Rhéologie de gels de noir de carbone: Effet du pré-cisaillement et formation de motifs

Yacouba Kaloga

4 Août 2017

Remerciements

Table des matières

1 Introduction **5**
- 1.1 Généralités sur les suspensions colloïdales . . . 5
- 1.2 Gels : définition et propriétés . . . 6
- 1.3 Gels : effet de l'histoire du cisaillement . . . 7
- 1.4 Noir de carbone . . . 8

2 Techniques expérimentales **9**
- 2.1 Rhéométrie . . . 9
- 2.2 Rhéomètre et géométries de cisaillement . . . 10
- 2.3 Plage d'utilisation du rhéomètre . . . 10
  - 2.3.1 Rhéologie non-linéaire . . . 10
  - 2.3.2 Rhéologie linéaire . . . 11
- 2.4 Mesure de conductivité électrique . . . 12

3 Résultats **13**
- 3.1 Influence du pré-cisaillement sur les propriétés électro-rhéologiques des gels . . . 13
  - 3.1.1 Protocole de pré-cisaillement, mesures mécanique et électrique . . . 13
  - 3.1.2 Spectre en fréquence des modules élastique et visqueux . . . 17
- 3.2 Modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire . . . 17
  - 3.2.1 Introduction du modèle . . . 17
  - 3.2.2 Influence du pré-cisaillement . . . 19
- 3.3 Expériences de décollement – "probe tack tests" . . . 19
  - 3.3.1 Premières observations . . . 19
  - 3.3.2 Influence de l'épaisseur de l'entrefer . . . 20
  - 3.3.3 Influence de la concentration . . . 21
  - 3.3.4 Influence du pré-cisaillement . . . 21
  - 3.3.5 Discussion . . . 22

1 Introduction

1.1 Généralités sur les suspensions colloïdales

Une suspension colloïdale est composée de particules en suspension dans une phase liquide. Ces particules sont de taille inférieure à 10 μm qui est la taille en-deçà de laquelle l'agitation thermique domine les effets gravitaires responsables de la sédimentation [1], et en général de masse volumique ρ supérieure à celle de la phase liquide ρ_l. Au sein de la phase liquide les particules interagissent par le biais d'interactions électrostatique et de van der Waals. Aujourd'hui, il est possible de modifier avec précision les caractéristiques de ces particules pour contrôler leur interaction. On peut ainsi choisir la taille des particules avec une polydispersité inférieure à 3% [1], écranter les interactions électrostatiques répulsives entre les particules par l'ajout d'ions [2] et modifier les interactions attractives de van der Waals en modifiant les propriétés optiques de la phase liquide [3]. En plus de l'énergie d'interaction entre les particules, il y a un autre paramètre important qui est la fraction volumique ϕ_v en particules au sein du liquide. En faisant varier ces deux paramètres de contrôle, on peut étudier les différentes formes que peuvent adopter les suspensions colloïdales, notamment grâce à des méthodes optiques telles que la diffraction [2] ou encore la microscopie confocale [3] qui permettent de sonder la matière à l'échelle du colloïde.

Suivant les valeurs de l'énergie d'interaction U entre les particules et la fraction volumique en particules, ϕ_v, les suspensions colloïdales peuvent prendre différentes "formes" qui sont illustrées sur la figure 1. Pour une faible quantité de particules par ailleurs choisies peu attractives ($k_BT/U \gg 1$, la suspension colloïdale se comporte comme un liquide. En augmentant la fraction volumique en particules, la suspension colloïdale forme un verre, puis un cristal [5]. Enfin, partant de l'état liquide, si on augmente l'énergie d'interaction entre les particules à fraction volumique constante, celles-ci collent pour former une structure percolée qu'on appelle un gel. Les différentes phases accessibles en faisant simplement varier les paramètre U et ϕ_v font des suspensions colloïdales un système de choix pour l'étude de la matière condensée.

1. On retrouve cet ordre de grandeur en comparant l'énergie d'agitation thermique k_BT à l'énergie potentielle de pesanteur d'une particule de taille d, qui s'écrit $\rho g d^4$ lorsqu'on estime cette énergie sur une distance de l'ordre de la taille de la particule, et où g représente l'accélération de pesanteur.

2. On peut montrer que le potentiel $V(r) \propto 1/r$ d'interaction coulombien entre deux particules chargées distantes de r est atténué en présence d'ions. Le potentiel d'interaction devient $V(r) \propto \exp(-\kappa r)/r$, où $\kappa^{-1} \propto 1/\sqrt{c}$ est la longueur de Debye sur laquelle l'effet d'une charge se fait sentir, et c la concentration en ions. Ainsi, en solution deux colloïdes chargés distant de plus de quelques κ^{-1} n'interagissent pas.

3. En effet les forces de van der Waals sont proportionnelles à la différence de permittivité diélectrique des particules (indice 1) et du liquide (indice 2) $(\epsilon_{r,1} - \epsilon_{r,2})^2$, avec $\epsilon_{r,i} = \sqrt{n_i}$, où n_i désigne l'indice de réfraction du milieu i.

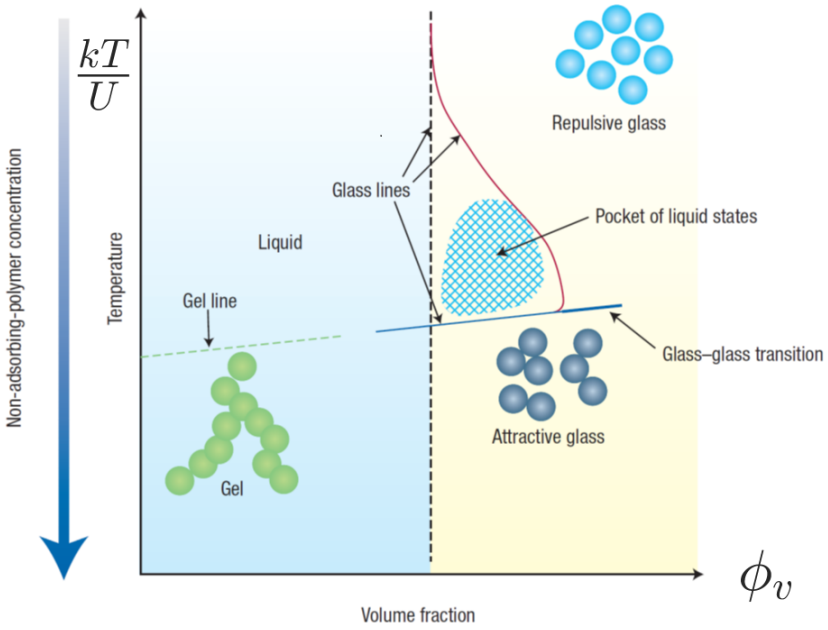

FIGURE 1 – **Différentes phases qui peuvent être obtenue avec une suspension colloïdale.** Il y a deux paramètres de contrôle : la fraction volumique de particules ϕ_v et l'intensité U des interactions attractives entre les particules. L'énergie d'interaction U est toujours rapportée à l'énergie d'agitation thermique k_BT pour former un nombre sans dimension. Extrait de [4].

En effet, grâce aux suspensions colloïdales on peut étudier plus facilement des systèmes physiques atomiques. Par exemple, on peut former des cristaux colloïdaux ce qui permet l'étude des cristaux atomiques mais à l'échelle du micron au lieu de l'angström. Dans la suite de notre étude, nous allons nous intéresser aux gels colloïdaux qu'on obtient dans la gamme des faibles fractions volumiques ($\phi_v \leqslant 30$ %) et des interactions suffisamment importante $k_BT/U \ll 1$.

1.2 Gels : définition et propriétés

Les gels colloïdaux se forment pour de faibles fractions volumiques en particules dont les interactions sont attractives. En pratique ces interactions attractives peuvent être le résultat de forces de van der Waals (cas développé dans la suite du rapport) ou bien d'interaction de déplétion [4]. En l'absence de barrière d'énergie répulsive, les colloïdes diffusent dans la phase liquide et collent dès qu'ils entrent en contact jusqu'à former un réseau totalement percolé au sein de la phase liquide (Fig. 2). On parle d'un scénario de "*diffusion limited aggregation*" en anglais. Ce réseau percole à l'échelle macroscopique lorsque la fraction volumique est suffisamment grande [5]. Le gel obtenu est un matériau viscoélastique en ce qu'il possède à la fois un comportement mécanique élastique à cause du réseau que forment les colloïdes et un comportement visqueux du fait de la présence du solvant. Les liens entre les particules ne sont pas "permanents" au sens où, si on applique une force externe suffisamment forte, on peut séparer deux colloïdes. Ces derniers collent à nouveau si on supprime la force extérieure. Le réseau formé par les colloïdes peut ainsi être détruit lorsque le gel est soumis à une force (ou à une déformation) externe suffisamment importante, et se reforme en l'absence de sollicitation mécanique externe. Les gels font ainsi partie de la famille des fluides à seuil [6], c'est-à-dire qu'ils

4. C'est le cas des systèmes colloïdes/polymères par exemple. Lorsque deux colloïdes en solution se rapprochent, ils définissent entre eux un volume inaccessible pour les polymères en suspension ce qui se traduit par une force nette attractive entre les deux colloïdes.

5. Si la fraction volumique en particule n'est pas assez élevée, on forme des agrégats colloïdaux qui, une fois percolés, ne remplissent pas tout l'espace.

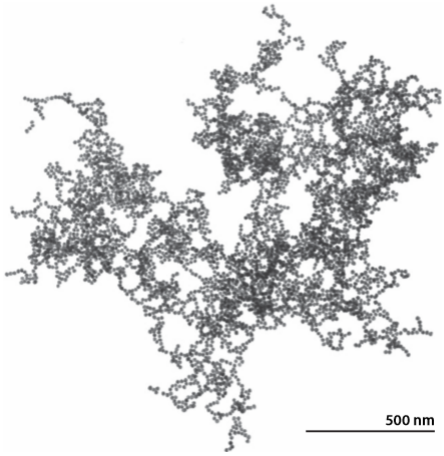

FIGURE 2 – Agrégat typique formé de l'agrégation de 4739 particules d'or et visualisé par microscopie électronique. Extrait de [1]. La percolation de plusieurs agrégats conduit à la formation d'un gel, c'est à dire d'un agrégat macroscopique.

s'écoulent comme des liquides lorsqu'on leur applique une contrainte de cisaillement macroscopique supérieure à une certaine valeur seuil notée τ_c, alors qu'ils se comportent comme des solides élastiques lorsqu'ils sont soumis à des contraintes inférieures à cette valeur seuil [6]. Les propriétés mécaniques macroscopiques du gel sont régies par la micro-structure du réseau formé par les colloïdes. Ce réseau se caractérise par une dimension fractale, une connectivité, etc. et ces propriétés dépendent du scénario et de la cinétique de formation du gel. Une des problématiques majeures de la matière molle est de comprendre le lien qui existe entre la micro-structure du gel et les propriétés macroscopiques de ce dernier telle que la valeur de son seuil d'écoulement.

