité d'une suspension de nanocristaux de cellulose soumise à des ultrasons. Ensuite, grâce à des observations microscopiques, l'enjeu sera de proposer un mécanisme expliquant le changement des propriétés rhéologiques induit par les ultrasons de puissance.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier l'influence des ultrasons de puissance sur une solution de nanocristaux de cellulose achetée auprès de l'entreprise Umaine Process Development Center (USA). Leur procédé de fabrication étant confidentiel, une caractérisation de la solution est primordiale pour connaître précisément le système d'étude.

2 Caractérisation de la solution

Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur une suspension de nanocristaux de cellulose fabriquée par Umaine Process Development Center (USA). Les NCC sont produits par hydrolyse à l'acide sulfurique sur de la pâte de bois. Le procédé exact de fabrication n'est pas divulgué par l'entreprise, qui fournit des solutions colloïdales avec une concentration massique égale à $C = 12.2\%$. Cette suspension est identique à celle utilisée par l'équipe de F. Pignon et B. Jean dans leur étude sur l'impact de la sonication sur la viscosité de suspensions concentrées de NCC [118].

Pour mieux connaître le système, nous avons d'abord étudié à la fois les particules individuelles et leur organisation en solution mais aussi les propriétés rhéologiques de la suspension.

2.1 Morphologie des nanocristaux de cellulose

Précédemment, nous avons vu que la morphologie des nanocristaux de cellulose joue un rôle majeur dans l'organisation des NCC en solution aqueuse. En particulier, le rapport d'aspect des particules L/D constitue un critère permettant de gérer la transition fluide-verre en fonction de la concentration. Dans un premier temps, il est donc indispensable de caractériser les nanocristaux. Dans ce but, nous avons réalisé des images aux échelles nanométriques en utilisant un microscope à force atomique (AFM) et un microscope à transmission électronique (TEM).

Les expériences d'AFM (Microscope JPK Nanowizard 4) ont été réalisées en collaboration avec Vincent Dolique (Laboratoire de Physique). D'abord, la suspension de NCC est diluée jusqu'à une concentration massique de 10^{-4} %. Une goutte d'environ 0.2 mL est ensuite déposée sur une surface de mica, ayant passé 10 minutes dans un plasma. L'échantillon, stocké dans une boîte de Pétri, sèche ainsi pendant une nuit complète. Une fois l'échantillon positionné dans l'appareil, un microlevier (All-In-One-A1, 15 kHz - 0.2 N/m, Budget Sensor®, Bulgarie) permet alors de caractériser la surface des nanocristaux de cellulose. Comme le montre la Figure 3.12(a), les particules sont isolées les unes des autres et ont un diamètre de l'ordre de 10 nm. Un balayage sur une zone plus petite permet de mieux comprendre la morphologie de ces particules. Ces dernières se présentent sous la forme de fagots constitués de plusieurs nanocristaux individuels accolés et orientés dans une même direction (Figure 3.12(b)). Plusieurs balayages sur des aires de $5 \times 5 \mu\text{m}$ sont réalisés à différents endroits de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir une moyenne de la hauteur des particules, $H_a = 6.5 \pm 1.5$ nm, avec une statistique raisonnable. Cette méthode est cependant moins précise pour déterminer la longueur et la largeur des amas de NCC, respectivement de l'ordre de 400 nm et 15 nm.

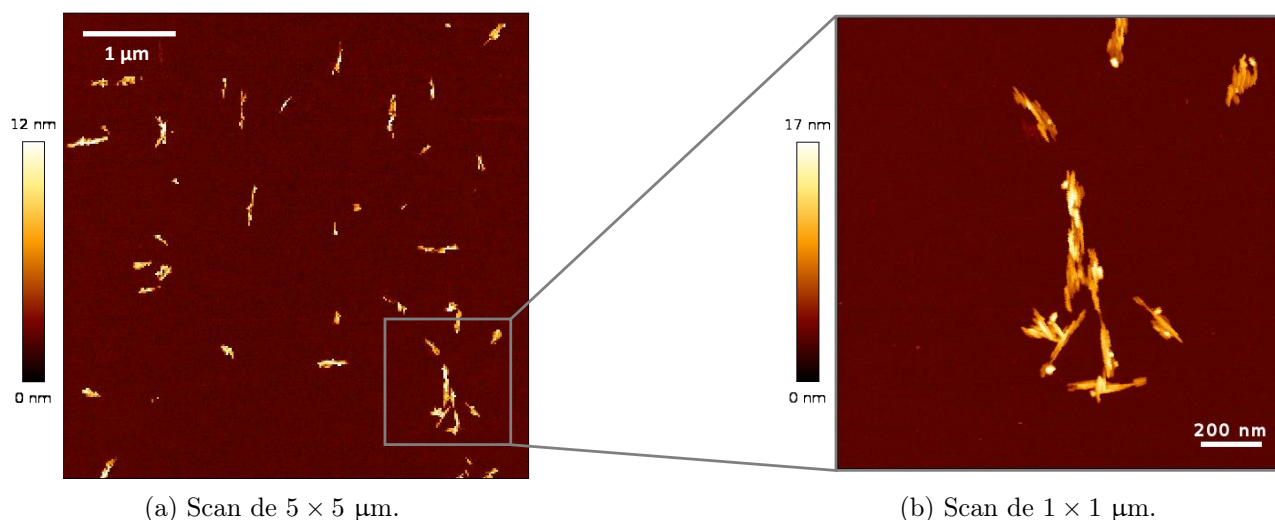


FIGURE 3.12 Images obtenues par microscopie à force atomique de la suspension diluée de nanocristaux de cellulose, fabriquée par Umaine Process Development Center. L'échelle de couleur indique la hauteur d'une particule, s'échelonnant du noir au jaune.

Pour compléter ces premières données, des images sont alors réalisées, par Jean-Luc Putaux (Cermav) à Grenoble, au microscope électronique à transmission (Philips CM200, FEI, USA). Pour cela, des gouttes de la suspension à la concentration massique de 10^{-3} % sont déposées sur des grilles carbonées déchargées électriquement. Après deux minutes, le liquide en excès est retiré avec un papier absorbant puis, une goutte de contrastant (Uranyless, Delta Microscopie, France) est ajoutée. Après deux minutes d'attente, l'échantillon est épongé puis séché avec de l'air. Ce dernier est observé avec une tension de 200 kV, une caméra permet d'obtenir différentes photographies à plusieurs endroits de la grille. Un exemple de résultat est présenté sur la Figure 3.13.

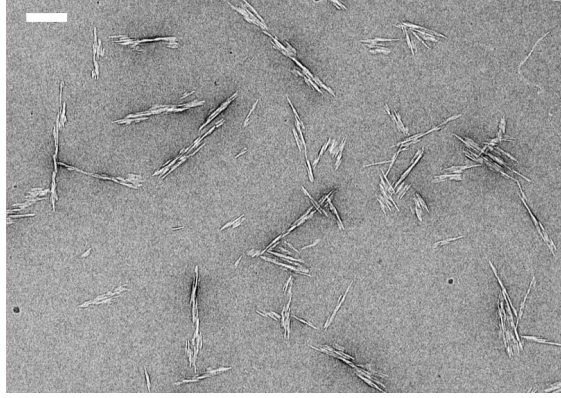


FIGURE 3.13 Images obtenues par microscopie électronique à transmission de la suspension diluée de nanocristaux de cellulose, fabriquée par Umaine Process Development Center. Barre d'échelle : 200 nm.

Les particules se présentent, là encore, sous la forme d'amas de nanocristaux de cellulose. La polydispersité des NCC est particulièrement élevée : les fagots peuvent être longs et fins mais également courts et épais. Une étude statistique sur une vingtaine d'images permet d'évaluer les caractéristiques des amas : ils possèdent une longueur moyenne $L_a = 330 \pm 75$ nm et une largeur moyenne $D_a = 45 \pm 10$ nm. Nous pouvons alors définir deux rapports d'aspect moyens $L_a/D_a \sim 7$ et $L_a/H_a \sim 50$. Ces images rappellent celles obtenues par l'équipe de F. Pignon et B. Jean [118], présentées sur la Figure 3.11(b).

Il est important de noter que les dilutions successives n'ont pas séparé les différents nanocristaux composant les fagots. Nous pouvons donc conclure que la suspension de nanocristaux de cellulose utilisée dans ce chapitre est composée de fagots polydisperses avec des dimensions moyennes $L_a \times D_a \times H_a$. Nous n'observons pas ici des nanocristaux individuels comme présentés précédemment. Maintenant que les particules sont caractérisées, nous pouvons nous intéresser à leur organisation en solution.

2.2 Structure et propriétés biréfringentes

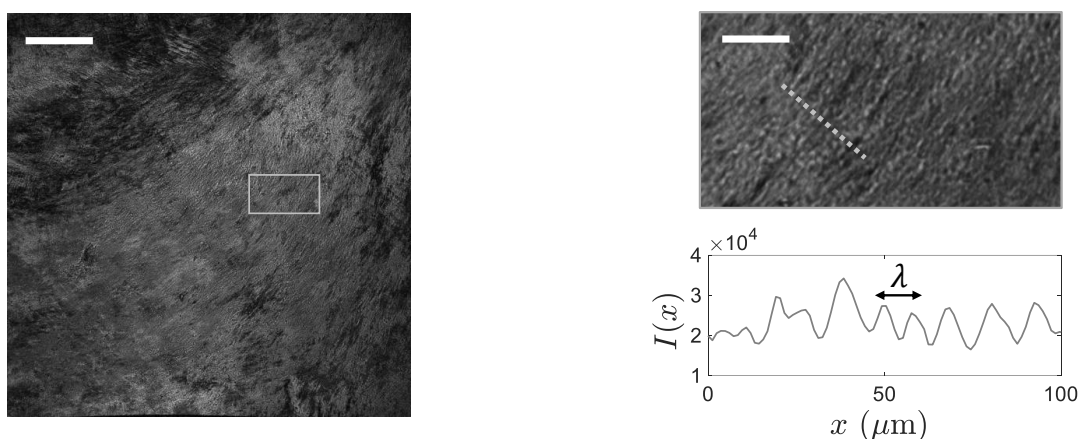
La suspension de nanocristaux de cellulose est à la concentration massique $C = 12.2$ %. Les amas de particules composant la solution ne sont pas des nanocristaux individuels. Il paraît donc délicat de situer cette suspension dans les diagrammes de phase présentés en partie 1.2. De plus, il existe deux rapports d'aspect possibles $L_a/D_a \sim 7$ et $L_a/H_a \sim 50$ sensiblement différents. Dans la suspension étudiée, aucun sel n'a été ajouté pour modifier la force ionique de la solution. Après un mois au repos, la solution ne présente pas de séparation de phase, caractéristique d'un domaine biphasique isotrope-nématique.

L'observation entre polariseur et analyseur croisés de la solution dans une cellule d'épaisseur environ égale à 100 μm , comme illustré sur la Figure 3.14(a), met en évidence les propriétés biréfringentes de la solution. Celle-ci présente de grands domaines biréfringents de plusieurs centaines de micromètres. De plus, en observant l'image de plus près comme le montre la Figure 3.14(b), une organisation de type cholestérique est mise en évidence. Le profil en intensité d'une ligne, perpendiculaire à la direction de la structure, présente des oscillations périodiques. La période des oscillations mesurée sur l'image, notée λ , correspond à la moitié du pas cholestérique.

Après ces premières observations, nous pouvons nous questionner sur l'obtention d'une phase cholestérique à partir d'amas polydisperses. Cette structure nécessite un niveau d'ordre très élevé. Si la particule élémentaire de cette solution est un amas, il paraît difficile de réaliser une telle structure. Une première possibilité est que les nanocristaux composant un fagot peuvent légèrement s'y réarranger pour s'orienter dans une direction donnée en fonction de la direction des amas voisins. Mis bout à bout,

ces fagots forment des plans se comportant comme des plans de nanocristaux de cellulose individuels et s'organisant en solution sous la forme d'un cholestérique. Une autre possibilité serait que les amas observés en microscopie à transmission électronique ou à force atomique sont des artéfacts de mesures. La suspension serait ainsi composée de nanocristaux individuels. Cette explication paraît moins probable. Dans la suite, nous ferons donc l'hypothèse que la suspension est constituée de fagots de nanocristaux de cellulose.

Cette simple observation entre polariseurs et analyseurs croisés permet de conclure que la suspension étudiée est un cristal liquide cholestérique. Il existe deux tailles caractéristiques dans l'organisation de cette solution : la taille des domaines biréfringents l et le pas du cholestérique $p = 2\lambda$. Ces deux tailles viennent s'ajouter aux dimensions des particules. Nous pouvons donc caractériser cette suspension sur trois échelles de longueur : millimétrique, micrométrique et nanométrique.



(a) Image au microscope à polariseurs croisés de la solution de nanocristaux de cellulose. La barre d'échelle correspond à 500 μm .

(b) Zoom de l'image correspondant à la zone grise indiquée sur (a). La barre d'échelle équivaut à 50 μm . Le profil d'intensité $I(x)$ selon la ligne pointillée met en évidence des oscillations, correspondant à une taille caractéristique λ .

FIGURE 3.14 Visualisation au microscope à polariseurs croisés de la solution de nanocristaux de cellulose, fabriquée par l'Université du Maine, à la concentration massique $C = 12.2\%$.

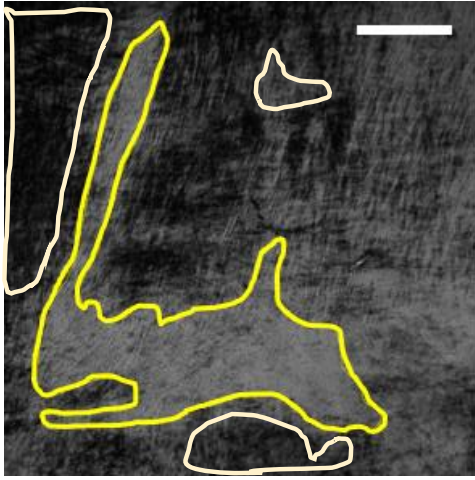
Pour pouvoir mesurer les changements dans cette organisation, en particulier suite à l'application d'ultrasons de puissance, il est indispensable de quantifier précisément la longueur des domaines l et le pas du cholestérique p . Dans ce but, deux méthodes ont été mises en place. Elles se basent sur l'analyse d'images obtenues par microscopie à polariseurs croisés selon le protocole décrit dans la partie 3.

Taille des domaines biréfringents

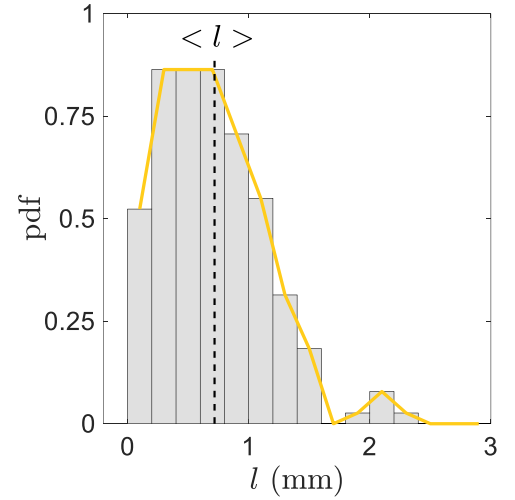
Les domaines biréfringents sont observables entre polariseur et analyseur croisés de par leurs nuances de gris. La méthode choisie pour mesurer la taille moyenne $\langle l \rangle$ de ces domaines utilise cette propriété.

Sur le logiciel *ImageJ*, l'outil « FreeHand Selection » permet de sélectionner les contours des domaines à la main et d'obtenir ainsi leur aire A comme le montre la Figure 3.15(a). En réalisant cette analyse sur différentes images, il est possible de construire la distribution de probabilité de la taille des domaines, définie comme $l = \sqrt{A}$. La Figure 3.15(b) présente un exemple de résultats obtenus pour une série d'images de la suspension de nanocristaux de cellulose, ayant subi un cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ pendant 500 s dans le rhéomètre. La solution a ensuite été transférée dans une cellule de microscopie. Dans ce cas, la valeur moyenne des domaines biréfringents $\langle l \rangle$ est égale à $700 \pm 200 \mu\text{m}$. Cette taille

caractéristique est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la solution n'ayant subi aucun traitement particulier, hormis le passage en cellule de microscopie, égale à $500 \pm 150 \mu\text{m}$.



(a) Grâce à l'outil « FreeHand Selection » du logiciel *ImageJ*, les domaines biréfringents sont sélectionnés à la main (contours jaunes), permettant ainsi d'obtenir une distribution d'aires A . La barre d'échelle correspond à $500 \mu\text{m}$.



(b) Distribution de probabilité de $l = \sqrt{A}$ obtenue pour 600 domaines biréfringents. La valeur moyenne $\langle l \rangle$ est indiquée par les pointillés.

FIGURE 3.15 Méthode utilisée pour déterminer la taille moyenne des domaines biréfringents à partir des images obtenues en microscopie à polariseurs croisés.

Pas cholestérique

Comme expliqué précédemment, la moitié du pas cholestérique λ est facilement identifiable sur certains profils d'intensité. Cette observation nous a conduit à utiliser une méthode systématique basée sur la transformée de Fourier des images. La Figure 3.16 en détaille les différentes étapes selon que l'image est anisotrope ou isotrope. Cette technique est appliquée à chaque image pour accéder à la longueur λ . Pour chaque série d'images, un pas cholestérique moyen égal à $2 \langle \lambda \rangle$ peut ainsi être calculé.

En premier lieu, la transformée de Fourier de l'image est calculée puis elle est analysée afin d'identifier l'anisotropie de l'image. Pour cela, les intensités azimutales moyenne $\langle I \rangle$, maximale I_{max} et minimale I_{min} sont identifiées et permettent de calculer la valeur du contraste Γ , défini comme :

$$\Gamma = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{\langle I \rangle} \quad (3.3)$$

Ce paramètre permet ainsi d'évaluer l'amplitude de l'anisotropie. Nous avons alors choisi le critère suivant : pour une valeur Γ supérieure à 0.7, l'image est qualifiée d'anisotrope. Il existe alors deux intensités intéressantes $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$, c'est-à-dire les intensités selon les directions, respectivement, perpendiculaire et parallèle à la direction privilégiée de l'image. Ces deux intensités peuvent être tracées en fonction du nombre d'onde q . Dans le second cas, à savoir $\Gamma < 0.7$, l'image est dite isotrope. À rayon constant, l'intensité est identique quel que soit l'angle. Un moyennage radial est donc possible, le spectre d'intensité $I(q)$ est tracé en fonction du nombre d'onde q (Figures 3.16(c)).

Une fois le ou les spectres d'intensité établis, il est possible de déterminer une taille caractéristique. En effet, pour des nombres d'onde q compris entre 0.6 et $2.5 \mu\text{m}^{-1}$, l'intensité présente l'allure typique d'un facteur de forme de particules de type sphère. En effet, l'intensité décroît selon une loi de puissance $I \propto q^{-4}$ lorsque le nombre d'onde q augmente. Nous avons fait le choix arbitraire d'ajuster cette partie

de la courbe par l'équation :

$$I(q) = \frac{I_0}{1 + (\frac{q}{q^*})^4}. \quad (3.4)$$

Cet ajustement est représenté par les courbes rouges sur les Figures 3.16(c). Le nombre d'onde q^* est alors relié à une taille caractéristique et nous avons choisi d'évaluer λ par $\lambda = \frac{2\pi}{q^*}$. À partir de là, le « pitch » s'obtient par l'opération $p = 2\lambda$.

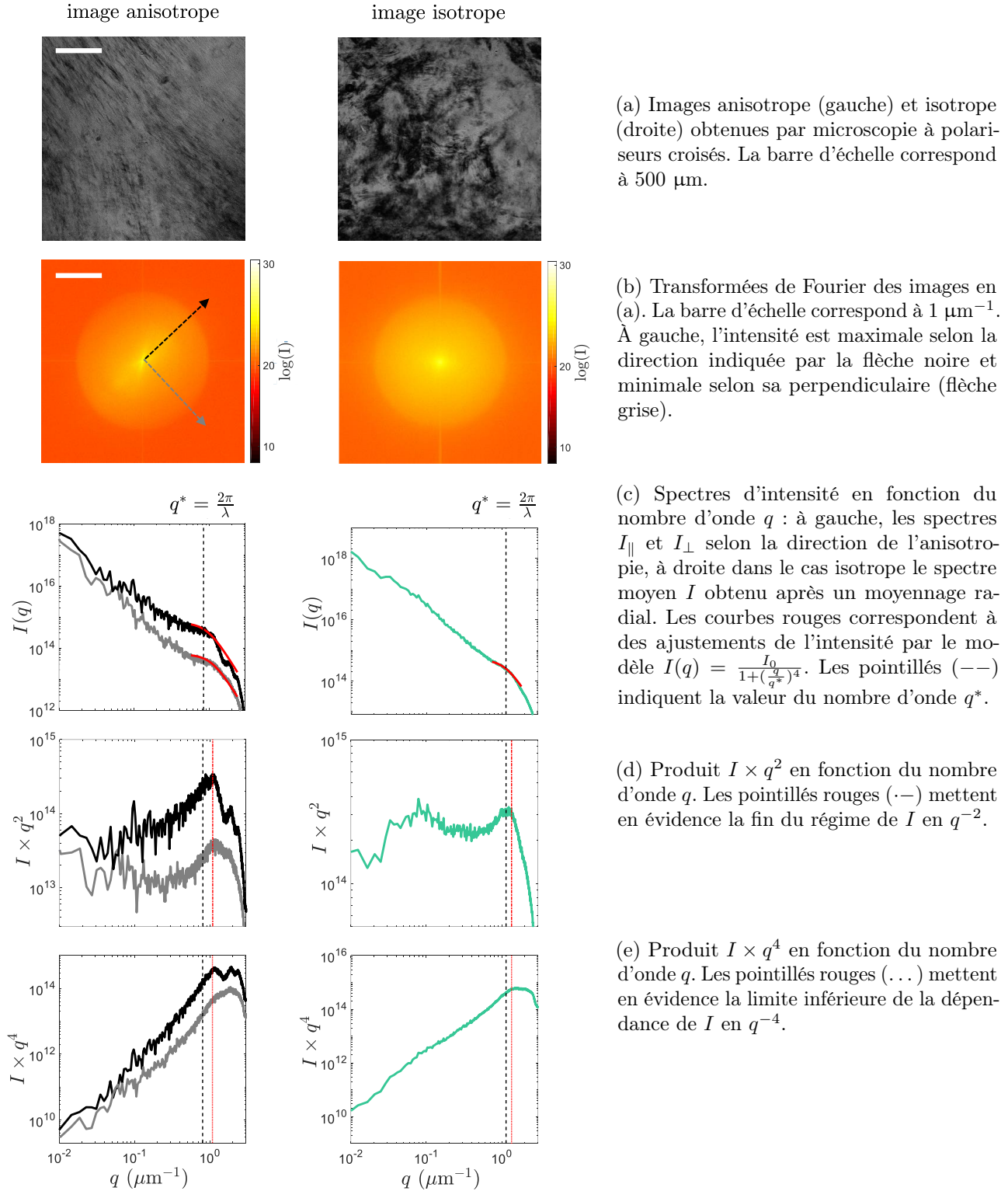


FIGURE 3.16 Description de la méthode utilisée pour estimer la valeur de $\lambda = \frac{2\pi}{q^*}$.

Ce choix est effectivement arbitraire et d'autres méthodes sont possibles. Les Figures 3.16(d-e) en illustrent des exemples. Une possibilité aurait pu être d'évaluer λ en considérant des ruptures de pente dans le spectre $I(q)$. En effet, pour des nombres d'onde q inférieurs à $0.6 \mu\text{m}^{-1}$, l'intensité évolue selon une loi de puissance proche de 2. Dans ce cas, un changement de pente dans le tracé $I \times q^2$ peut être un bon indicateur de taille caractéristique. De la même manière, pour des nombres d'onde supérieurs à $q = 0.6 \mu\text{m}^{-1}$, il pourrait être judicieux de relever le nombre d'onde à partir duquel le produit $I \times q^4$ devient constant en fonction de q . Le choix de notre méthode n'est finalement pas important, elle est cohérente et l'ordre de grandeur du pas cholestérique est le même quelle que soit la technique utilisée.

Désormais, nous disposons de méthodes précises pour quantifier l'organisation des particules. En solution, les structures de type amas de nanocristaux de cellulose ne sont pas visibles. Au repos, les NCC s'arrangent sous la forme d'un cholestérique de pas $p = 13.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$ et forment des domaines biréfringents de taille moyenne $l = 500 \pm 150 \mu\text{m}$. Il faut maintenant caractériser les propriétés viscoélastiques de la suspension avec le rhéomètre.

2.3 Propriétés viscoélastiques de la suspension

Les suspensions de nanocristaux de cellulose présentent des propriétés viscoélastiques dépendant de la concentration et de la morphologie des particules. Les ultrasons de puissance peuvent affecter de manière irréversible ces propriétés. Il est donc crucial de caractériser parfaitement le système d'étude au préalable.

Dans ce contexte, la viscosité, paramètre *a priori* sensible aux ultrasons, constitue une grandeur primordiale. La Figure 3.17 présente la courbe d'écoulement de la suspension de nanocristaux de cellulose mesurée en configuration plan-plan dans un rhéomètre. Les taux de cisaillement supérieurs à 200 s^{-1} ne peuvent pas être atteints dans cette configuration : la solution est alors éjectée de la géométrie. La contrainte est mesurée pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ décroissants puis croissants avec un temps d'attente par palier de 5 secondes.

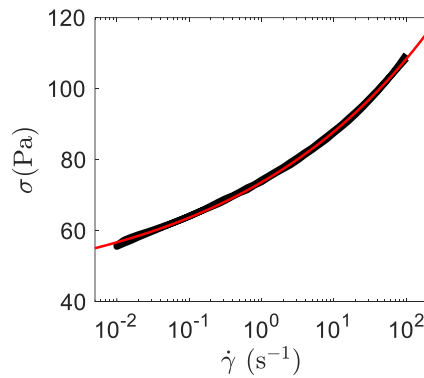


FIGURE 3.17 Courbe d'écoulement de la solution de nanocristaux de cellulose fabriquée par l'Université du Maine à la concentration massique $C = 12.2 \%$. La contrainte σ est mesurée pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ décroissants puis croissants avec un temps d'attente de 5 secondes par palier. La courbe rouge correspond à un ajustement par un modèle Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n$ avec $\sigma_y = 40.7 \text{ Pa}$, $K = 33 \text{ SI}$ et $n = 0.156$.

La courbe obtenue ne met pas en évidence de phénomène d'hystérèse. La suspension n'est pas thixotrope : la structure de la suspension s'adapte au taux de cisaillement imposé sur des échelles de temps plus courtes que 5 secondes. À faibles taux de cisaillement, la contrainte σ tend vers un plateau. Le comportement de la suspension est donc celui d'un fluide à seuil et peut être décrit par un modèle de type Herschel-Bulkley :

$$\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n \quad (3.5)$$

où σ_y est la contrainte seuil, K la consistance et n l'indice caractérisant l'écoulement. Pour la suspension, les paramètres obtenus sont une contrainte seuil $\sigma_y = 40$ Pa, une consistance $K = 33$ SI et un indice $n = 0.156$. Ces résultats rappellent ceux de S. Shafiei-Sabet et collaborateurs [112], la suspension est rhéo-fluidifiante. Les particules s'organisent sous la forme de domaines qui vont s'aligner selon la direction de l'écoulement et faciliter l'écoulement.

Pour la suite des expériences, un protocole de pré-cisaillement précédera chaque mesure pour s'assurer que l'organisation initiale soit identique. Pour cela, un cisaillement $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ pendant 60 s est appliqué à chaque chargement.

Le dispositif de rhéologie couplée aux ultrasons de puissance se base sur l'utilisation d'un transducteur piézoélectrique. Celui-ci peut chauffer et entraîner une augmentation de la température de l'échantillon. Pour évaluer l'influence de cet effet, il faut connaître les variations de la viscosité de la suspension en fonction de la température.

Dans ce but, la viscosité de la solution est mesurée sous un cisaillement égal à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, la température étant contrôlée par le module Peltier du rhéomètre. À la température $T = 20 \text{ °C}$, la viscosité de l'échantillon est égale à $\eta_r = 5.3 \text{ Pa.s}$. La Figure 3.18 présente le rapport $\frac{\eta - \eta_r}{\eta_r}$ pour des températures s'échelonnant de 20 à 50 °C. La viscosité perd plus de 20 % de sa valeur initiale pour une variation de température de 30 °C. Lors d'une application des ultrasons sur des temps longs, la température peut s'élever d'environ 6 °C. Cette gamme de travail est indiquée en gris sur la Figure 3.18 et dans ces conditions, la viscosité perd jusqu'à 5 % de sa valeur initiale. Cette diminution est complètement réversible sur ces échelles de températures sur une durée de l'ordre de la dizaine de minutes.

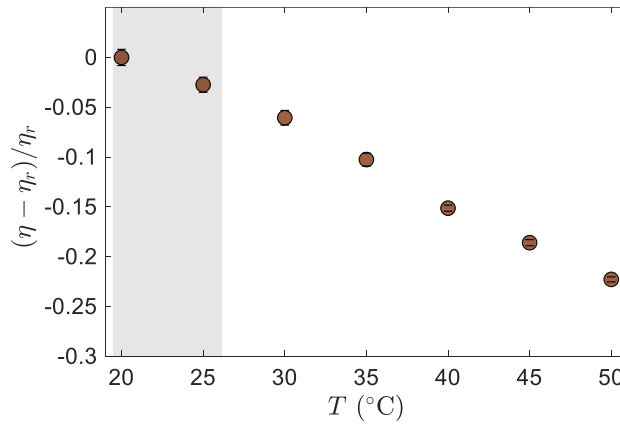


FIGURE 3.18 Évolution de la viscosité η avec la température T . Le rapport $(\eta - \eta_r)/\eta_r$ permet d'évaluer la chute de viscosité suite à une augmentation de température, η_r étant la viscosité à 20 °C. La zone grisée correspond à la gamme de températures utilisées durant les expériences de ce manuscrit.

Les propriétés rhéologiques de la suspension sous écoulement sont désormais caractérisées. Une étude sous oscillations de faible amplitude permet de quantifier le comportement de la solution lorsqu'elle est au repos.

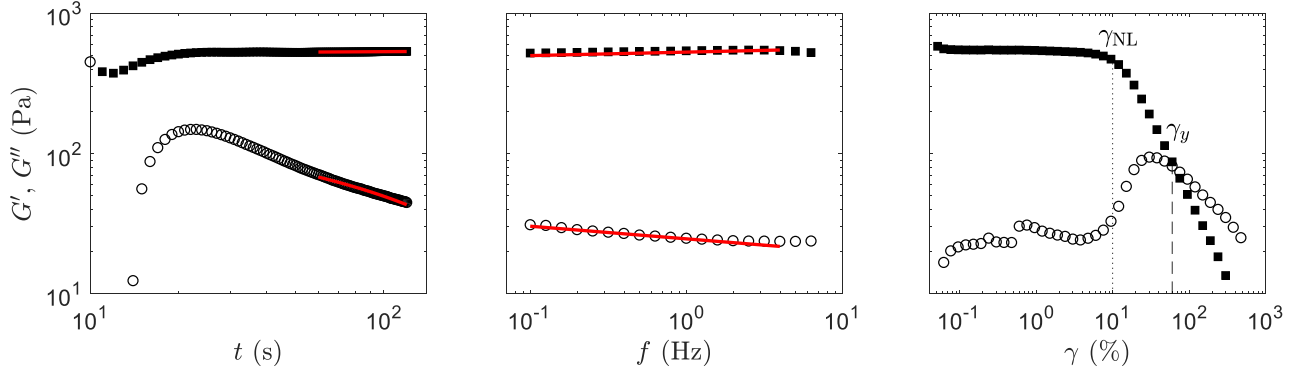
Après un pré-cisaillement $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ pendant 60 s, la suspension est sollicitée sous oscillations d'amplitude $\gamma = 0.5 \%$ et de fréquence $f = 1 \text{ Hz}$ pendant 120 s. Ensuite, un balayage en fréquence avec une déformation $\gamma = 0.5 \%$ puis un balayage en déformation à la fréquence $f = 1 \text{ Hz}$ sont réalisés. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.19.

