

UNIVERSITE DE LIMOGES (FRANCE)

UNIVERSITE DE GENES (ITALIE)

THESE EN CO-TUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

DOTTORE DI RICERCA IN FISICA

della Scuola di Scienze Fisiche dell'Università di GENOVA (XXI ciclo)

Présentée et soutenue par

Manuella CERBELAUD

Le 14 octobre 2008 à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges

---

## **Hétéroagglomération de suspensions céramiques : une étude numérique**

---

Directeurs de Thèse : Pierre ABELARD/Riccardo FERRANDO

Jury :

Rapporteurs : Dr. Alessandro FORTUNELLI IPCF/CNR, Pisa (Italie)

Dr. François LEQUEUX ESPCI, Paris (France)

Examineurs : Prof. Ranieri ROLANDI Università di Genova (Italie)

Prof. Riccardo FERRANDO Università di Genova (Italie)

Prof. Pierre ABELARD ENSCI, Limoges (France)

Dr. Arnaud VIDECOQ ENSCI, Limoges (France)



UNIVERSITA DI LIMOGES (FRANCIA)

UNIVERSITA DI GENOVA (ITALIA)

TESI IN CO-TUTELA

Per ottenere il titolo di

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

DOTTORE DI RICERCA IN FISICA

della Scuola di Scienze Fisiche dell'Università di GENOVA (XXI ciclo)

Manuella CERBELAUD

Il 14 Ottobre 2008 nella Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle di Limoges

---

**Eteroagglomerazione delle sospensioni ceramiche : uno studio  
simulativo**

---

Direttori di Tesi : Pierre ABELARD/Riccardo FERRANDO

Jury :

Dr. Alessandro FORTUNELLI    IPCF/CNR, Pisa (Italia)

Dr. François LEQUEUX        ESPCI, Paris (Francia)

Prof. Ranieri ROLANDI        Università di Genova (Italia)

Prof. Riccardo FERRANDO    Università di Genova (Italia)

Prof. Pierre ABELARD        ENSCI, Limoges (Francia)

Dr. Arnaud VIDECOQ         ENSCI, Limoges (Francia)



---

## Remerciements

*Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle au sein du Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS 6638 à Limoges, et au sein du Département de Physique de l'Université de Gênes en Italie.*

*Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Messieurs Pierre Abélard, Professeur à l'ENSCI, et Riccardo Ferrando, Professeur à l'Université de Gênes, pour avoir assuré la direction de ce travail et pour m'avoir apporté leurs conseils et leurs réflexions tout au long de ces trois années.*

*Je remercie également vivement Monsieur Arnaud Videcoq, Maître de Conférence à l'ENSCI, pour avoir co-encadré cette thèse. Je lui exprime ma très sincère reconnaissance pour sa gentillesse, sa grande disponibilité et ses précieux conseils.*

*Je remercie aussi Monsieur Ranieri Rolandi, Professeur à l'Université de Gênes pour avoir accepté d'être le Président du Jury de cette thèse. J'exprime également toute ma gratitude à Messieurs Alessandro Fortunelli, Chercheur à l'IPCF/CNR Pisa, et François Lequeux, Directeur de Recherche CNRS à l'ESPCI, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.*

*Je tiens à exprimer mes très sincères remerciements à Madame Cécile Pagnoux, Messieurs Fabrice Rossignol, Pascual Garcia-Perez et Antoine Pringuet, pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances et de leurs expériences sur les systèmes étudiés au cours de cette thèse.*

*J'associe à ces remerciements également tous les membres de l'ENSCI, de l'Université de Limoges et de l'Université de Gênes, chercheurs, techniciens, thésards et étudiants, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.*

*Pour finir, je remercie également l'Université Franco-Italienne pour le soutien qu'elle m'a accordé en m'attribuant une bourse dans le programme VINCI 2006 pour ce projet de thèse en cotutelle "Etude fondamentale de la structuration de suspensions colloïdales".*