1.3 Gels : effet de l'histoire du cisaillement

Une façon de modifier la micro-structure d'un gel et ainsi de modifier ses propriétés mécaniques consiste à jouer sur l'histoire mécanique qu'il a subit avant d'être au repos [7]. On parlera dans la suite du texte de pré-cisaillement. C'est en se basant sur cette idée que plusieurs groupes ont réussi à générer des gels aux propriétés mécaniques variées sans changer le nombre de colloïdes en suspension ni la nature du solvant [8, 9, 10, 11]. Deux méthodes ont été principalement utilisées. La première consiste à imposer au gel un écoulement suffisamment fort pour rompre une partie des agrégats et le faire s'écouler avant d'arrêter l'écoulement brutalement en imposant une vitesse nulle à la géométrie qui sollicite l'échantillon. De cette façon on obtient des gels dont les propriétés mécaniques dépendent de l'intensité de l'écoulement, comme illustré dans [11] sur un gel constitué d'un mélange colloïdes-polymères. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle conduit à des résultats peu reproductibles car il est difficile de contrôler le pré-cisaillement précédant l'arrêt brutal de l'écoulement. En effet, pour des pré-cisaillements de faible intensité, tous les agrégats constituant le gel ne sont pas détruits par l'écoulement et les propriétés finales du gel sont alors sensibles à la durée du pré-cisaillement et à l'histoire du cisaillement qu'à subi le fluide avant l'expérience. La seconde méthode utilisée dans mon laboratoire d'accueil consiste à imposer un pré-cisaillement suffisamment intense pour engendrer l'écoulement homogène du gel avant d'arrêter l'écoulement progressivement à vitesse contrôlée. Cette vitesse peut être variée pour générer des gels de différentes micro-structures et de différentes propriétés mécaniques [10]. Qualitativement, plus l'arrêt du cisaillement est rapide et plus le gel généré est dur. L'avantage d'imposer un pré-cisaillement

6. D'autres exemples de fluides à seuil : la mayonnaise, la mousse à raser, le dentifrice, la boue, etc.

intense garantit d'effacer de façon sûre la "mémoire" du gel et permet d'obtenir des résultats reproductibles. C'est cette méthode que je vais présenter plus en détail dans la suite de mon rapport.

1.4 Noir de carbone

Le noir de carbone est un résidu de combustion d'hydrocarbure qui se présente sous forme de particules poreuses de 200 à 500 nm de diamètre, elles-mêmes formées de particules primaires irréversiblement fusionnées dont la taille est de l'ordre de 30 nm [12]. Placées en suspension dans une huile minérale newtonienne, les particules de noir de carbone (densité 1.8) présentent des interactions de courte portée suffisamment attractives ($U \sim 30 k_B T$) pour conduire à la formation d'un gel [13]. Ce gel possède toutes les propriétés exposées plus haut : un comportement viscoélastique, un seuil d'écoulement et des propriétés mécaniques sensibles au pré-cisaillement [14]. Par ailleurs, les particules de noir de carbone sont conductrices, ce qui confère un caractère conducteur électrique au gel de noir de carbone. Tout comme les propriétés mécaniques, la conductivité électrique du gel dépend de l'histoire du cisaillement. Les propriétés électro-rhéologique des gels de noir de carbone ont été étudiées à l'aide d'une cellule développée dans mon laboratoire d'accueil qui permet de mesurer les propriétés électriques et mécanique au repos et sous-écoulement [10].

Ce qui est connu aujourd'hui c'est que plus un gel est dur et plus il est fortement conducteur. Des mesures électro-mécaniques sur des gels de différentes concentration, préparés par le biais de différents pré-cisaillement ont permis de montrer que le module élastique[7] du gel et la conductivité électriques sont liés par une loi de puissance [10]. Reste à préciser quelles sont les propriétés de la micro-structure qui expliquent une telle dépendances, et l'influence de la nature des particules de carbone sur cette relation élasticité-conductivité. En effet, il existe de nombreux types de noir de carbone qui diffèrent par leur taille, leur porosité, leur densité, etc. ce qui se traduit par des propriétés mécaniques et électriques macroscopiques différentes [15]. Je me suis focalisé sur deux types de particules de noir de carbone aux propriétés très différentes (Fig. 3) en suspension dans une huile minérale (Sigma Aldrich, masse volumique de 0.838 g/cm^3 et viscosité de 20 mPa.s). Enfin, j'ai utilisé un dispersant[8] pour réduire l'intensité des interactions entre les particules de noir de carbone [16].

Carbon black Type	Surface area (m^2/g)	Pore Volume (mL/100g)	Apparent Bulk density (kg/m^3)	XPS Oxygen/Carbon atomic ratio
Vulcan XC72	254	174	256	0.057
Ketjenblack EC 600JD	1400	480-510	100-120	0.066

FIGURE 3 – **Propriétés principales des deux types de noir de carbone que j'ai utilisé** pour mes expériences : Vulcan XC72R et Ketjen black EC600JD. Extrait de [17, 18, 19].

L'objectif de mon stage est double. D'une part, je souhaite faire une étude systématique des résultats rapportés dans [10] : à quel point le lien élasticité-conductivité électrique dépend-t-il de la nature des particules de noir de carbone ? Quelles sont les paramètres qui contrôlent la loi de puissance évoquée au paragraphe précédent ? D'autre part, je souhaite déterminer les conséquences à l'échelle microscopique de l'influence du pré-cisaillement sur les propriétés

7. Voir la partie 2.1 pour une définition rigoureuse du module élastique.
8. Le dispersant agit comme un tensioactif : la tête avec un groupement amine vient de fixer sur la particule de noir de carbone et la double queue stabilise stériquement les particules.

des gels de noir de carbone. Pour cela j'examinerai une expérience simple qui consiste à éloigner à vitesse contrôlée deux plaques entre lesquelles se trouve un gel de noir de carbone, ce qui conduit à la formation d'un motif d'instabilité. Nous verrons dans quelle mesure l'histoire du pré-cisaillement du gel influe sur le motif ainsi formé.

2 Techniques expérimentales

2.1 Rhéométrie

Un fluide est défini par une relation constitutive entre contrainte τ et taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui détermine son comportement dynamique en régime stationnaire. Pour déterminer cette relation, on cisaille le fluide en le plaçant entre deux plaques parallèles séparées d'une distance e, dont l'une est fixe (stator) et l'autre mobile (rotor). La plaque mobile exerce sur le fluide une contrainte $\tau = F/S$, où F désigne la force que la plaque exerce sur le fluide et S la surface de la plaque. On mesure le déplacement du rotor dont on déduit la déformation γ et le taux de cisaillement du fluide $\dot{\gamma}$ (Fig. 4).

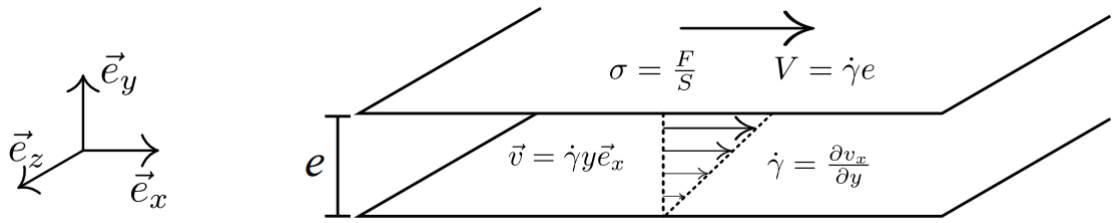

FIGURE 4 – **Cisaillement d'un fluide dans une géométrie plan-plan.** La plaque supérieure mobile exerce une contrainte τ sur le fluide qui coule de façon homogène dans l'entrefer e sous l'effet d'un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le profil de vitesse correspondant est linéaire et s'écrit $\vec{v} = \dot{\gamma} y \vec{e_x}$. Extrait de [20].

Les fluides Newtoniens sont caractérisés par une équation constitutive linéaire : $\tau = \eta\dot{\gamma}$, où la viscosité η est un scalaire caractéristique du fluide, indépendant du taux de cisaillement. Les fluides Newtoniens sont ainsi entièrement caractérisés par leur masse volumique ρ_l et leur viscosité η. Un fluide est dit non-Newtonien lorsque la viscosité n'est plus une constante mais varie avec le taux de cisaillement et l'histoire du cisaillement subit par le fluide [9]. L'équation constitutive des fluides non-Newtoniens s'écrit alors $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$. Ainsi les fluides non-Newtoniens peuvent montrer des comportements tout à fait originaux comme la thixotropie [10], la rhéopexie [11], etc. [21].

Pour caractériser la viscoélasticité d'un fluide, on peut se limiter au régime linéaire, c'est à dire au cas des "faibles" déformations - par opposition au régime d'écoulement stationnaire discuté au paragraphe précédent qui correspond à de très grandes déformations. Une telle étude se pratique en imposant un écoulement périodique oscillant. En imposant au fluide une déformation linéaire oscillante $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ d'amplitude γ_0 et de pulsation ω, on mesure une réponse sinusoïdale $\tau(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)$, d'amplitude τ_0, de même pulsation ω et déphasée d'une angle δ. L'expression de $\tau(t)$ peut être développée en

$$\tau = \gamma_0[G' \cos(\omega t) + G'' \sin(\omega t)] \quad (1)$$

9. C'est le cas des gels de noir de carbone, c'est pourquoi un pré-cisaillement modifie les propriétés du gel.
10. Un fluide thixotrope présente une viscosité qui diminue lorsqu'on augmente le taux de cisaillement. Cette diminution n'est pas instantanée (plus le temps de relaxation est long et plus la thixotropie du fluide est grande) mais elle est complètement réversible.
11. même définition que la thixotropie avec une viscosité qui augmente.

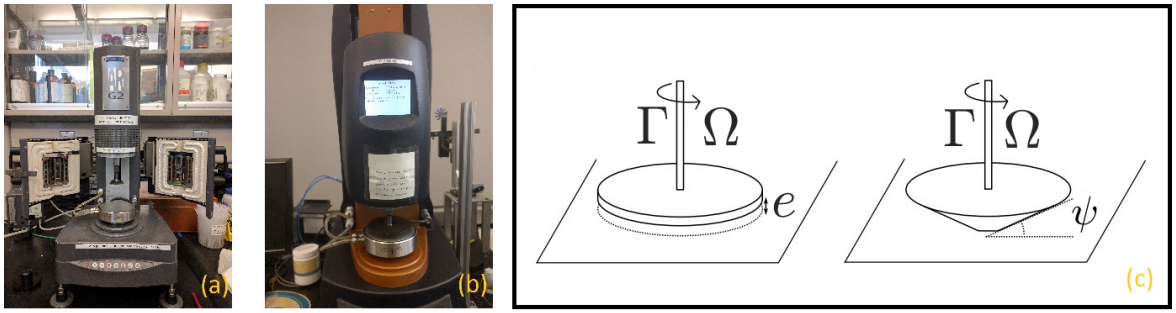

FIGURE 5 – **Rhéomètres à contrainte imposée et les géométries associées.** Rhéomètre **(a)** AR-G2 et **(b)** DHR-3, commercialisés par TA-instruments. **(c)** Schéma des 2 géométries d'utilisation courante, de gauche à droite : plan-plan d'entrefer d'épaisseur e, cône-plan d'angle ψ. Le rhéomètre exerce un couple Γ et la géométrie tourne à la vitesse Ω. Schémas extraits de [20].

dans laquelle on a introduit le module élastique $G' = \tau_0/\gamma_0 \cos(\delta)$ qui correspond à la partie de la réponse en phase avec l'excitation et le module visqueux $G'' = \tau_0/\gamma_0 \sin(\delta)$ qui correspond à la partie de la réponse en quadrature de phase avec l'excitation.

2.2 Rhéomètre et géométries de cisaillement

Pour déterminer l'équation constitutive $\tau(\dot{\gamma})$, on utilise un rhéomètre à contrainte imposée [Fig. 5(a) et (b)] auquel on fixe une des deux géométries circulaires [Fig. 5(c)] communément utilisée pour appliquer les principes exposés au paragraphe précèdent. Un rhéomètre est un appareil de mesure de précision qui fonctionne sur le principe suivant : il exerce un couple Γ sur l'échantillon [12] qui correspond à une contrainte $\tau = F_\tau \Gamma$ subie par le fluide, où F_τ est une constante de proportionnalité fonction de la géométrie utilisée [13]. On mesure l'angle θ de rotation du rotor grâce à un système optique à partir duquel on calcule la déformation $\gamma = F_\gamma \theta$ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma} = F_\gamma \dot{\theta} = F_\gamma \Omega$ de l'échantillon, où Ω désigne la vitesse de rotation du rotor. La géométrie cône-plan présente l'avantage sur la géométrie plan-plan d'imposer un cisaillement homogène dans l'entrefer. En effet le cisaillement entre le cône tournant à la vitesse angulaire Ω et le plan est donné par $\dot{\gamma}(r) = \Omega r/e(r)$ avec $e(r) \propto r$, où r désigne la coordonnée radiale. En géométrie plan-plan, l'épaisseur de l'entrefer est constante et l'écoulement présente un cisaillement inhomogène puisque le taux de cisaillement varie avec la distance au centre du plan. Il faut alors se contenter d'un cisaillement moyen. J'ai réalisé mes expériences essentiellement avec la géométrie plan-plan car c'est celle qui permet de réaliser le plus facilement les mesures mécanique et électrique sur les gels de noir de carbone (voir section 2.4).