La solution se comporte comme un solide viscoélastique : le module élastique G' , environ égal à 600 Pa, est bien supérieur au module visqueux G'' , de l'ordre de 35 Pa. Après l'arrêt du cisaillement, la reprise de la suspension est immédiate, le rhéomètre ne permet pas de mesurer le passage de l'état

liquide à solide. L'évolution des modules avec le temps traduit un vieillissement logarithmique de la solution. Les courbes rouges sur la Figure 3.19(a) représentent les ajustements selon les équations :

$$G' = \alpha' + \beta' \log(t) \quad \text{et} \quad G'' = \alpha'' - \beta'' \log(t) \quad (3.6)$$

où $\alpha' = 500$ Pa, $\beta' = 14$ Pa, $\alpha'' = 200$ Pa et $\beta'' = 80$ Pa.



(a) Reprise des modules élastique G' (□) et visqueux G'' (○) après pré-cisaillement avec une déformation $\gamma = 0.5$ % et à la fréquence $f = 1$ Hz. Les courbes rouges représentent les ajustements du vieillissement logarithmique.

(b) Évolution des modules visco-élastiques en fonction de la fréquence pour une amplitude de déformation $\gamma = 0.5$ %. Les courbes rouges représentent les ajustements en loi de puissance de la dépendance en fréquence des modules.

(c) Évolution des modules visco-élastiques en fonction de l'amplitude de la déformation à la fréquence $f = 1$ Hz. Les pointillés indiquent les déformations caractéristiques γ_{NL} et γ_y .

FIGURE 3.19 Viscoélasticité de la solution de nanocristaux de cellulose fabriquée par l'Université de Maine à la concentration massique $C = 12.2$ % après un pré-cisaillement de $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ pendant 60 s.

L'étude des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence indique sur la Figure 3.19(b) que la suspension se comporte comme un solide de type vitreux [13]. En effet, lorsque la fréquence augmente, le module élastique G' augmente légèrement tandis que le module visqueux G'' diminue plus rapidement. Ces évolutions peuvent être ajustées par les équations suivantes, à partir des modules G'_{BF} et G''_{BF} mesurés à $f = 0.1$ Hz :

$$\frac{G'}{G'_{BF}} = a' f^{b'} \quad \text{et} \quad \frac{G''}{G''_{BF}} = a'' f^{b''} \quad (3.7)$$

où $a' = 1.0$, $b' = 0.026$, $a'' = 0.62$ et $b'' = -0.09$. La contribution visqueuse présente donc une dépendance en fréquence quatre fois plus forte que l'élasticité. Le facteur de perte $\tan \delta = G''/G'$ décroît donc avec la fréquence des oscillations.

Enfin, le balayage en déformation permet d'identifier deux déformations critiques, comme illustré sur la Figure 3.19(c). La réponse viscoélastique du système est modifiée au-delà de $\gamma_{NL} = 10$ % : G' et G'' sont sensibles à la déformation imposée, marquant alors la fin du régime linéaire. Les modules se croisent pour une déformation critique $\gamma_y = 60$ %, le matériau est alors fluidifié ($G'' > G'$).

Nous avons ainsi caractérisé totalement la suspension de nanocristaux de cellulose fabriquée par Umaine Process Development Center. Avec le dispositif de rhéologie couplée aux ultrasons de puissance, nous allons pouvoir étudier l'effet des ondes acoustiques sur de telles solutions et comparer nos résultats avec ceux déjà obtenus par les équipes de S. Shafiei-Sabet et de F. Pignon et B. Jean.

3 Fluidification sous ultrasons de puissance

La solution de nanocristaux de cellulose fabriquée par l'Université du Maine présente des caractéristiques d'un solide mou vitreux. L'étude de Gicquel et collaborateurs a montré que les propriétés rhéologiques de cette suspension étaient modifiées par l'application d'ultrasons de puissance [118]. Ces éléments nous incitent à explorer le caractère « rhéo-acoustique » de la solution de nanocristaux de cellulose. Dans cette partie, nous allons étudier la sensibilité aux ultrasons de puissance de cette solution grâce au dispositif de rhéométrie couplée aux ultrasons. La géométrie utilisée est un plan sablé en plexiglas de diamètre 50 mm.

3.1 Application d'ultrasons de puissance au repos

Dans un premier temps, nous avons appliqué les ultrasons de puissance à la solution de nanocristaux de cellulose au repos selon le protocole présenté sur la Figure 3.20. L'échantillon est d'abord caractérisé puis il est soumis à des oscillations de faible amplitude (SAOS) pendant une durée totale de 780 s. Les ultrasons sont allumés après 300 s avec une pression acoustique $P_{US} = 100$ kPa pendant 180 s. Après un pré-cisaillement, l'échantillon est à nouveau caractérisé.

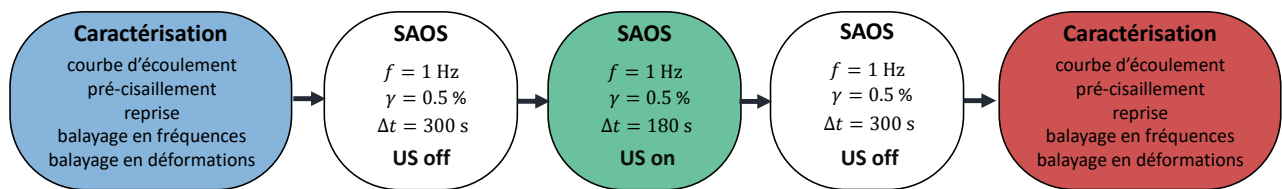


FIGURE 3.20 Description du protocole utilisé pour sonder l'effet des ultrasons sur la solution de NCC au repos.

La Figure 3.21 présente l'évolution temporelle des modules élastique G' et visqueux G'' . Avant l'application des ultrasons, les modules présentent des valeurs constantes respectivement égales à 545 Pa et 34 Pa. Lorsque les ultrasons sont allumés à l'instant $t = t_{on}$, la viscoélasticité de la suspension change brutalement. Le module élastique diminue jusqu'à 423 Pa tandis que le module visqueux augmente brusquement et atteint 9 Pa puis rediminue jusqu'à sa valeur initiale. La perte d'élasticité est irréversible sur 300 s et s'élève à 21 %.

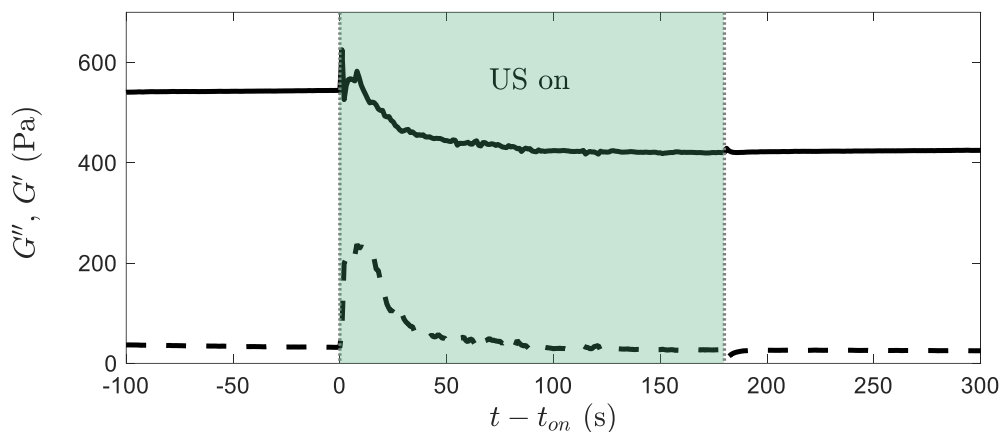


FIGURE 3.21 Évolution temporelle des modules élastique G' (-) et visqueux G'' (---). Les ultrasons sont allumés à l'instant $t = t_{on}$ et éteints au bout de 180s.

Ce premier résultat confirme que la viscoélasticité de la suspension de NCC est sensible aux ul-

trasons de puissance. Le dispositif expérimental que nous utilisons permet de suivre l'évolution des caractéristiques en fonction du temps.

Les caractérisations réalisées avant et après l'application des ultrasons vont nous permettre de mieux évaluer les modifications induites par les vibrations acoustiques. La Figure 3.22 compare les propriétés de la suspension avant et après sonication. Un premier constat est que les ultrasons de puissance ont largement modifié la viscoélasticité de la suspension : la courbe d'écoulement présente une contrainte seuil plus faible. Le spectre viscoélastique est également transformé : les modules augmentent lorsque la fréquence augmente. Pour finir, la suspension est toujours un solide mou mais sa déformation seuil γ_y a été diminuée par un facteur 10.

Néanmoins, en regardant plus précisément ces courbes, nous pouvons nous apercevoir que le module élastique mesuré à $f = 1$ Hz et $\gamma = 0.5$ % pendant la seconde caractérisation est de l'ordre de 90 Pa, cette valeur est très inférieure à celle relevée à la fin de l'application des ultrasons, de 423 Pa. Nous pouvons ainsi conclure que le pré-cisaillement imposé à la solution avant la caractérisation a modifié la viscoélasticité de la suspension. En d'autres termes, dans cette configuration, le rhéomètre ne mesure pas un effet global mais local. Le cisaillement permet d'homogénéiser les propriétés de la solution. La mesure de la viscoélasticité au repos sous ultrasons ne semble donc pas une bonne stratégie.

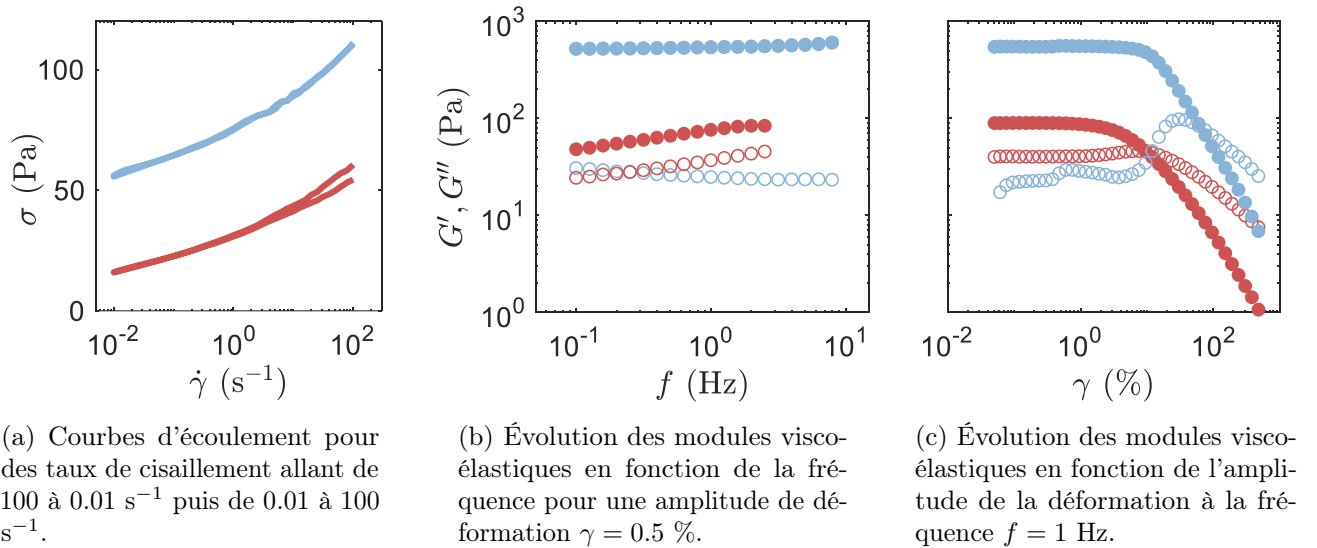


FIGURE 3.22 Viscoélasticité de la solution de nanocristaux de cellulose, fabriquée par l'Université du Maine à la concentration massique $C = 12.2$ %, avant (bleu) et après (rouge) une exposition aux ultrasons de puissance à la pression acoustique de 100 kPa pendant 180 s.

La viscoélasticité de la solution en fonction de la déformation a été étudiée dans la partie 2.3. En particulier, la déformation γ_{NL} marquant la fin du régime linéaire a été estimée à 10 %. Selon les résultats décrits dans [A], l'effet des ultrasons de puissance sur la viscoélasticité d'une solution colloïdale au repos est contrôlé par le rapport adimensionné $\Upsilon = \gamma_{US}/\gamma_{NL}$. Si ce dernier est inférieur à $\Upsilon_c \simeq 0.1$, l'effet des ultrasons n'est pas mesurable sur les modules viscoélastiques. Dans le cas de la solution de nanocristaux de cellulose, ce rapport est égal à 0.087 pour une amplitude de vibration maximale. Cet ordre de grandeur pourrait expliquer l'effet non reproductible des ultrasons de puissance sur la solution de nanocristaux de cellulose au repos.

Pour cette suspension colloïdale, une étude sous oscillations de faible amplitude est donc exclue. Néanmoins, il est possible de sonder l'effet des ultrasons de puissance sur la viscosité de la solution lorsque celle-ci est soumise à un écoulement.

3.2 Viscosité sous ultrasons de puissance

La deuxième stratégie adoptée est de mettre en écoulement la solution avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, et ainsi d'accéder à une mesure de viscosité. Ce dispositif permet le suivi temporel de cette grandeur, jamais réalisé auparavant, pour une suspension de nanocristaux de cellulose.

Dans un premier temps, nous étudions l'influence du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour une pression acoustique donnée, puis à taux de cisaillement fixé, nous nous intéressons à l'influence de la pression acoustique P_{US} .

Influence du taux de cisaillement

La viscosité de la solution de nanocristaux de cellulose est mesurée en fonction du temps avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Pendant les deux premières minutes ($-120 < t < 0$ s), la viscosité est mesurée. À l'instant $t = 0$ s, les ultrasons sont allumés avec une pression acoustique $P_{US} = 100$ kPa et sont ensuite éteints lorsque la viscosité a atteint un régime stationnaire à $t = t_{US}$. Ce temps t_{US} d'exposition aux ultrasons peut varier entre 120 s et 500 s. Ce protocole a été réalisé pour différents taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ allant de 1 à 200 s⁻¹. Pour chaque expérience, un nouvel échantillon est chargé dans le rhéomètre. Ainsi, la solution ne subit qu'une seule sonication. Avec ce protocole, les résultats obtenus sont reproductibles. En particulier, la viscosité après application des ultrasons n'est plus modifiée suite à un nouveau pré-cisaillement.

La Figure 3.23(a) illustre le comportement de la viscosité en fonction du temps pour trois taux de cisaillement : 1, 10 et 100 s⁻¹. Pendant les 120 premières secondes, la viscosité se stabilise autour d'une constante, que nous estimons à $\eta_0 = \langle \eta(-20 < t < 0) \rangle$. De par le caractère rhéo-fluidifiant du gel de nanocristaux de cellulose, la viscosité initiale η_0 diminue lorsque le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ augmente. Lorsque les ultrasons sont allumés, la viscosité η chute brusquement jusqu'à atteindre une valeur stationnaire η_f à $t = t_{US}$. Une fois les ultrasons éteints, la viscosité η reste stable autour de la valeur η_f et ne reprend pas sa valeur initiale η_0 .

La chute de la viscosité suite à l'application d'ultrasons semble suivre un modèle de décroissance exponentielle : en échelle semi-logarithmique, la viscosité présente l'aspect d'une droite de pente négative. À partir des viscosités initiale η_0 et finale η_f , nous avons ajusté les données par :

$$\eta(t) = \eta_f + (\eta_0 - \eta_f) \exp(-t/\tau) \quad (3.8)$$

où τ est le temps caractéristique de décroissance tel que $\eta(\tau) = \eta_f + (\eta_0 - \eta_f) \exp(-1)$. À partir de ces paramètres, la viscosité normalisée $(\eta - \eta_f)/(\eta_0 - \eta_f)$ est tracée en fonction de t/τ sur la Figure 3.23(b). Ainsi, un comportement universel, indépendant du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ imposé, est mis en évidence.

Pour étudier l'influence du taux de cisaillement sur la chute de viscosité, deux grandeurs sont intéressantes. D'une part, le temps caractéristique τ nous renseigne sur la cinétique du phénomène. D'autre part, la variation relative de viscosité $(\eta_f - \eta_0)/\eta_0$ permet d'en caractériser l'amplitude. Les Figures 3.23(c-d) illustrent les évolutions respectives de ces paramètres en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Ce dernier ne semble pas avoir d'influence significative sur le temps caractéristique τ , de l'ordre de 50 s, même si pour de forts taux de cisaillement, le phénomène semble plus lent ($\tau \simeq 100$ s). L'amplitude de la chute de viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement et est égale à environ 80 %.

Après ces premiers résultats, nous pouvons conclure que sous écoulement, la solution de nanocristaux de cellulose est sensible aux ultrasons de puissance. La viscosité diminue irréversiblement de manière exponentielle avec le temps. Le taux de cisaillement imposé $\dot{\gamma}$ n'a pas d'influence notable sur le phénomène dès lors que la viscosité a atteint un état final stationnaire.

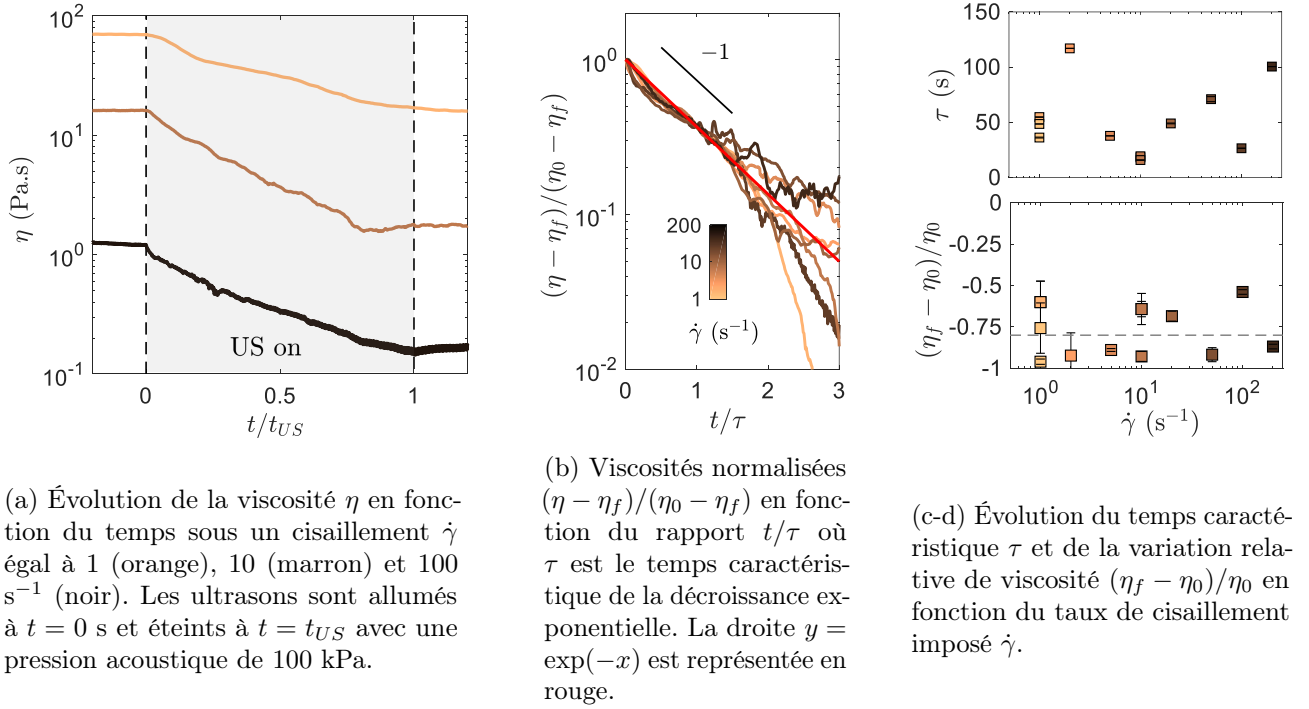


FIGURE 3.23 Effet des ultrasons de puissance à la pression acoustique $P_{US} = 100$ kPa sur la viscosité de la solution de nanocristaux de cellulose pour différents taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Influence de la pression acoustique

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ ne semble pas avoir d'influence particulière sur la dynamique du phénomène lorsque les ultrasons sont appliqués avec une pression acoustique $P_{US} = 100$ kPa. En se plaçant à taux de cisaillement fixé, nous allons étudier l'influence de la pression acoustique P_{US} .

D'après les résultats précédents, le choix du taux de cisaillement n'est pas décisif pour observer un effet des ultrasons. Néanmoins, à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, le phénomène semble être plus rapide ($\tau \sim 20 \text{ s}$). Ainsi, pour éviter que le transducteur ne chauffe trop, la viscosité de la solution de nanocristaux de cellulose est mesurée en fonction du temps avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Pendant les deux premières minutes ($-120 < t < 0 \text{ s}$), la viscosité est mesurée. À l'instant $t = 0 \text{ s}$, les ultrasons sont allumés avec une pression acoustique P_{US} et sont ensuite éteints à $t = 120 \text{ s}$. Ce protocole a été réalisé pour différentes pressions acoustiques allant de 0 à 135 kPa. Pour chaque expérience, un nouvel échantillon est chargé dans le rhéomètre, ainsi, la solution ne subit qu'une seule sonication.

La Figure 3.24(a) illustre le comportement de la viscosité en fonction du temps pour différentes pressions acoustiques. Pendant les 120 premières secondes, la viscosité se stabilise autour d'une constante, que nous estimons à $\eta_0 = \langle \eta(-20 < t < 0) \rangle = 12.2 \pm 1.5 \text{ Pa.s}$. Lorsque les ultrasons sont allumés, la viscosité η chute brusquement jusqu'à atteindre une valeur stationnaire η_f à $t = 120 \text{ s}$. Une fois les ultrasons éteints, la viscosité η est stable autour de la valeur η_f et ne reprend pas sa valeur initiale η_0 .

Comme précédemment, la dynamique de la viscosité sous ultrasons peut être modélisée par une décroissance exponentielle comme le montre la Figure 3.24(b). La solution de nanocristaux de cellulose est fluidifiée de manière irréversible sous ultrasons de puissance couplés à un écoulement. Sa viscosité η peut perdre jusqu'à un facteur 10 pour une pression acoustique $P_{US} = 135 \text{ kPa}$.

Les Figures 3.24(c-d) mettent en évidence l'influence de la pression acoustique P_{US} sur cette fluidification. Le temps caractéristique τ et la variation relative de la viscosité $(\eta_f - \eta_0)/\eta_0$ diminuent

linéairement lorsque la pression acoustique augmente. L'effet des ultrasons est donc d'autant plus rapide et important avec la pression acoustique.

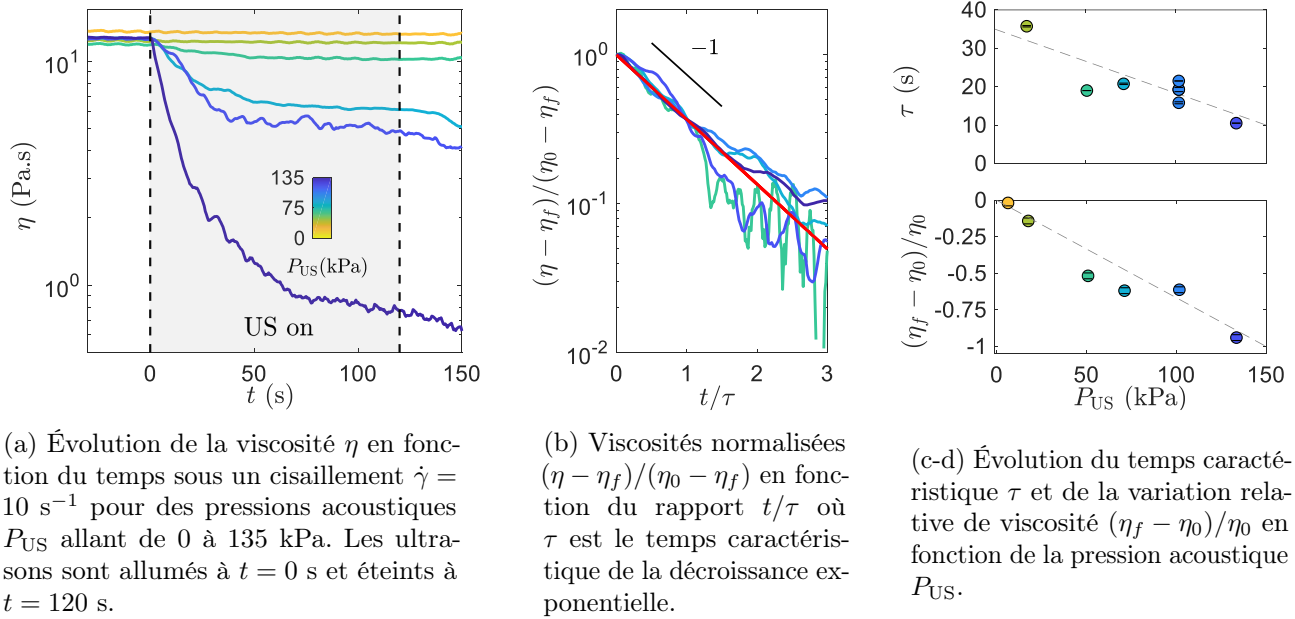


FIGURE 3.24 Effet des ultrasons de puissance sur la viscosité de la solution de nanocristaux de cellulose sous un écoulement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ pour différentes pressions acoustiques P_{US} .

Ainsi, ces résultats nous permettent de conclure que la solution de nanocristaux de cellulose peut être fluidifiée de manière irréversible sous écoulement grâce aux ultrasons de puissance. Avec la pression acoustique P_{US} utilisée, il est possible de choisir la rapidité et l'amplitude de la chute de la viscosité.

Ce changement notable de viscosité peut avoir des conséquences sur la viscoélasticité de la solution, il est donc nécessaire de caractériser la solution après l'application d'ultrasons.

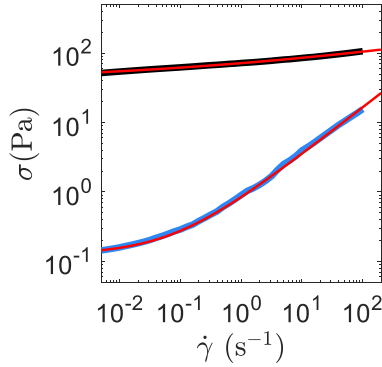
3.3 Effet des ultrasons sur la viscoélasticité de la solution

Les ultrasons de puissance fluidifient la solution de nanocristaux de cellulose lorsque qu'elle est soumise à un écoulement, la viscosité peut être diminuée de 80 %. Nous avons déjà vu que les ultrasons de puissance appliqués sous oscillations modifient les propriétés rhéologiques de la suspension. Pour toutes ces raisons, il est légitime de s'interroger sur l'effet des ultrasons sur les caractéristiques viscoélastiques de la solution.

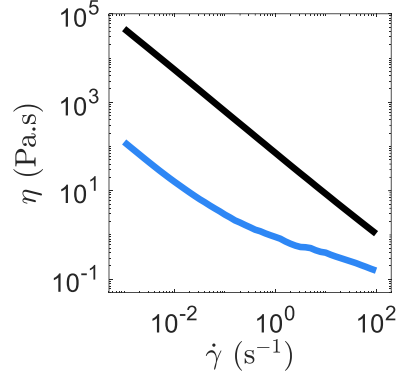
Pour répondre à cette question, deux caractérisations strictement identiques de la solution sont réalisées, avant et après l'application d'ultrasons. D'abord, la courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ de la solution est évaluée. Puis après un pré-cisaillement de 100 s^{-1} , le rhéomètre mesure les modules viscoélastiques G' et G'' sous des oscillations de faible amplitude $\gamma = 0.5 \%$ et de fréquence $f = 1 \text{ Hz}$. Ensuite, un balayage en fréquence à la déformation $\gamma = 0.5 \%$ est réalisé suivi d'un balayage en déformation à la fréquence $f = 1 \text{ Hz}$. Les ultrasons sont appliqués entre les deux caractérisations, sous un taux de cisaillement égal à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, avec une pression acoustique $P_{US} = 100 \text{ kPa}$.

Les résultats des deux caractérisations sont présentés sur les Figures 3.25 et 3.26. Ces tracés mettent en évidence les changements majeurs induits par les ultrasons.

En premier lieu, la comparaison des courbes d'écoulement avant et après sonication, représentée sur la Figure 3.25(a) nous informe sur le comportement de la suspension lorsqu'elle est soumise à un cisaillement. Après sonication (courbe bleue), la contrainte en fonction du cisaillement est largement diminuée. Sa variation en fonction du cisaillement est également modifiée, il est toujours possible d'ajuster la courbe par un modèle de type Herschel-Bulkley mais les paramètres obtenus, $\sigma_y = 0.125$ Pa, $K = 0.91$ SI et $n = 0.68$, sont sensiblement différents.



(a) Contrainte σ pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ allant de 100 à 0.005 s^{-1} . Les courbes rouges correspondent aux ajustements par un modèle Herschel-Bulkley.



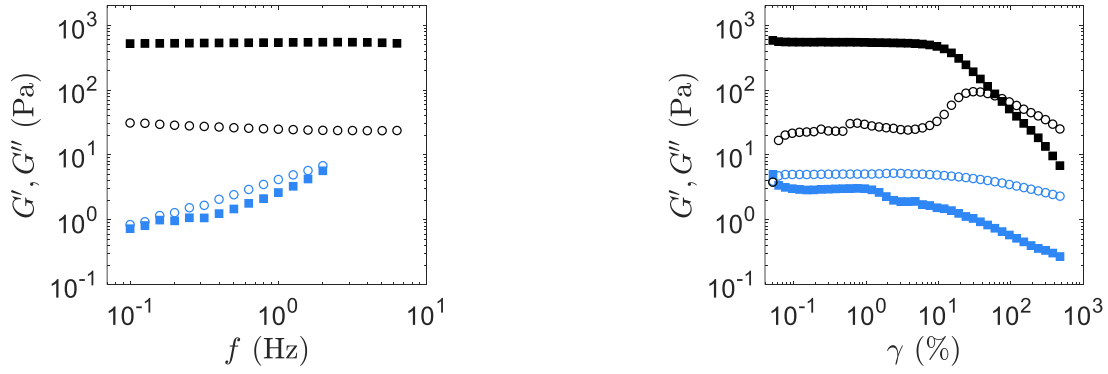
(b) Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ imposé de 100 à 0.005 s^{-1} .