---

## Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>x</b>
<b>Sintesi</b>	<b>xii</b>
<b>Liste des principaux symboles utilisés</b>	<b>xiv</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les suspensions colloïdales</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	6
1.2 La charge de surface des oxydes et le modèle de la double couche . . . . .	7
1.2.1 L'origine des charges de surface pour les oxydes . . . . .	7
1.2.2 La théorie de la double couche . . . . .	8
1.3 La théorie DLVO . . . . .	12
1.3.1 Le potentiel de van der Waals . . . . .	12
1.3.2 Le potentiel électrostatique . . . . .	14

1.3.3	Le potentiel DLVO et la stabilité des suspensions . . . . .	18
1.3.4	Discussions sur le potentiel DLVO . . . . .	19
1.4	L'hétéroagglomération . . . . .	21
1.5	Conclusion . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Les simulations numériques</b>	<b>25</b>
2.1	Introduction . . . . .	26
2.2	La dynamique Brownienne . . . . .	26
2.2.1	L'intégration de l'équation de Langevin . . . . .	26
2.2.2	Les nombres aléatoires . . . . .	29
2.2.3	Les conditions périodiques . . . . .	30
2.2.4	La liste de Verlet . . . . .	30
2.2.5	Les forces à courte distance . . . . .	32
2.3	L'analyse des résultats de dynamique Brownienne . . . . .	34
2.3.1	La visualisation moléculaire . . . . .	34
2.3.2	Les fonctions de distribution radiale . . . . .	35
2.3.3	L'analyse de l'anisotropie des agglomérats . . . . .	36
2.4	La recherche des agglomérats énergétiquement stables . . . . .	38
2.4.1	La méthode Monte Carlo . . . . .	38
2.4.2	La méthode de Basin Hopping . . . . .	39
2.5	Conclusion . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Etudes expérimentales de systèmes mixtes alumine-silice</b>	<b>43</b>
3.1	Introduction . . . . .	44
3.2	Les matières premières utilisées . . . . .	44
3.3	Les mélanges alumine-silice . . . . .	48
3.3.1	Le système alumine AKP30-silice SP03B . . . . .	48
3.3.2	Le système alumine AKP30-silice Ludox TM50 . . . . .	51
3.4	Discussion sur l'hétéroagglomération et paramètres pour le potentiel DLVO	55
3.4.1	Evolution du pH des suspensions . . . . .	55
3.4.2	Discussion sur la dissolution des particules d'oxyde . . . . .	60
3.4.3	Mesures expérimentales et paramètres du modèle DLVO . . . . .	61

---

3.5	Conclusion . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Simulations du système alumine AKP30-silice SP03B</b>	<b>63</b>
4.1	Introduction . . . . .	64
4.2	Le potentiel d'interaction . . . . .	64
4.2.1	Le modèle utilisé . . . . .	64
4.2.2	Discussion . . . . .	67
4.3	Les simulations de dynamique Brownienne . . . . .	69
4.3.1	Les temps caractéristiques du système . . . . .	69
4.3.2	La structure interne des agglomérats . . . . .	70
4.3.3	La croissance des agglomérats et la structuration de la suspension . . . . .	82
4.4	Analyse des agglomérats primaires et systèmes d'énergie minimale . . . . .	96
4.5	Conclusion . . . . .	103
<b>5</b>	<b>Simulations du système alumine AKP30-silice Ludox TM50</b>	<b>105</b>
5.1	Introduction . . . . .	106
5.2	Le programme de dynamique Brownienne . . . . .	106
5.2.1	Les temps caractéristiques du système . . . . .	106
5.2.2	Développement d'un nouvel algorithme . . . . .	107
5.2.3	Vérification de l'algorithme . . . . .	108
5.3	Les potentiels d'interaction . . . . .	112
5.4	Résultats des simulations de dynamique Brownienne . . . . .	114
5.4.1	Mesures de l'adsorption des particules de silice . . . . .	114
5.4.2	Analyse de l'agglomération . . . . .	118
5.4.3	Approximation aux faibles distances d'approche . . . . .	122
5.4.4	Bilan . . . . .	125
5.5	Complément d'étude par programmes de minimisation d'énergie . . . . .	125
5.5.1	Structure du programme . . . . .	125
5.5.2	Vérification de l'agglomération pour $R = 3,2\%$ . . . . .	126
5.5.3	Stabilité des chaînes observées en dynamique Brownienne . . . . .	132
5.6	Conclusion . . . . .	134
	<b>Conclusion</b>	<b>137</b>