2.3 Plage d'utilisation du rhéomètre

2.3.1 Rhéologie non-linéaire

Un rhéomètre présente une gamme de fonctionnement qu'il est essentiel d'identifier sous peine de manipuler des données fausses. La plus faible viscosité $\eta_{min} = \tau_{min}/\dot{\gamma}$ qui peut être mesurée avec un rhéomètre est fixée par le couple minimal Γ_{min} qui peut être imposé [14] et s'exprime ainsi :

$$\eta_{min} = \frac{F_\tau \Gamma_{min}}{\dot{\gamma}} \tag{2}$$

12. Ces rhéomètres peuvent aussi imposer une déformation à l'aide d'une boucle de rétroaction, mais il y a alors un temps de réponse associé.
13. Par exemple pour une géométrie plan-plan de rayon R, $F_\tau = 3/(2\pi R^3)$ [22].
14. Le couple minimal en cisaillement permanent est 5 nN.m (DHR-3) et 10 nN.m (AR-G2) [23, 24].

Cette limite varie comme l'inverse du taux de cisaillement et limite les mesures dans la limite des faibles valeurs de $\dot{\gamma}$ [zone en gris clair sur la figure 6(a)]. Par ailleurs, pour des taux de cisaillement trop élevés, il existe une deuxième limite qui correspond à l'apparition d'écoulements secondaires dans l'entrefer. L'écoulement n'est plus linéaire et les mesures sont faussées. Cette deuxième limite s'exprime en fonction d'un nombre de Reynolds $Re = \rho_l \Omega L^2/\eta_0$ et prend la forme suivante [22] :

$$\eta_{max} = \frac{L^3/R}{Re_c}\rho_l \dot{\gamma} \tag{3}$$

où $L = e$ pour géométrie plan-plan de rayon R, et $L = \psi R$ pour une géométrie cône-plan de rayon R et d'angle ψ. On peut montrer qu'une contribution relative de 1% des écoulements secondaires au couple mesuré correspond à $Re_c = 4$ [22]. C'est la valeur que j'ai utilisé pour déterminer l'équation présentée sur la figure 6(a).

2.3.2 Rhéologie linéaire

Pour un écoulement oscillant, il existe aussi une fenêtre de modules élastique et visqueux accessibles. La limite inférieure est ici encore fixée par le couple minimal que peut imposer le rhéomètre [15] donnée par :

$$min(G',G'') = \frac{\Gamma_{min} F_\tau}{\gamma_0} \tag{4}$$

où γ_0 est l'amplitude de la déformation oscillante que subit le fluide. Cette limite est indépendante de la fréquence des oscillations [limite horizontale sur la figure 6(b)]. La deuxième limite est due à l'inertie de la géométrie qui domine le couple pour les fréquences d'oscillation élevées. Cette limite est atteinte lorsque le couple associé au cisaillement de l'échantillon $\Gamma = max(G',G'')\gamma_0/F_\tau$ est comparable à la contribution de l'inertie $\Gamma_{inertie} = J\theta_0\omega^2$, où J est l'inertie de la géométrie et θ_0 l'amplitude angulaire des oscillations. On trouve ainsi que :

$$max(G',G'') = \frac{JF_\tau}{F_\gamma}\omega^2 \tag{5}$$

15. Le couple minimal en oscillation vaut $\Gamma_{min} = 0.5$ nN.m (DHR-3) et 3 nN.m (AR-G2) [23, 24].

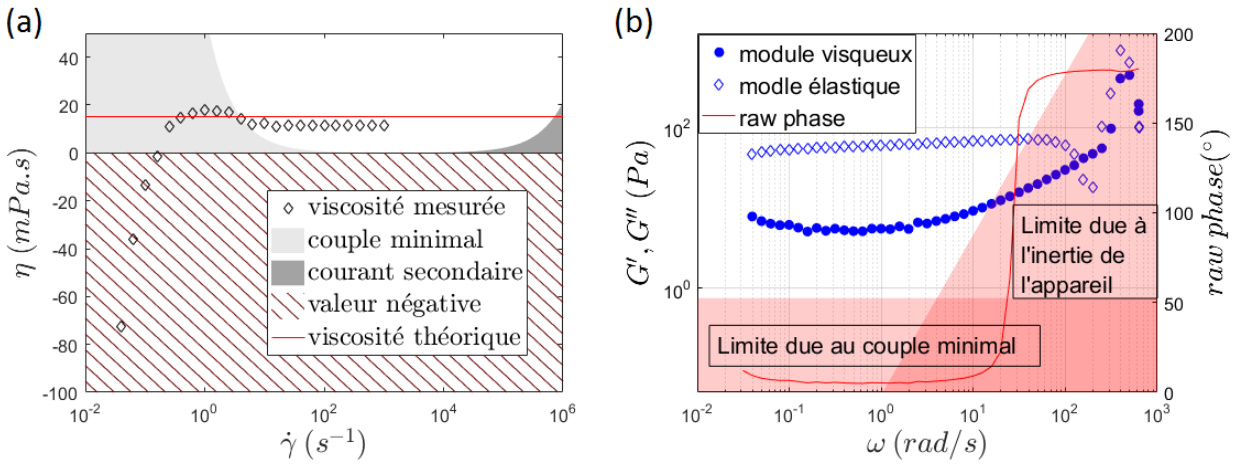

FIGURE 6 – **Illustration des gammes de mesure accessibles par un rhéomètre en écoulement permanent et en oscillation. (a)** Mesure de la viscosité d'une huile de calibration de viscosité $\eta = 15.15$ mPa.s. La limite de mesure à bas taux de cisaillement est donnée par l'équation (2) et celle à hauts taux de cisaillement est donnée par l'équation (3). **(b)** Mesure de la dépendance en fréquence des modules élastique G' et visqueux G'' d'un gel de noir de carbone (VXC72R) à 3% wt. dans une huile minérale. La frontière horizontale est donnée par l'équation (4) et la frontière de pente 2 en représentation logarithmique par l'équation (5). Expériences réalisées avec le rhéomètre AR-G2.

Il est important de remarquer que cette limite croit comme le carré de la pulsation [droite caractéristique de pente 2 en représentation logarithmique sur la Figure 6(b)]. Enfin, il existe une dernière limitation à prendre en compte associée à l'inertie de l'échantillon. Celle-ci se manifeste par un fort déphasage entre la consigne mécanique et la réponse du fluide. Lorsque ce déphasage, rapporté sous le nom de "*raw phase*" par le logiciel du rhéomètre dépasse 140°, le liquide ne répond plus seulement avec un déphasage dû à ses propriétés viscoélastiques mais principalement à cause de son inertie [25]. On ne tiendra pas compte des points de mesure pour lesquels le déphasage est supérieur à cette limite de 140°.

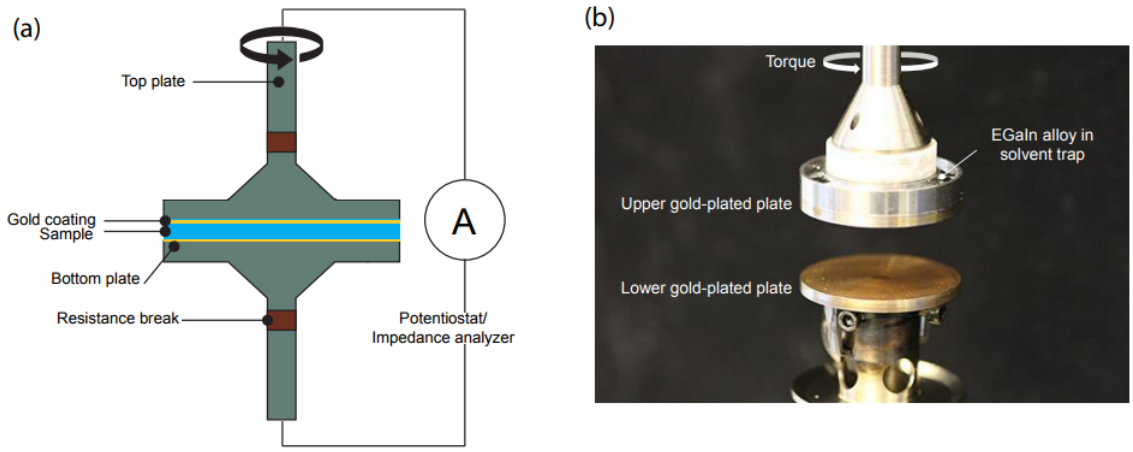

FIGURE 7 – **Schéma et photo de la cellule électro-rhéologique (a)** Représentation schématique de la cellule, les contacts électriques entre la géométrie et le voltmètre se font par l'intermédiaire de fil blindé qui sont dans la géométrie, et le contact entre la géométrie et l'échantillon se fait par l'intermédiaire d'une fine couche d'or déposée sur la géométrie. **(b)** Photo de la géométrie, on peut y voir le plan inférieur recouvert d'une fine couche d'or. Illustrations extraites de [10].

2.4 Mesure de conductivité électrique

Pour réaliser des mesures électriques en parallèle des mesures mécaniques, j'utilise une géométrie plan-plan modifiée et développée dans le cadre de thèse d'Ahmed Helal [15]. Le circuit électrique est constitué de l'échantillon, des deux plans métalliques et fermé à l'aide d'un voltmètre de grande précision qui permet de mesurer des courants de l'ordre du nanoampère [Fig. 7(a)]. Enfin, on minimise la contribution résistive de l'interface plan/échantillon en recouvrant les deux plans d'une fine couche d'or déposée par procédé plasma [Fig. 7(b)]. Muni de ces dispositifs, on peut imposer une différence de potentiel au gel, typiquement de l'ordre de 0.1 V et on mesure le courant I qui traverse l'ensemble du dispositif.