FIGURE 3.25 Comportement sous écoulement de la solution de nanocristaux de cellulose, fabriquée par l'Université du Maine à la concentration massique $C = 12.2 \%$, avant (noir) et après (bleu) une exposition aux ultrasons de puissance à la pression acoustique de 100 kPa pendant 180 s sous un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

Nous observons le même type de changement sur la viscosité, illustré sur la Figure 3.25(b), que ceux mis en évidence par S. Shafiei-Sabet et collaborateurs [112] et F. Pignon et B. Jean [118]. Une fois soniquée, la solution présente une viscosité semblable à celle d'un cristal liquide. Pour de faibles taux de cisaillement, dans ce cas jusqu'à $\dot{\gamma} \sim 3 \text{ s}^{-1}$, la viscosité décroît avec le taux de cisaillement jusqu'à présenter une rupture de pente. Celle-ci peut s'interpréter en considérant les arrangements des domaines cholestériques. En effet, sous un cisaillement faible, ces derniers s'alignent facilitant l'écoulement [112]. Puis pour des taux de cisaillement plus élevés, les domaines s'orientent selon la même direction et coalescent : ce sont désormais les fagots qui s'alignent selon l'écoulement.

Les résultats de la Figure 3.26 confirment que les ultrasons de puissance couplés à un écoulement ont transformé la suspension en un liquide. En effet, les balayages en fréquence et en déformation nous indiquent que le module élastique G' est désormais inférieur au module visqueux G'' quelles que soient la fréquence et la déformation. Aussi, la viscoélasticité de la suspension de NCC s'est effondrée : $G' = 3 \pm 0.06 \text{ Pa}$ et $G'' = 5 \pm 0.07 \text{ Pa}$ après sonication.

Ces résultats permettent de conclure que les ultrasons de puissance appliqués lors d'un cisaillement conduisent à un liquide viscoélastique. Les vibrations acoustiques ont significativement changé les propriétés de la suspension sans en modifier la concentration ni la force ionique. À partir de là, il est envisageable de considérer que les vibrations acoustiques permettent de changer la phase de la solution de nanocristaux de cellulose en apportant une énergie suffisante pour atteindre un état hors-équilibre plus stable. Il est maintenant indispensable de s'intéresser à l'organisation de la solution après sonication pour confirmer cette hypothèse.



(a) Évolution des modules viscoélastiques G' , G'' en fonction de la fréquence f pour une amplitude de déformation $\gamma = 0.5$ %.

(b) Évolution des modules viscoélastiques G' , G'' en fonction de l'amplitude γ de la déformation à la fréquence $f = 1$ Hz.

FIGURE 3.26 Viscoélasticité de la solution de nanocristaux de cellulose, fabriquée par l'Université du Maine à la concentration massique $C = 12.2$ %, avant (noir) et après (bleu) une exposition aux ultrasons de puissance à la pression acoustique de 100 kPa pendant 180 s sous un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

4 Effets des ultrasons de puissance sur l'organisation de la suspension

Au début de ce chapitre, nous avons caractérisé la suspension de nanocristaux de cellulose à trois échelles : nanométrique, micrométrique et millimétrique. Elle est constituée de fagots de dimensions moyennes $330 \times 45 \times 6.5 \text{ nm}^3$ ($L_a \times D_a \times H_a$), qui s'organisent sous la forme d'un cholestérique de pas $p = 13.9 \pm 0.1 \text{ }\mu\text{m}$, s'arrangeant ensuite dans des domaines de tailles moyenne $l = 500 \pm 150 \text{ }\mu\text{m}$. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de ces grandeurs en fonction du traitement subi par la solution.

Dans ce but, après chaque sonication dans le rhéomètre en configuration plan-plan, la suspension est récupérée dans un eppendorf. Ce volume d'environ 0.5 mL est utilisé pour remplir une cellule d'observation, dont la fabrication est décrite dans la partie 3. Celle-ci est ensuite placée dans un microscope à polariseurs croisés. Environ vingt images sont alors enregistrées à différents endroits de l'échantillon. Ces données nous informent sur l'organisation millimétrique et microscopique de la suspension.

4.1 Organisation des domaines biréfringents

Dans la partie précédente, nous avons mesuré l'effet des ultrasons de puissance couplés à un cisaillement sur la suspension de NCC dans différentes conditions. Pour chaque cas, nous avons pu réaliser des images de ces solutions soniquées. L'organisation des domaines biréfringents peut donc être quantifiée en fonction de la pression acoustique P_{US} imposée mais également du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

La Figure 3.27 illustre une partie des résultats obtenus. Elle met en évidence l'influence de la pression acoustique P_{US} : il y figure trois images de suspensions soniquées respectivement avec une pression $P_{US} = 0 \text{ kPa}$, $P_{US} = 50 \text{ kPa}$ et $P_{US} = 135 \text{ kPa}$. Un premier résultat est que les ultrasons de puissance ont un effet significatif sur la taille des domaines biréfringents. En effet, les domaines millimétriques de la suspension soniquée sont très différents des domaines de la suspension soniquée à la pression acoustique maximale, de l'ordre de la centaine de micromètres. Un deuxième constat rapide est que l'image de la suspension non soniquée est anisotrope tandis que celle de la solution soumise aux ultrasons est isotrope et présente un grand nombre de domaines.

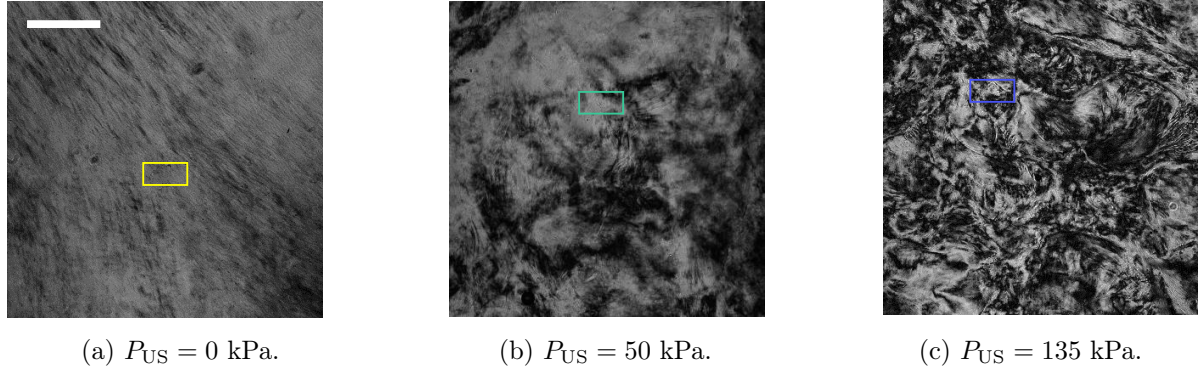


FIGURE 3.27 Images au microscope à polariseurs croisés de solutions de nanocristaux de cellulose après une exposition à des ultrasons de puissance à la pression acoustique P_{US} pendant 120 s sous un cisaillement de $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. La barre d'échelle correspond à 500 μm .

Ces images rappellent celles obtenues par S. Shafiei-Sabet [112]. Cependant, les auteurs décrivent le phénomène inverse : plus l'énergie introduite est importante, plus la taille des domaines biréfringents augmente. Il est donc important de bien contextualiser : la suspension que nous utilisons est un solide mou vitreux tandis que cette équipe travaille sur une solution de NCC de type gel, fabriquée par leur soin à partir de pâte à papier d'épicéa [120]. De plus, les énergies mises en jeu ne sont pas les mêmes. Dans notre cas, l'énergie par unité de gramme introduite est de l'ordre de 18 kJ/g tandis qu'ils estiment leur énergie à 5 kJ/g. La différence entre la morphologie des particules est également un facteur à prendre en compte. Ils disposent de nanocristaux individuels de longueur 100 nm et de largeur 7 nm.

Pour quantifier ces observations, la taille des domaines biréfringents l est mesurée sur une vingtaine d'images selon la méthode décrite en partie 2.2. Les résultats sont tracés sur la Figure 3.28.

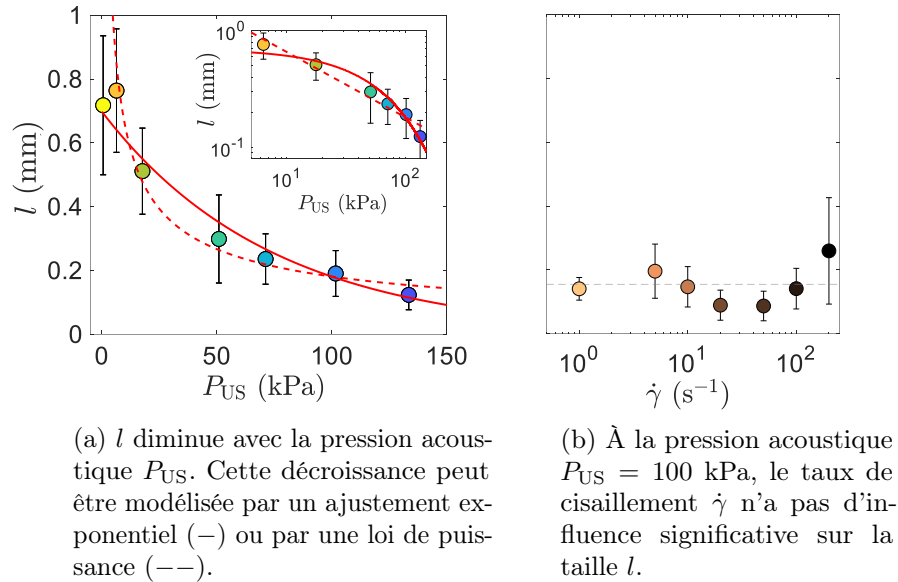


FIGURE 3.28 Évolution de la taille des domaines biréfringents l en fonction de la pression acoustique P_{US} et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Comme observé sur les images, la pression acoustique P_{US} tend bien à diminuer la taille des domaines l . Pour une pression acoustique nulle, la taille des domaines biréfringents est de l'ordre de 700 μm tandis que pour une pression maximale, celle-ci équivaut à 175 μm . Nous avons essayé d'ajuster cette évolution drastique par deux modèles. Un premier se basant sur une décroissance exponentielle

$l = l_0 \exp(-P_{\text{US}}/P_{\text{US}}^*)$ correspond à la ligne rouge continue sur la Figure 3.28(a). Il introduit deux paramètres : une longueur de domaine initiale $l_0 = 700 \mu\text{m}$ et une pression acoustique critique $P_{\text{US}}^* = 75 \text{ kPa}$. Les ultrasons agiraient comme un processus mettant en jeu une énergie d'activation. Néanmoins, le tracé de l en fonction de la pression acoustique P_{US} en échelle log-log suggère une évolution en loi de puissance $l \propto P_{\text{US}}^{-\alpha}$ avec $\alpha = 0.559$. Ce deuxième ajustement diverge à pression acoustique nulle. Cela reviendrait à dire que la suspension forme un seul domaine cholestérique. Malgré la difficulté pour choisir un modèle, ces résultats sont encourageants. Ils permettent en effet de choisir la taille des domaines biréfringents l à partir de la pression acoustique P_{US} imposée.

Le cisaillement, quant à lui, ne semble pas avoir d'influence sur la taille des domaines. Cette observation est rassurante puisque la chute de viscosité était déjà indépendante de ce paramètre. De plus, lors de la préparation de la cellule d'observation, la solution subit des cisaillements inévitables. Si ce paramètre avait joué un rôle sur la taille des domaines, nos expériences en auraient été que plus compliquées.

La chute de la viscosité de la suspension sous ultrasons couplés à un cisaillement peut s'expliquer par la diminution de la taille des domaines biréfringents. Ces derniers peuvent facilement être déformés et se mouvoir sous un cisaillement. Pour la solution de nanocristaux de cellulose non soniquée, les domaines sont tellement grands qu'ils sont bloqués. La fluidification sous cisaillement peut alors être attribuée à la déformation de ces domaines puis à la rupture du solide mou. Pour une solution soniquée, les domaines biréfringents sont petits et bien inférieurs à la taille de l'échantillon. Sous un faible écoulement, ils peuvent donc s'aligner puis se casser, introduisant alors une rupture de pente dans la viscosité, typique d'un alignement des particules dans la direction de l'écoulement [112]. Ces particules sont, dans notre cas, les fagots de nanocristaux de cellulose indivisibles.

La suspension de nanocristaux de cellulose est un cristal liquide cholestérique dont le pas est de $13.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Au début de ce chapitre, nous avons vu que celui-ci pouvait être modifié de manière réversible par le cisaillement et les ultrasons. Avec ces expériences, nous pouvons quantifier l'influence des ultrasons sous cisaillement sur le pitch.

4.2 Évolution du pas cholestérique

En observant de plus près les images présentées dans la partie précédente, il est possible d'observer le pas du cholestérique. La Figure 3.29 présente les agrandissements des zones colorées en Figure 3.27. Sous chaque image, un profil d'intensité est tracé selon la direction perpendiculaire à la structure mettant en évidence une longueur caractéristique. La période des oscillations λ est de plus en plus petite lorsque la pression acoustique P_{US} augmente.

Pour quantifier cette observation, la méthode présentée dans la partie 2.2 est utilisée sur une vingtaine d'images pour différentes conditions de sonication. Les évolutions du pas cholestérique p en fonction de la pression acoustique P_{US} et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont tracés sur la Figure 3.30.

Les ultrasons de puissance couplés à un cisaillement induisent une diminution du pas cholestérique p . Ce dernier peut varier d'environ $p = 15 \mu\text{m}$ à $p = 12 \mu\text{m}$ en fonction de la pression acoustique P_{US} . Cette décroissance linéaire est légère mais notable. Le cisaillement, quant à lui, ne semble là encore pas jouer de rôle particulier.

Ce résultat est contraire à celui observé par S. Shafiei-Sabet et collaborateurs. Dans leur étude, ils montrent que la taille du « pitch » augmente avec l'énergie introduite. Ils expliquent que les interactions entre les nanocristaux sont plus faibles suite à au relargage d'ions entre les NCC non éliminés par la dialyse lors de la synthèse. Il en résulte un pas cholestérique plus important car les hélices sont moins comprimées.

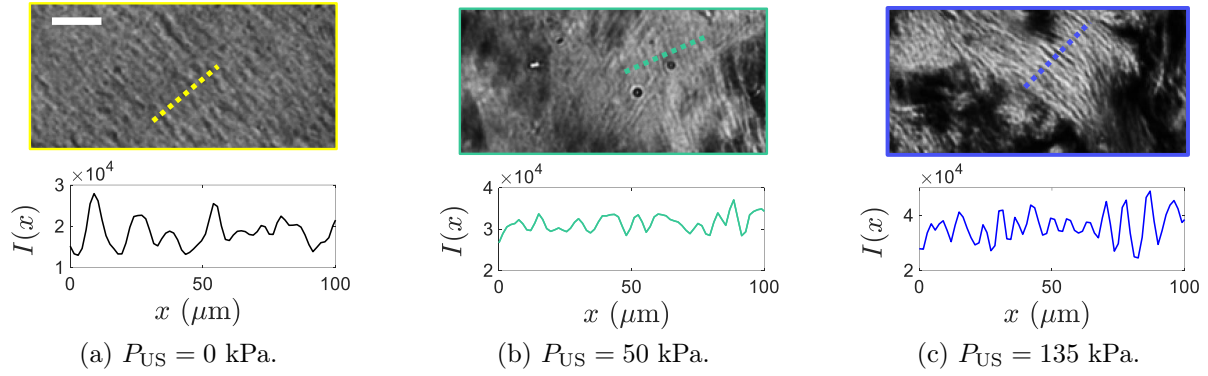


FIGURE 3.29 Zooms dans les zones indiquées par un rectangle coloré sur les images présentées en Figure 3.27. Le profil d'intensité tracé en-dessous de chaque image permet de comparer la taille caractéristique λ en fonction de la pression acoustique P_{US} . La barre d'échelle correspond à $50 \mu\text{m}$.

Dans notre cas, la sonication est réalisée sous cisaillement et il faut se rappeler que le pas est une mesure moyennée sur l'ensemble des images. Cela signifie qu'en moyenne, dans la suspension soniquée, le pas cholestérique est plus faible que dans la suspension non soniquée. Nous pouvons interpréter ce résultat en attribuant cette décroissance du pas cholestérique à une augmentation locale de la concentration en particules. Autrement dit, la suspension soniquée est composée de deux phases : une phase cholestérique majoritaire et un liquide isotrope en faible quantité. Celui-ci moins dense n'est pas visible sur les images. Les ultrasons de puissance seraient donc un moyen de passer d'une solution de type cristal liquide à une suspension biphasique sans changer la concentration.

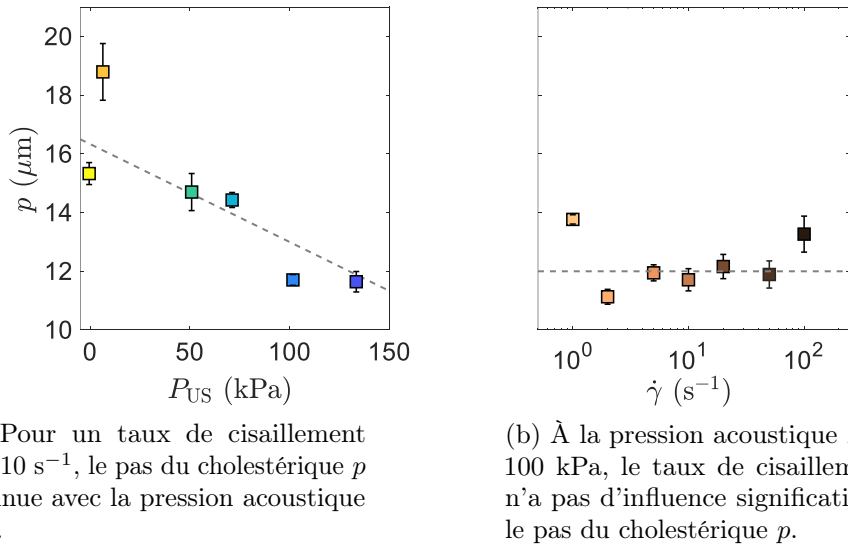


FIGURE 3.30 Évolution du pas du cholestérique p en fonction de la pression acoustique P_{US} et du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Une autre possibilité d'interprétation est d'attribuer les modifications induites par les ultrasons à un changement de la morphologie des particules composant notre suspension comme celui observé par l'équipe de F. Pignon et B. Jean [118].

4.3 Morphologie des amas de nanocristaux

Les ultrasons de puissance peuvent affecter la morphologie des particules composant la suspension de nanocristaux de cellulose, comme l'a montré l'équipe de F. Pignon et B. Jean [118]. Dans cette partie, nous allons donc étudier les potentielles différences entre les particules avant et après sonication dans le dispositif de rhéologie couplée aux ultrasons de puissance.

Deux types d'images ont été réalisés pour établir une statistique correcte des dimensions des particules. Des images au microscope à force atomique permettent de caractériser la hauteur H_a des particules tandis que le microscope électronique à transmission nous informe sur la longueur L_a et la largeur D_a des fagots. Précédemment, nous avons déjà caractérisé la morphologie de la suspension non soniquée, c'est-à-dire la solution fournie par l'Université du Maine. Pour étudier l'effet des ultrasons de puissance sur la taille des particules, nous avons dilué une solution ayant été soumise à des ultrasons à la puissance $P_{US} = 135$ kPa pendant 200 s sous un cisaillement $\dot{\gamma} = 10$ s⁻¹.

Sur la Figure 3.31, des exemples d'images nous permettent de comparer les amas de nanocristaux. À première vue, il ne semble pas avoir de différence majeure sur la morphologie des particules. Ces dernières se présentent dans les deux cas sous la forme d'amas de nanocristaux individuels, la polydispersité semble élevée quel que soit le traitement subi par la solution. En effet, une étude statistique réalisée sur ces particules montre que la suspension soniquée est composée de particules ayant des dimensions en moyenne de $L_a^s = 280 \pm 60$ nm, $D_a^s = 37 \pm 8$ nm soit un premier rapport d'aspect égal à $L_a^s/D_a^s \sim 7.5$ et une hauteur $H_a^s = 5.7 \pm 1$ nm donnant un deuxième rapport d'aspect $L_a^s/H_a^s \sim 49$. Ces ordres de grandeur sont tout à fait comparables à ceux observés dans le cas de la suspension de nanocristaux de cellulose non soniquée, respectivement $L_a/D_a \sim 7$ et $L_a/H_a \sim 50$.

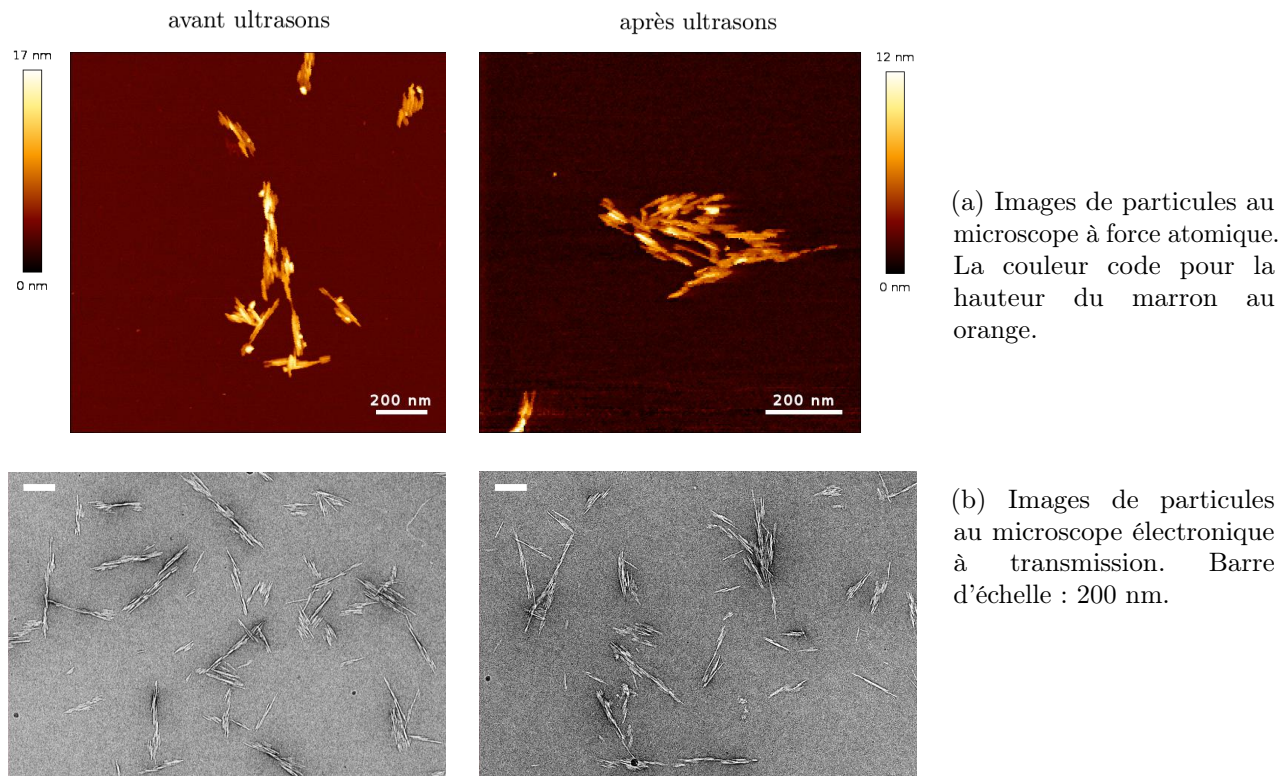


FIGURE 3.31 Comparaison de la morphologie des particules de cellulose par microscopie à force atomique (haut) et par microscopie à transmission électronique (bas). À gauche, les particules sont issues d'une dilution de la suspension de NCC non soniquée, à droite, d'une solution soumise aux ultrasons pendant 200 s avec une pression acoustique $P_{US} = 135$ kPa, sous un cisaillement $\dot{\gamma} = 10$ s⁻¹.

F. Pignon et B. Jean observent un net changement dans la morphologie des particules à la fois en microscopie électronique à transmission et en microscopie à force atomique. Les ultrasons induisent une diminution de la largeur des amas et donc une augmentation du rapport d'aspect de 1.9 à 6. Ce changement de dimensions géométriques a un impact direct sur la phase de la suspension au regard du diagramme de phase présenté sur la Figure 3.7(b). En effet, cela reviendrait à se déplacer d'une phase vitreuse à une phase fluide. En comparant avec nos résultats, il semble que les légères évolutions observées dans notre cas ne permettent pas un tel déplacement dans le diagramme et donc ne peuvent pas expliquer les changements observés sur les propriétés de la solution.

Pour conclure, les ultrasons de puissance couplés à un cisaillement modifient légèrement la morphologie des particules constituant la suspension de nanocristaux de cellulose à la concentration massique de $C = 12.2 \%$ mais cet effet est insuffisant pour expliquer les modifications de la viscoélasticité de la suspension.

5 Discussion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des ultrasons de puissance sur les propriétés d'une suspension de nanocristaux de cellulose. Le procédé de fabrication de cette solution n'étant pas connu précisément, nous avons d'abord caractérisé la suspension. Ces particules sont des amas de nanocristaux de cellulose de longueur moyenne $L_a \simeq 330 \pm 75$ nm, de largeur moyenne $D_a \simeq 45 \pm 10$ nm et d'épaisseur moyenne $H_a \simeq 6.5 \pm 1.5$ nm. Ces fagots sont composés d'environ une dizaine de nanocristaux individuels. Une suspension de ces amas à la concentration $C = 12.2 \%$ se présente sous la forme d'un cholestérique de pas $p = 13.9 \pm 0.1$ μm . Entre polariseur et analyseur croisés, elle apparaît comme biréfringente avec des domaines de longueur caractéristique $l = 500 \pm 150$ μm . Ce matériau présente les propriétés viscoélastiques d'un solide mou de type vitreux.

Nous avons alors étudié, grâce au dispositif couplant rhéologie et ultrasons de puissance, l'effet de vibrations acoustiques sur les propriétés de cette solution.

Le résultat majeur de cette étude est que les ultrasons de puissance couplés à un cisaillement entraînent une diminution drastique de la viscosité de la solution. La viscosité décroît de manière exponentielle avec le temps et peut perdre jusqu'à 80 % de sa valeur initiale en fonction de la pression acoustique P_{US} imposée. Ce paramètre contrôle également la cinétique de l'effet : plus la pression acoustique augmente, plus la décroissance est rapide. Aussi, cet effet est irréversible et ne dépend pas du taux de cisaillement imposé.

Le deuxième résultat de cette étude est que les ultrasons de puissance modifient radicalement la viscoélasticité de la solution. Celle-ci passe d'un solide mou de type vitreux, ayant les propriétés d'un fluide à seuil, à un liquide viscoélastique se rapprochant d'un liquide newtonien.

L'organisation des particules dans la suspension est également largement modifiée par les vibrations acoustiques couplées à un cisaillement et cela constitue le troisième résultat de cette étude. La taille des domaines biréfringents l diminue rapidement avec la pression acoustique P_{US} , elle passe d'environ 700 μm à environ 150 μm pour une pression acoustique maximale. De plus, le pas cholestérique p diminue lorsque la puissance acoustique augmente. Les vibrations acoustiques modifient également légèrement le rapport d'aspect des fagots.

Ces résultats encourageants peuvent être comparés aux études précédemment menées par les équipes de S. Shafiei-Sabet et de F. Pignon et B. Jean. En premier lieu, nous observons, comme eux, une chute irréversible de la viscosité de la suspension. Avec cette étude, nous avons pu compléter ces premiers résultats et modéliser la décroissance de la viscosité lorsque la suspension est soumise aux ultrasons sous

cisaillement. Ainsi, il est possible de prédire la valeur finale de la viscosité en fonction de la pression acoustique imposée.

Dans un deuxième temps, nous avons également observé les modifications des propriétés viscoélastiques de la suspension. Ces dernières sont la conséquence d'un changement dans l'organisation des particules. En effet, la taille des domaines biréfringents est diminuée après sonication sous cisaillement, ces derniers se déforment plus facilement que les domaines biréfringents de la solution non soniquée. L'ordre à grande échelle a été ainsi supprimé par les ultrasons de puissance. Cela a pour conséquence de modifier sensiblement la courbe d'écoulement de la solution, qui prend désormais l'allure de celle d'un cristal liquide. Celle-ci se décompose en trois zones distinctes : pour de faibles taux de cisaillement, un régime rhéo-fluidifiant est observé et correspond à l'alignement des domaines du cristal liquide, ensuite un plateau sur la viscosité indique que tous les domaines sont orientés dans la même direction puis pour les forts taux de cisaillement, un deuxième régime rhéo-fluidifiant se met en place. Celui-ci est la conséquence d'une rupture des domaines et d'un alignement des particules individuelles.

La suspension de nanocristaux de cellulose était donc figée dans une configuration proche d'un verre avec une organisation bloquée de ses domaines. Les ultrasons induisent une faible déformation oscillante à haute fréquence sur la suspension, qui couplée à un écoulement, permet aux particules de franchir une barrière énergétique et de se réarranger. Les vibrations acoustiques sous cisaillement ont donc permis à la solution de changer de phase, c'est-à-dire de passer d'un verre hors-équilibre à un fluide à l'équilibre thermodynamique où coexistent une phase nématique et un liquide isotrope. Cela est également visible sur le pas du cholestérique, celui-ci est diminué par l'application d'ultrasons de puissance. Le matériau est donc désormais composé de deux phases. Une phase nématique chirale majoritaire plus concentrée en particules avec un « pitch » plus faible et une phase minoritaire constituée d'un liquide isotrope. Ceci est visible sur la courbe d'écoulement de la suspension soniquée par la présence d'une rupture de pente. La transition de phase est rendue possible par l'apport d'énergie *via* les vibrations acoustiques : la solution adopte une configuration plus stable énergétiquement, expliquant le caractère irréversible de ce phénomène.

Nous avons ainsi proposé un mécanisme d'action des ultrasons sur une telle suspension de nanocristaux de cellulose. La Figure 3.32 illustre ce dernier avec des schémas et résume l'organisation des particules en solution.

Pour confirmer ce mécanisme, certaines expériences peuvent être menées. Tout d'abord, nous pourrions réaliser une courbe d'écoulement de la suspension juste après application des ultrasons pour différentes pressions acoustiques. Cela nous permettrait de mettre en évidence plus proprement la transition de phase. Aussi, en couplant l'application d'ultrasons de puissance avec des mesures de diffusion de rayons X ou de la lumière, nous pourrions suivre la dynamique de la transition de phase sur l'organisation de la suspension. En particulier, ces techniques nous informeraient sur l'évolution temporelle du pas cholestérique, paramètre déterminant dans le changement de phase. La fluidification induite par les ultrasons de puissance sous écoulement est un phénomène irréversible sur quelques heures. Une étude sur des temps plus longs pourrait être intéressante pour valider une transition de phase vers un état plus stable énergétiquement. Enfin, en réalisant une sonication sur une quantité importante de la suspension, nous pourrions alors observer dans un récipient entre polariseur et analyseur croisés, la séparation des deux phases cholestérique et isotrope.

L'obtention d'un cholestérique à partir d'amas de nanocristaux de cellulose pose encore des questions. La possibilité que nous avons envisagée est qu'au sein d'un fagot, la direction des nanocristaux peut s'adapter à celle des amas voisins. Il peut néanmoins s'agir d'un artefact de mesure des microscopies électronique à transmission et à force atomique. Aussi, la suspension peut être composée de nanocristaux individuels majoritaires et de fagots minoritaires. Ces derniers se positionneraient sur les « joints de

grains » des domaines biréfringents. Cette dernière hypothèse est tout de même peu probable puisque nous n'avons observé que très peu de nanocristaux individuels en microscopies AFM et TEM. Pour s'affranchir de ce problème, une étude similaire pourrait être réalisée sur des solutions composées de nanocristaux de cellulose individuels, comme ceux de CelluForce. Nous pourrions ainsi sonder l'effet des ultrasons sous cisaillement pour de telles solutions à la composition plus contrôlée.

