

Propriétés rhéologiques de suspensions flocculées modèles

J.Fusier^a, J.Goyon^a, F.Toussaint^b, X.Chateau^a

a. Université Paris-Est, Laboratoire Navier (UMR 8205 CNRS)

b. Lafarge Centre de Recherche

Résumé :

Ces travaux s'intéressent à la compréhension et à la caractérisation macroscopique et microscopique des phénomènes de floculation dans des suspensions colloïdales modèles. Plusieurs paramètres et leur impact sont étudiés : intensité des forces électrostatiques, fraction volumique en particules, histoire de chargement, taille et forme des particules. Le comportement macroscopique de chaque suspension est caractérisé par une mesure de la contrainte seuil et une mesure du module élastique après différents temps de repos. Pour chaque matériau, on obtient une unique courbe en traçant les contraintes seuil mesurées en fonction des modules élastiques mesurées pour diverses valeurs de l'intensité des forces électrostatiques, de l'âge du système et de la fraction volumique en particules. Ces différentes courbes se rassemblent en une unique courbe maîtresse en normalisant la contrainte seuil par le diamètre au carré des particules et le module élastique par le diamètre des particules.

Abstract:

This work aims to understand and describe the macroscopic behaviour of flocculated model colloidal suspensions in connection with the microscopic properties of the material. Several parameters are studied, such as electrostatic forces amplitude, volumic fraction of particles, loading history, particles size and shape. Macroscopic characterization is performed through rheometric measurements providing yield stress and elastic modulus evolutions with rest time. When plotting elastic modulus against yield stress a single curve is obtained for each kind of material, whatever the particles volumic fraction, the rest time, the ionic strength. Moreover we obtain a master curve for silica suspensions by rescaling the yield stress by the particle size squared and the elastic modulus by particle size.

Mots clefs : suspensions colloïdales, rhéologie, thixotropie, théorie DLVO

1 Introduction

Les propriétés des suspensions colloïdales sont utilisées dans un grand nombre de secteurs, notamment dans le génie civil où la thixotropie des pâtes de ciment a permis d'élaborer des bétons à la fois fluides et stables.

Le comportement complexe des suspensions colloïdales provient des interactions entre les particules qui peuvent être attractives, dues aux forces de van der Waals ou répulsives à cause des forces électrostatiques ou stériques par exemple. Ces matériaux sont également fortement thixotropes, c'est-à-dire que leur structuration, et donc leur réponse mécanique, dépend de l'histoire de déformation qu'ils ont subi.

Le but de ces travaux est de caractériser le comportement rhéologique de suspensions colloïdales floculées modèles parfaitement contrôlées en fonction des forces intermoléculaires, de la fraction volumique en particules, de l'histoire de chargement appliquée et de relier certaines grandeurs macroscopiques (seuil de mise en écoulement, module élastique) aux propriétés microscopiques des suspensions.

2 Étude

2.1 Systèmes étudiés

Les suspensions étudiées sont élaborées en suspendant des particules solides dans une solution saline. Deux types de particules de même nature chimique sont utilisés. Le premier matériau solide est constitué de billes de silice monodisperses synthétisées au laboratoire par la synthèse Stöber¹. Le second matériau, qui se rapproche des matériaux utilisés dans le génie civil, est constitué de particules polydisperses de quartz broyé. Ces deux matériaux constitués de particules de taille micrométrique sont mis en suspension en solution aqueuse. Quand elles sont suspendues dans le fluide, les particules subissent diverses interactions : forces browniennes, forces de van der Waals, forces électrostatiques et forces hydrodynamiques. Les systèmes ont été formulés de façon à ce que les forces de gravité soient négligeables par rapport aux autres forces (brownienne, van der Waals et électrostatique en particulier). La portée des interactions électrostatiques interparticulaires répulsives s'opposant à l'interaction attractive de van der Waals, est modifiée en ajoutant du sel à la solution aqueuse (d'après la théorie DLVO, l'ajout de contre-ions à la solution permet de diminuer la portée des forces électrostatiques répulsives) (voir Fig. 1). De cette façon on contrôle la tendance à la floculation des particules.