Un mesure typique de courant est présentée sur la figure 8(a) sur le cas d'un gel de noir de carbone à 2% wt. qui a été préparé de la façon suivante. Après chargement dans l'entrefer, le gel subit une rampe décroissante de contrainte de τ =20 Pa à 0 Pa en 100 s. À l'issue du pré-cisaillement, on attend 300 s pour que le gel atteigne un régime stationnaire d'un point de vue mécanique (ce qu'on vérifie en suivant l'évolution des modules élastiques et visqueux au cours du temps) avant de réaliser la mesure de courant sur une durée de 300 s. On constate deux choses importantes. Bien que le gel est au repos, l'intensité n'est pas constante et croît en permanence. Ce résultat peut être interprété comme la conséquence de réarrangements au sein de la microstructure du gel. Les particules attractives qui constituent le gel forment de nouvelles connections avec leurs voisines immédiates ce qui conduit au lent réarrangement de la micro-structure et donc à l'évolution des chemins de conduction des électrons au sein du gel. Par ailleurs, on constate des variations abruptes de courant de quelques dizaines de

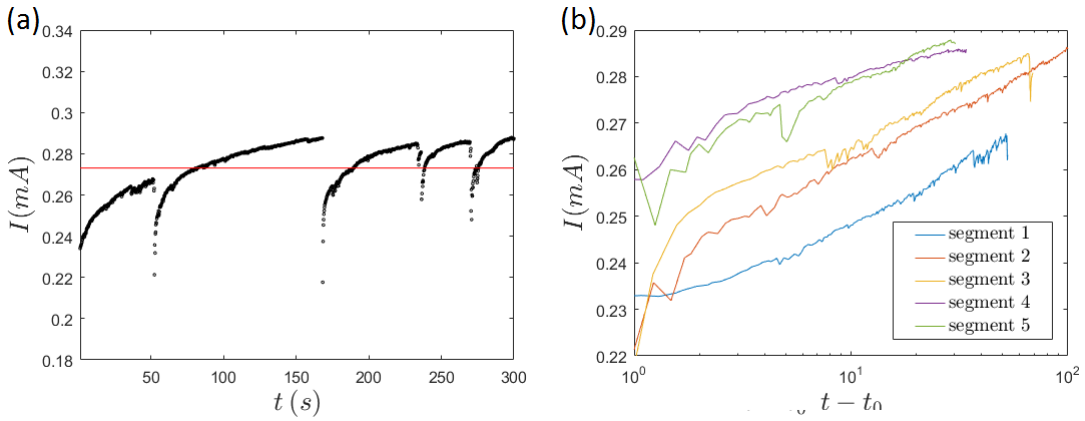

FIGURE 8 – **Évolution typique en l'absence de cisaillement de l'intensité qui traverse un gel de noir de carbone à 2% wt. (Vulcan XC72R) en présence de 0.2% de dispersant. (a)** La mesure est réalisée 300 s après l'arrêt du pré-cisaillement décrit dans le texte. L'intensité augmente lentement au cours du temps du fait de la réorganisation spontanée de la microstructure du gel, et présente occasionnellement des chutes abruptes, très probablement dues aux bruits mécaniques environnants. L'intensité moyennée sur toute la durée de la mesure vaut $I = (0.273 \pm 0.020)$ mA (ligne rouge). **(b)** Évolution du courant à la suite de chacune des chutes abruptes présentées en (a) en représentation semi-logarithmique. Pour chaque "segment" séparé d'une chute abrupte de l'intensité, le temps t_0 permet de re-définir l'origine des temps. Expérience réalisée avec le rhéomètre DHR-3.

micro-ampères à l'issue desquelles l'intensité continue de croître en log du temps [Fig. 8(b)]. Ces chutes abruptes de courant ont deux origines possibles : d'une part les vibrations mécaniques de l'environnement : choc sur la table sur laquelle est posé le rhéomètre, passage dans le couloir à proximité du rhéomètre, etc. dont on voit bien qu'elles provoquent des variations de courant. D'autre part, ces variations brusques pourraient aussi être le résultat de réarrangements soudain de la microstructure du gel dans le volume du gel où à l'interface avec la géométrie plane. Dans tous les cas, on fait le choix d'estimer pour le courant une valeur moyenne $\bar{I}$ sur 300 s en prenant comme barre d'erreur l'écart type du courant sur cette durée.

Muni de cette valeur $\bar{I}$, connaissant la tension appliquée, on en déduit la résistance R_s du gel de noir carbone, en considérant que les résistances de l'appareil de mesure et de l'interface entre le gel et la couche d'or sont négligeables devant la résistance de l'échantillon [15]. On en déduit alors la conductivité apparente σ_a du gel de noir de carbone tel qu'il a été préparé avec ce pré-cisaillement en l'assimilant à un solide cylindrique de conductivité homogène. Dans ce cas, la conductivité est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_a = \frac{e/R_s}{\pi R^2} \tag{6}$$

où e est l'épaisseur de l'entrefer et R le rayon des plans. Pour l'exemple présenté sur la figure 8(a), on trouve $\sigma_a = 1.63$ mS/m. Les conductivités rapportée dans le reste du rapport sont des conductivités apparentes.

3 Résultats

3.1 Influence du pré-cisaillement sur les propriétés électro-rhéologiques des gels

3.1.1 Protocole de pré-cisaillement, mesures mécanique et électrique

Nous allons à présent comparer les propriétés électrique et mécanique d'un gel ayant subi différents pré-cisaillement. Le protocole de pré-cisaillement que j'ai utilisé pour mes expériences est le suivant : j'applique une contrainte suffisamment élevée (sauf mention contraire

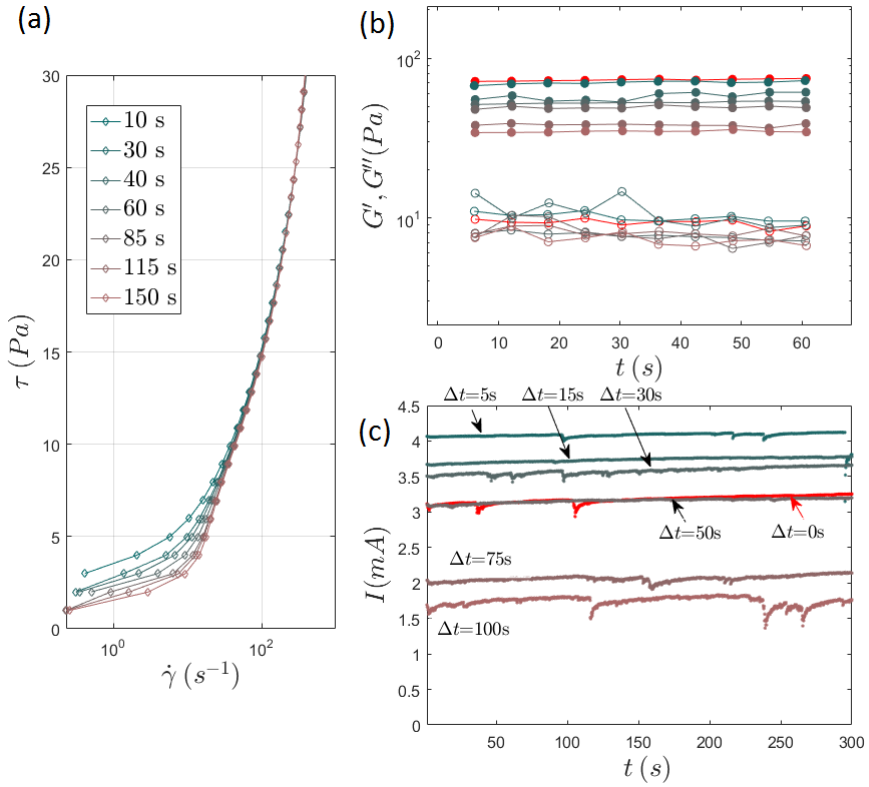

FIGURE 9 – **Influence du pré-cisaillement sur la visco-élasticité et la conductivité du gel (a)** Courbes d'écoulement pour un gel de noir de carbone (Vulcan XC72R) à 3% wt. obtenues en faisant une rampe décroissante de contrainte de $\tau = 100$ Pa à $\tau = 0$ Pa en 101 étapes d'incrément 1 Pa. L'expérience a été répétée pour les durées suivantes : $\Delta t = 10, 30, 40, 60, 85, 115, 150$ s et 0 s [arrêt abrupte de l'écoulement qui ne peut figurer sur le graphe (a)]. **(b)** Module élastique et visqueux, resp. G' et G'' déterminés par une déformation oscillante de fréquence $f = 1$ Hz et d'amplitude $\gamma = 0.2\%$. La mesure est effectuée sur 5 min à la suite de chaque rampe de contrainte - on ne rapporte ici les données que pour 1 min. Plus la rampe de contrainte décroissante est longue et plus on obtient un gel mou, de faible module élastique et de faible module visqueux. Le cas de "l'arrêt brutal" qui correspond à $\Delta t = 0$ s présente un comportement atypique par rapport aux autres rampes. **(c)** Courant électrique traversant l'échantillon sous une tension de 0.1 V. Mesure effectuée 5 min après la fin de la rampe de contrainte et sur une durée de 5 min. Expériences réalisées avec le rhéomètre DHR-3.

$\tau = 100$ Pa [16]) pour que le gel s'écoule de façon homogène et stationnaire, puis je diminue la valeur de la contrainte de $\tau = 100$ Pa à $\tau = 0$ Pa par échelon de 1 Pa. Le paramètre de contrôle est la durée Δt passée à chaque échelon. J'ai fait varier Δt de 0 s dans le cas d'un arrêt instantané du rotor, à $\Delta t = 150$ s dans le cas d'un arrêt très lent de l'écoulement - dans ce cas la durée totale de la rampe est d'un peu plus de 4h ! Ce protocole permet de générer des gels qui présentent clairement des contraintes seuil d'écoulement différentes [Fig. 9(a)]. À l'issue de chaque rampe de contrainte décroissante, on mesure systématiquement les modules élastique et visqueux sur une durée de 5 min [Fig. 9(b)], puis le courant traversant l'échantillon sous 0.1 V sur une autre durée de 5 min [Fig. 9(c)] avant de poursuivre avec une autre rampe de contrainte.

Détaillons l'ensemble de ces mesures sur le cas d'un gel de noir de carbone à 3% wt. (Vulcan

16. La valeur de 100 Pa n'est pas significative. L'important est d'imposer une contrainte qui correspond à un taux de cisaillement suffisamment important ($\dot{\gamma} \simeq 300$ s^{-1}) pour détruire la micro-structure du gel et le faire s'écouler de façon homogène. Ainsi pour des gels de noir de carbone de plus faible concentration, on peut partir d'une contrainte plus faible et adapter le nombre d'étapes en conséquence. Dans ces conditions on obtient des courbes d'écoulement qui ne dépendent pas de la valeur de la contrainte en début de rampe (Annexe A).

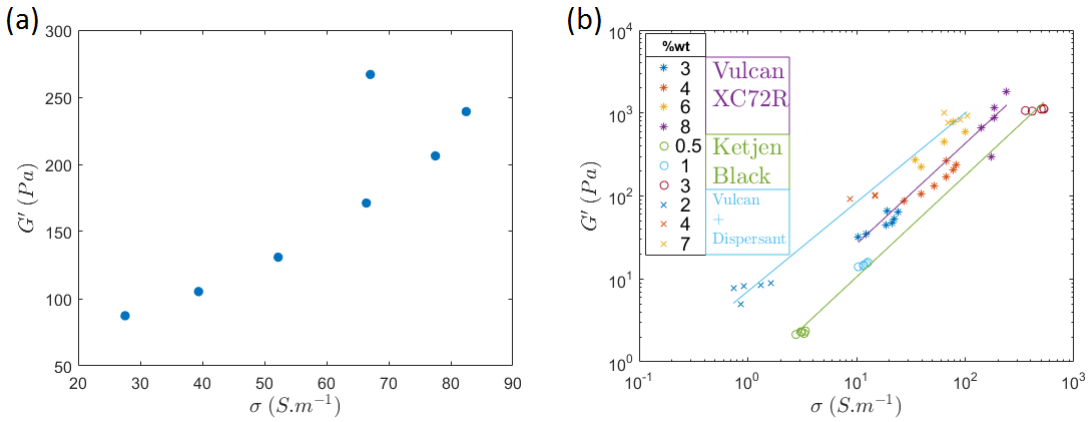

FIGURE 10 – **Évolution du module élastique avec la conductivité électrique du gel (a)** Module élastique G' vs. conductivité σ pour un gel de noir de carbone (Vulcan XC72R) à 4% wt. Chaque point correspond à un gel ayant subi un pré-cisaillement différent. De droite à gauche : Δt =5, 15, 30, 50, 75 et 100 s. Le point "isolé" de plus fort module élastique correspond à $\Delta t = 0$ s. **(b)** Module élastique G' vs. conductivité σ pour trois gels différents (VXC72R, Ketjen black et VXC72R avec 0.2% de dispersant), préparés à différentes concentrations. Dans les trois cas, le module élastique croît comme une loi de puissance de la conductivité électrique. Les valeurs de ajustements sont données dans le texte. Expériences réalisées avec les rhéomètres AR-G2 et DHR-3.