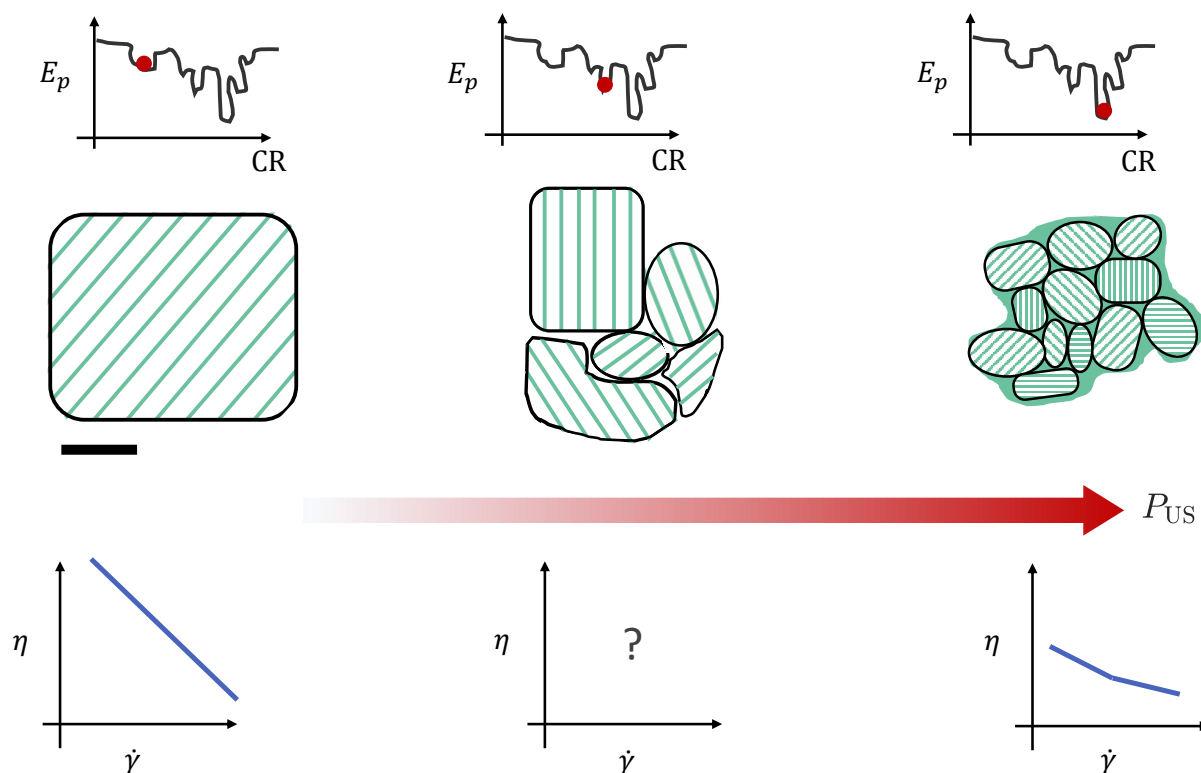


FIGURE 3.32 Proposition d'un mécanisme d'action des ultrasons de puissance sur la suspension de nanocristaux de cellulose. Celle-ci passe d'une phase composée de larges domaines à une solution biphasique plus stable énergétiquement, constituée d'une phase cholestérique avec un « pitch » faible et d'un liquide minoritaire isotrope. Barre d'échelle : 200 μm . La viscosité de la solution est drastiquement modifiée entre ces deux états.

4 Chapitre

Suspensions de silice

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié le caractère « rhéo-acoustique » d'un gel colloïdal et d'une solution de nanocristaux de cellulose. En particulier, nous avons vu que les ultrasons entraînaient une chute de la viscosité de ces matériaux. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à une suspension dense de silice. Ce travail est le fruit d'une collaboration avec Chloé Garat et Guillaume Ovarlez (Laboratoire du Futur, Bordeaux).

Après avoir caractérisé le système, nous montrerons que ces suspensions sont sensibles à l'application de vibrations acoustiques. Au repos, ces dernières tendent à ramollir le matériau et sous écoulement, ils en accélèrent la fluidification. Les suspensions denses de silice sont particulièrement rhéo-fluidifiantes. La viscosité peut diminuer de $\eta \simeq 10^5$ Pa.s à $\eta \simeq 1$ Pa.s en appliquant un taux de cisaillement variant de $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ à $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$. Dans ce chapitre, nous comparerons alors l'effet du cisaillement permanent $\dot{\gamma}$ imposé par le rhéomètre à celui du cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{\text{US}}$ induit par les ultrasons de puissance.

Sommaire

1 Suspensions denses de silice	111
1.1 Caractéristiques des particules de silice	111
1.2 Préparation de la suspension	112
1.3 Propriétés viscoélastiques des suspensions	113
1.4 Rhéo-épaississement induit par des vibrations à basse fréquence	116
2 Ramollissement de la suspension sous ultrasons de puissance	118
2.1 Évolution des modules viscoélastiques sous ultrasons de puissance	119
2.2 Conséquences irréversibles de l'effet des ultrasons	121
3 Effet des ultrasons de puissance sur l'écoulement de la suspension	122
3.1 Fluidification induite par les ultrasons	123
3.2 Comparaison de l'effet du cisaillement et de l'effet des vibrations acoustiques	125
4 Caractérisation microscopique des particules	127
4.1 Démarche expérimentale	127
4.2 Traitement des images	128
4.3 Effet du cisaillement et des ultrasons sur la taille des particules	131
5 Discussion	133

1 Suspensions denses de silice

Le matériau étudié dans ce chapitre est une suspension dense de particules de silice. Ces particules sont rugueuses et ont une taille de l'ordre de 30 μm . Dispersées dans l'eau à haute fraction massique ($\phi \gtrsim 24 \%$), elles forment une suspension dense.

1.1 Caractéristiques des particules de silice

Les suspensions étudiées dans ce chapitre sont réalisées à partir de particules de silice, produites par l'entreprise Solvay, immergées dans de l'eau distillée. Les particules sont composées d'agglomérats amorphes de diamètre de l'ordre de 18 nm, comme illustré sur la Figure 4.1(a). Ces agrégats élémentaires

s'organisent en un réseau dense possédant une dimension fractale $d_f = 2.6$ et forment à plus grande échelle une particule de silice comme le montre la Figure 4.1(b) [121]. Le diamètre des particules de silice varie énormément au sein d'un échantillon (Figure 4.1(c)). La distribution volumétrique du diamètre moyen D a été mesurée par granulométrie laser. Les résultats, présentés sur la Figure 4.1(d) permettent d'évaluer le diamètre moyen $D = 30 \mu\text{m}$. La largeur de la distribution, peut être définie comme $(d_{90} - d_{10})/d_{50} = 2.7$, avec d_x la taille en dessous de laquelle x % de l'échantillon est contenu. Ce confirme une importante polydispersité des particules.

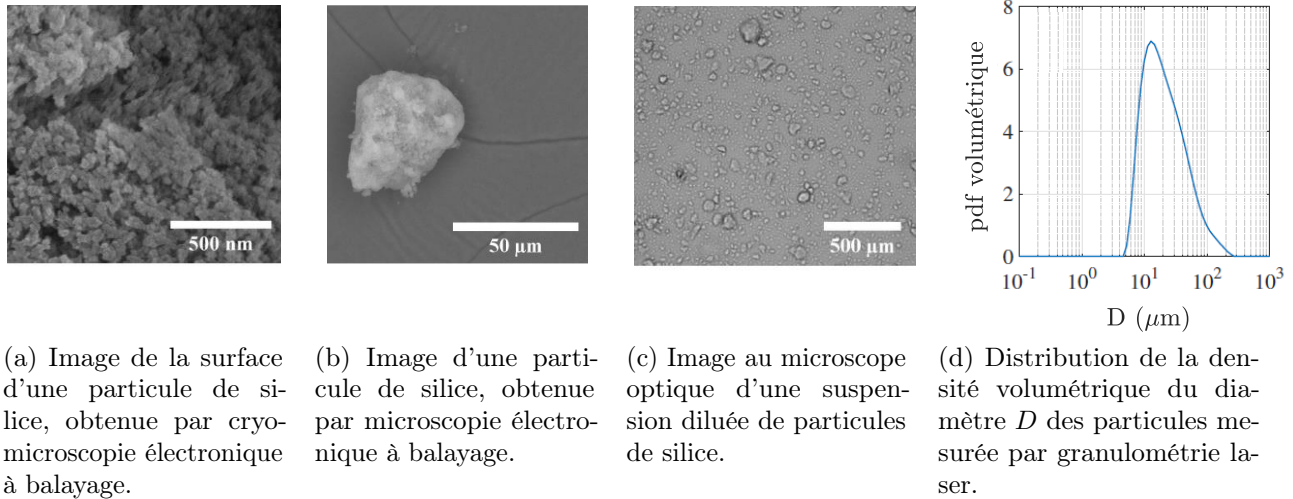


FIGURE 4.1 Caractérisation microscopique des particules de silice. Données issues d'une communication privée de C. Garat et G. Ovarlez.

La suspension de particules de silice contient des cristaux de sulfate de sodium (Na_2SO_4). En effet, ce sel précipite lors du procédé industriel de fabrication des particules. Pour obtenir une suspension, les particules sont mélangées à de l'eau distillée. De par la présence du sel, le fluide suspensif est en fait une solution aqueuse de Na_2SO_4 de concentration massique 0.5 %.

La suspension de silice étudiée dans cette thèse possède une fraction massique $\phi = 29$ %, correspondant à une fraction volumique d'environ $\phi_v \simeq 20$ %. Cette concentration étant élevée, les particules ne disposent pas de beaucoup d'espace pour se mouvoir, la suspension est qualifiée de dense et peut entraîner des phénomènes de blocage, comme les matériaux granulaires présentés en introduction dans la partie 3.1.

1.2 Préparation de la suspension

Contrairement au gel de noir de carbone et à la solution de nanocristaux de cellulose, la suspension de silice étudiée dans ce chapitre possède une fraction massique élevée en particules. La préparation d'un échantillon nécessite un protocole complexe pour obtenir une suspension homogène.

Lorsque les particules de silice sont dispersées en faible quantité dans de l'eau distillée, celles-ci forment une pâte homogène. Au-delà d'une fraction massique $\phi_m \simeq 24$ %, le mélange mécanique de la suspension ne permet pas d'obtenir une suspension homogène. Les particules s'organisent alors sous la forme de granules. Néanmoins, en appliquant des vibrations rapides à la suspension *via* un agitateur vortex, les granules se dispersent et forment alors un mélange homogène. Cet effet est visible jusqu'à une fraction massique $\phi_{rcp} \simeq 44$ % pour laquelle les particules ont une organisation aléatoire la plus compacte possible. La Figure 4.2 illustre l'aspect de la suspension pour différentes fractions massiques.

Pour préparer la suspension, nous avons mélangé les particules de silice à de l'eau distillée sous l'agitation d'un vortex pendant dix minutes. La suspension est ensuite conservée dans un tube hermétique.

tique et fréquemment renouvelée (environ toutes les trois heures). En effet, la silice est un matériau hygroscopique et capte facilement l'humidité d'une pièce, ce qui peut diminuer légèrement la fraction massique. Par exemple, nous avons mesuré que la fraction massique d'un échantillon, cinq heures après sa préparation, a chuté de $\phi = 29\%$ à $\phi = 28.4\%$.



FIGURE 4.2 Suspensions de silice à différentes fractions massiques ϕ . Pour $\phi < \phi_m \simeq 0.24$, la suspension obtenue par un mélange mécanique simple est homogène, ϕ_m est appelée fraction massique de blocage. Pour des fractions massiques $\phi > \phi_m$, le cisaillement mécanique conduit à la formation de granules. En faisant vibrer la suspension à l'aide d'un vortex, il est possible d'obtenir un mélange homogène pour des fractions massiques $0.24 \simeq \phi_m < \phi < \phi_{rcp} \simeq 0.44$. ϕ_{rcp} est la fraction massique limite pour laquelle les particules sont arrangées le plus proche possible les unes des autres. Au-delà de cette fraction limite ϕ_{rcp} , les particules mélangées au solvant ne forment plus une suspension homogène. Images issues d'une communication privée de C. Garat et G. Ovarlez.

La suspension est homogène et présente les caractéristiques d'un solide mou. Afin de mieux caractériser le système, nous avons mesuré ses propriétés viscoélastiques.

1.3 Propriétés viscoélastiques des suspensions

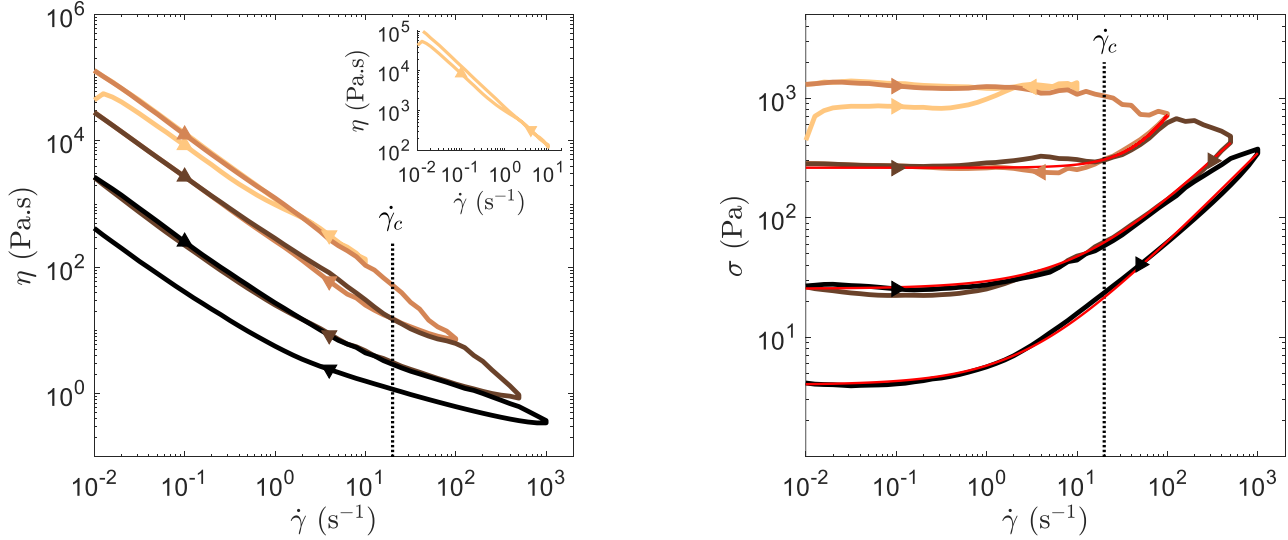
La suspension de silice de fraction massique $\phi = 29\%$ possède l'aspect d'une pâte. Dans ce paragraphe, nous présentons ses propriétés viscoélastiques mesurées à l'aide d'un rhéomètre muni d'un plan rugueux ($R_a = 5.24\ \mu\text{m}$ et $R_z = 42.3\ \mu\text{m}$) en métal de diamètre 40 mm, avec un entrefer $h = 1\ \text{mm}$. Pour s'affranchir au maximum de l'évaporation du système, une cloche en plexiglas est placée sur une épaisseur d'eau autour de la géométrie. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, le chargement de l'échantillon est fait minutieusement en approchant et en tournant très lentement le plan mobile du rhéomètre. Nous avons étudié à la fois l'écoulement de la suspension soumise à un cisaillement ainsi que la viscoélasticité sous oscillations de faible amplitude.

Courbe d'écoulement

En premier lieu, nous avons caractérisé l'écoulement de la suspension de silice. Pour cela, nous avons appliqué un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de manière progressive. La suspension est cisailée d'abord dans le sens croissant de $\dot{\gamma} = 0.01\ \text{s}^{-1}$ à $\dot{\gamma}_{\text{max}}$ puis dans le sens décroissant de $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{max}}$ à $0.01\ \text{s}^{-1}$. La valeur du taux de cisaillement maximal imposé varie de $\dot{\gamma}_{\text{max}} = 10$ à $1000\ \text{s}^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.3.

Une première observation est que la suspension de silice présente un caractère rhéo-fluidifiant : la viscosité η diminue drastiquement lorsque le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ augmente, comme le montre la

Figure 4.3(a). La viscosité chute de $\eta \simeq 10^5$ Pa.s à $\eta \simeq 1$ Pa.s en appliquant un taux de cisaillement variant de $\dot{\gamma} = 0.01$ s $^{-1}$ à $\dot{\gamma} = 1000$ s $^{-1}$. Cette sensibilité au cisaillement imposé n'est pas réversible. En effet, l'écoulement de la suspension met en évidence un important phénomène d'hystérèse. Nous remarquons également que certaines courbes « ne bouclent pas ». Deux cas peuvent alors être distingués.



(a) Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, imposé par palier de 5 s. En insert, l'évolution de la viscosité est présentée pour un taux de cisaillement d'abord croissant de $\dot{\gamma} = 0.01$ à 10 s $^{-1}$ puis décroissant de $\dot{\gamma} = 10$ à 0.01 s $^{-1}$.

(b) Contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, imposé par palier de 5 s. Les courbes rouges représentent les ajustements par un modèle type Herschel-Bulkley des branches dans le sens des cisaillements décroissants.

FIGURE 4.3 Caractérisation de l'écoulement de la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29$ %. Sur chaque courbe, la direction de la flèche indique le sens d'application du taux de cisaillement croissant ou décroissant. Les pointillés indiquent le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ à partir duquel l'écoulement obtenu en diminuant le cisaillement $\dot{\gamma}$ diffère de celui obtenu en augmentant $\dot{\gamma}$ de façon irréversible.

Pour un taux de cisaillement maximal $\dot{\gamma}_{\max} = 10$ s $^{-1}$, comme le montre l'insert de la Figure 4.3(a), la viscosité mesurée dans le sens des cisaillements croissants est plus élevée que celle mesurée dans le sens décroissant. De plus, la contrainte σ , tracée sur la Figure 4.3(b), prend la forme d'un plateau et ne semble pas varier avec le cisaillement imposé $\dot{\gamma}$. La variation observée sur la viscosité est alors liée au chargement et non pas à un phénomène d'hystérèse.

Pour les taux de cisaillement maximums imposés tels que $\dot{\gamma}_{\max} > \dot{\gamma}_c \simeq 20$ s $^{-1}$, la viscosité de l'écoulement de la suspension dépend significativement du taux de cisaillement déjà appliqué au système. D'abord, pour la courbe correspondant à $\dot{\gamma}_{\max} = 100$ s $^{-1}$, pour des vitesses de rotation $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$, la contrainte σ est constante. Au-delà de $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, une rupture de pente est observée sur la contrainte σ : celle-ci diminue lorsque le cisaillement $\dot{\gamma}$ augmente jusqu'à $\dot{\gamma}_{\max} = 100$ s $^{-1}$. La branche de la contrainte dans le sens des cisaillements décroissants présente alors le comportement d'un fluide à seuil. Nous avons donc ajusté cette courbe par un modèle de type Herschel-Bulkley :

$$\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n \quad (4.1)$$

où σ_y est la contrainte seuil, K la consistance et n l'indice caractérisant l'écoulement. En fait, dans le sens des cisaillements décroissants, la contrainte σ présente toujours un comportement caractéristique de fluide à seuil lorsque $\dot{\gamma}_{\max} > \dot{\gamma}_c$. Le tableau 4.1 synthétise les valeurs des paramètres en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{\max}$ atteint. Ces résultats indiquent que le cisaillement tend à diminuer la contrainte seuil σ_y et à augmenter le caractère rhéo-fluidifiant de la suspension (n diminue avec $n < 1$).

$\dot{\gamma}_{\max}$ (s ⁻¹)	σ_y (Pa)	K (SI)	n
100	262 ± 5	3.0 ± 0.1	1.05 ± 0.03
500	25.5 ± 1.0	4.0 ± 0.1	0.74 ± 0.02
1000	4.05 ± 0.15	1.8 ± 0.1	0.76 ± 0.02

TABLE 4.1 Paramètres issus des ajustements des branches de la contrainte σ dans le sens des cisaillements décroissants.

Aussi, nous pouvons remarquer que les branches de la contrainte σ obtenues dans le sens des cisaillements croissants se superposent toujours à celles mesurées juste avant. Cette observation nous permet de conclure que le paramètre déterminant l'écoulement de la suspension est le taux de cisaillement maximal $\dot{\gamma}_{\max}$ appliqué.

Les changements irréversibles observés pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$ peuvent être interprétés comme des modifications irréversibles dans la structure de l'échantillon. La taille et la forme des particules de silice pourraient ainsi être affectées par un tel cisaillement.

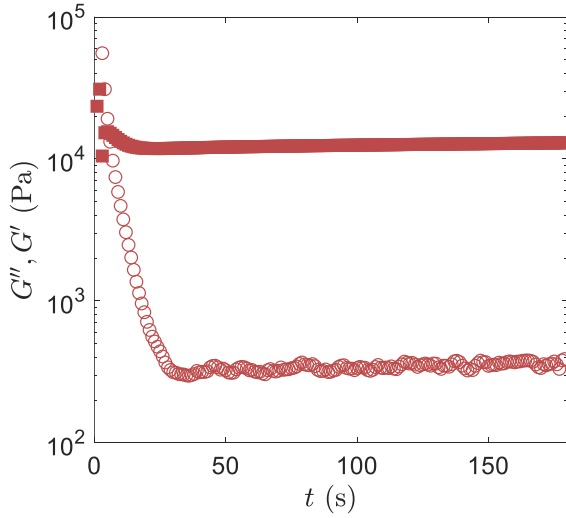
Pour conclure, la suspension de silice est particulièrement sensible au cisaillement $\dot{\gamma}$ appliqué, l'effet rhéo-fluidifiant observé est irréversible au-dessus d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$. Pour la suite de nos expériences, la suspension est donc manipulée avec précaution. De plus, afin d'obtenir un système initial reproductible, nous avons choisi à partir de ces résultats le protocole de pré-cisaillement suivant : un cisaillement $\dot{\gamma} = +10 \text{ s}^{-1}$ est appliqué à l'échantillon pendant 30 s suivi d'un cisaillement $\dot{\gamma} = -10 \text{ s}^{-1}$ pendant 30 s.

Modules viscoélastiques

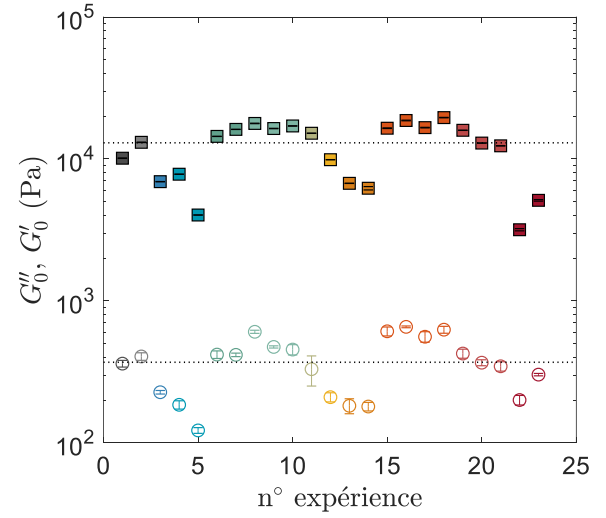
Une fois l'écoulement de la suspension caractérisé, nous nous sommes intéressés aux propriétés viscoélastiques sous oscillations de faible amplitude. Pour cela, après un pré-cisaillement, les modules viscoélastiques G' et G'' sont mesurés avec une déformation $\gamma = 0.05 \%$ et une fréquence $f = 1 \text{ Hz}$ pendant 180 s. La Figure 4.4 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des expériences.

Immédiatement après le pré-cisaillement, la suspension possède un module élastique G' de l'ordre de 10 kPa, comme le montre la Figure 4.4(a). Le module visqueux G'' décroît pendant les 20 premières secondes partant de 10 kPa pour atteindre une valeur finale de l'ordre de 300 Pa. Après trois minutes de reprise, l'échantillon possède des modules stables, notés G'_0 et G''_0 . Au cours de nos expériences, une vingtaine de mesures ont été réalisées, nous permettant d'évaluer en moyenne les valeurs des modules après 180 s de sollicitation de faible amplitude $\gamma = 0.05 \%$ et de fréquence $f = 1 \text{ Hz}$. Comme illustré sur la Figure 4.4(b), les résultats obtenus sont dispersés autour des valeurs moyennes indiquées par les pointillés, $G'_0 = 12.2 \pm 2.5 \text{ kPa}$ et $G''_0 = 370 \pm 80 \text{ Pa}$. Une couleur code pour des expériences réalisées sur un même chargement.

Les variations notables des modules viscoélastiques peuvent être expliquées par plusieurs facteurs. Tout d'abord, un phénomène d'évaporation peut affecter l'échantillon. Malgré les précautions prises, les ménisques peuvent sécher et augmenter légèrement les modules pour un même chargement. Ensuite, un deuxième paramètre déterminant dans la mesure des modules viscoélastiques est le chargement de la suspension dans le rhéomètre. Bien que celui-ci soit réalisé avec précaution, il est difficile d'obtenir un état de départ strictement identique.



(a) Évolution des modules viscoélastiques G' ($\square$) et G'' ($\circ$) en fonction du temps après pré-cisaillement avec une déformation $\gamma = 0.05$ % et une fréquence $f = 1$ Hz.



(b) Valeurs des modules viscoélastiques G'_0 et G''_0 à la fin d'une reprise de 180 s. Les pointillés indiquent les valeurs moyennes. Les différentes couleurs correspondent aux différents chargements réalisés.

FIGURE 4.4 Caractérisation de la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29$ % sous oscillations de faible amplitude $\gamma = 0.05$ % à la fréquence $f = 1$ Hz. La suspension se comporte comme un solide viscoélastique $G' > G''$ avec, après une reprise de 180 secondes, un module élastique moyen de l'ordre de $G' = 12.2 \pm 2.5$ kPa et un module visqueux $G'' = 370 \pm 80$ Pa.

Après un temps de repos de trois minutes, nous avons réalisé un balayage en déformation à la fréquence $f = 1$ Hz avec un temps d'attente par point de 3 s afin de sonder l'effet de la déformation γ sur les modules viscoélastiques. La Figure 4.5 présente les résultats obtenus pour les différentes expériences réalisées.

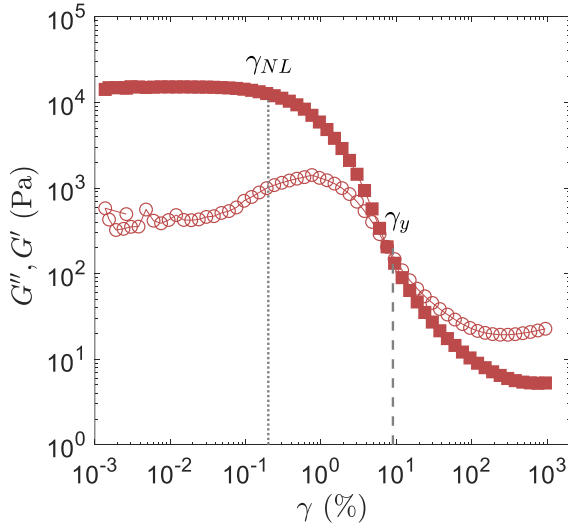
Comme le montre la Figure 4.5(a), la réponse viscoélastique du système est modifiée au-delà de $\gamma_{NL} = 0.22$ % : G' et G'' sont sensibles à la déformation imposée, marquant alors la fin du régime linéaire. En augmentant davantage la déformation, les modules se croisent pour une déformation critique $\gamma_y = 10$ %, la suspension est alors un fluide ($G'' > G'$).

Pour quantifier l'effet du chargement, nous avons tracé les déformations critiques en fonction du module élastique G'_0 mesuré à la fin de la reprise. Ce dernier ne semble pas avoir d'influence significative, en moyenne les déformations sont évaluées à $\gamma_{NL} \simeq 0.22 \pm 0.02$ % et $\gamma_y \simeq 10 \pm 3.6$ %.

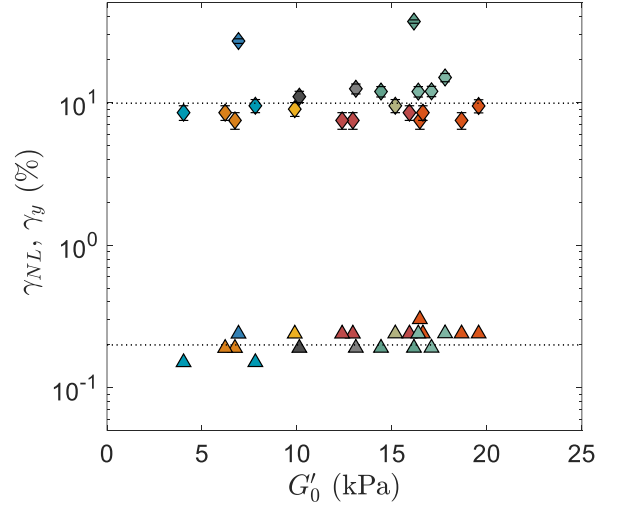
Désormais, nous avons quantifié les propriétés viscoélastiques de la suspension de silice. Ces dernières peuvent être modifiées en appliquant des vibrations à basse fréquence dans un rhéomètre.

1.4 Rhéo-épaississement induit par des vibrations à basse fréquence

Dans ce paragraphe, nous détaillons des résultats obtenus par C. Garat dans le cadre de sa thèse sur les suspensions de silice. En particulier, elle étudie l'influence de vibrations de basse fréquence sur l'écoulement de ces matériaux.



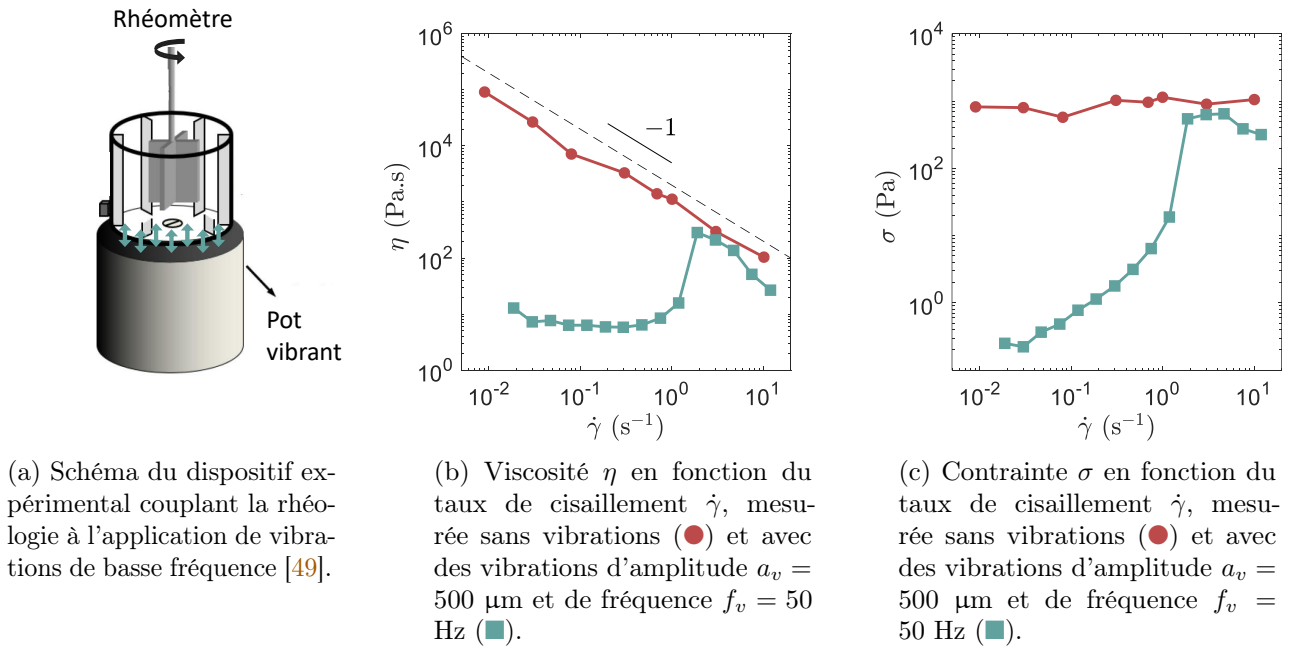
(a) Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de la déformation γ à une fréquence $f = 1$ Hz. Les pointillés mettent en évidence les déformations critiques γ_{NL} et γ_y .