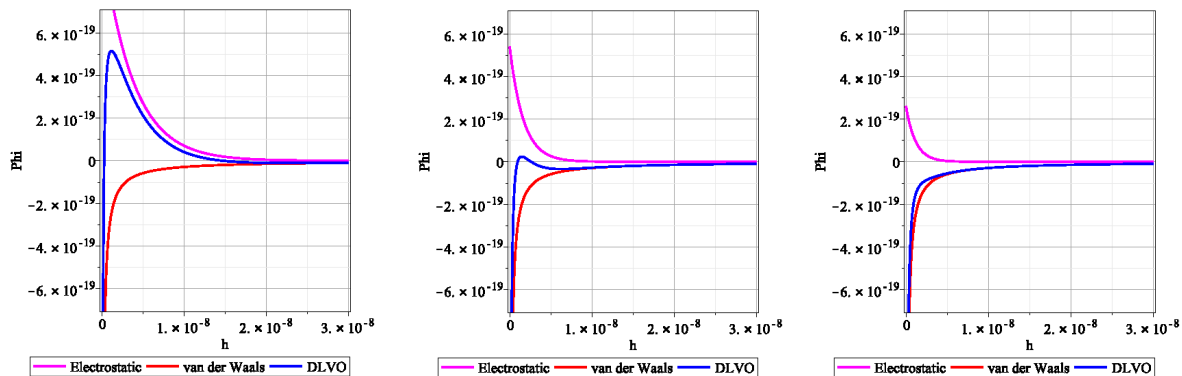


Figure 1 : Représentation du potentiel attractif de van der Waals et électrostatique répulsif pour des concentrations en sel $C=0.003, 0.015$ et 0.030 (de gauche à droite), pour des billes de 350 nm de rayon.

2.2 Expériences

Les suspensions sont préparées à des fractions volumiques en particules variant entre 0.30 et 0.40, à des concentrations en sel comprises entre 0.02M et 0.07M correspondant respectivement à une répulsion électrostatique suffisamment forte pour empêcher la floculation des particules (0.02M) et une répulsion électrostatique négligeable par rapport au potentiel attractif de van der Waals (0.7M). Après préparation, les suspensions sont soumises à un fort cisaillement (200 s^{-1}) pendant trois minutes pour dé-floculer les particules puis laissées au repos. Pendant tous le le temps de repos, le module élastique est mesuré en appliquant des petites oscillations à 1Hz qui ne perturbent pas le système. Enfin la contrainte seuil est mesurée pour différentes valeurs du temps de repos (0, 5, 10 ou 20 minutes) en appliquant une rampe de contrainte.

On observe pour tous les matériaux formulés que les deux grandeurs augmentent considérablement avec la fraction volumique, l'intensité de la force électrostatique et le temps de repos.

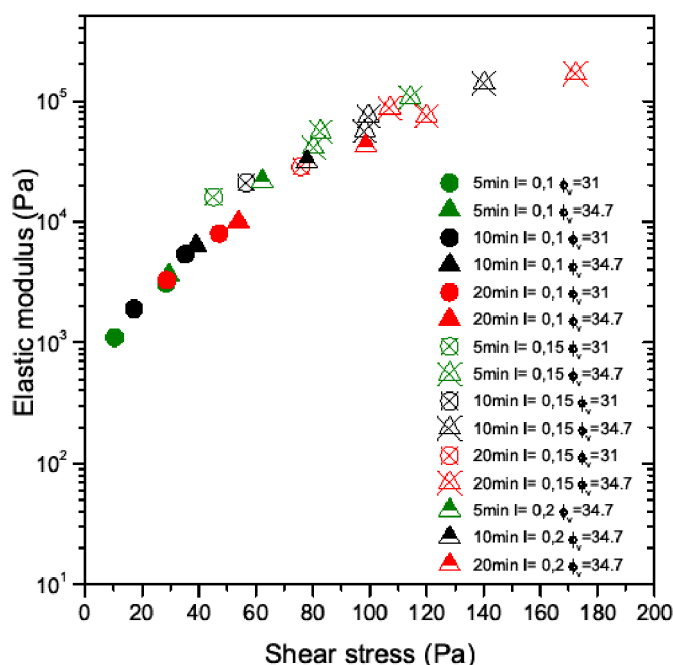


Figure 2 : Modules élastiques en fonction des contraintes seuil pour différentes formulations (concentration saline, temps de repos, fraction volumique) de suspensions de billes de silice de 700nm de diamètre.