XC72R) dont les résultats sont rassemblés sur la figure 9. Les rampes de différentes vitesse produisent des courbes d'écoulement qui se superposent à haut taux de cisaillement et présentes des différences marquées pour des contraintes inférieures à 10 Pa [Fig. 9(a)]. La contrainte τ dans la limite des faibles taux de cisaillement, permet d'estimer la contrainte seuil d'écoulement du gel : plus la durée de la rampe est longue et plus le gel obtenu présente un seuil d'écoulement faible. De façon cohérente, le module élastique mesuré à l'issue de la rampe révèle que le gel est d'autant plus mou que la durée de la rampe de contrainte est longue. L'effet du pré-cisaillement sur les propriétés mécaniques est très marqué puisque les valeurs du module élastique s'étalent de $G' = (72 \pm 2)$ Pa pour un arrêt abrupt de l'écoulement, à $G' = (34 \pm 2)$ Pa pour un arrêt de l'écoulement en 4h. Enfin, le pré-cisaillement affecte aussi la microstructure du gel comme le montrent les mesures de courant qui révèlent que les gels présentent une conductivité apparente d'autant plus faible que l'arrêt du cisaillement est lent. Ainsi un arrêt rapide du pré-cisaillement conduit à des gels de module élastique élevé et de forte conductivité, alors qu'un arrêt lent conduit à des gels mous, de faible conductivité électrique.

Une interprétation de ces résultats est le suivante : lorsqu'on cisaille le gel à un taux de cisaillement suffisamment élevé, les particules se déplacent librement dans l'huile, et ne peuvent plus s'agréger. Lorsqu'on arrête brutalement l'écoulement, les particules forment alors des connexions avec leur plus proche voisines ce qui conduit à la formation un réseau extrêmement connecté qui conduit bien le courant (forte conductivité) et présente une grande résistance mécanique (contrainte seuil et module élastique élevé). À l'inverse, lorsqu'on diminue l'écoulement progressivement, on favorise la formation et la croissance lente d'agrégats qui qui percolent pour former un gel pour des contraintes suffisamment faible. On génère ainsi un gel peu connecté (faiblement conducteur) et de faible résistance mécanique.

Puisque le pré-cisaillement affecte à la fois le module élastique et la conductivité du gel, il est intéressant d'éliminer le paramètre de contrôle de formation des gels (Δt) et de rapporter directement G' en fonction de σ sur le cas d'un gel de noir de carbone à 4% (VXC72R) [Fig. 10(a)]. Le module élastique est une fonction croissante de la conductivité du gel. En reproduisant cette série de mesures sur des gels de noir de carbone (VXC72R) de différentes concentrations comprises entre 3% et 8% wt., on remarque que le résultat précédent est robuste et que l'ensemble

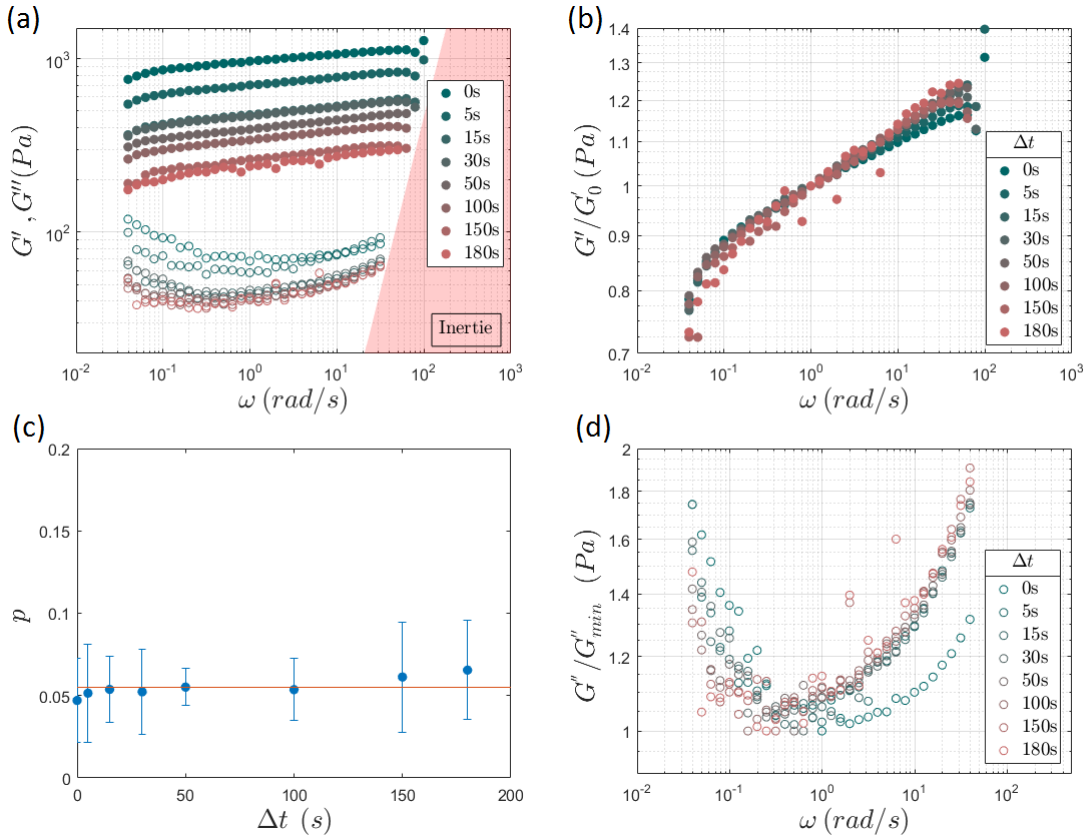

FIGURE 11 – **Dépendance en fréquence des modules élastique et visqueux**. **(a)** Spectre en fréquence pour un gel de noir de carbone (VXC72R) à 6% wt. soumis à différents pré-cisaillement. De haut en bas : $\Delta t = 0$, 5, 15, 30, 50, 100, 150, et 180 s. Données obtenus à l'aide du rhéomètre DHR-3, pour une déformation oscillante d'amplitude $\gamma_0 = 0.2\%$. **(b)** Dépendance en fréquence du module élastique normalisé par sa valeur à 1 Hz, $G'/G'(\omega$=1 Hz). **(c)** $G'(\omega)$ peut être ajusté par une loi de puissance dont on rapporte ici l'exposant p en fonction du temps d'attente par point Δt utilisé lors du pré-cisaillement. Cet exposant est constant, indépendant de δt, et vaut $p = 0.055 \pm 0.006$ (ligne rouge).**(d)** Dépendance en fréquence du module visqueux G'' normalisé par sa valeur minimale G''_{min}.

des gels obtenus par différents pré-cisaillements sur cette gamme de concentration forme une seule et même loi de puissance d'équation : $G' = \tilde{G}_0 \sigma^{\xi}$, avec $\tilde{G}_0 = (1.6 \pm 1.5)$ Pa.$(\mathrm{S.m}^{-1})^{-\xi}$ et $\xi = (1.21 \pm 0.10)$ [Fig. 10(b)]. Ce résultat remarquable suggère que pour une vaste gamme de concentrations en noir de carbone et quelle que soit la vitesse d'arrêt de l'écoulement utilisé pour pré-cisailler le fluide, le mécanisme de formation du gel est "universel". J'ai par ailleurs répété ces mesures sur deux autres gels de noir de carbone : un gel composé de particules différentes (Ketjen black) et un gel de noir de carbone identique (VXC72R) contenant un dispersant à 0.2% qui permet de réduire l'intensité des interactions attractives entre les particules [13, 16]. On constate dans les deux cas que le module élastique croit comme une loi de puissance de la conductivité, ce qui montre que la relation entre G' et σ ne dépend ni de la forme des particules, ni de la force des interactions entre les particules. Le préfacteur de la loi de puissance est le plus affecté, on trouve pour le Ketjen black et le gel VXC72R avec dispersant $\tilde{G}_0 = (0.6 \pm 1.1)$ Pa.$(\mathrm{S.m}^{-1})^{-\xi}$ et $\tilde{G}_0 = (7.1 \pm 1.1)$ Pa.$(\mathrm{S.m}^{-1})^{-\xi}$ respectivement. En revanche, l'exposant de cette loi de puissance est de façon surprenante peu affecté : $\xi = (1.22 \pm 0.02)$ pour le gel de Ketjen black et $\xi = (1.07 \pm 0.04)$ pour le gel VXC72R avec dispersant.

3.1.2 Spectre en fréquence des modules élastique et visqueux

Pour déterminer la dépendance en fréquence des modules élastique et visqueux, j'ai réalisé un balayage en fréquence à déformation constante sur un gel de noir de carbone à 6% wt. soumis à différentes rampes de pré-cisaillement en suivant le même protocole que discuté précédemment, en faisant varier le temps d'attente Δt entre 0 s et 180 s. L'ensemble des résultats sont présentés sur la figure 11(a). On constate que les gels générés par le biais de différents pré-cisaillements possèdent tous une dépendance en fréquence remarquablement similaire : on est bien en présence d'un solide viscoélastique : $G' > G''$ sur toute la gamme de fréquence ω explorée. De plus, G' croît en loi de puissance de ω avec un exposant $p = 0.055 \pm 0.006$ indépendant du pré-cisaillement [Fig. 11(c)] alors que G'' présente une forme de cuvette avec un minimum autour de 0.3 rad/s. Les spectres en fréquence des gels générés par différents pré-cisaillement diffèrent simplement par leur amplitude : on peut en effet superposer l'ensemble des spectres en normalisant le module élastique par sa valeur à $\omega = 1$ rad.s^{-1} [Fig. 11(b)] et le module visqueux par sa valeur minimale [Fig. 11(d)].

Les seuls écarts notables à cette re-normalisation des spectres en fréquence est visible sur le module visqueux. D'une part les spectres sont mal superposés dans la limite des faibles fréquences, et d'autre part le gel formé par l'arrêt brutal de l'écoulement présente un module visqueux dont le minimum apparaît à plus haute fréquence ($\omega \simeq 2$ rad/s) que tous les autres gels. Hormis ce cas singulier, la vitesse d'arrêt du pré-cisaillement n'influe pas sur la dépendance en fréquence des gels de noir de carbone. On peut y voir le signe d'une certaine robustesse dans la nature du réseau que l'on crée, puisque son spectre de temps de relaxation reste le même. Enfin ce résultat est extrêmement robuste puisque j'ai pu le vérifier sur toutes les concentrations comprises entre 1% et 8% wt. pour le noir de carbone VXC72R.

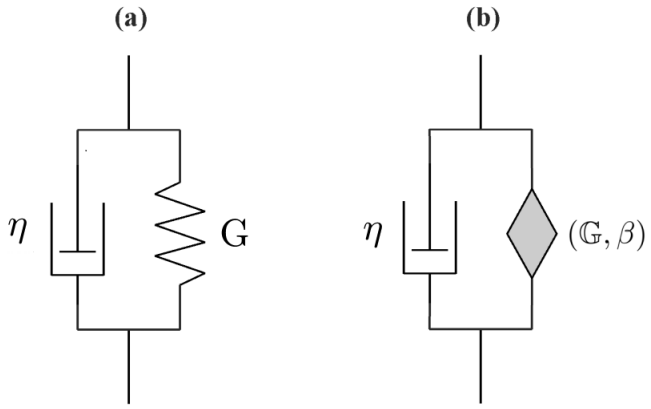

FIGURE 12 – **Modèle de Kelvin-Voigt (a)** traditionnel, composé d'un ressort (G) et d'un piston (η) en parallèle. **(b)** fractionnaire, composé d'un piston (η) et d'un élément fractionnaire caractérisé par une quasi-propriété $\mathbb{G}$ et un exposant sans dimension β.