(b) Déformations critiques γ_{NL} et γ_y en fonction du module élastique G'_0 mesuré à la fin de la reprise. Les pointillés indiquent les valeurs moyennes $\gamma_{NL} = 0.22$ % et $\gamma_y = 10$ %.

FIGURE 4.5 Caractérisation des modules viscoélastiques en fonction de la déformation γ pour la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29$ %. La viscoélasticité est sensible à la déformation à partir de $\gamma_{NL} \simeq 0.22 \pm 0.02$ %, la suspension devient fluide lorsque $G' = G''$ pour $\gamma_y \simeq 10 \pm 3.6$ %.

Les mesures ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée (Discovery HR3, TA instruments) instrumenté avec un pot vibrant (Brüel & Kjaer). Comme le montre la Figure 4.6(a), un outil à quatre pales est insérée dans une géométrie Couette pour caractériser le comportement de la suspension avec et sans vibrations. Les Figures 4.6(b) et (c) présentent les résultats obtenus pour des taux de cisaillement allant de $\dot{\gamma} = 0.01$ à 10 s^{-1} .



(a) Schéma du dispositif expérimental couplant la rhéologie à l'application de vibrations de basse fréquence [49].

(b) Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, mesurée sans vibrations (●) et avec des vibrations d'amplitude $a_v = 500 \text{ } \mu\text{m}$ et de fréquence $f_v = 50 \text{ Hz}$ (■).

(c) Contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, mesurée sans vibrations (●) et avec des vibrations d'amplitude $a_v = 500 \text{ } \mu\text{m}$ et de fréquence $f_v = 50 \text{ Hz}$ (■).

FIGURE 4.6 Effet des vibrations de basse fréquence sur l'écoulement de la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29$ %.

Sans vibration, la viscosité η et la contrainte σ sont similaires à celles mesurées dans le rhéomètre

dans une géométrie plan-plan. La suspension se comporte comme un fluide rhéo-fluidifiant avec une contrainte seuil. Pour une mesure couplée à des vibrations d'amplitude $a_v = 500 \mu\text{m}$ et de fréquence $f_v = 50 \text{ Hz}$, l'écoulement est significativement modifié. D'abord, pour des taux de cisaillement tels que $0.01 < \dot{\gamma} < 1 \text{ s}^{-1}$, la suspension ne présente plus de contrainte seuil et se comporte comme un liquide newtonien de viscosité $\eta \simeq 10 \text{ Pa.s}$. Pour des cisaillements $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_r \simeq 1 \text{ s}^{-1}$, un phénomène de rhéo-épaississement est alors mis en évidence : la viscosité augmente brusquement d'un facteur 10 puis pour les cisaillements $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_r$ elle se comporte à nouveau selon $\eta \propto 1/\dot{\gamma}$. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_r$ dépend de l'amplitude a_v et de la fréquence f_v des vibrations.

Ces modifications induites par les vibrations de basse fréquence sont totalement réversibles. Une fois éteintes, la suspension se comporte à nouveau comme un fluide à seuil rhéo-fluidifiant. De plus, la taille des particules n'est ici pas affectée par l'écoulement ni par les vibrations.

Ces résultats rappellent ceux obtenus par Hanotin et collaborateurs pour des suspensions granulaires de billes de verre [44]. Des vibrations appliquées dans le même dispositif expérimental peuvent conduire à fluidifier une suspension bloquée possédant une contrainte seuil et ainsi à modifier la suspension en un liquide visqueux. Les vibrations de basse fréquence peuvent en fait être assimilées à une contrainte de vibration σ_v , aussi appelée densité d'énergie de vibration et définie par :

$$\sigma_v = \frac{1}{2} \rho_s a_v^2 (2\pi f_v)^2 \quad (4.2)$$

où ρ_s est la densité de la suspension. Finalement, ce sont les vibrations qui contrôlent la viscosité de la suspension. Ce phénomène est la conséquence d'une différence d'accélération entre les particules et le fluide composant la suspension. Ces résultats suggèrent que le cisaillement rapproche les particules tandis que les vibrations tendent à les éloigner et diminuent les contacts.

Pour conclure, la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29 \%$ est sensible aux vibrations de basse fréquence. Un phénomène de rhéo-épaississement réversible est mis en évidence à partir d'un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_r$ dépendant des vibrations appliquées.

Suite à une discussion avec C. Garat et G. Ovarlez, nous nous sommes demandés si ce matériau était également sensible aux vibrations à haute fréquence et si nous pouvions observer le même type de comportement dans notre dispositif de rhéométrie couplé à des ultrasons de puissance.

2 Ramollissement de la suspension sous ultrasons de puissance

Comme nous venons de le voir, les propriétés viscoélastiques de la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29 \%$ sont sensiblement modifiées suite à un cisaillement $\dot{\gamma} \gtrsim 20 \text{ s}^{-1}$ mais également après l'application de vibrations de basse fréquence. Dans cette partie, avec le dispositif de rhéométrie couplée aux ultrasons de puissance, nous allons étudier l'influence de vibrations acoustiques de fréquence $f_{\text{US}} = 45 \text{ kHz}$ sur la viscoélasticité de la suspension.

Dans ce but, nous avons appliqué le protocole décrit sur la Figure 4.7 en utilisant une géométrie plane rugueuse ($R_a = 5.24 \mu\text{m}$ et $R_z = 42.3 \mu\text{m}$) en métal de diamètre 40 mm. Un pré-cisaillement est d'abord appliqué à la suspension. Ensuite, les modules viscoélastiques G' et G'' sont mesurés sous oscillations de faible amplitude $\gamma = 0.05 \%$ à la fréquence $f = 1 \text{ Hz}$ pendant 390 s. Pendant les trois premières minutes, la suspension reprend puis, les ultrasons de puissance sont allumés avec une pression acoustique P_{US} pendant 30 s. L'enregistrement des modules pour les trois minutes suivant l'arrêt des ultrasons nous permet de suivre la relaxation de la viscoélasticité de la suspension.

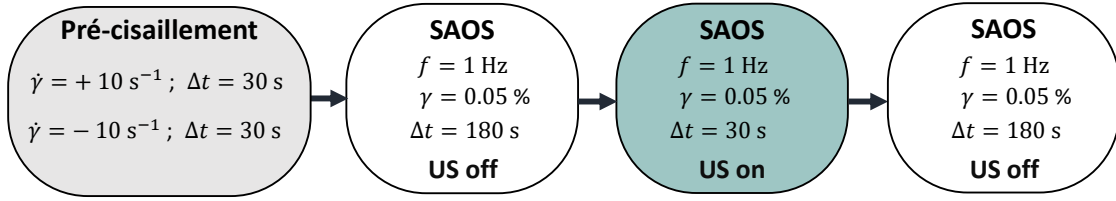


FIGURE 4.7 Description du protocole utilisé pour sonder les effets des ultrasons de puissance sur la viscoélasticité de la suspension de silice.

2.1 Évolution des modules viscoélastiques sous ultrasons de puissance

Dans la partie précédente, nous avons vu que les modules viscoélastiques pouvaient varier en fonction du chargement de l'échantillon. Ici, pour nous s'affranchir de cette dépendance, nous avons étudié l'évolution des rapports G'/G'_0 et G''/G'_0 en fonction du temps pour différentes pressions acoustiques P_{US} imposées comme le montre la Figure 4.8.

Durant la reprise suivant le pré-cisaillement ($-180 < t < 0$ s), les modules viscoélastiques varient très peu et sont de l'ordre de $G'_0 \simeq 12.2$ kPa et $G''_0 \simeq 370$ Pa. Lorsque les ultrasons sont allumés à $t = 0$, une chute brutale du module élastique jusqu'à une valeur stationnaire G'_f est observée. À l'arrêt des vibrations acoustiques, le module élastique augmente progressivement et atteint une valeur G'_∞ après trois minutes. Quant au module visqueux G'' , celui-ci n'est pas affecté de manière significative aux temps longs par les ultrasons.

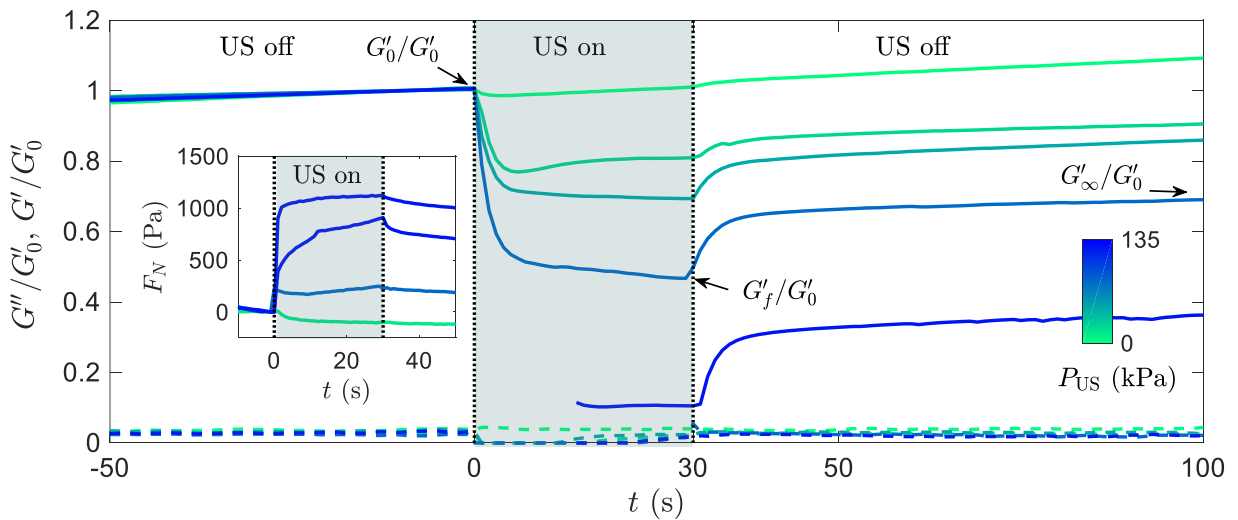


FIGURE 4.8 Effet des ultrasons de puissance sur les propriétés viscoélastiques d'une suspension de silice de fraction massique $\phi = 29$ %. Après un pré-cisaillement, les modules élastique G' (—) et visqueux G'' (---) sont mesurés en fonction du temps dans le régime linéaire avec une amplitude de déformation $\gamma = 0.05$ % à la fréquence $f = 1$ Hz. Après 180 s, la suspension possède des modules $G'_0 = 12.2 \pm 2.5$ kPa et $G''_0 = 370 \pm 80$ Pa. Les ultrasons sont allumés à $t = 0$ s et éteints à $t = 30$ s avec une pression acoustique P_{US} allant de 0 kPa (vert) à 135 kPa (bleu). En insert, est représenté l'évolution de la force normale F_N en fonction du temps sur la période d'application des ultrasons. Les notations suivantes sont utilisées : $G'_f = G'(t = 30$ s), $G'_\infty = G'(t = 210$ s), $G''_f = G''(t = 30$ s) et $G''_\infty = G''(t = 210$ s).

Nous notons toutefois que pour des pressions acoustiques $P_{US} \gtrsim 30$ kPa, le rhéomètre ne mesure pas correctement la viscoélasticité du système. En particulier, l'appareil relève un module visqueux G'' nul pendant environ 15 s après l'allumage des ultrasons. Pour le module élastique, ce problème

de mesure apparaît pour les pressions $P_{US} \gtrsim 100$ kPa. En insert de la Figure 4.8, nous avons tracé l'évolution de la force normale F_N . Celle-ci augmente brutalement de plusieurs centaines de pascals lorsque les ultrasons sont allumés. Malheureusement, une mesure avec amplitude de contrainte imposée ne permet pas de s'affranchir de cet effet. Le rhéomètre décroche dès l'allumage des ultrasons : son statut indique une erreur dans le système de mesure (« WMa : the maximum adjusting time is reached »). Une solution pourrait être d'augmenter la fréquence f d'oscillations pour augmenter la statistique de mesure du rhéomètre et ainsi empêcher le décrochage. Ces données ne nous permettent donc pas de suivre précisément l'évolution temporelle des modules mais nous pouvons néanmoins quantifier l'impact des ultrasons sur la viscoélasticité du système.

Pour évaluer l'effet des vibrations acoustiques sur les propriétés viscoélastiques de la suspension, nous avons calculé les variations relatives de modules élastique $\Delta g'_{on}$ et visqueux $\Delta g''_{on}$, définies par :

$$\Delta g'_{on} = \frac{G'_f - G'_0}{G'_0} \quad \text{et} \quad \Delta g''_{on} = \frac{G''_f - G''_0}{G''_0}. \quad (4.3)$$

La Figure 4.9 présente les résultats obtenus. Comme observé sur la Figure 4.8, le module visqueux G'' est très peu sensible à l'application d'ultrasons de puissance ($\Delta g''_{on} \simeq 0$). Néanmoins, il n'en est pas de même pour l'élasticité de la suspension. Celle-ci décroît de manière linéaire lorsque la pression acoustique P_{US} augmente, perdant jusqu'à 95 % de sa valeur initiale pour une pression acoustique maximale atteinte avec notre dispositif $P_{US} = 135$ kPa.

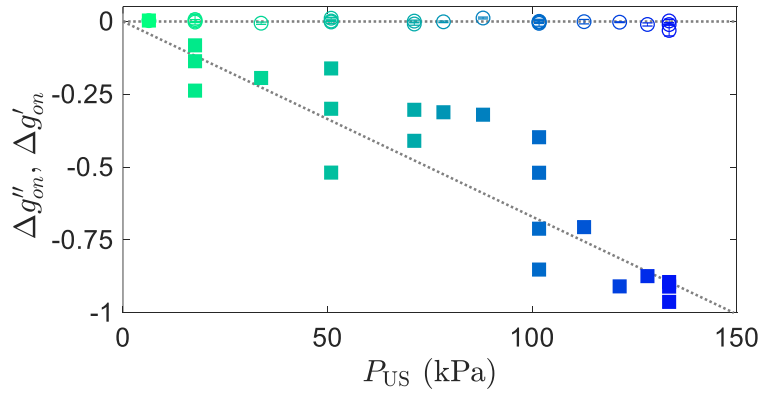


FIGURE 4.9 Variations relatives $\Delta g'_{on}$ (□) et $\Delta g''_{on}$ (○) en fonction de la pression acoustique P_{US} . Les pointillés servent de guides pour les yeux en mettant en évidence les tendances de $\Delta g'_{on}$ et $\Delta g''_{on}$.

Les mesures sous oscillations de faible amplitude correspondent à des mesures globales des propriétés mécaniques de la suspension. Cela ne nous renseigne pas sur les potentiels effets locaux ayant lieu, comme par exemple, un détachement aux parois de l'échantillon ou la présence d'hétérogénéités dans le volume. Cette perte d'élasticité est donc un phénomène effectif sur toute la suspension. Contrairement au gel de noir de carbone, la contribution visqueuse n'est pas modifiée par l'application de vibrations acoustiques. Cette observation suggère que les ultrasons de puissance agissent *via* une modification de l'organisation des particules de silice sans faire intervenir le fluide suspendant.

Une fois les vibrations acoustiques éteintes, la suspension ne reprend pas sa viscoélasticité initiale, avec souvent un module élastique final G'_∞ inférieur à celui mesuré avant les ultrasons G'_0 . Cette observation nous a conduit à étudier les conséquences des ultrasons sur la suspension de silice.

2.2 Conséquences irréversibles de l'effet des ultrasons

Pour quantifier les modifications de la viscoélasticité de la suspension de silice, nous avons tracé les variations relatives $\Delta g'_{off}$ et $\Delta g''_{off}$, définies par :

$$\Delta g'_{off} = \frac{G'_\infty - G'_0}{G'_0} \text{ et } \Delta g''_{off} = \frac{G''_\infty - G''_0}{G''_0}, \quad (4.4)$$

en fonction de la pression acoustique P_{US} . La Figure 4.10 présente les résultats obtenus.

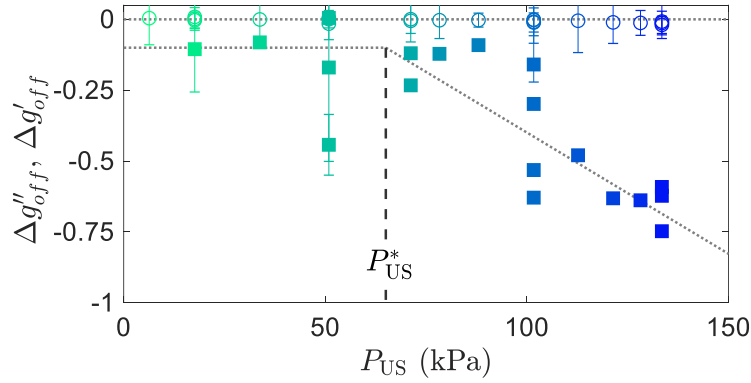


FIGURE 4.10 Variations relatives $\Delta g'_{off}$ ($\square$) et $\Delta g''_{off}$ ($\circ$) en fonction de la pression acoustique P_{US} . Les pointillés fins (...) servent de guides pour les yeux en mettant en évidence la tendance de $\Delta g'_{off}$ et $\Delta g''_{off}$. À partir de la pression acoustique critique P_{US}^* , l'élasticité de la suspension est fortement diminuée par l'application d'ultrasons.

Là encore, le module visqueux G'' n'est pas affecté par l'application d'ultrasons de puissance ($\Delta g''_{off} = 0$) tandis que le module élastique G' diminue. Pour des pressions acoustiques inférieures à $P_{US}^* \simeq 65$ kPa, la suspension perd 10 % de son élasticité initiale. Au-delà de la pression P_{US}^* , la variation relative $\Delta g'_{off}$ chute linéairement passant de -10 % à -75 %. Finalement, les oscillations de faible amplitude ne permettent pas une ré-organisation suffisante de la suspension pour effacer l'effet des ultrasons.

De cette façon, le phénomène paraît alors irréversible. Nous pouvons même nous questionner sur l'effet des vibrations acoustiques sur les particules de silice individuelles. Néanmoins, après un pré-cisaillement ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ pendant 30 s suivi de $\dot{\gamma} = -10 \text{ s}^{-1}$ pendant 30 s), les modules viscoélastiques reprennent leurs valeurs initiales G'_0 et G''_0 . Ce résultat est visible sur la Figure 4.4. Chaque chargement, indiqué par une couleur donnée, possède toujours les mêmes modules viscoélastiques G'_0 et G''_0 bien que la suspension ait subi une sonication entre deux expériences. Le pré-cisaillement a donc suffi pour réorganiser la suspension : en ce sens, l'effet des ultrasons n'est pas irréversible.

Aussi, pour compléter ces résultats, nous avons réalisé un balayage en déformation sur la suspension exposée aux ultrasons de puissance. L'objectif de ces expériences est de comparer les déformations critiques γ_y et γ_{NL} de la suspension de silice avant et après l'application de vibrations acoustiques. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.11.

Le balayage en déformation réalisé sur la suspension après application des ultrasons avec une pression acoustique $P_{US} = 100$ kPa présente la même allure que celui obtenu pour la suspension de départ (Figure 4.11(a)). La différence majeure entre ces deux courbes est que le module élastique a diminué sous l'effet des vibrations acoustiques.

Comme le montre la Figure 4.11(b), les déformations critiques γ_y et γ_{NL} sont sensiblement identiques quelle que soit la pression acoustique P_{US} appliquée à l'échantillon et valent $\gamma_{NL} = 0.2 \pm 0.03$ % $\gamma_y = 11 \pm 3$ %. Ces valeurs sont très proches de celles mesurées avant les ultrasons. Ces derniers n'ont

donc pas d'effet sur le comportement non linéaire de la viscoélasticité de la suspension. Ce résultat peut alors expliquer qu'après un pré-cisaillement, la suspension puisse retrouver ses propriétés viscoélastiques initiales.

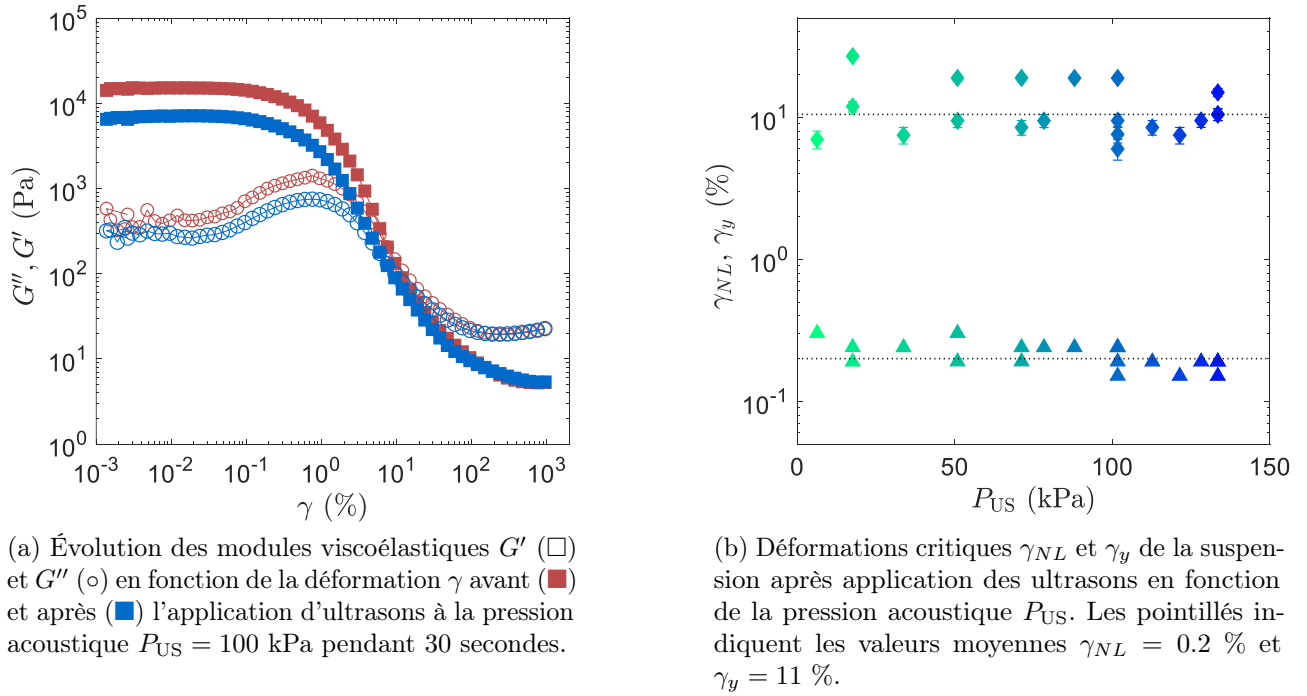


FIGURE 4.11 Effet des ultrasons de puissance sur le balayage en déformation de la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29$ %. Les vibrations acoustiques n'affectent pas les déformations critiques $\gamma_{NL} = 0.2 \pm 0.03$ % et $\gamma_y = 11 \pm 3$ %.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les ultrasons de puissance pouvaient accélérer l'écoulement de solutions colloïdales. Ici, la suspension de silice peut être assimilée à un gel de particules non-Browniennes. De plus, nous avons vu que des vibrations de basse fréquence modifiaient l'écoulement de ce matériau. C'est donc tout naturellement que nous avons étudié l'effet des ultrasons de puissance sur l'écoulement de la suspension de silice.

3 Effet des ultrasons de puissance sur l'écoulement de la suspension

Précédemment, nous avons montré que les ultrasons induisent un ramollissement de la suspension de silice. Nous allons maintenant étudier l'effet des vibrations acoustiques sur l'écoulement de la suspension puis nous le comparerons à l'effet du cisaillement.

Pour cela, nous avons appliqué le protocole décrit sur la Figure 4.12. La suspension est d'abord pré-cisaillée à $\dot{\gamma} = +10 \text{ s}^{-1}$ pendant 30 s puis à $\dot{\gamma} = -10 \text{ s}^{-1}$ pendant 30 s. Ensuite, la viscosité de l'échantillon est mesurée avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_m$ pendant 390 s. De la même façon que pour le protocole sous oscillations de faible amplitude, les ultrasons sont allumés au bout de trois minutes pendant $\Delta t_{US} = 30$ s. Nous avons réalisé des expériences pour deux taux de cisaillement de mesure $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_m = 10 \text{ s}^{-1}$. Ces cisaillements ont été choisis tels que $\dot{\gamma}_m < \dot{\gamma}_c$. Sous cette condition, l'écoulement de la suspension est réversible. Ainsi, les modifications observées sont uniquement la conséquence d'un effet des ultrasons de puissance.

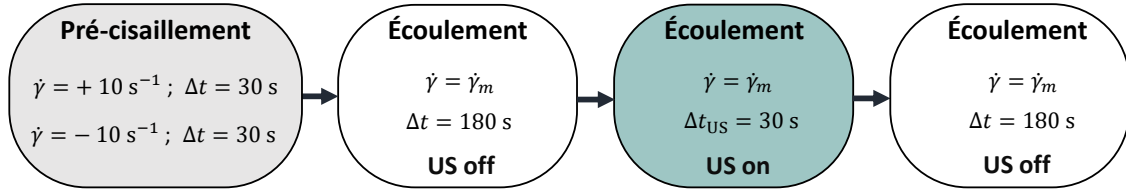


FIGURE 4.12 Description du protocole utilisé pour sonder l'effet des ultrasons de puissance sur l'écoulement de la suspension de silice.

Comme expliqué dans la partie 1 du chapitre 1, le dispositif couplant rhéométrie et ultrasons de puissance peut présenter des défauts d'horizontalité. Cet aspect mécanique peut alors induire des oscillations dans la mesure de la viscosité η . Pour réduire cet effet, les signaux ont été filtrés en utilisant la méthode décrite dans ce même chapitre. Néanmoins, malgré ce filtrage, les courbes de viscosité peuvent présenter quelques oscillations, en particulier, pour $\dot{\gamma}_m = 10 \text{ s}^{-1}$.

3.1 Fluidification induite par les ultrasons

La Figure 4.13 représente l'évolution de la viscosité en fonction du rapport t/t_{US} pour différentes pressions acoustiques P_{US} allant de 6 à 135 kPa. Ces mesures sont réalisées avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$. Pour s'affranchir de l'effet du chargement, nous nous sommes intéressés au rapport η/η_0 où η_0 est la viscosité moyenne initiale moyenne ($\eta_0 = \langle \eta(-20 < t < 0) \rangle$). Celle-ci est égale à $\eta_0 = 81 \pm 15 \text{ Pa.s}$. À l'allumage des ultrasons, quelle que soit la pression acoustique P_{US} appliquée, la viscosité chute brusquement et atteint un régime stationnaire $\eta = \eta_f$ au bout de $\simeq 1 \text{ s}$. Lorsque les vibrations acoustiques sont éteintes, la viscosité augmente progressivement jusqu'à atteindre une viscosité finale η_∞ après trois minutes.

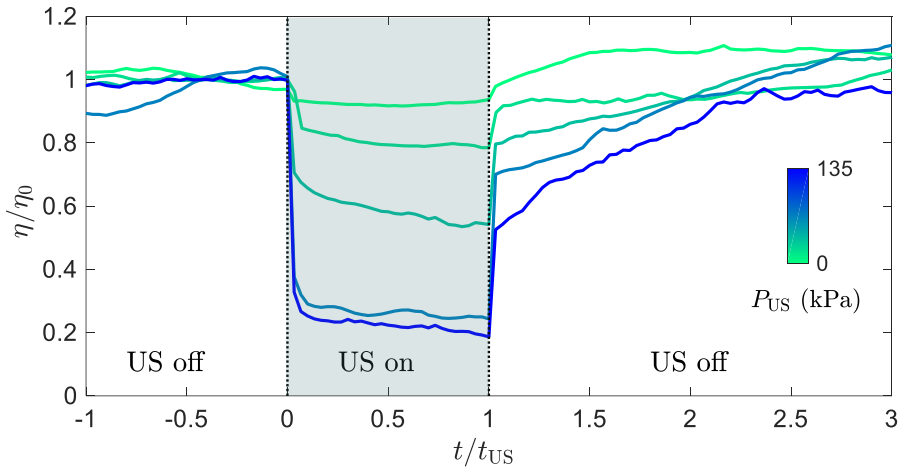


FIGURE 4.13 Effet des ultrasons de puissance sur l'écoulement de la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29 \%$. La viscosité est mesurée avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$. Les ultrasons sont allumés avec une pression acoustique P_{US} à $t = 0 \text{ s}$ et éteints à $t = t_{\text{US}}$. L'évolution du rapport η/η_0 est tracée en fonction du rapport t/t_{US} pour différentes pressions acoustiques allant de $P_{\text{US}} = 20 \text{ kPa}$ (vert) à 135 kPa (bleu).

Contrairement à la suspension de nanocristaux de cellulose étudiée dans le chapitre 3, la décroissance de la viscosité sous ultrasons est instantanée ($\lesssim 1 \text{ s}$). Nous ne pouvons donc pas mesurer le temps de réponse de l'échantillon, celui-ci étant au moins inférieur au temps de mesure du rhéomètre. Ainsi, pour la suspension de silice, il est difficile de quantifier le comportement dynamique de l'écoulement sous

ultrasons de puissance. Néanmoins, nous pouvons évaluer les variations de viscosité pour différentes pressions acoustiques.

Pour cela, nous avons calculé deux variations relatives $\Delta\eta_{on}$ et $\Delta\eta_{off}$ définies par :

$$\Delta\eta_{on} = \frac{\eta_f - \eta_0}{\eta_0} \quad \text{et} \quad \Delta\eta_{off} = \frac{\eta_\infty - \eta_0}{\eta_0}. \quad (4.5)$$

Les évolutions de ces grandeurs en fonction de la pression acoustique appliquée P_{US} sont tracées sur la Figure 4.14. Les ultrasons de puissance entraînent une fluidification de la suspension. Cet effet est linéaire avec la pression acoustique. L'échantillon peut perdre jusqu'à 90 % de sa viscosité initiale pour une pression acoustique maximale imposée par le dispositif $P_{US} = 135$ kPa. Cette fluidification observée sous l'application de vibrations acoustiques est finalement un phénomène réversible. En effet, la variation relative de viscosité $\Delta\eta_{off}$ ne dépend pas de la pression acoustique et est proche de zéro $\Delta\eta_{off} \simeq 0$. Néanmoins, dans ce cas, l'évolution de la viscosité se fait sur des échelles de temps plus importantes, de l'ordre de la minute.