Si l'on trace la contrainte seuil en fonction du module élastique pour un type de particule (forme et dimension ou distribution de tailles donnée), on observe que les points correspondant à divers temps de repos, divers concentration en particules et diverses intensités de la répulsion électrostatique sont disposés sur une courbe (Figure 2). Ces observations suggèrent que ces différents paramètres conduisent à des microstructures de la suspension similaires, dont la signature est la courbe mesurée.

Différentes expressions permettant de rendre compte de l'influence de la taille des particules sur le module élastique et la contrainte seuil ont été proposées dans la littérature sans qu'un accord ne se soit dégagé pour l'instant²³⁴⁵. Après plusieurs essais nous avons constaté qu'il était possible de rassembler toutes nos données expérimentales en une seule courbe maîtresse en supposant que le module élastique

et le seuil de contrainte étaient respectivement proportionnels au rayon des particules à la puissance -1 et au rayon des particules à la puissance -2. (Voir Figure 3).

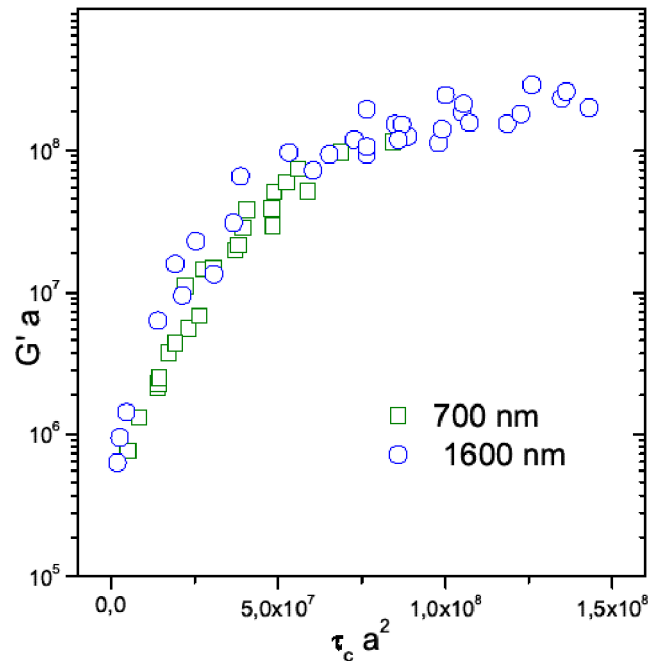


Figure 3: Normalisation des résultats obtenus pour les billes de silice de 700nm et 1600nm

3 Conclusions et perspectives

Nous avons réussi à formuler des suspensions colloïdales modèles pour lesquelles il est possible de contrôler une partie des interactions entre particules. Nous avons également établi un protocole expérimental permettant de mesurer de façon précise et reproductible le module de cisaillement et la contrainte seuil des suspensions formulées. Les résultats expérimentaux suggèrent que pour les particules étudiées (silice) il est possible de regrouper tous les points expérimentaux sur une unique courbe maîtresse dans un diagramme module élastique x taille des particules / contrainte seuil x taille des particules au carré.

Pour comprendre ce résultat, nous prévoyons d'utiliser une technique de microscopie confocale pour observer la microstructure des suspensions afin de vérifier si l'existence de cette courbe maîtresse est la signature de l'existence de morphologies similaires pour des systèmes différents correspondant à un même point.

Référence

- [1] Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1), 62-69.
- [2] Russel, W. B., Saville, D. A., & Schowalter, W. R. (1992). *Colloidal dispersions*. Cambridge university press.
- [3] Mewis, J., & Wagner, N. J. (2011). *Colloidal suspension rheology*. Cambridge University Press.
- [4] Zhou, Z., Solomon, M. J., Scales, P. J., & Boger, D. V. (1999). The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. *Journal of Rheology (1978-present)*, 43(3), 651-671.
- [5] Flatt, R. J., & Bowen, P. (2006). Yodel: a yield stress model for suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(4), 1244-1256.