3.2 Modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire

3.2.1 Introduction du modèle

Pour décrire plus quantitativement les spectre mécaniques discutés au paragraphe précédent, je vais utiliser un modèle mécanique simple à base de ressort (élément élastique) et de piston (élément visqueux). La dépendance en fréquence des modules élastique et visqueux [Fig. 11(a)] rappelle fortement le modèle de Kelvin-Voigt, qui consiste en un ressort en parallèle d'un piston [Fig. 12(a)]. Soumis à une déformation oscillante sinusoïdale $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$, la réponse en contrainte du système dans le domaine de Fourrier s'écrit $\tilde{\tau}(\omega) = G\tilde{\gamma} + \eta(i\omega)\tilde{\gamma}$

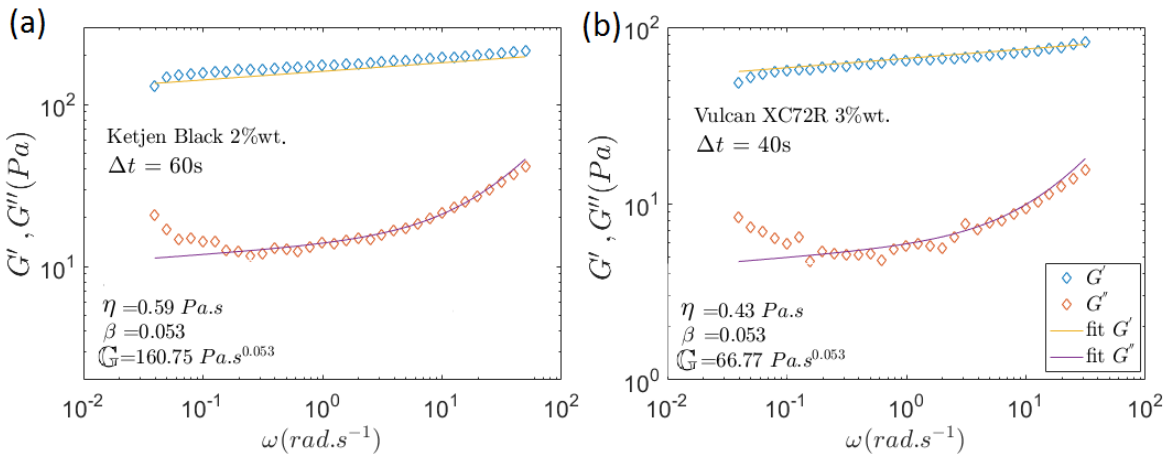

FIGURE 13 – **Ajustement des modules élastique $G'(\omega)$ et visqueux $G''(\omega)$ (a)** Gel de noir de carbone constitué de particules de Ketjen Black à 2% wt, préparé à l'aide d'un pré-cisaillement de paramètre $\Delta t = 60$ s. **(b)** Idem, pour un gel de noir de carbone constitué de particules de VXC72R à 3% wt., préparé avec un pré-cisaillement de paramètre $\Delta t = 40$ s. Expériences réalisées avec le rhéomètre DHR-3.

puisque les deux éléments subissent la même déformation. On en déduit immédiatement que les modules visco-élastiques de ce modèle s'écrivent : $G'(\omega) = G$ et $G''(\omega) = \eta\omega$. Un tel spectre correspond bien au premier ordre au comportement rapporté sur la figure 11(a), pour lequel le point de croisement éventuel des modules élastique et visqueux est repoussé dans la limite des très grandes fréquences. En effet, on sait expérimentalement qu'un gel de noir de carbone en écoulement re-forme un solide élastique de façon quasi-instantanée lorsqu'on coupe le cisaillement et donc qu'un gel de noir de carbone présente un temps de relaxation très court, bien inférieur à la seconde.

Pour décrire plus précisément les spectres de la figures 11(a), nous pourrions ajouter d'autres éléments mécaniques (ressorts et pistons) au modèle de Kelvin-Voigt pour introduire d'autres temps de relaxation. Le comportement en loi de puissance du spectre mécanique suggère l'utilisation d'un grand nombre de ces éléments dont l'interprétation physique a posteriori est délicate. Une façon élégante de mieux capturer la dépendance en fréquence des module visco-élastique est de remplacer le ressort par un élément fractionnaire. Cet élément, introduit par Scott Blair dans les années 1920 présente une relation constitutive intermédiaire entre un ressort ($\sigma = Gd^{(0)}\gamma/dt^{(0)}$) et un piston ($\sigma = \eta d^{(1)}\gamma/dt^{(1)}$). Il fait intervenir une dérivée non-entière, qui est un opérateur linéaire très bien défini (voir annexe B) mais dont l'interprétation physique fait encore débat dans la communauté. Cette relation s'exprime :

$$\sigma = \mathbb{G}\frac{d^{\beta}\gamma}{dt^{\beta}} \tag{7}$$

où $\mathbb{G}$ est une quasi-propriété aux dimensions de Pa.s$^{\beta}$ et β est un nombre sans dimension. Dans la limite $\beta = 0$, on retrouve un ressort et dans la limite $\beta = 1$ on retrouve un piston. L'intérêt d'un tel élément est qu'il capture particulièrement bien les comportements en loi de puissance [26]. On remplace le ressort du modèle de Kelvin-Voigt par un élément fractionnaire [Fig. 12(b)] de façon à obtenir un modèle plus à même de décrire les données. On peut montrer que dans ce cas les modules élastique et visqueux prennent la forme suivante [27] :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \mathbb{G}\omega^{\beta}\cos\left(\frac{\pi}{2}\beta\right) \\ G''(\omega) &= \eta\omega + \mathbb{G}\omega^{\beta}\sin\left(\frac{\pi}{2}\beta\right) \end{aligned} \tag{8}$$

On montre alors sur deux gels de noir de carbone, un gels de ketjen black à 2% wt. [Fig. 13(a)] et un gel de VXC72R à 3% wt. [Fig. 13(b)] de structure élémentaire a priori très différentes,

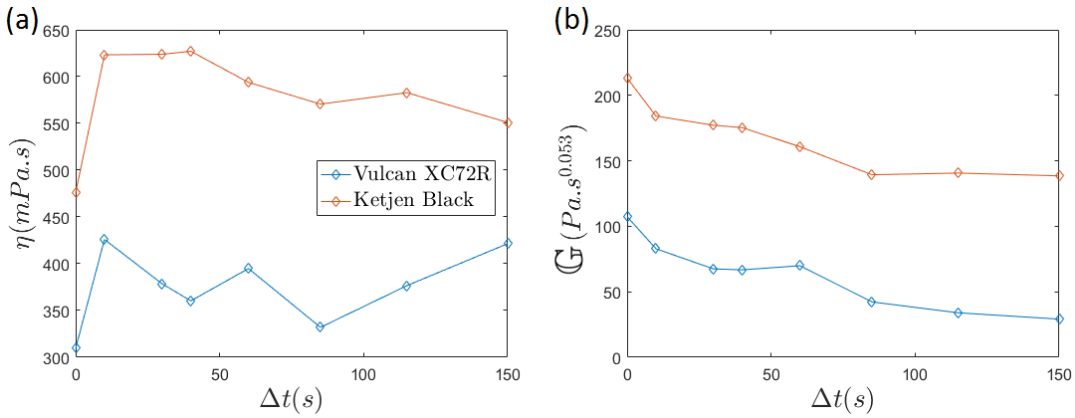

FIGURE 14 – **Influence du pré-cisaillement sur les paramètres du modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire $\mathbb{G}$ et η. (a)** Viscosité η et **(b)** quasi-propriété $\mathbb{G}$ vs. le paramètre du pré-cisaillement Δt. Gels et conditions expérimentales présentés dans la figure 13.

que ce modèle capture correctement la dépendance en fréquence des modules élastique et visqueux. L'écart le plus notable est visible pour le module visqueux dans la limite des basses fréquences. Néanmoins, on choisit de ne pas rendre le modèle mécanique plus complexe de façon à pouvoir fournir une interprétation physique simple des trois paramètres dont nous disposons : η, $\mathbb{G}$ et β.

3.2.2 Influence du pré-cisaillement

Testons à présent l'influence du pré-cisaillement sur ces coefficients. Puisque nous avons vu que le module élastique croît comme une loi de puissance de la fréquence ω et que l'exposant associé est indépendant de la concentration [Fig. 11(a) et (c)], on choisit de fixer la valeur de β et d'utiliser comme paramètres d'ajustement η et $\mathbb{G}$. Le résultat de l'influence du temps d'arrêt du pré-cisaillement est résumé sur la figure 14. On constate que le paramètre η est constant, indépendant de la vitesse d'arrêt du pré-cisaillement, ce qui suggère qu'il correspond à une viscosité effective de la suspension. On trouve pour η une valeur supérieure à la viscosité de l'huile minérale (20 mPa.s) de plus d'un facteur 10 et qui dépend de la quantité de noir de carbone introduite [Fig. 14(a)]. De plus, le coefficient η du gel à 3% wt. en particules de VXC72R est inférieur à celui du gel à 2% wt. en particules de Ketjen black, ce qui suggère que η est une fonction décroissante de la fraction massique en particules. Enfin, le paramètre $\mathbb{G}$ dépend quant-à lui de la force du pré-cisaillement, et diminue lorsque le temps d'arrêt du pré-cisaillement augmente ce qui suggère qu'il rend compte de l'élasticité du réseau et de sa connectivité [Fig. 14(b)]. Rappelons que nous avons fixé la valeur de l'exposant β, et qu'il correspond donc à un paramètre du système insensible au pré-cisaillement et à la concentration en particules de noir de carbone.

3.3 Expériences de décollement – "probe tack tests"

3.3.1 Premières observations

Durant mes expériences de rhéologie, j'ai remarqué que lorsqu'on soulève le rotor d'une géométrie plan-plan contenant un gel de noir de carbone, on peut observer la formation de motifs variables comme des tas de forme pointues ou arrondis [Fig. 15(a) et (c)] ou bien encore des motifs branchés et ramifiés dont l'extension peut être limitée à une fraction du diamètre du plan ou s'étendre à l'ensemble du plan [Fig. 15(b) et (d)].

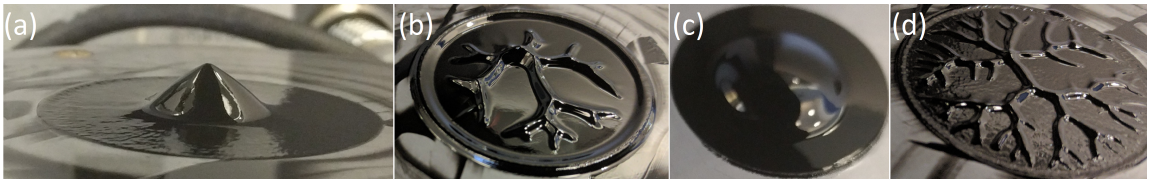

FIGURE 15 – **Motifs obtenus en soulevant le plan supérieur d'une géométrie plan-plan contenant un gel de noir de carbone** préparé dans les conditions suivantes **(a)** $e = 750$ μm, $c = 6\%$ wt. et $\Delta t = 3$ s. **(b)** $e = 150$ μm, $c = 6\%$ wt. et $\Delta t = 0$ s. **(c)** $e = 750$ μm, $c = 3\%$ wt., et $\Delta T = 0$ s. **(d)** $e = 150$ μm, $c = 6\%$ wt., et $\Delta t = 3$ s. L'échelle des figures est fixée par l'extension du gel de noir de carbone qui est de 40 mm. Expériences réalisées avec le rhéomètre AR-G2.

Puisque je peux contrôler les propriétés mécaniques des gels de noir de carbone par le biais du pré-cisaillement, j'ai cherché à déterminer la raison de la formation de ces deux types de motifs ainsi que leurs caractéristiques et les paramètres qui les contrôle. J'ai ainsi fait varier l'épaisseur e de l'entrefer, la concentration c des gels de noir de carbone et le temps d'attente Δt utilisé lors du pré-cisaillement pour arrêter l'écoulement. Dans la suite du rapport, la vitesse de séparation des plaques est fixée à $V = 1$ mm/s.