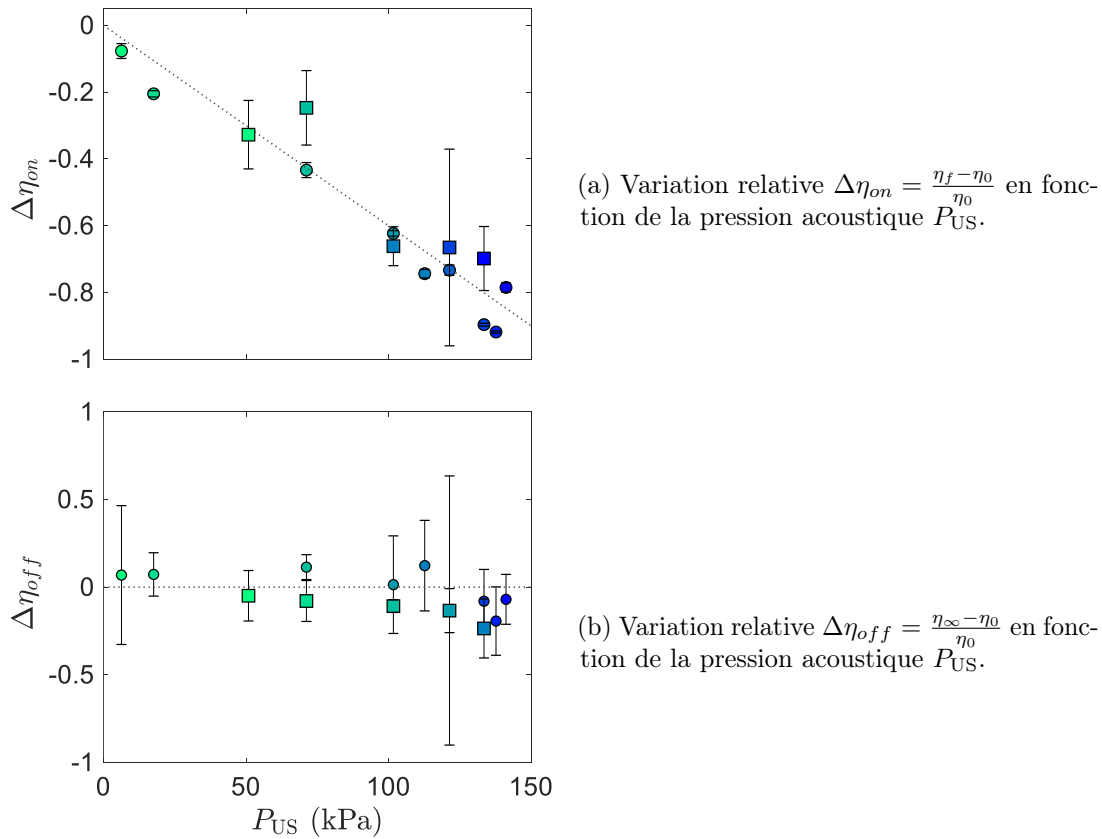


FIGURE 4.14 Effet des ultrasons de puissance sur la viscosité de la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29$ %. Les résultats ont été obtenus avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_m$ de 1 s^{-1} (○) et de 10 s^{-1} (□).

Une interprétation possible de ce phénomène serait que les ultrasons désorganisent la suspension en brisant, par exemple, des liens entre les particules de silice de manière instantanée. À l'arrêt des ultrasons, ces liens se reforment plus lentement permettant à la suspension de retrouver ses propriétés viscoélastiques.

Les vibrations acoustiques n'induisent pas un rhéo-épaississement comme celui observé lors de l'application de vibrations de basse fréquence. Cela nous indique que les mécanismes mis en jeu sont différents.

Au début de ce chapitre, nous avons montré que la suspension dense de silice était rhéo-fluidifiante et qu'un cisaillement supérieur à $\dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$ entraînait des modifications irréversibles sur la viscosité de la suspension. Dans le cas de l'application d'ultrasons de puissance, nous pouvons évaluer le cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{US}$ mis en jeu. Pour les expériences que nous venons de présenter, ce dernier est compris entre 0 et 700 s^{-1} . Ces valeurs sont bien au-dessus du cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$. Pour mieux interpréter ces résultats et la pertinence de la définition d'un cisaillement oscillant, nous avons donc voulu comparer l'effet du cisaillement à celui des ultrasons de puissance.

3.2 Comparaison de l'effet du cisaillement et de l'effet des vibrations acoustiques

Lors de la caractérisation de la suspension de silice, nous avons déjà évalué l'effet du cisaillement sur la viscosité. Néanmoins, afin de comparer ce phénomène rhéo-fluidifiant avec la fluidification induite par les ultrasons, nous avons appliqué un protocole équivalent à celui décrit par la Figure 4.12.

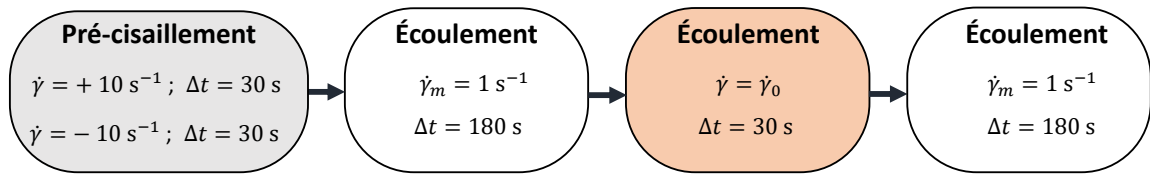


FIGURE 4.15 Description du protocole utilisé pour sonder l'effet d'un changement brutal de taux de cisaillement sur l'écoulement de la suspension de silice.

Sur le même principe, la suspension est d'abord pré-cisaillée. Ensuite, la viscosité est mesurée avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$ pendant trois minutes. Après cela, un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$ est appliqué pendant 30 s. Puis, la viscosité est alors mesurée à nouveau avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$. La Figure 4.15 illustre l'ensemble des étapes de ce protocole. Nous avons réalisé cette expérience pour différents taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ allant de 10 s^{-1} à 1000 s^{-1} . Entre chaque taux de cisaillement, un nouvel échantillon est chargé dans le rhéomètre.

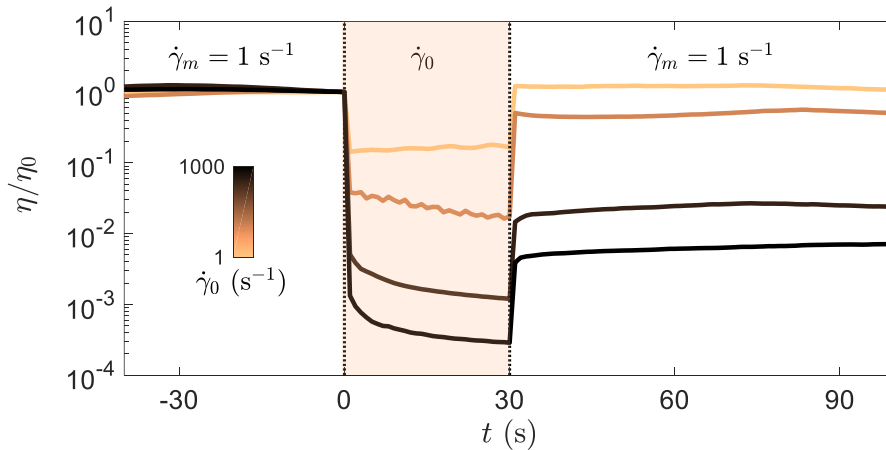


FIGURE 4.16 Effet du changement de taux de cisaillement sur la viscosité η de la suspension de silice de fraction massique $\phi = 29 \%$. La viscosité η est mesurée avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$. À $t = 0 \text{ s}$, elle est ensuite mesurée avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ jusqu'à $t = 30 \text{ s}$. L'évolution du rapport η/η_0 est tracée en fonction du rapport t/t_{US} pour différents cisaillements $\dot{\gamma}_P$ allant de 10 s^{-1} (jaune) à 1000 s^{-1} (noir).

Comme précédemment, nous avons suivi l'évolution temporelle du rapport η/η_0 avec η_0 la viscosité initiale moyenne ($\eta_0 = \langle \eta(-20 < t < 0) \rangle$). Comme le montre la Figure 4.16, lorsque le taux de

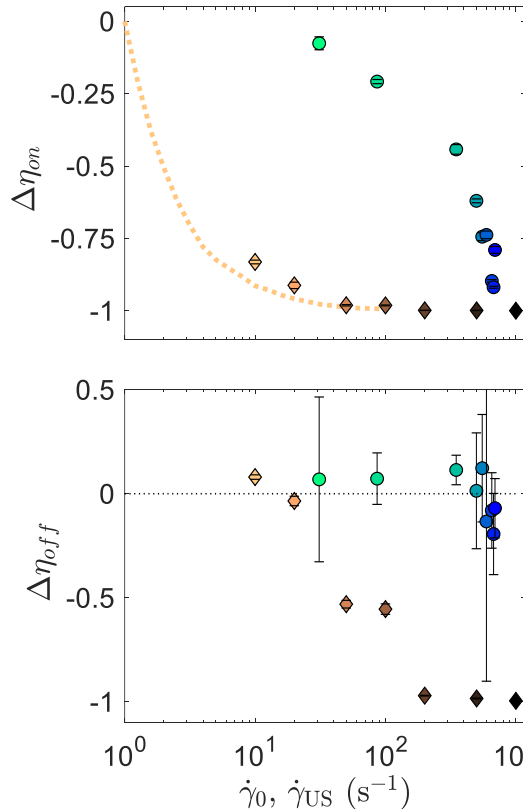
cisaillement $\dot{\gamma}_0$ est appliqué, la viscosité chute brusquement ($\simeq 1$ s) et atteint un régime stationnaire au bout de 30 s, noté $\eta = \eta_f$. Puis, lorsque la mesure est à nouveau réalisée avec un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$, la viscosité augmente instantanément et vaut $\eta = \eta_\infty$ à la fin des trois minutes.

Pour comparer la fluidification induite par le cisaillement à l'effet des ultrasons, les variations relatives $\Delta\eta_{on} = \frac{\eta_f - \eta_0}{\eta_0}$ et $\Delta\eta_{off} = \frac{\eta_\infty - \eta_0}{\eta_0}$ ont été tracées en fonction du taux de cisaillement appliqué $\dot{\gamma}_0$ sur la Figure 4.17. Les données obtenues pour une application d'ultrasons de puissance sous un écoulement $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$ y sont également présentées en fonction du taux de cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{US}$ (points $\circ$).

En premier lieu, la Figure 4.17(a) nous informe que la fluidification induite par le cisaillement avec $\dot{\gamma}_0 > 10 \text{ s}^{-1}$ est très importante et varie de $\Delta\eta_{on} \simeq -80 \%$ à $\Delta\eta_{on} \simeq -99.99 \%$ pour $\dot{\gamma}_0 = 10$ à 1000 s^{-1} . La viscoélasticité de la suspension est significativement modifiée quelle que soit la valeur du cisaillement $\dot{\gamma}_0$ imposé. Aussi, pour les taux de cisaillement compris entre 1 et 100 s^{-1} , nous avons calculé, à partir des courbes d'écoulement présentées précédemment sur la Figure 4.3 dans la partie 1.3, la quantité :

$$\Delta\eta = \frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta(\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1})}{\eta(\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1})}. \quad (4.6)$$

Le résultat est tracé en pointillés sur la Figure 4.17(a) et permet de mieux comparer le comportement rhéo-fluidifiant de la suspension avec la fluidification induite par les ultrasons. Les allures des variations relatives de viscosité $\Delta\eta_{on}$ sont significativement différentes. Cela nous permet de conclure que les modifications ayant lieu à l'échelle du réseau de particules ne se font pas selon le même mécanisme.



(a) Variations relatives $\Delta\eta_{on} = \frac{\eta_f - \eta_0}{\eta_0}$ en fonction du taux de cisaillement permanent $\dot{\gamma}_0$ ($\diamond$) et du taux de cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{US}$ ($\circ$). Les pointillés correspondent à la variation de viscosité :

$$\Delta\eta = \frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta(\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1})}{\eta(\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1})}$$

mesurée sur la courbe d'écoulement pour des cisaillements $1 < \dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$.

(b) Variations relatives $\Delta\eta_{off} = \frac{\eta_\infty - \eta_0}{\eta_0}$ en fonction du taux de cisaillement permanent $\dot{\gamma}_0$ ($\diamond$) et du taux de cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{US}$ ($\circ$).

FIGURE 4.17 Comparaison de l'effet du changement de taux de cisaillement et de l'effet des ultrasons de puissance sur les variations de la viscosité de la suspension de silice.

Dans un second temps, les variations relatives de viscosité $\Delta\eta_{off}$ présentées sur la Figure 4.17(b) indiquent que dans le cas d'un cisaillement $\dot{\gamma}_0$ supérieur à 20 s^{-1} , la viscosité finale de la suspension

diminue, perdant plus de 99 % de sa valeur initiale pour $\dot{\gamma}_0 > 200 \text{ s}^{-1}$. Cette observation est à l'opposée de celle relevée dans le cas des ultrasons de puissance où $\Delta\eta_{off} \simeq 0$. Là encore, ces résultats nous confortent dans l'idée que les vibrations acoustiques et le cisaillement n'induisent pas les mêmes changements dans l'organisation de la suspension.

Il paraît donc clair que les cisaillements permanent $\dot{\gamma}$ imposé par le rhéomètre et oscillant $\dot{\gamma}_{US}$ induit par les ultrasons ne sont pas équivalents. Cette étude nous permet même de nous interroger sur la pertinence de la définition d'un cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{US}$ comme nous l'avons fait. Finalement, une vision où les vibrations acoustiques entraînent la création d'un tel écoulement au sein de la suspension n'est pas suffisante pour interpréter nos résultats.

Un mécanisme possible serait que les ultrasons modifient les propriétés viscoélastiques de la suspension *via* un arrangement des particules réversible tandis qu'un cisaillement important provoquerait une érosion des particules, entraînant alors des conséquences irréversibles sur la viscoélasticité de la suspension. Afin de répondre à ces questions, nous avons réalisé une caractérisation microscopique des particules composant la suspension.

4 Caractérisation microscopique des particules

Dans cette partie, nous avons caractérisé la taille des particules de silice composant la suspension en réalisant des expériences de microscopie. Les échantillons ont été préparés avec différents protocoles pour sonder l'effet du cisaillement et celui des ultrasons de puissance sur la taille des particules.

4.1 Démarche expérimentale

Pour évaluer les conséquences du cisaillement et des vibrations acoustiques sur la taille des particules de silice, nous avons adopté la démarche expérimentale décrite sur la Figure 4.18.

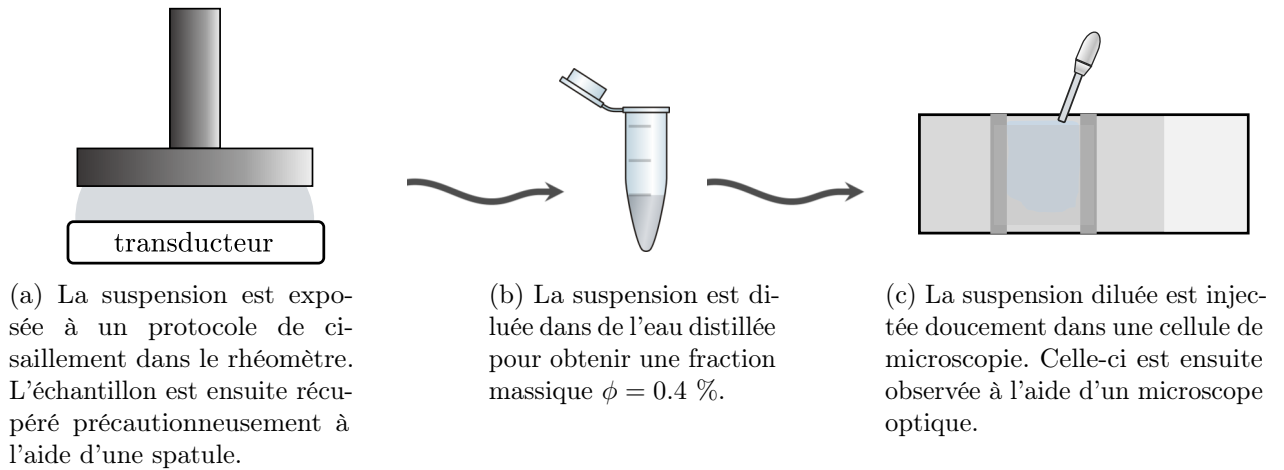


FIGURE 4.18 Description de l'expérience menée pour caractériser les particules de silice à l'échelle microscopique suite à un cisaillement ou à une exposition aux ultrasons de puissance.

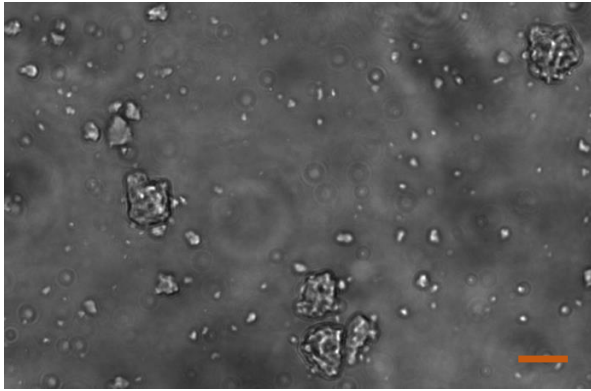
D'abord, comme schématisé sur la Figure 4.18(a), la suspension subit un protocole dans le rhéomètre. Elle peut alors soit être cisailée avec une vitesse de rotation $\dot{\gamma}_0$ pendant 300 s en l'absence d'ultrasons ou bien être cisailée à $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$ tout en étant exposée à des ultrasons de puissance de pression acoustique $P_{US} = 135 \text{ kPa}$ pendant 300 s. Nous avons testé plusieurs taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$: 1, 10, 100, 500 et 1000 s^{-1} .

À la fin de ce protocole, l'échantillon est récupéré avec précaution à l'aide d'une spatule. Nous diluons alors la suspension récupérée avec de l'eau distillée pour atteindre une fraction massique $\phi = 0.4 \%$.

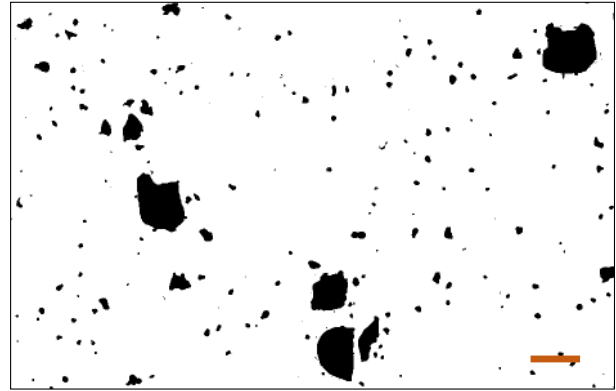
Cette dilution est faite avec précaution en agitant lentement le tube à la main jusqu'à obtenir une solution homogène (Figure 4.18(b)). Une fois la suspension diluée, celle-ci est introduite minutieusement dans une cellule de microscope à l'aide d'une micro-pipette (Figure 4.18(c)). La cellule d'observation est alors placée dans un microscope optique et environ trente images sont réalisées à différents endroits de l'échantillon.

4.2 Traitement des images

L'observation au microscope optique permet d'obtenir des images des particules de silice. La Figure 4.19(a) illustre un exemple d'image obtenue. Les particules possèdent une grande polydispersité avec des tailles comprises entre le micromètre et la dizaine de micromètres.



(a) Image au microscope d'une solution diluée de particules de silice ayant subi un cisaillement de $\dot{\gamma}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ pendant 300 s.



(b) Résultat du seuillage de l'image (a) : ne sont sélectionnés que les pixels ayant une intensité supérieure au seuil choisi. Cette image permet d'évaluer l'aire des particules, ici en noir.

FIGURE 4.19 Exemple du traitement d'image réalisé pour obtenir la distribution de l'aire $\mathcal{A}$ des particules. Barres d'échelle : 20 μm .

Afin de caractériser les particules, nous avons procédé à un seuillage des images permettant de garder uniquement les particules au premier plan. L'enjeu est en fait de s'affranchir des potentielles figures de diffraction engendrées par les particules en arrière plan tout en conservant celles présentes au premier plan. La Figure 4.19(b) présente le résultat obtenu après ce traitement d'image. Les particules apparaissent désormais en noir. Grâce à cette méthode, l'outil *Analyze particles* du logiciel *ImageJ* peut être appliqué sur l'ensemble des images. Il nous permet ainsi d'accéder à la distribution des aires des particules notée $\mathcal{A}$.

Pour chaque protocole, cette méthode permet la détection d'environ 30 000 particules. Les données obtenues permettent donc de réaliser une étude statistique satisfaisante de l'aire des particules $\mathcal{A}$.

En particulier, nous pouvons tracer la distribution des aires des particules. Celles-ci étant très polydisperses, nous avons décidé de nous intéresser au logarithme des aires $\log(\mathcal{A})$. La Figure 4.20 présente le tracé des distributions de probabilité normalisées (pdf) en échelles linéaire et semi-logarithmique pour différents pas d'échantillonnage Δb_p variant de 0.1 à 0.3 μm^2 .

Le choix du pas Δb_p a une influence sur l'allure plus ou moins bruitée de la pdf. La position exacte du maximum de probabilité est alors fortement impactée par l'échantillonnage Δb_p . Ainsi, définir une longueur caractéristique à partir de la position du maximum de la pdf ne semble pas être un choix pertinent.

Pour mettre en évidence une taille caractéristique, nous avons donc étudié les distributions cumulées normalisées (cdf). Pour une valeur de $\log(\mathcal{A})$ donnée, la distribution cumulée normalisée nous informe sur la proportion de particules ayant une aire inférieure ou égale à $\log(\mathcal{A})$.

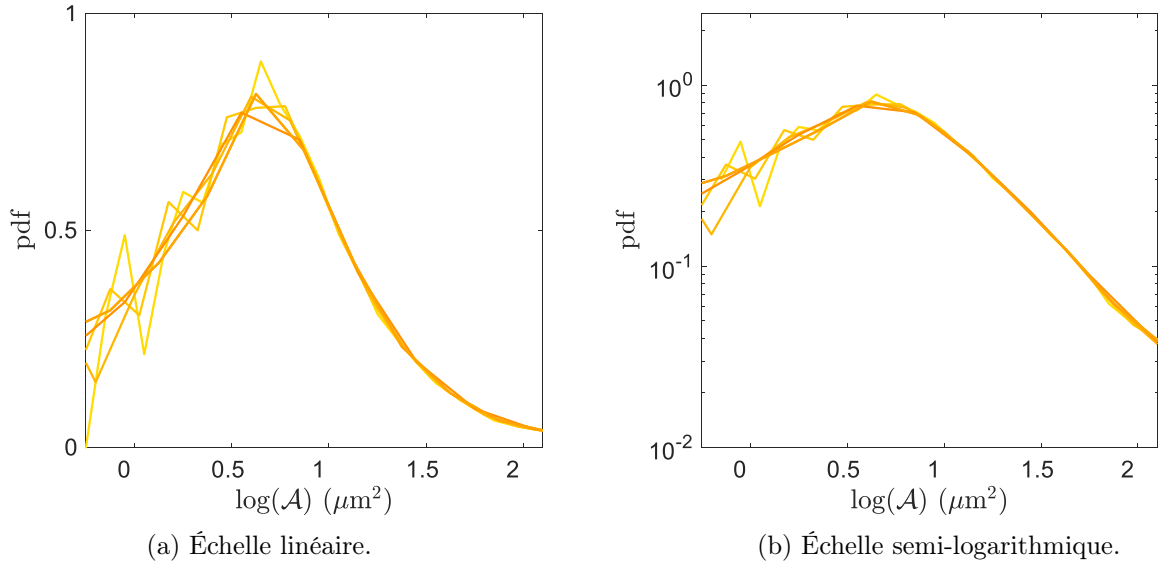
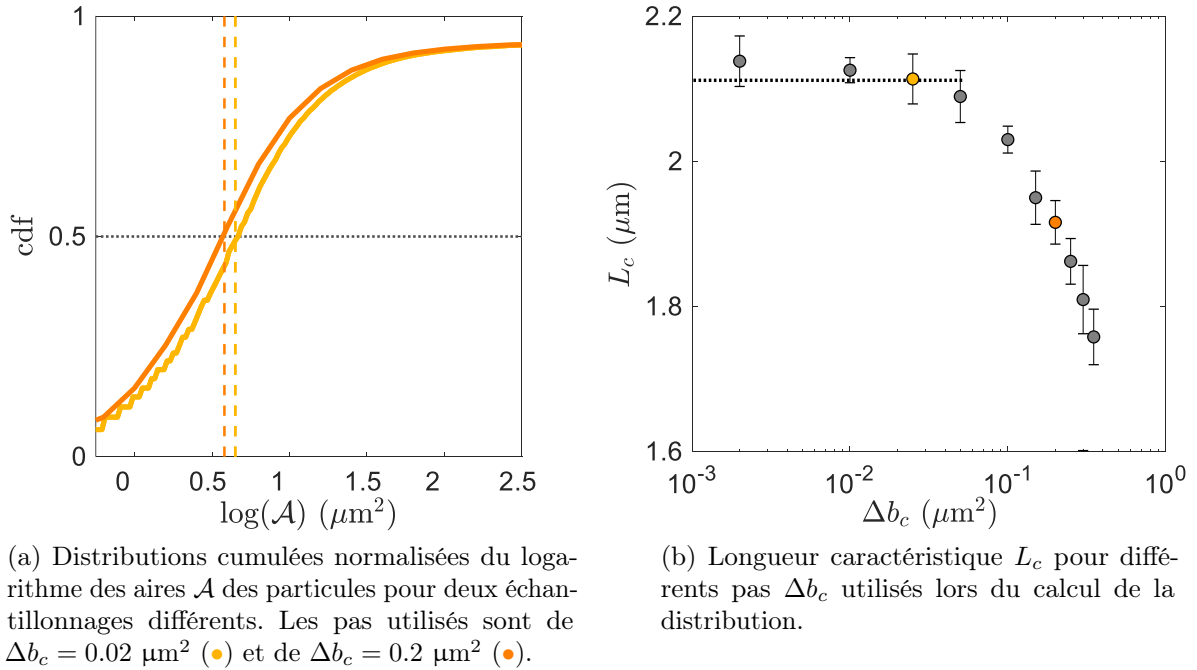


FIGURE 4.20 Influence du pas de l'échantillonnage Δb_p sur l'allure de la distribution de probabilité normalisée des logarithmes des aires des particules $\log(\mathcal{A})$ d'une solution cisailée à $\dot{\gamma}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ pendant 300 s. La couleur est de plus en plus foncée avec la valeur du pas : $\Delta b_p = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ et $0.3 \mu\text{m}^2$.

Arbitrairement, nous avons choisi de définir la taille caractéristique L_c des particules d'une solution comme :

$$\text{cdf}(\log(L_c^2)) = 0.5. \quad (4.7)$$

Cela signifie que la moitié des particules possède une taille inférieure ou égale à L_c . Comme le met en évidence la Figure 4.21(a), cette longueur L_c dépend de l'échantillonnage Δb_c choisi pour réaliser la cdf. Plus le pas Δb_c augmente, plus la longueur L_c est faible.



(a) Distributions cumulées normalisées du logarithme des aires $\mathcal{A}$ des particules pour deux échantillonnages différents. Les pas utilisés sont de $\Delta b_c = 0.02 \mu\text{m}^2$ (●) et de $\Delta b_c = 0.2 \mu\text{m}^2$ (●).

(b) Longueur caractéristique L_c pour différents pas Δb_c utilisés lors du calcul de la distribution.

FIGURE 4.21 Définition de la longueur caractéristique L_c à partir de la distribution cumulée normalisée illustrée ici sur une solution ayant subi un cisaillement $\dot{\gamma}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ pendant 300 s.

En observant l'évolution de L_c avec le paramètre Δb_c , comme illustré sur la Figure 4.21(b), il est possible de quantifier cette dépendance. Ainsi, pour des valeurs de Δb_c inférieures à $0.02 \mu\text{m}^2$, la taille caractéristique des particules ne dépend pas du pas choisi.

À ce stade, il est important de remarquer que cette définition de la taille caractéristique L_c ne donne pas un résultat similaire aux mesures de granulométrie laser réalisées par C. Garat. En effet, le diamètre moyen D issu de la pdf volumétrique est de $30 \mu\text{m}$. Ici, l'ordre de grandeur de la taille des particules est plutôt de l'ordre de $2 \mu\text{m}$. En effet, cette méthode ne prend pas en compte le volume des particules dans la distribution de probabilité. Les petites particules ont le même poids que les grandes particules et comme elles sont plus nombreuses, cela abaisse la taille caractéristique L_c .

Un deuxième paramètre peut modifier la longueur caractéristique L_c . Il s'agit de l'intensité seuil choisie pour obtenir les aires des particules sur le logiciel *ImageJ*. Pour sonder l'influence de ce choix, nous avons tracé les distributions cumulées normalisées pour deux lots de données obtenus avec deux intensités seuil différentes. D'abord, nous avons déterminé le seuil minimal permettant de détecter les premières particules puis le seuil maximal à partir duquel les particules n'étaient plus détectées individuellement. Les données sont représentées sur la Figure 4.22. Nous avons ajouté en pointillés la distribution obtenue avec un seuil choisi par l'oeil de l'expérimentateur de manière à optimiser la mesure des aires des particules.

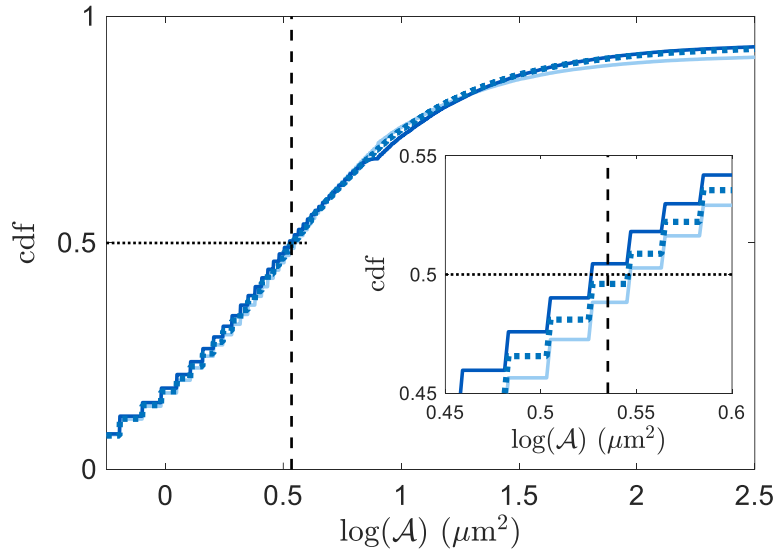


FIGURE 4.22 Influence du choix de l'intensité seuil sur la distribution cumulée normalisée pour une solution ayant été exposée à des ultrasons de puissance avec une pression acoustique $P_{US} = 135 \text{ kPa}$ pendant 300 s. La cdf du logarithme des aires $\log(\mathcal{A})$ obtenue avec une intensité seuil minimale (●) diffère légèrement de celle obtenue avec l'intensité seuil maximale (●). Les pointillés représentent la cdf avec une intensité seuil choisie par l'oeil de l'expérimentateur de manière à optimiser la mesure des aires des particules.

Comme le montre le tracé des cdf, le seuil appliqué dans le traitement d'image ne modifie que très légèrement la taille caractéristique L_c . Entre les seuils minimal et maximal, celle-ci passe de $L_{c,min} = 1.83 \mu\text{m}$ à $L_{c,min} = 1.88 \mu\text{m}$. Cette étude nous permet néanmoins d'estimer une barre d'erreur sur cette mesure.

Maintenant que nous disposons d'une méthode pour quantifier la taille L_c des particules d'une solution, nous pouvons l'appliquer à l'ensemble des échantillons.

4.3 Effet du cisaillement et des ultrasons sur la taille des particules

Pour sonder l'effet du protocole subi par la suspension sur la taille des particules, nous avons d'abord tracé les distributions normalisées pdf et cdf sur la Figure 4.23.

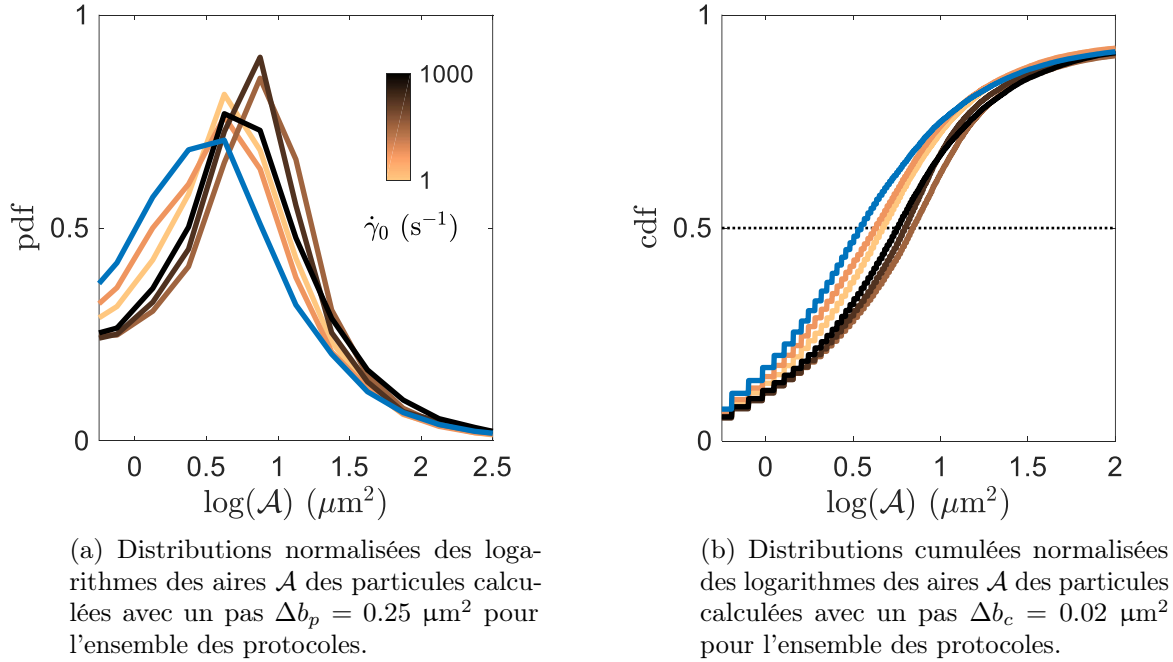


FIGURE 4.23 Influence du protocole sur les distributions normalisées du logarithme des aires $\log(\mathcal{A})$ des particules composant la suspension diluée de silice. La courbe bleue correspond à la solution cisailée avec un cisaillement $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$ et exposée à des ultrasons. Les autres courbes correspondent à des solutions uniquement cisillées : le dégradé de couleur du jaune au noir indique l'amplitude du cisaillement $\dot{\gamma}_0$.

Qualitativement, les pdf tracées avec un pas $\Delta b_p = 0.25 \mu\text{m}^2$ présentent un maximum quel que soit le protocole utilisé. La position de ce maximum de probabilité semble être dépendante de l'expérience réalisée. À la vue de ces premiers résultats, il semble que le protocole réalisé sur la suspension dans la rhéomètre affecte la distribution de aires des particules.

Pour quantifier ces changements, la Figure 4.23(b) illustre l'allure des distribution cumulées normalisées des logarithmes des aires calculées avec un pas $\Delta b_c = 0.02 \mu\text{m}^2$. Il est clair que le protocole a un impact sur la taille des particules de la solution. En effet, chaque courbe croise la droite $y = 0.5$ pour différentes valeurs de $\log(\mathcal{A})$.

La Figure 4.24 présente les longueurs caractéristiques L_c obtenues pour les différents protocoles. Tout d'abord, pour un cisaillement $\dot{\gamma}_0 < \dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$, la taille caractéristique L_c est de l'ordre de $L_c \simeq 2.05 \pm 0.05 \mu\text{m}$. Pour les taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$ appliqués à la suspension, les particules possèdent une taille L_c supérieure : $L_c \simeq 2.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Les ultrasons de puissance semblent diminuer la taille L_c des particules : la taille mesurée est de l'ordre de $L_c \simeq 1.85 \pm 0.25 \mu\text{m}$. La variation de taille observée est au maximum de l'ordre de 20 à 30 %.

Les ultrasons de puissance tendent à diminuer la taille caractéristique L_c par rapport à l'application d'un cisaillement $\dot{\gamma}_0$. Ceci peut être la conséquence d'une érosion des particules induite par les vibrations acoustiques. Ces dernières modifient les arrangements des particules. Sous vibrations, les particules de silice peuvent s'entrechoquer et entraîner un détachement d'agglomérats de silice présents à la surface des particules. Ces « petites » particules se dispersent alors dans la suspension. Il y a donc davantage de particules de taille inférieure à $\simeq 5 \mu\text{m}$ ce qui tend à diminuer la taille L_c .

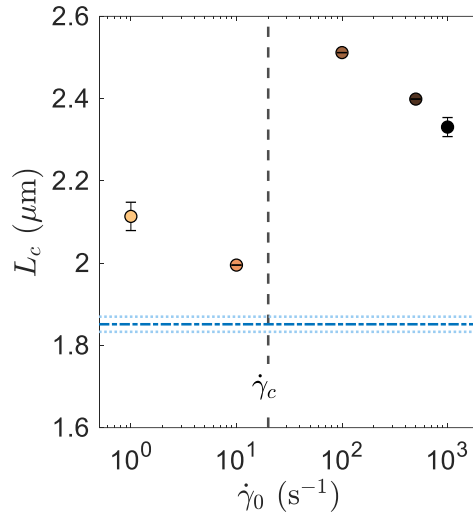


FIGURE 4.24 Longueur caractéristique L_c en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0$ subi par la solution. Les pointillés bleus ($\cdot - \cdot$) correspondent à la valeur de L_c pour la solution soniquée. Dans ce cas, les traits bleus ($\cdots$) indiquent les barres d'erreur sur la longueur caractéristique.

Pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c$, la taille des particules L_c est plus élevée que celle obtenue pour une suspension cisailée à $\dot{\gamma}_0 < \dot{\gamma}_c$. Une interprétation possible à ce résultat serait que le cisaillement casse les « grosses » particules (de l'ordre de la trentaine de micromètres) en particules plus petites (de l'ordre de la dizaine de micromètres). Ainsi, il existe davantage de particules ayant une taille supérieure à $\simeq 5 \mu\text{m}$ ce qui a tendance à augmenter la taille L_c .

Nous pouvons également remarquer qu'une augmentation du taux de cisaillement tend à diminuer la taille L_c . Le phénomène d'érosion peut effectivement expliquer ce résultat. Pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c$, cette observation est le fruit d'un couplage entre érosion et rupture des particules.

La Figure 4.25 illustre cette interprétation et permet de mieux comprendre les changements observés.

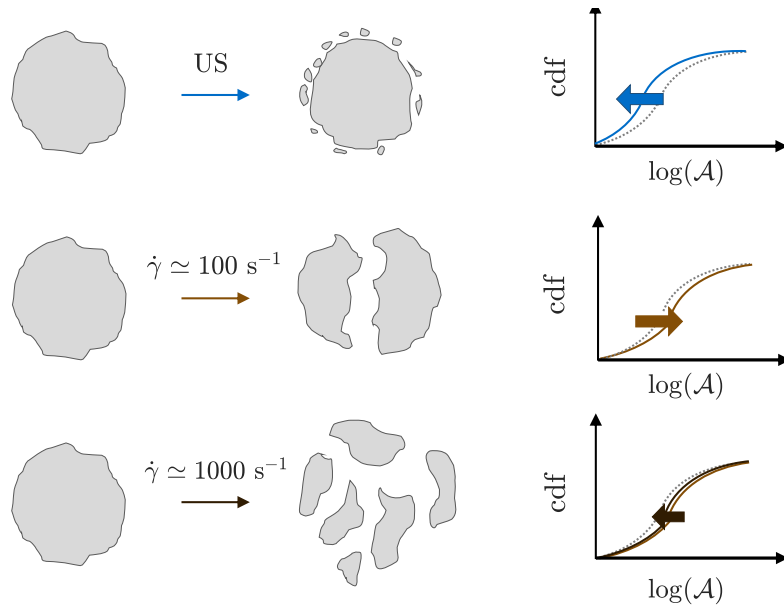


FIGURE 4.25 Influence du choix de l'intensité seuil sur la distribution cumulée normalisée pour une solution ayant été exposée à des ultrasons

Pour conclure, ces résultats mettent en évidence des changements subtils sur la distribution de taille des particules en fonction du cisaillement subi par la suspension et de l'exposition à des vibrations acoustiques. Les ultrasons semblent induire une érosion des particules plus importante qu'un faible cisaillement ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$) tandis qu'un cisaillement tel que $\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c$ tend à casser les particules. De plus, C. Garat a récemment observé qu'une exposition longue (de l'ordre de 30 minutes) à une agitation de type vortex diminuait le diamètre des particules, obtenu par l'analyse d'une distribution volumétrique. Ce résultat nous conforte alors sur les interprétations décrites plus haut. La suspension de silice est fortement sensible au cisaillement subi. Sous une agitation vortex le cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ est largement atteint, ce qui peut expliquer la diminution du diamètre des particules.

5 Discussion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le caractère « rhéo-acoustique » d'une suspension de silice de fraction massique $\phi = 29 \%$. Tout d'abord, en nous intéressant aux propriétés viscoélastiques de ce matériau, nous avons mis en évidence la sensibilité de la suspension de silice au cisaillement. En effet, pour un cisaillement supérieur à $\dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$, la viscosité de la suspension est irréversiblement modifiée. Pour un même taux de cisaillement, celle-ci peut perdre jusqu'à un facteur 100 en fonction du taux de cisaillement maximal appliqué à la suspension. Grâce à ces premiers résultats, nous savons donc que la suspension de silice doit être manipulée avec précaution afin d'éviter des modifications irréversibles sur sa viscoélasticité. De plus, nous avons montré qu'après un pré-cisaillement ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ pendant 30 s suivi de $\dot{\gamma} = -10 \text{ s}^{-1}$ pendant 30 s), la suspension de silice se comporte comme un solide mou avec des modules élastique $G'_0 \simeq 12.2 \text{ kPa}$ et visqueux $G''_0 \simeq 370 \text{ Pa}$. Au-delà d'une déformation $\gamma_y \simeq 10 \%$, la suspension devient un fluide.

Dans un second temps, nous avons mesuré l'effet des ultrasons de puissance sur la viscoélasticité de la suspension. À l'aide de notre dispositif couplant rhéométrie et ultrasons de puissance, nous avons montré que les vibrations acoustiques induisaient un ramollissement de la suspension. Alors que le module visqueux G'' n'est pas significativement modifié, le module élastique G' s'effondre instantanément à l'allumage des ultrasons perdant jusqu'à 95 % de sa valeur initiale pour la pression acoustique maximale atteinte par notre dispositif $P_{\text{US}} = 135 \text{ kPa}$. Cet effet est réversible : après un pré-cisaillement, les modules viscoélastiques retrouvent leurs valeurs initiales. Aussi, les propriétés non linéaires de la suspension sont indépendantes de la pression acoustique P_{US} appliquée.

Ensuite, nous avons sondé l'effet des ultrasons de puissance sur l'écoulement de la suspension. Nous avons alors observé une accélération de l'écoulement sous vibrations acoustiques appliquées pendant un cisaillement constant $\dot{\gamma}_m = 1 \text{ s}^{-1}$. Ces dernières entraînent une chute instantanée de la viscosité. Celle-ci peut perdre jusqu'à 90 % de sa valeur initiale pour la pression acoustique maximale atteinte avec notre dispositif $P_{\text{US}} = 135 \text{ kPa}$. Cette fluidification est réversible, au bout d'une minute, la viscosité de la suspension retrouve sa valeur initiale. Nous avons alors comparé cette fluidification par les vibrations acoustiques au caractère rhéo-fluidifiant de la suspension, irréversible pour $\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c$. La fluidification mesurée sous cisaillement est 100 fois plus importante que celle observée sous ultrasons de puissance. De plus, la suspension est significativement affectée par un cisaillement $\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c$, ne retrouvant jamais sa viscosité initiale.

Pour finir, afin de mieux comprendre la différence entre un cisaillement de la suspension et une exposition aux ultrasons de puissance, nous avons réalisé des mesures de la taille des particules au microscope optique. Pour cela, nous avons évalué la taille caractéristique des particules de suspensions ayant subi des protocoles différents dans le rhéomètre en utilisant la distribution cumulée normalisée du logarithme des aires des particules. Les résultats obtenus estiment la taille des particules à $L_c \simeq 2 \mu\text{m}$. Cette valeur est bien inférieure à celle du diamètre moyen $D = 30 \mu\text{m}$ mesurée par C. Garat par granulométrie laser puisqu'ici, chaque particule apporte la même contribution dans la distribution. Pour

un cisaillement $\dot{\gamma}_0 < \dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$, la taille obtenue est estimée à $L_c \simeq 2.05 \pm 0.05 \text{ }\mu\text{m}$. Un cisaillement plus important ($\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c$) a tendance à augmenter la taille $L_c \simeq 2.4 \pm 0.1 \text{ }\mu\text{m}$ tandis que l'application de vibrations acoustiques diminue cette taille $L_c \simeq 1.85 \pm 0.25 \text{ }\mu\text{m}$.

D'après les résultats obtenus, il paraît clair que les ultrasons de puissance et le cisaillement n'ont pas le même effet sur la suspension de silice. Ces deux paramètres interagissent avec la suspension selon deux mécanismes microscopiques différents. La Figure 2.30 présente des propositions de mécanismes.

Un cisaillement avec une vitesse supérieure à $\dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$ semble induire des modifications irréversibles sur les particules de silice. Une interprétation possible est que les « grosses » particules se rapprochent et se brisent sous l'effet du cisaillement. Ainsi, après un tel protocole, les particules composant la solution ne sont plus les mêmes. Plus le taux de cisaillement sera élevé, plus la taille des particules diminuera. Ceci peut expliquer la chute irréversible de la viscosité. Les particules étant plus petites, il est plus facile pour elles de se mouvoir lors d'un cisaillement.

L'application d'ultrasons de puissance n'engendre pas d'effet irréversible sur les propriétés viscoélastiques de la suspension. Les particules de silice ne sont donc pas sensiblement affectées par un tel paramètre. Sous un cisaillement $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ couplé avec des vibrations acoustiques, la taille des particules est légèrement diminuée. Ceci peut s'expliquer en considérant que les ultrasons réorganisent les différentes particules entraînant ainsi une baisse de la viscosité. Néanmoins, lors des réarrangements, les particules peuvent s'entrechoquer avec une fréquence élevée. Ces événements peuvent provoquer le détachement d'agglomérats de silice présents à la surface des particules. Cependant, ces changements n'entraînent pas de modification irréversible sur les propriétés viscoélastiques. Un pré-cisaillement suffit à réorganiser le réseau de particules et à rendre ses propriétés initiales à la suspension. En effet, ce sont les « grosses » particules ($> 5 \text{ }\mu\text{m}$) qui contrôlent les propriétés macroscopiques de la suspension.

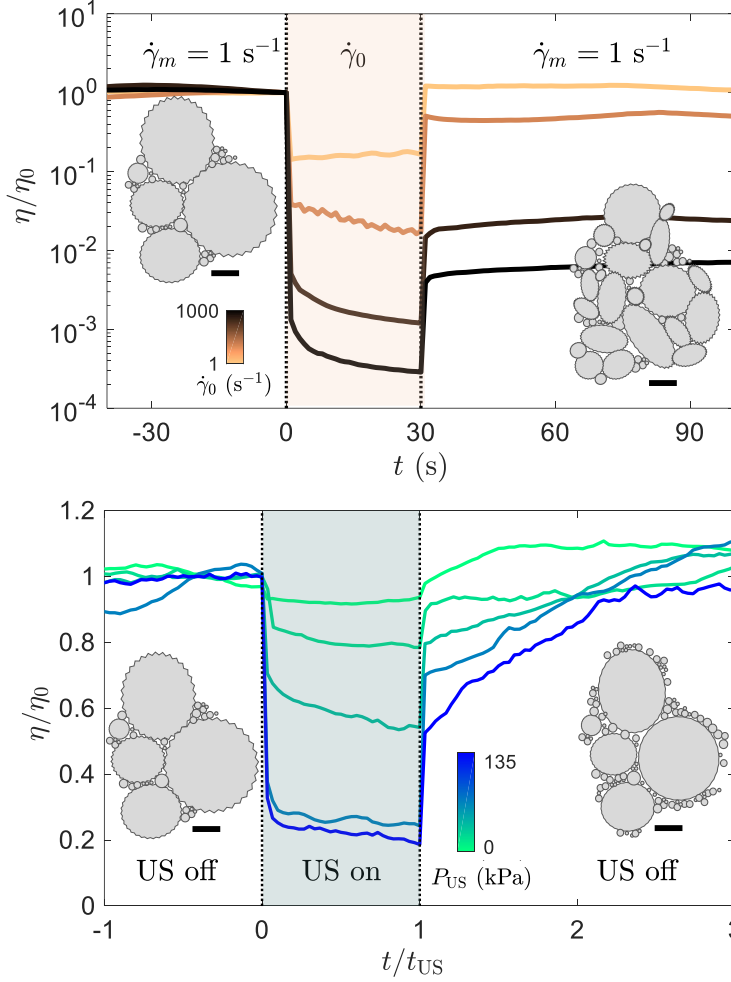
Aussi, ces résultats nous ont permis de prendre du recul sur le taux de cisaillement oscillant $\dot{\gamma}_{\text{US}}$ engendré par les vibrations acoustiques. Les ordres de grandeur estimés ne semblent pas être équivalents à des cisaillements permanents. S'il est clair que les ultrasons de puissance agissent par des vibrations d'amplitude a_{US} , l'écoulement induit au sein de l'échantillon reste encore à définir proprement. Celui-ci ne peut *a priori* pas être modélisé de la même façon que le phénomène observé en introduction dans la partie 3.2 [A].

Pour terminer, il est important de remarquer que les expériences menées dans ce chapitre n'ont pas permis d'observer un rhéo-épaississement sous vibrations acoustiques comme observé sous vibrations de basse fréquence. Selon notre mécanisme, la vitesse élevée de réarrangements entraîne une diminution de la rugosité des particules. Cet effet tend à faciliter le mouvement des particules lorsqu'elles sont en contact et ainsi à supprimer un possible blocage des particules.

Avec cette étude, nous avons évalué l'effet des ultrasons de puissance sur les propriétés viscoélastiques de la suspension de silice. Le ramollissement observé pourrait alors intéresser les industriels. En effet, ils pourraient ainsi, par exemple, débloquent des tuyaux sur les systèmes de production et éviter un démontage complet de la machinerie. Aussi, les ultrasons pourraient leur permettre d'accélérer l'écoulement du matériau sans en affecter ses propriétés mécaniques de manière irréversible.

Dans l'introduction de cette thèse, nous avons montré que les gels de Ludox présentaient un caractère « rhéo-acoustique ». Ces solutions de silice ne sont pas aussi dépendantes du cisaillement et semblent plus adaptées pour comprendre l'effet des ultrasons de puissance à l'échelle microscopique. Ces solutions colloïdales sont également intéressantes de par leur transparence. Au cours de ma thèse, j'ai ainsi développé, en collaboration avec E. Freyssingas, un dispositif de diffusion de la lumière. Couplé avec des ultrasons de puissance, ce système expérimental pourra alors permettre d'identifier le mécanisme d'action précis des ultrasons de puissance dans des suspensions de silice. En particulier, cela permettra

de quantifier les réarrangements de particules au sein de la solution.



(a) Les particules de silice se brisent sous l'effet d'un cisaillement $\dot{\gamma}_0 > \dot{\gamma}_c \simeq 20 \text{ s}^{-1}$ en des particules plus petites. À l'arrêt du cisaillement $\dot{\gamma}_0$, la viscosité de la solution est plus faible.

(b) Lors de l'application d'ultrasons de puissance, la viscosité de la suspension de silice chute : les vibrations permettent des réarrangements rapides des particules. Lors de cette réorganisation, les particules s'entrechoquent : des agglomérats de silice micrométriques se détachent des surfaces des particules diminuant ainsi leur taille et donc la viscosité. À l'arrêt des ultrasons, les particules retrouvent peu à peu leur organisation initiale.

FIGURE 4.26 Propositions de mécanismes microscopiques pouvant expliquer la fluidification de la suspension de silice sous écoulement et sous ultrasons de puissance. Les barres d'échelle correspondent à $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons étudié trois types de matériaux « rhéo-acoustiques » : un gel colloïdal de noir de carbone, une suspension de nanocristaux de cellulose et une suspension dense de silice. Ces systèmes ont la particularité d’avoir des propriétés mécaniques sensibles aux ultrasons de puissance. L’objectif principal de ces travaux était de mieux appréhender l’interaction entre les ultrasons de puissance et les matériaux mous. Plus précisément, le but était de faire le lien entre les modifications des propriétés mécaniques induites par les vibrations acoustiques et les changements dans l’organisation des particules à l’échelle microscopique.

Grâce au dispositif expérimental couplant rhéologie et application d’ultrasons de puissance, nous avons pu mesurer et quantifier l’évolution des propriétés mécaniques de ces trois matériaux. Nous avons également utilisé différentes techniques pour caractériser l’effet des ultrasons sur l’organisation microscopique de ces systèmes : microscopie optique, à force atomique ou électronique à transmission mais aussi un dispositif couplant diffusion des rayons X avec l’application d’ultrasons de puissance. Ces expériences nous ont permis de proposer une interprétation de l’effet des vibrations acoustiques sur ces matériaux.

Synthèse des résultats obtenus

Dans le chapitre 2, nous avons poursuivi les travaux menés Pierre Lidon dans sa thèse sur les gels de noir de carbone [57]. Les nanoparticules composant ce système s’organisent sous la forme d’agglomérats fractals. Le réseau d’agglomérats est sensiblement affecté par l’application d’ultrasons de puissance. En effet, des fractures se créent engendrant alors un ramollissement du gel au repos : l’élasticité diminue brusquement tandis que la dissipation visqueuse augmente. Les vibrations acoustiques permettent également d’accélérer la fluidification du gel de noir de carbone soumis à une contrainte. Ce phénomène peut être décrit en utilisant une approche de champ moyen mettant en jeu une température effective T_{eff} . Celle-ci est directement liée à la pression acoustique P_{US} des ultrasons. Finalement, injecter de l’énergie dans le système conduit à augmenter sa température effective, ce qui facilite l’écoulement du gel.

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à un matériau innovant et en plein développement : les suspensions de nanocristaux de cellulose. Ce système possède une déformation caractéristique γ_{NL} de l’ordre de 10 %. Avec notre dispositif expérimental, le paramètre Υ est inférieur à 0.1 et ne permet pas un ramollissement systématique de la suspension de NCC. Nous avons cependant montré que sous cisaillement, la solution était largement fluidifiée de manière irréversible par l’application de vibrations acoustiques. Les ultrasons de puissance transforment ce matériau mou au comportement proche d’un verre en un liquide viscoélastique. La suspension de nanocristaux de cellulose est un cholestérique de pas $p \simeq 13.9 \pm 0.1 \text{ } \mu\text{m}$ présentant des domaines biréfringents de longueur caractéristique $l \simeq 500 \pm 150 \text{ } \mu\text{m}$. Après une application d’ultrasons de puissance, ces deux tailles p et l diminuent pour atteindre $p \simeq 12 \text{ } \mu\text{m}$ et $l \simeq 150 \text{ } \mu\text{m}$ pour une pression maximale atteinte avec notre dispositif. Selon notre interprétation, l’énergie acoustique permet au système de franchir des barrières énergétiques et d’atteindre ainsi un état plus stable énergétiquement. Les ultrasons permettent de passer d’un état hors-équilibre, c’est-à-dire un cristal liquide chiral de type vitreux, à un état à l’équilibre thermodynamique plus stable, où coexistent deux phases. Une première phase majoritaire composée d’un cristal liquide chiral avec un « pitch »

plus faible que celui mesuré avant ultrasons et une seconde phase minoritaire constituée d'un liquide isotrope.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié le comportement d'une suspension dense de particules de silice. Ce matériau rhéo-fluidifiant présente une sensibilité notable aux ultrasons de puissance. Ces derniers induisent un ramollissement réversible du système au repos et une fluidification instantanée sous cisaillement. L'effet des ultrasons au repos sur ce matériau est significatif : l'élasticité peut perdre jusqu'à 95 % de sa valeur initiale. Ceci peut se comprendre en évaluant l'ordre de grandeur du paramètre $\Upsilon = \gamma_{US}/\gamma_{NL}$ dans notre dispositif : $0.3 < \Upsilon < 2$. Ce paramètre est largement au-dessus du critère $\Upsilon_c \simeq 0.1$ permettant d'observer un effet des ultrasons sur les modules viscoélastiques. Nous avons alors proposé un scénario hypothétique du mécanisme d'action des vibrations acoustiques. Celles-ci créeraient des réarrangements rapides des particules composant la suspension mais également permettraient le détachement de la surface des agrégats de silice de particules micrométriques. Le fait que la taille des particules est légèrement plus faible combiné avec un réarrangement rapide des particules entraîne finalement une perte d'élasticité au repos ainsi qu'une fluidification du matériau sous écoulement. Nous avons également montré que pour ce système, l'effet des ultrasons était sensiblement différent de celui d'un cisaillement à $\dot{\gamma} \gtrsim 20 \text{ s}^{-1}$. Ce dernier a tendance à casser de manière irréversible les agrégats.

La Figure 4.27 illustre les résultats obtenus pour les trois systèmes étudiés. Les ultrasons de puissance n'agissent pas exactement selon le même mécanisme sur l'organisation des particules d'un matériau mou. Néanmoins, une tendance est observée : les vibrations acoustiques agissent sur le réseau de particules composant le système. L'énergie acoustique apportée est largement supérieure à celle de l'agitation thermique et engendre des modifications dans le réseau de particules. Ces changements peuvent être réversibles ou non. En effet, après l'application d'ultrasons sur un système, un pré-cisaillement peut suffire pour que le matériau retrouve son organisation initiale, c'est le cas du gel de noir de carbone et de la suspension de silice. Cependant, nous avons vu que pour la suspension de nanocristaux de cellulose, une telle réversibilité n'est pas observée.

Le comportement des propriétés mécaniques suit également une tendance caractéristique sous ultrasons de puissance. Pour des matériaux vérifiant la condition $\Upsilon = \frac{\gamma_{US}}{\gamma_{NL}} \gtrsim 0.1$, les vibrations acoustiques engendrent un ramollissement du système au repos. Nous en avons déjà vu plusieurs exemples : le gel de noir de carbone, la suspension dense de silice mais également les gels de calcite et de silice présentés en introduction dans la partie 3.2. Pour des solutions ayant une déformation caractéristique γ_{NL} telle que $\Upsilon < 0.1$ avec notre dispositif expérimental, le ramollissement du matériau n'est pas observé de manière systématique. C'est le cas de la suspension de nanocristaux de cellulose. Sous cisaillement, les ultrasons engendrent une fluidification du matériau. Les vibrations acoustiques semblent donc être un outil adapté pour accélérer l'écoulement d'un fluide complexe.

Pour conclure, dans ces travaux, nous avons mis en évidence que les ultrasons interagissent avec des matériaux colloïdaux *via* l'organisation de leur réseau de particules. Pour les systèmes étudiés ici, cet effet n'est pas la conséquence d'une cavitation ou encore d'interférences entre la longueur d'onde des ultrasons et la taille caractéristique de la structure de l'échantillon. Les vibrations acoustiques entraînent une déformation γ_{US} sur l'ensemble du système provoquant ainsi des effets non linéaires dans la viscoélasticité. Nous avons également montré que sous un cisaillement, les ultrasons engendrent une fluidification du matériau. Pour mieux comprendre cet effet, un nouveau paramètre adimensionné devra être introduit.

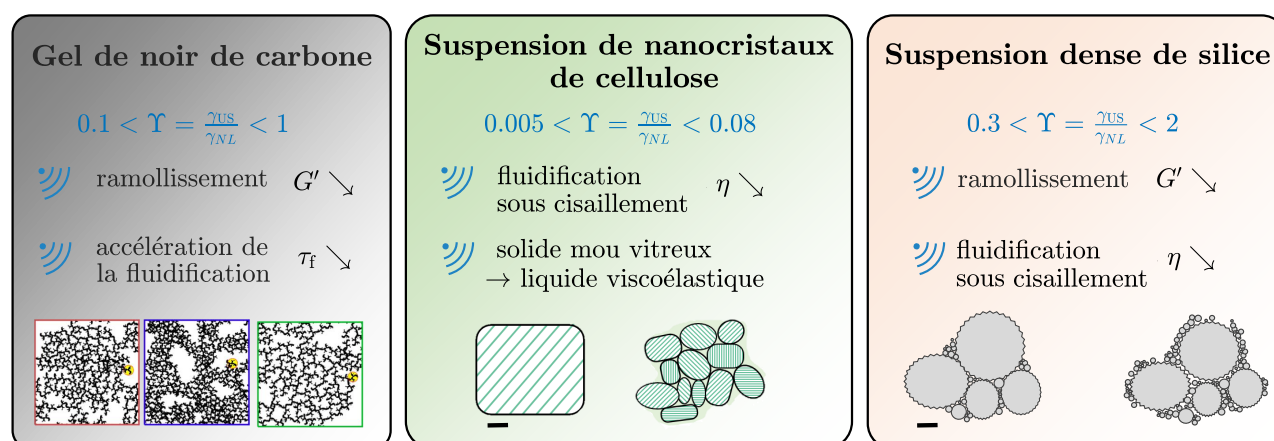


FIGURE 4.27 Caractérisation de l'effet des ultrasons de puissance sur trois matériaux « rhéo-acoustiques » différents. À gauche, le disque jaune correspond à 150 nm, au centre et à droite, les barres d'échelle équivalent respectivement à 200 μm et à 10 μm .

Perspectives

Utiliser les ultrasons de puissance pour adapter la viscoélasticité de matériaux mous semble donc être une méthode prometteuse. Dans cette thèse, nous avons proposé des interprétations possibles permettant d'expliquer les phénomènes de ramollissement et de fluidification induits par les vibrations acoustiques. Ces travaux ouvrent des perspectives intéressantes du point de vue de la physique appliquée et fondamentale.