3.3.2 Influence de l'épaisseur de l'entrefer

Pour un protocole de pré-cisaillement donné (arrêt brutal, $\Delta t = 0$ s), une concentration en noir de carbone fixée (6% wt., VXC72R), et une vitesse constante de séparation des plaques ($V = 1$ mm/s) je rapporte l'influence de l'entrefer sur la figure 16. On constate que le motif branché n'apparaît que pour des entrefer d'épaisseur inférieur à une valeur critique de 300 μm. Ensuite, on constate pour des entrefers d'épaisseur supérieure à 300 μm, le motif évolue puisque la taille et l'extension du monticule de noir de carbone croît avec la taille de l'entrefer. Ce résultat est très probablement lié à l'augmentation de la quantité de matière pré-

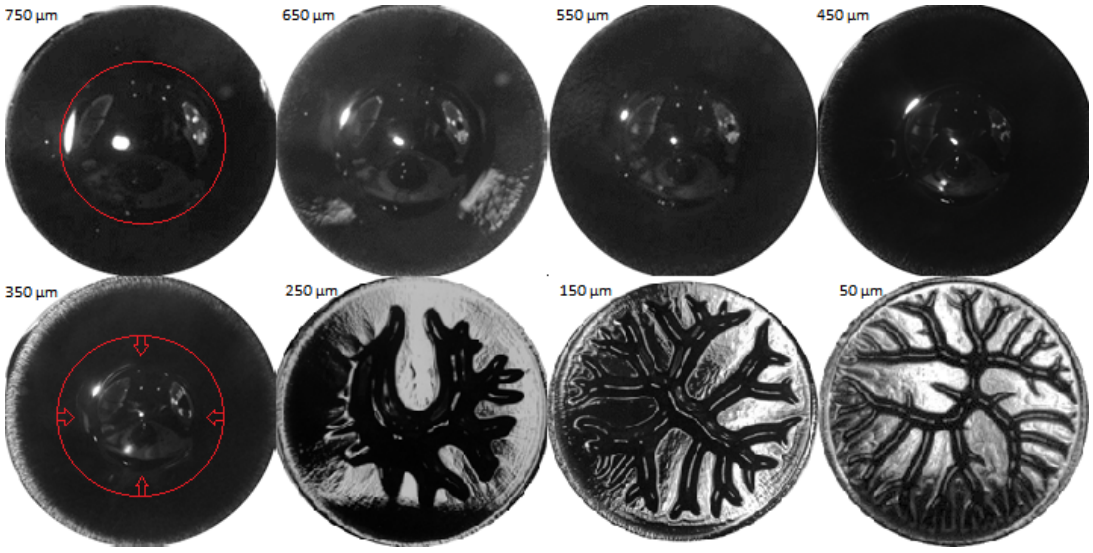

FIGURE 16 – **Influence de la taille e de l'entrefer sur la forme du motif**. Expériences effectuées pour des entrefers d'épaisseur comprise entre 50 μm et 750 μm avec un gel de noir de carbone (VXC72R) de concentration 6% wt à la suite d'un arrêt brutal du pré-cisaillement de $\tau = 100$ Pa à 0 Pa, i.e. $\Delta t = 0$ s. Les deux cercles rouges sont de la taille de la circonférence du monticule de gel visible avec un entrefer d'épaisseur $e = 750$ μm. On illustre ainsi qualitativement la diminution de la taille du monticule lorsque la taille de l'entrefer est réduite. L'échelle spatiale est fixée par le diamètre de chaque image qui vaut 40 mm. Expériences réalisées avec le rhéomètre DHR-3.

sente dans l'entrefer lorsque e augmente. Enfin, on constate que parmi les motifs branchés, celui obtenu pour un entrefer de 250 μm montre une forme de fer à cheval qu'on retrouve en deux ou trois exemplaires sur les motifs obtenus avec des entrefers d'épaisseur plus faible.

3.3.3 Influence de la concentration

On fixe à présent l'épaisseur de l'entrefer à $e = 150$ μm, le protocole de pré-cisaillement à un arrêt brutal de l'écoulement (Δt=0 s) pour déterminer l'influence de la concentration sur le motif. On constate sur la figure 17 qu'il est nécessaire d'avoir un gel suffisamment concentré pour voir apparaître le motif ramifié. Le gel à 2% wt. montre un motif dominé par un monticule central dans lequel on distingue tout de même une forme de fer à cheval qui rappelle beaucoup le motif observé pour un gel de 6% wt., ayant aussi subit un arrêt brutal de l'écoulement dans un entrefer de 250 μm [Fig. 16 – entrefer $e = 250$ μm]. Ce résultat suggère qu'il y a peut-être une équivalence entre l'effet de l'entrefer et celui de la concentration dans la formation du motif. Il pourrait être intéressant de déterminer un paramètre de contrôle d'apparition du motif branché qui mette en jeu à la fois l'épaisseur e de l'entrefer et la concentration du gel, par le biais du module élastique G', puisque nous avons vu dans la première partie de ce rapport que le module élastique dépend de la concentration en noir de carbone.

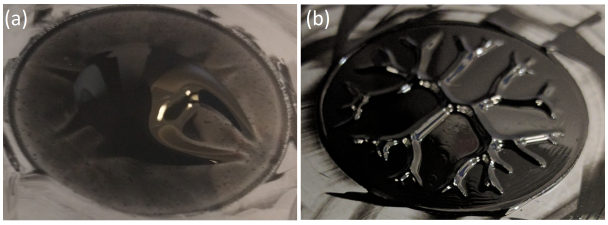

FIGURE 17 – **Influence de la concentration du gel de noir de carbone sur la forme du motif** Expériences effectuées dans les mêmes conditions sur des gels de deux concentrations différentes : **(a)** $c = 2$ % wt., $\Delta t = 0$ s, et $e = 150$ μm **(b)** $c = 6$% wt., $\Delta t = 0$ s et $e = 150$ μm. L'échelle spatiale est fixée par le diamètre du motif qui vaut 40 mm. Expériences réalisées avec le rhéomètre AR-G2.

3.3.4 Influence du pré-cisaillement

Le dernier paramètre que j'ai fait varier est le pré-cisaillement. Des expériences réalisées sur un gel de noir de carbone (VXC72R) à 6% wt., dans un entrefer d'épaisseur $e = 150$ μm montre un effet très fort de la vitesse d'arrêt du pré-cisaillement sur le motif (Fig. 18). Un arrêt brutal du pré-cisaillement conduit à un motif avec des doigts fins et ramifiés [Fig. 18(a)].

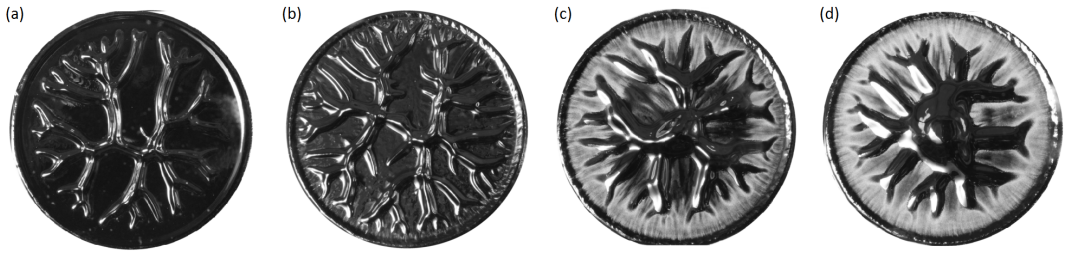

FIGURE 18 – **Influence du pré-cisaillement sur la forme du motif**. Expériences réalisées sur un gel de noir de carbone (VXC72R) à 6% wt avec un entrefer de taille $e = 150$ μm préparé à l'aide de différents pré-cisaillement : rampe décroissante de contrainte de $\tau = 100$ Pa à 0 Pa en 101 étapes de durée : **(a)** $\Delta t = 0$ s, **(b)**$\Delta t = 5$ s, **(c)** $\Delta t = 20$ s, **(d)** $\Delta t = 50$ s. L'échelle spatiale est fixée par le diamètre du motif qui vaut 40 mm. Expériences réalisées avec le rhéomètre DHR-3.

Lorsqu'on augmente le temps d'arrêt du pré-cisaillement, le nombre de ramifications diminue, ainsi que l'extension spatiale du motif. Par ailleurs, on voit apparaître un monticule de gel au centre du motif qui rappelle fortement le monticule de gel observé pour les grandes valeurs de l'entrefer [Fig. 16 - $e > 300$ μm] ainsi que pour les faibles concentrations [Fig. 17(a)]. Le point commun avec ce dernier cas est le fait que le module élastique est faible - en effet, on a vu dans la première partie du rapport qu'une rampe décroissante de cisaillement sur un temps long produit des gels de module élastique plus faible qu'un arrêt brutal. Néanmoins, il est essentiel de souligner que la seule variation du module élastique ne suffit pas à expliquer les différents motifs que génèrent les différents pré-cisaillements. En effet, on voit d'une part que l'extension du motif diminue pour des valeurs croissantes de Δt et d'autre part que la surface tout autour du motif change drastiquement pour $\Delta t \simeq 10$ s. Pour un arrêt plus rapide de l'écoulement, il reste une couche de gel autour du motif alors que pour un arrêt plus lent, la surface qui entoure le motif est comme nettoyée. Seules quelques particules de noir de carbone orientées suivant un direction radiale restent visibles à la périphérie du motif.

3.3.5 Discussion

Le motif ramifié que nous observons dans la limite des entrefers d'épaisseur suffisamment faible et pour des gels de concentration suffisamment élevée rappelle beaucoup les motifs de l'instabilité de Saffman-Taylor qu'on observe dans les fluides visqueux newtoniens, mais aussi plus généralement dans les fluides complexes [28]. Cette instabilité se produit dans une géométrie confinée lorsqu'un fluide de faible viscosité (en général l'air) pousse un fluide de plus forte viscosité : l'interface se déstabilise pour former des doigts. Le mode le plus instable peut être déterminé par une analyse de stabilité linéaire et s'exprime en fonction de l'épaisseur de la géométrie (confinement) et du nombre capillaire Ca défini comme $Ca = v\eta/\gamma_{LG}$, où v désigne la vitesse de l'interface, η la viscosité du liquide et γ_{LG} la tension de surface entre le liquide et l'air. Dans notre cas, le fluide est non-Newtonien, présente une contrainte seuil d'écoulement et une forte dépendance en temps (rhéopexie) ce qui rend le problème beaucoup plus délicat.

L'analyse de stabilité linéaire a été faite dans le cas d'un fluide à seuil simple [29] et il a été montré dans la limite des "faibles" vitesses qu'une galette de fluide de rayon R confinée entre deux plans séparés d'une distance e est instable si le seuil du fluide τ_c vérifie la relation suivante [6] :

$$\tau_c > 2\frac{\gamma_{LG} e}{R^2} \tag{9}$$

Dans le cas présent, $\gamma_{LG} = 50$ mN/m en considérant que la tension de surface du gel est celle de l'huile minérale, et $R = 20$ mm, ce qui donne comme critère $\tau_c > 250e$ avec τ_c en Pa et e en mètre. Ainsi, on retrouve bien qu'à concentration et protocole de pré-cisaillement donné le seuil d'écoulement est fixé et ce n'est que pour des confinements suffisants qu'on voit l'apparition d'un motif (Fig. 16). De la même manière à taille d'entrefer fixée, ce n'est que pour des concentrations suffisamment élevées et donc des seuils d'écoulement suffisamment importants qu'on observe le motif de digitation (Fig. 17). Par ailleurs lorsqu'on augmente la durée sur laquelle on arrête le pré-cisaillement (Δt croissant), on génère des gels dont le seuil d'écoulement est de plus en plus faible, ce qui est compatible avec la disparition progressive du motif rapporté sur la figure 18. Enfin, puisque le l'épaisseur de l'entrefer augmente au cours du temps, on comprend aussi avec cette expression que le critère d'instabilité puisse être vérifié en début d'expérience et non plus en fin d'expérience lorsque les plaques sont trop éloignées, résultant en la formation de doigt en périphérie du plan, puis d'un monticule de noir de carbone au centre du motif (Fig. 18). La comparaison reste cependant qualitative. En effet, dans le cas de l'influence de l'épaisseur de l'entrefer, la formation du motif de digitation s'observe à partir de $e = 300$ μm, ce qui correspond à un seuil $\tau_c = 0.07$ Pa d'après l'équation (9). Or le seuil d'écoulement du gel de noir de carbone (VXCR72) à 6% wt. pour $\Delta t = 0$ s est plutôt de l'ordre de τ_c =10–15 Pa (extrapolation à partir de la courbe d'écoulement $\tau(\dot{\gamma})$ dans la limite

des bas taux de cisaillement). Il est probable qu'on sous estime la tension de surface du gel en prenant celle de l'huile minérale, mais cette erreur ne peut pas expliquer seule l'écart entre le seuil mesuré et la prédiction de l'équation (9). Il reste donc à comprendre quantitativement la formation de ces motifs.