Tout d'abord, les résultats ont été obtenus grâce à des dispositifs couplant une technique de caractérisation utilisée en matière molle avec l'application d'ultrasons de puissance. Nous pouvons alors envisager la mise en place d'autres méthodes expérimentales. Par exemple, les ultrasons de puissance semblent induire des fractures dans le réseau de particules du gel de noir de carbone. La taille de ces ouvertures est supérieure à 6 μm et pourrait donc être observée avec un microscope optique. En couplant un tel dispositif avec un transducteur piézoélectrique, nous pourrions alors espérer visualiser la nucléation des micro-fractures dans le gel et en quantifier la dynamique. De même, la diffusion de la lumière aux petits angles est un outil très utilisé pour caractériser les suspensions de nanocristaux de cellulose. Pendant ces trois dernières années, en parallèle de ces travaux, j'ai développé une expérience de diffusion de la lumière aux petits angles en collaboration avec Eric Freyssingeas. Avec ce dispositif, nous pouvons accéder à des tailles de structure comprises entre 300 nm et 20 μm . En insérant dans la cellule de visualisation un transducteur piézoélectrique conique, nous pourrions ainsi suivre les modifications dans la structure d'un matériau mou sous ultrasons. Comme les suspensions de nanocristaux de cellulose nécessitent un cisaillement pour observer un effet, nous pourrions commencer par nous intéresser aux gels de silice présentés en introduction. De par leur sensibilité aux vibrations acoustiques et leur transparence, ils constituent un système idéal.

Comme évoqué plus haut, un paramètre adimensionné a été introduit pour quantifier l'effet des ultrasons dans le régime linéaire de la viscoélasticité. Ces travaux appellent à faire de même pour un matériau sollicité dans son régime non linéaire. C'est le cas lorsqu'un fluide complexe est mis en écoulement. Comment prédire l'effet des ultrasons couplé à un cisaillement sur de tels matériaux ? Nous pourrions commencer par étudier le comportement de différents fluides à seuil sous un écoulement couplé à des ultrasons de puissance. Ainsi, des conditions permettant d'observer un effet des ultrasons pourraient être mises en évidence. Probablement, la contrainte seuil σ_y sera alors déterminante.

Les suspensions de nanocristaux de cellulose sont des systèmes bio-sourcés en plein développement de par leur nombreuses applications. Les ultrasons de puissance sont largement utilisés dans la production

de ces matériaux mais leur effet n'est encore pas bien compris. Dans le chapitre 3, nous avons proposé une interprétation de la fluidification induite par les vibrations acoustiques. Des expériences complémentaires pourront être réalisées pour valider un tel mécanisme. De plus, ce matériau mériterait une étude plus approfondie en utilisant cette fois des nanocristaux individuels pour faciliter les interprétations.

Enfin, dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à trois matériaux « rhéo-acoustiques ». Néanmoins, avec notre dispositif, certains matériaux ne présentent pas cette particularité au repos : leur déformation caractéristique γ_{NL} est largement supérieure à la déformation γ_{US} maximale atteinte avec le transducteur piézoélectrique, comme c'est le cas pour les nanocristaux de cellulose. Nous avons vu qu'en appliquant un cisaillement, nous pouvions observer une fluidification engendrée par les ultrasons de puissance. Néanmoins, cisailer un échantillon est une méthode intrusive qui n'est pas toujours possible, en particulier cela ne paraît pas être une solution adaptée pour les problématiques industrielles. Une possibilité serait alors de modifier légèrement le système en amont en ajoutant une faible quantité de particules sensibles aux ultrasons. En particulier, des billes de verre pourraient ainsi fluidifier localement le matériau et entraîner un ramollissement du matériau.

Bibliographie

- [A] T. GIBAUD, N. DAGÈS, P. LIDON, G. JUNG *et al.*, « Rheoacoustic gels : tuning mechanical and flow properties of colloidal gels with ultrasonic vibrations, » *Physical Review X*, **10** (1), p. 011 028, 2020 (cité en p. 18, 19, 43, 44, 97, 134).
- [1] J. N. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011 (cité en p. 3).
- [2] P. N. PUSEY et W. VAN MEGEN, « Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres, » *Nature*, **320** (6060), p. 340-342, 1986 (cité en p. 3).
- [3] P. PUSEY, E. ZACCARELLI, C. VALERIANI, E. SANZ *et al.*, « Hard spheres : crystallization and glass formation, » *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **367** (1909), p. 4993-5011, 2009 (cité en p. 3).
- [4] F. SCIORTINO, « One liquid, two glasses, » *Nature materials*, **1** (3), p. 145-146, 2002 (cité en p. 3, 4).
- [5] L. CIPELLETTI, S. MANLEY, R. C. BALL et D. A. WEITZ, « Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels, » *Physical Review Letters*, **84**, p. 2275-2278, 2000 (cité en p. 4).
- [6] S. ROMER, F. SCHEFFOLD et P. SCHURTENBERGER, « Sol-gel transition of concentrated colloidal suspensions, » *Physical Review Letters*, **85** (23), p. 4980, 2000 (cité en p. 4).
- [7] V. TRAPPE, V. PRASAD, L. CIPELLETTI, P. N. SEGRE et D. A. WEITZ, « Jamming phase diagram for attractive particles, » *Nature*, **411**, p. 772-775, 2001 (cité en p. 4, 44, 66).
- [8] P. OSWALD, *Rhéophysique. Ou comment coule la matière : Ou comment coule la matière*. Humensis, 2015 (cité en p. 6).
- [9] K. HYUN, M. WILHELM, C. O. KLEIN, K. S. CHO *et al.*, « A review of nonlinear oscillatory shear tests : Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS), » *Progress in Polymer Science*, **36** (12), p. 1697-1753, 2011 (cité en p. 6).
- [10] W. H. HERSCHEL et R. BULKLEY, « Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen, » *Colloid & Polymer Science*, **39** (4), p. 291-300, 1926 (cité en p. 7).
- [11] L. BERTHIER et G. BIROLI, « Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials, » *Rev. Mod. Phys.*, **83**, p. 587-645, 2 juin 2011. DOI : 10.1103/RevModPhys.83.587 (cité en p. 8).
- [12] T. MASON et D. WEITZ, « Linear viscoelasticity of colloidal hard sphere suspensions near the glass transition, » *Physical review letters*, **75** (14), p. 2770, 1995 (cité en p. 9-11).
- [13] H. H. WINTER, « Glass transition as the rheological inverse of gelation, » *Macromolecules*, **46** (6), p. 2425-2432, 2013 (cité en p. 9, 62, 75, 95).
- [14] G. ROMEO, A. FERNANDEZ-NIEVES, H. M. WYSS, D. ACIERNO et D. A. WEITZ, « Temperature-Controlled Transitions Between Glass, Liquid, and Gel States in Dense p-NIPA Suspensions, » *Advanced Materials*, **22** (31), p. 3441-3445, 2010 (cité en p. 9).
- [15] Y. M. JOSHI et G. R. K. REDDY, « Aging in a colloidal glass in creep flow : Time-stress superposition, » *Phys. Rev. E*, **77**, p. 021 501, 2 fév. 2008 (cité en p. 9, 49).

- [16] C. DEREK, G. DUCOURET, A. AJDARI et F. LEQUEUX, « Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles, » *Physical Review E*, **67** (6), p. 061 403, 2003 (cité en p. 9, 10, 49).
- [17] J. MEWIS et N. J. WAGNER, « Thixotropy, » *Advances in Colloid and Interface Science*, **147**, p. 214-227, 2009 (cité en p. 10).
- [18] D. BONN, M. M. DENN, L. BERTHIER, T. DIVOUX et S. MANNEVILLE, « Yield stress materials in soft condensed matter, » *Reviews of Modern Physics*, **89** (3), p. 035 005, 2017 (cité en p. 10).
- [19] P. COUSSOT, Q. D. NGUYEN, H. HUYNH et D. BONN, « Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids, » *Journal of rheology*, **46** (3), p. 573-589, 2002 (cité en p. 10).
- [20] J. RAYNAUD, P. MOUCHERONT, J. BAUDEZ, F. BERTRAND *et al.*, « Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions, » *Journal of Rheology*, **46** (3), p. 709-732, 2002 (cité en p. 10).
- [21] F. PIGNON, A. MAGNIN et J.-M. PIAU, « Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum : Identification of flow regimes and rheometric consequences, » *Journal of rheology*, **40** (4), p. 573-587, 1996 (cité en p. 10).
- [22] G. OVARLEZ, L. TOCQUER, F. BERTRAND et P. COUSSOT, « Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions, » *Soft Matter*, **9**, p. 5540-5549, 2013 (cité en p. 10, 51, 52, 56).
- [23] T. HAO, « Electrorheological suspensions, » *Advances in Colloid and Interface Science*, **97** (1-3), p. 1-35, 2002 (cité en p. 11).
- [24] A. HELAL, T. DIVOUX et G. H. MCKINLEY, « Simultaneous rheoelectric measurements of strongly conductive complex fluids, » *Physical Review Applied*, **6** (6), p. 064 004, 2016 (cité en p. 11).
- [25] M. KOGAN et M. J. SOLOMON, « Electric-field-induced yielding of colloidal gels in microfluidic capillaries, » *Langmuir*, **26** (2), p. 1207-1213, 2009 (cité en p. 11).
- [26] J. P. COULTER, K. D. WEISS et J. D. CARLSON, « Engineering applications of electrorheological materials, » *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **4** (2), p. 248-259, 1993 (cité en p. 11).
- [27] N. WERELEY, *Magnetorheology : Advances and Applications*. Royal Society of Chemistry, 2013 (cité en p. 11).
- [28] B. ISSENMANN, « Déformations d'interfaces fluides par la pression de radiation acoustique, » thèse de doct., Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2007 (cité en p. 14).
- [29] C. LEE et T. WANG, « Acoustic radiation pressure, » *The Journal of the Acoustical Society of America*, **94** (2), p. 1099-1109, 1993 (cité en p. 14).
- [30] T. LAURELL et A. LENSCHOF, *Microscale acoustofluidics*. Royal Society of Chemistry, 2014 (cité en p. 14).
- [31] J. LIDTHILL, « Acoustic streaming, » *Journal of sound and vibration*, **61** (3), p. 391-418, 1978 (cité en p. 14).
- [32] N. HENGL, Y. JIN, F. PIGNON, S. BAUP *et al.*, « A new way to apply ultrasound in cross-flow ultrafiltration : Application to colloidal suspensions, » *Ultrasonics Sonochemistry*, **21** (3), p. 1018-1025, 2014 (cité en p. 15).
- [33] Y. JIN, N. HENGL, S. BAUP, F. PIGNON *et al.*, « Effects of ultrasound on colloidal organization at nanometer length scale during cross-flow ultrafiltration probed by in-situ SAXS, » *Journal of Membrane Science*, **453**, p. 624-635, 2014 (cité en p. 15).

- [34] Y. JIN, N. HENGL, S. BAUP, F. PIGNON *et al.*, « Effects of ultrasound on colloidal organization at nanometer length scale during cross-flow ultrafiltration probed by in-situ SAXS, » *Journal of membrane science*, **453**, p. 624-635, 2014 (cité en p. 15, 36).
- [35] Y. JIN, N. HENGL, S. BAUP, F. PIGNON *et al.*, « Ultrasonic assisted cross-flow ultrafiltration of starch and cellulose nanocrystals suspensions : Characterization at multi-scales, » *Carbohydrate Polymers*, **124**, p. 66-76, 2015 (cité en p. 15).
- [36] N. HUEBSCH, C. J. KEARNEY, X. ZHAO, J. KIM *et al.*, « Ultrasound-triggered disruption and self-healing of reversibly cross-linked hydrogels for drug delivery and enhanced chemotherapy, » *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111** (27), p. 9762-9767, 2014 (cité en p. 15).
- [37] C. PETRIER et A. FRANCONY, « Ultrasonic waste-water treatment : incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, » *Ultrasonics sonochemistry*, **4** (4), p. 295-300, 1997 (cité en p. 15).
- [38] M. A. SOLOVCHUK, T. W. SHEU, M. THIRIET et W.-L. LIN, « Effect of acoustic streaming on tissue heating due to high-intensity focused ultrasound, » *arXiv preprint arXiv :1111.2908*, 2011 (cité en p. 15).
- [39] J. E. KENNEDY, « High-intensity focused ultrasound in the treatment of solid tumours, » *Nature reviews cancer*, **5** (4), p. 321-327, 2005 (cité en p. 15).
- [40] P. COUSSOT et C. ANCEY, « Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes, » *Physical Review E*, **59** (4), p. 4445, 1999 (cité en p. 16).
- [41] J. A. DIJKSMAN, E. WANDERSMAN, S. SLOTTERBACK, C. R. BERARDI *et al.*, « From frictional to viscous behavior : Three-dimensional imaging and rheology of gravitational suspensions, » *Physical Review E*, **82** (6), p. 060301, 2010 (cité en p. 16).
- [42] G. D'ANNA et G. GRÉMAUD, « The jamming route to the glass state in weakly perturbed granular media, » *Nature*, **413** (6854), p. 407-409, 2001 (cité en p. 16).
- [43] G. D'ANNA, P. MAYOR, A. BARRAT, V. LORETO et F. NORI, « Observing brownian motion in vibration-fluidized granular matter, » *Nature*, **424** (6951), p. 909-912, 2003 (cité en p. 16).
- [44] C. HANOTIN, S. KIESGEN DE RICHTER, P. MARCHAL, L. MICHOT et C. BARAVIAN, « Vibration-induced Liquefaction of Granular Suspensions, » *Physical Review Letters*, **108**, p. 198301, 2012. DOI : 10.1103/PhysRevLett.108.198301 (cité en p. 16, 118).
- [45] C. HANOTIN, S. KIESGEN DE RICHTER, L. MICHOT et P. MARCHAL, « Viscoelasticity of vibrated granular suspensions, » *Journal of Rheology*, **59** (1), p. 253-273, 2015 (cité en p. 16, 17).
- [46] J. DIJKSMAN, G. WORTEL, L. van DELLEN, O. DAUCHOT et M. van HECKE, « Jamming, Yielding, and Rheology of Weakly Vibrated Granular Media, » *Physical Review Letters*, **107**, p. 108303, 10 sept. 2011. DOI : 10.1103/PhysRevLett.107.108303 (cité en p. 16).
- [47] G. H. WORTEL, J. A. DIJKSMAN et M. van HECKE, « Rheology of weakly vibrated granular media, » *Physical Review E*, **89** (1), p. 012202, 2014 (cité en p. 16).
- [48] G. WORTEL, O. DAUCHOT et M. van HECKE, « Criticality in vibrated frictional flows at a finite strain rate, » *Physical Review Letters*, **117** (19), p. 198002, 2016 (cité en p. 16).
- [49] N. GAUDEL, S. K. de RICHTER, N. LOUVET, M. JENNY et S. SKALI-LAMI, « Bulk and local rheology in a dense and vibrated granular suspension, » *Physical Review E*, **96** (6), p. 062905, 2017 (cité en p. 17, 117).
- [50] G. VARAS, V. VIDAL et J.-C. GÉMINARD, « Venting dynamics of an immersed granular layer, » *Physical Review E*, **83** (1), p. 011302, 2011 (cité en p. 17).

- [51] I. ZURIGUEL, A. GARCIMARTIN, D. MAZA, L. A. PUGNALONI et J. PASTOR, « Jamming during the discharge of granular matter from a silo, » *Physical Review E*, **71** (5), p. 051 303, 2005 (cité en p. 17).
- [52] P. LIDON, N. TABERLET et S. MANNEVILLE, « Grains unchained : local fluidization of a granular packing by focused ultrasound, » *Soft Matter*, **12** (8), p. 2315-2324, 2016 (cité en p. 17, 18).
- [53] J. DEPASSE, « Coagulation of Colloidal Silica by Alkaline Cations : Surface Dehydration or Interparticle Bridging ? » *Journal of Colloid and Interface Science*, **194**, p. 260-262, 1997 (cité en p. 18).
- [54] E. DRABAREK, J. BARTLETT, H. HANLEY, J. WOOLFREY et C. MUZNY, « Effect of Processing Variables on the Structural Evolution of Silica Gels, » *International Journal of Thermophysics*, **23**, p. 145-160, 2002 (cité en p. 18).
- [55] R. H. EWOLDT, M. T. JOHNSTON et L. M. CARETTA, « Experimental challenges of shear rheology : how to avoid bad data, » in *Complex fluids in biological systems*, Springer, 2015, p. 207-241 (cité en p. 21, 24).
- [56] N. EL KISSI, S. NIGEN et F. PIGNON, « Glissement et rhéométrie, » *Rhéologie*, **10**, p. 13-39, 2006 (cité en p. 22, 23).
- [57] P. LIDON, « Effet d’ultrasons de puissance sur les matériaux mous : vers des matériaux ”acousto-rhéologiques”, » Theses, Université de Lyon, juil. 2016 (cité en p. 26, 44, 137).
- [58] O. GLATTER, O. KRATKY et H. KRATKY, *Small angle X-ray scattering*. Academic press, 1982 (cité en p. 34).
- [59] Y. JIN, « Procédés de séparation membranaire de collo ides : caractérisation des mécanismes aux échelles nanométriques et intensification par ultrasons, » 2014GRENI063, thèse de doct., 2014 (cité en p. 37-39).
- [60] R. SAMSON, G. W. MULHOLLAND et J. GENTRY, « Structural analysis of soot agglomerates, » *Langmuir*, **3** (2), p. 272-281, 1987 (cité en p. 43).
- [61] A. I. MEDALIA, « Morphology of aggregates : VI. Effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy ; Application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber, » *Journal of Colloid and Interface Science*, **32** (1), p. 115-131, 1970 (cité en p. 43).
- [62] D. PANTEA, H. DARMSTADT, S. KALIAGUINE et C. ROY, « Electrical conductivity of conductive carbon blacks : influence of surface chemistry and topology, » *Applied Surface Science*, **217** (1-4), p. 181-193, 2003 (cité en p. 43).
- [63] A. HELAL, T. DIVOUX et G. H. MCKINLEY, « Simultaneous rheoelectric measurements of strongly conductive complex fluids, » *Physical Review Applied*, **6** (6), p. 064 004, 2016 (cité en p. 43).
- [64] K.-M. J GER et D. H. MCQUEEN, « Fractal agglomerates and electrical conductivity in carbon black polymer composites, » *Polymer*, **42** (23), p. 9575-9581, 2001 (cité en p. 44).
- [65] T. C. BOND et R. W. BERGSTROM, « Light absorption by carbonaceous particles : An investigative review, » *Aerosol science and technology*, **40** (1), p. 27-67, 2006 (cité en p. 44).
- [66] F. EHRBURGER-DOLLE, S. MISONO et J. LAHAYE, « Characterization of the aggregate void structure of carbon blacks by thermoporometry, » *Journal of colloid and interface science*, **135** (2), p. 468-485, 1990 (cité en p. 44).
- [67] V. TRAPPE et D. WEITZ, « Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles, » *Physical review letters*, **85** (2), p. 449, 2000 (cité en p. 44, 50, 51, 54-56).

- [68] V. TRAPPE, E. PITARD, L. RAMOS, A. ROBERT *et al.*, « Investigation of q-dependent dynamical heterogeneity in a colloidal gel by x-ray photon correlation spectroscopy, » *Physical Review E*, **76** (5), p. 051 404, 2007 (cité en p. 44).
- [69] D. WEITZ, J. HUANG, M. LIN et J. SUNG, « Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids, » *Physical review letters*, **54** (13), p. 1416, 1985 (cité en p. 44).
- [70] I. C. B. ASSOCIATION, *International Carbon Black User's Guide*. 2016 (cité en p. 44).
- [71] G. BEAUCAGE, « 2.14—combined small-angle scattering for characterization of hierarchically structured polymer systems over nano-to-micron meter : part II theory, » *Polymer science : a comprehensive reference*. Elsevier, Amsterdam, p. 399-409, 2012 (cité en p. 47).
- [72] J. J. RICHARDS, J. B. HIPPI, J. K. RILEY, N. J. WAGNER et P. D. BUTLER, « Clustering and Percolation in Suspensions of Carbon Black, » *Langmuir*, **33** (43), p. 12 260-12 266, 2017 (cité en p. 47).
- [73] G. OVARLEZ, S. COHEN-ADDAD, K. KRISHAN, J. GOYON et P. COUSSOT, « On the existence of a simple yield stress fluid behavior, » *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **193**, p. 68-79, 2013 (cité en p. 48).
- [74] V. GRECARD, T. DIVOUX, N. TABERLET et S. MANNEVILLE, « Timescales in creep and yielding of attractive gels, » *Soft Matter*, **10**, p. 1555-1571, 2014 (cité en p. 49, 63, 64).
- [75] N. KOUMAKIS, E. MOGHIMI, R. BESSELING, W. C. POON *et al.*, « Tuning colloidal gels by shear, » *Soft Matter*, **11** (23), p. 4640-4648, 2015 (cité en p. 51, 56).
- [76] J. B. HIPPI, J. J. RICHARDS et N. J. WAGNER, « Structure-property relationships of sheared carbon black suspensions determined by simultaneous rheological and neutron scattering measurements, » *Journal of Rheology*, **63** (3), p. 423-436, 2019 (cité en p. 51, 52, 56, 57).
- [77] J. SPRAKEL, S. B. LINDSTRÖM, T. E. KODGER et D. A. WEITZ, « Stress Enhancement in the Delayed Yielding of Colloidal Gels, » *Physical Review Letters*, **106**, p. 248 303, 2011 (cité en p. 63, 65).
- [78] S. B. LINDSTRÖM, T. E. KODGER, J. SPRAKEL et D. A. WEITZ, « Structures, stresses, and fluctuations in the delayed failure of colloidal gels, » *Soft Matter*, **8**, p. 3657-3664, 2012 (cité en p. 63, 65, 66).
- [79] T. GIBAUD, D. FRELAT et S. MANNEVILLE, « Heterogeneous yielding dynamics in a colloidal gel, » *Soft Matter*, **6**, p. 3482-3488, 2010 (cité en p. 63, 64).
- [80] H. M. JAEGER, S. R. NAGEL et R. P. BEHRINGER, « Granular solids, liquids, and gases, » *Reviews of Modern Physics*, **68** (4), p. 1259, 1996 (cité en p. 65).
- [81] A. PUGLISI, P. VISCO, A. BARRAT, E. TRIZAC et F. van WIJLAND, « Fluctuations of internal energy flow in a vibrated granular gas, » *Physical Review Letters*, **95** (11), p. 110 202, 2005 (cité en p. 65).
- [82] V. PRASAD, V. TRAPPE, A. D. DINSMORE, P. N. SEGREGRE *et al.*, « Rideal Lecture Universal features of the fluid to solid transition for attractive colloidal particles, » *Faraday Discussions*, **123**, p. 1-12, 0 2003 (cité en p. 66).
- [83] V. TRAPPE, E. PITARD, L. RAMOS, A. ROBERT *et al.*, « Investigation of q-dependent dynamical heterogeneity in a colloidal gel by x-ray photon correlation spectroscopy, » *Physical Review E*, **76**, p. 051 404, 2007 (cité en p. 66).

- [84] V. GRECARD, N. TABERLET et S. MANNEVILLE, « Shear-induced structuration of confined carbon black gels : Steady-state features of vorticity-aligned flocs, » *Soft Matter*, **7** (8), p. 3920-3928, 2011 (cité en p. 76).
- [85] A. DUFRESNE, *Nanocellulose : from nature to high performance tailored materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017 (cité en p. 77).
- [86] A. PAYEN, « M moire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux., » *Comptes Rendus*, **7**, p. 1052-1056, 1838 (cité en p. 78).
- [87] Y. HABIBI, L. A. LUCIA et O. J. ROJAS, « Cellulose Nanocrystals : Chemistry, Self-Assembly, and Applications., » *Chemical Reviews*, **110**, p. 3479-3500, 2010 (cité en p. 78).
- [88] D. YMIYASHIRO, R. HAMANO et K. UMEMURA, « A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes, » *Nanomaterials*, **10** (2), p. 186, 2020 (cité en p. 78).
- [89] S. P. ROWLAND et E. J. ROBERTS, « The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose, » *Journal of Polymer Science Part A-1 : Polymer Chemistry*, **10** (8), p. 2447-2461, 1972 (cité en p. 78).
- [90] B. G. R NBY, « Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles, » *Discussions of the Faraday Society*, **11**, p. 158-164, 1951 (cité en p. 78).
- [91] M. N. ANGLES et A. DUFRESNE, « Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior, » *Macromolecules*, **34** (9), p. 2921-2931, 2001 (cité en p. 78).
- [92] J.-F. REVOL, H. BRADFORD, J. GIASSEN, R. MARCHESSAULT et D. GRAY, « Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension, » *International journal of biological macromolecules*, **14** (3), p. 170-172, 1992 (cité en p. 78).
- [93] S. BECK-CANDANEDO, M. ROMAN et D. G. GRAY, « Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions, » *Biomacromolecules*, **6** (2), p. 1048-1054, 2005 (cité en p. 78, 81).
- [94] S. ELAZZOUI-HAFRAOUI, Y. NISHIYAMA, J.-L. PUTAUX, L. HEUX *et al.*, « The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose, » *Biomacromolecules*, **9** (1), p. 57-65, 2008 (cité en p. 78, 79).
- [95] O. A. BATTISTA *et al.*, *Microcrystal polymer science*. McGraw-Hill, 1975 (cité en p. 79).
- [96] Y. HABIBI, A.-L. GOFFIN, N. SCHILTZ, E. DUQUESNE *et al.*, « Bionanocomposites based on poly (ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization, » *Journal of Materials Chemistry*, **18** (41), p. 5002-5010, 2008 (cité en p. 79).
- [97] N. L. G. de RODRIGUEZ, W. THIELEMANS et A. DUFRESNE, « Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites, » *Cellulose*, **13** (3), p. 261-270, 2006 (cité en p. 79).
- [98] J. P. LAGERWALL, C. SCHÜTZ, M. SALAJKOVA, J. NOH *et al.*, « Cellulose nanocrystal-based materials : from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films, » *NPG Asia Materials*, **6** (1), e80-e80, 2014 (cité en p. 80, 81).
- [99] J.-F. REVOL et R. MARCHESSAULT, « In vitro chiral nematic ordering of chitin crystallites, » *International Journal of Biological Macromolecules*, **15** (6), p. 329-335, 1993 (cité en p. 80).
- [100] S. BECK, J. BOUCHARD, G. CHAUVE et R. BERRY, « Controlled production of patterns in iridescent solid films of cellulose nanocrystals, » *Cellulose*, **20** (3), p. 1401-1411, 2013 (cité en p. 80).

- [101] X. M. DONG, T. KIMURA, J.-F. REVOL et D. G. GRAY, « Effects of ionic strength on the isotropic- chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites, » *Langmuir*, **12** (8), p. 2076-2082, 1996 (cité en p. 81, 83).
- [102] A. HIRAI, O. INUI, F. HORII et M. TSUJI, « Phase separation behavior in aqueous suspensions of bacterial cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid treatment, » *Langmuir*, **25** (1), p. 497-502, 2009 (cité en p. 81).
- [103] C. SCHÜTZ, M. AGTHE, A. B. FALL, K. GORDEYEVA *et al.*, « Rod packing in chiral nematic cellulose nanocrystal dispersions studied by small-angle X-ray scattering and laser diffraction, » *Langmuir*, **31** (23), p. 6507-6513, 2015 (cité en p. 82).
- [104] Y. XU, A. ATRENS et J. R. STOKES, « A review of nanocrystalline cellulose suspensions : Rheology, liquid crystal ordering and colloidal phase behaviour, » *Advances in Colloid and Interface Science*, **275**, p. 102 076, 2020 (cité en p. 82-84).
- [105] L. ONSAGER, « The effects of shape on the interaction of colloidal particles, » *Annals of the New York Academy of Sciences*, **51** (4), p. 627-659, 1949 (cité en p. 82).
- [106] X. M. DONG et D. G. GRAY, « Effect of counterions on ordered phase formation in suspensions of charged rodlike cellulose crystallites, » *Langmuir*, **13** (8), p. 2404-2409, 1997 (cité en p. 83).
- [107] Y. P. ZHANG, V. P. CHODAVARAPU, A. G. KIRK et M. P. ANDREWS, « Nanocrystalline cellulose for covert optical encryption, » *Journal of Nanophotonics*, **6** (1), p. 063 516, 2012 (cité en p. 84).
- [108] K. E. SHOPSOWITZ, H. QI, W. Y. HAMAD et M. J. MACLACHLAN, « Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures, » *Nature*, **468** (7322), p. 422-425, 2010 (cité en p. 84).
- [109] S. NIKOLOV, M. PETROV, L. LYMPERAKIS, M. FRIÁK *et al.*, « Revealing the design principles of high-performance biological composites using ab initio and multiscale simulations : the example of lobster cuticle, » *Advanced Materials*, **22** (4), p. 519-526, 2010 (cité en p. 84).
- [110] W. ORTS, L. GODBOUT, R. MARCHESSAULT et J.-F. REVOL, « Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils : a small angle neutron scattering study, » *Macromolecules*, **31** (17), p. 5717-5725, 1998 (cité en p. 85).
- [111] T. EBELING, M. PAILLET, R. BORSALI, O. DIAT *et al.*, « Shear-induced orientation phenomena in suspensions of cellulose microcrystals, revealed by small angle X-ray scattering, » *Langmuir*, **15** (19), p. 6123-6126, 1999 (cité en p. 85).
- [112] S. SHAFIEI-SABET, W. Y. HAMAD et S. G. HATZIKIRIAKOS, « Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions, » *Langmuir*, **28** (49), p. 17 124-17 133, 2012 (cité en p. 85-87, 94, 101, 103, 104).
- [113] J. SUGIYAMA, H. CHANZY et G. MARET, « Orientation of cellulose microcrystals by strong magnetic fields, » *Macromolecules*, **25** (16), p. 4232-4234, 1992 (cité en p. 85).
- [114] Y. HABIBI, T. HEIM et R. DOUILLARD, « AC electric field-assisted assembly and alignment of cellulose nanocrystals, » *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **46** (14), p. 1430-1436, 2008 (cité en p. 85).
- [115] F. KIMURA, T. KIMURA, M. TAMURA, A. HIRAI *et al.*, « Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension, » *Langmuir*, **21** (5), p. 2034-2037, 2005 (cité en p. 85).
- [116] J.-F. REVOL, L. GODBOUT, X.-M. DONG, D. G. GRAY *et al.*, « Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites ; phase separation and magnetic field orientation, » *Liquid Crystals*, **16** (1), p. 127-134, 1994 (cité en p. 85, 86).

- [117] X. M. DONG, J.-F. REVOL et D. G. GRAY, « Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose, » *Cellulose*, **5** (1), p. 19-32, 1998 (cité en p. 86).
- [118] E. GICQUEL, J. BRAS, C. REY, J.-L. PUTAUX *et al.*, « Impact of sonication on the rheological and colloidal properties of highly concentrated cellulose nanocrystal suspensions, » *Cellulose*, **26** (13), p. 7619-7634, 2019 (cité en p. 86, 87, 89, 96, 101, 105, 106).
- [119] S. BECK, J. BOUCHARD et R. BERRY, « Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose, » *Biomacromolecules*, **12** (1), p. 167-172, 2011 (cité en p. 86).
- [120] W. Y. HAMAD et T. Q. HU, « Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction, » *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **88** (3), p. 392-402, 2010 (cité en p. 103).
- [121] J. LAURENS, J. JOLLY, G. OVARLEZ, H. FAY *et al.*, « Competitive Adsorption between a Polymer and Solvents onto Silica, » *Langmuir*, **36** (26), p. 7669-7680, 2020 (cité en p. 112).