Conclusion

Les gels de noir de carbone sont un exemple parmi d'autres de gels de colloïdes attractifs. Ces gels physiques sont extrêmement sensibles à l'histoire du cisaillement qu'ils subissent et j'ai pu quantifier au cours de ce stage la façon dont la vitesse d'arrêt du cisaillement influe sur les propriétés électro-rhéologiques de ces gels. Plus l'arrêt du pré-cisaillement est brutal et plus le gel présente un module élastique élevé et une conductivité électrique élevée. J'ai pu confirmer sur une vaste gamme de concentrations et pour trois gels de noir de carbone que le module élastique est relié à la conductivité électrique par une loi de puissance dont l'exposant est très peu sensible à la nature des particules et à leur interaction. Ce résultat suggère que cet exposant est associé au scénario de gélification sous l'effet d'interactions attractives de courtes portées entre des objets dont le rapport d'aspect importe peu. Reste à déterminer ce qui fixe la valeur de cet exposant. Un deuxième résultat surprenant est le fait que le pré-cisaillement n'a pas d'effet sur la dépendance fréquentielle des modules élastique et visqueux G' et G''. Ces deux quantités sont bien décrites par un modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire à 3 paramètres : une viscosité η, un paramètre sans dimension β et une quasi-propriété $\mathbb{G}$. J'ai pu montrer que β est peu sensible à la nature de particule et à leur concentration. La viscosité η est indépendante du pré-cisaillement et semble être une fonction décroissante de la quantité de particules de noir de carbone. Enfin, $\mathbb{G}$ est le paramètre le plus sensible au protocole de pré-cisaillement : il décroît avec Δt tout comme l'élasticité du gel. De façon remarquable, ces dépendances sont les mêmes pour deux gels composés de particules très différentes. Il faudra donc à l'avenir déterminer la dépendance systématique de ces paramètres avec la fraction volumique en particules et l'intensité de l'interaction pour espérer pouvoir les interpréter complètement. Idéalement, il faudrait pouvoir mesurer des propriétés structurales des gels de façon indépendante de la rhéologie pour pouvoir connecter les paramètres du modèle de Kelvin-Voigt à la microstructure du gel.

Dans un deuxième temps, j'ai utilisé le pré-cisaillement pour générer des gels de propriétés différentes que j'ai soumis à un "tack test" dans la géométrie plan-plan. L'écoulement radial du gel dans l'entrefer est instable et on observe la formation d'un motif de digitation pour des gels suffisamment confinés et dont le seuil d'écoulement est suffisamment important. S'il existe dors et déjà un critère qualitatif pour justifier l'apparition du motif, il reste à déterminer un critère quantitatif qui permette de rendre compte de l'ensemble des observations que j'ai pu consigner dans ce rapport.

Références

[1] P. J. Lu and D. A. Weitz. Colloidal particles : Crystals, glasses, and gels. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 4 :217–233, 2013.

[2] P. Schall, I. Cohen, D.A. Weitz, and F. Spaepen. Visualization of dislocation dynamics in colloidal crystals. *Science*, 305 :1944–1948, 2004.

[3] D. Semwogerere and E.R. Weeks. *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering*, chapter Confocal microscopy, pages 1–10. CRC Press, 2008.

[4] F. Scortino. One liquid, two glasses. *Nature Materials*, 1 :1–3, 2002.

[5] P.N. Pusey and W. van Megen. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 320 :340–342, 1986.

[6] Philipe Coussot. *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials*. John Wiley and Sons, 2005.

[7] S. R. Raghavan and S. A. Khan. Shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica. *Journal of Rheology*, 39 :1311–1325, 1995.

[8] G. Ovarlez, L. Tocquer, F. Bertrand, and P. Coussot. Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions. *Soft Matter*, 9 :5540–5549, 2013.

[9] N. Koumakis, E. Moghimi, R. Besseling, W. C. K. Poon, J. F. Brady, and G. Petekidis. Tuning colloidal gels by shear. *Soft Matter*, 11 :4640–4648, 2015.

[10] A. Helal, T. Divoux, and G.H. McKinley. Simultaneous rheo-electric measurements of strongly conductive complex fluids. *Physical Review Applied*, 6 :064004, 2016.

[11] E. Moghimi, A. R. Jacob, N. Koumakis, and G. Petekidis. Colloidal gels tuned by oscillatory shear. *Soft Matter*, 13 :2371–2383, 2017.

[12] R. Samson, G. W. Mulholland, and J. W. Gentry. Structural analysis of soot agglomerates. *Langmuir*, 3 :272–281, 1987.

[13] V. Trappe, E. Pitard, L. Ramos, A. Robert, H. Bissig, and L. Cipelletti. Investigation of q-dependent dynamical heterogeneity in a colloidal gel by x-ray photon correlation spectroscopy. *Physical Review E*, 76 :051404, 2007.

[14] V. Grenard, T. Divoux, N. Taberlet, and S. Manneville. Simultaneous rheo-electric measurements of strongly conductive complex fluids,. *Soft Matter*, 10 :1555–1571, 2014.

[15] Ahmed Helal. *Designing devices using electro-active yield stress fluids*. PhD thesis, MIT, 2016.

[16] V. Trappe and D. A. Weitz. Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. *Physical Review Letters*, 85 :449–452, 2000.

[17] G. Wang, G. Sun, Q. Wang, S. Wang, J. Guo, Y. Gao, and Q. Xin. Improving the dmfc performance with ketjen black ec 300j as the additive in the cathode catalyst layer. *Journal of Power Sources*, 180 :176–180, 2008.

[18] T. Denaro, V. Baglio, M. Girolamo, V. Antonucci, A. S. Aricò, F. Matteucci, and R. Ornelas. Investigation of low cost carbonaceous materials for application as counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 :2173–2179, 2009.

[19] Electronic Supplementary Material for Energy and Environmental Science. Morphological properties : Vulcan xc72 vs. ketjenblack ed 600. *The Royal Society of Chemistry*, 0 :1, 2012.

[20] V. Grenard. *Structuration et fluidification de gels de noir de carbone*. PhD thesis, ENS de Lyon, 2012.

[21] J. Mewis and N. J. Wagner. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147–148 :214–227, 2009.

[22] R. H. Ewoldt, M. T. Johnston, and L. M. Caretta. *Complex Fluids in Biological Systems*, chapter 6 :Experimental Challenges of Shear Rheology : How to Avoid Bad Data, pages 207–241. Springer, 2015.

[23] TA instruments. *DHR specifications*, page 18.

[24] TA instruments. *TA instruments Rheometers*, page 11.

[25] A.J. Franck. Understanding instrument inertia corrections in oscillation. *TA Instruments documentation*, 1 :1–8, 2005.

[26] A. Jaishankar and G.H. McKinley. Power-law rheology in the bulk and at the interface : quasi-properties and fractional constitutive equations. *Proc. R. Soc. A*, 469 :20120284, 2013.

[27] B. Jóźwiak, M. Orczykowska, and M. Dziubińsk. Fractional generalizations of maxwell and kelvin-voigt models for biopolymer characterization. *ploS one*, 10 :e0143090, 2015.

[28] A. Lindner. *L'instabilité de Saffman-Taylor dans les fluides complexes : relation entre les propriéetées rhéologiques et la formation de motifs*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2000.

[29] P. Coussot. Saffman-taylor instability in yield-stress fluids. *J. Fluid. Mech.*, 380 :363–376, 1999.

Annexes

A. Pré-cisaillement et seuil d'écoulement

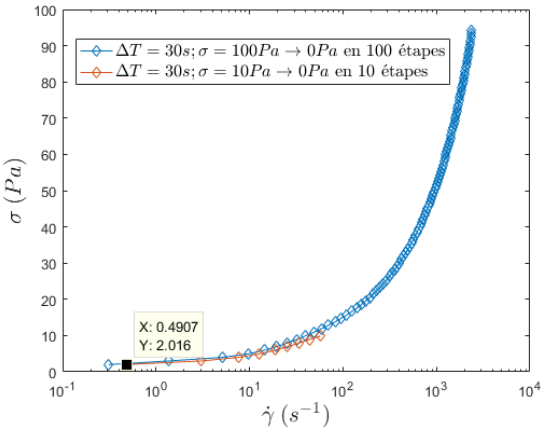

FIGURE 19 – Deux courbes d'écoulements effectuées sur un gel de noir de carbone (VXC72R) à 3% wt. Le gel à un seuil d'écoulement faible de 2 Pa donc on peut démarrer la rampe de contrainte décroissante à partir de 10 Pa au lieu de 100 Pa, ce qui permet de gagner du temps sur les expériences, qui peuvent atteindre près de 14h pour générer une série complète de données.

Plus le seuil d'écoulement du gel est faible et plus la contrainte nécessaire pour le faire s'écouler de façon homogène est faible. L'objectif est de trouver la contrainte τ la plus faible possible et telle que $\tau \gg \tau_c$ à partir de laquelle démarrer la rampe décroissante. On détermine le seuil d'écoulement en déterminant $\tau(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$ sur la courbe d'écoulement. Bien entendu on ne peut pas avoir accès à cette limite donc on l'approxime en prenant la valeur de τ pour $\dot{\gamma}$ proche de 0.

B. Dérivée fractionnaire

On définit la dérivée fractionnaire par le biais de l'intégration fractionnaire. Si on considère une fonction f, sa n-ième primitive s'écrit :

$$f^{[n]}(x) = \int_a^x \int_a^{\sigma_1} \cdots \int_a^{\sigma_{n-1}} f(\sigma_n)\, \mathrm{d}\sigma_n \cdots \mathrm{d}\sigma_2\, \mathrm{d}\sigma_1 \tag{10}$$

Cette intégrale peut être ré-écrite par la Formule de Cauchy en :

$$f^{[n]}(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_a^x (x-y)^{n-1} f(y) \tag{11}$$

Pour définir l'intégration fractionnaire, l'idée est de prendre cette formule et changer n en α, mais on est gêné par la factorielle qui n'est définie que sur les nombres entiers. Pour contourner ce problème on introduit la fonction Γ_e d'Euler, qui vérifie $\Gamma_e(n+1) = n!$. On obtient ainsi la définition suivante :

$$f^{[n]}(x) = \frac{1}{\Gamma_e(n)} \int_a^x (x-y)^{n-1} f(y) \tag{12}$$

Comme la fonction Γ_e est définie sur $\mathbb{R}$, on remplace n par $\alpha > 0$ et on définit l'intégration fractionnaire de la façon suivante :

$$f^{[n]}(x) = \frac{1}{\Gamma_e(\alpha)} \int_a^x (x-y)^{\alpha-1} f(y) \tag{13}$$

Une fois cette intégration définit, il est facile de définir la dérivée fractionnaire. Pour dériver x fois une fonction de partie entière p, il suffit de la dériver $p+1$ fois puis de l'intégrer $p+1-x$ fois grâce à l'équation (13).