---

---

## Résumé

Au cours de cette thèse, l'hétéroagglomération a été étudiée dans deux types de suspensions céramiques mixtes alumine-silice diluées :

- alumine AKP30 ( $d_1 = 400$  nm) et silice SP03B ( $d_2 = 250$  nm) ;
- alumine AKP30 ( $d_1 = 400$  nm) et silice Ludox TM50 ( $d_2 = 25$  nm).

Ces systèmes ont été choisis d'une part pour la pureté et la sphéricité des particules et d'autre part car ils sont utilisés au sein du laboratoire S.P.C.T.S. pour former des objets sphériques par granulation en voie liquide [1, 2, 3]. Ce nouveau procédé de mise en forme, simple, fait intervenir des mécanismes complexes. Aussi, il est particulièrement intéressant d'analyser le comportement des suspensions qui permettent sa mise en œuvre pour essayer de l'optimiser.

Dans un premier temps, les différentes suspensions mixtes alumine-silice étudiées, ont été réalisées et caractérisées à l'aide de différentes mesures expérimentales. Puis, l'hétéroagglomération au sein de ces suspensions céramiques a été analysée à l'aide de simulations numériques. Deux types de simulations ont été développées et utilisées de façon complémentaire : des simulations de dynamique Brownienne, qui permettent de rendre compte du processus d'agglomération des particules colloïdales en suspension et des simulations de minimisation globale, qui permettent une analyse de la stabilité énergétique des agglomérats. Ces simulations ont été appliquées aux suspensions mixtes alumine-silice étudiées à l'aide de paramètres issus des mesures expérimentales, comme les potentiels de surface, la force ionique etc...

Dans le système alumine AKP30-silice SP03B, où les tailles des particules ne sont pas très différentes, elles ont montré que le phénomène d'hétéroagglomération était observé pour toutes les compositions étudiées. Cette observation est cohérente avec les résultats des tests de sédimentation effectués pour ce système. En outre, les simulations ont permis de décrire la structure des agglomérats. Ces derniers s'organisent de telle sorte que les particules de nature différente sont en contact alors que celles de même nature sont éloignées. Il a également été remarqué que les agglomérats obtenus avaient des formes plutôt allongées, quelles que soient les compositions étudiées. L'origine de ces configurations a

---

été discutée en fonction de la cinétique de croissance et de réorganisation des agglomérats. Les différentes observations expérimentales effectuées sur ce système, comme par exemple des tests de sédimentation, des mesures de diffusion de lumière et des analyses d'images obtenues au microscope électronique à balayage, sont en accord avec les résultats des simulations. Pour ce système, la structure des agrégats primaires a également été analysée à l'aide de simulations de minimisation globale. Les configurations obtenues présentent des symétries particulières, qui peuvent s'expliquer par la combinaison des différentes interactions attractives et répulsives entre particules.

Le système alumine AKP30-silice Ludox TM50 a également été analysé par simulations numériques. Cependant, étant donné le grand rapport de taille entre les particules ( $d_1/d_2 = 16$ ), les programmes initiaux ont d'abord dû être modifiés. De nouvelles simulations de dynamique Brownienne ont été ainsi développées pour ce système. Elles ont permis l'analyse de l'adsorption des petites particules de silice sur celles d'alumine : les courbes d'adsorption obtenues dans les simulations sont en très bonne adéquation avec celles précédemment déterminées expérimentalement par Garcia-Perez [1]. Le faible taux de recouvrement de l'alumine par la silice, observé aussi bien dans les systèmes réels que dans les simulations, a alors pu être expliqué par les combinaisons des interactions entre particules. En outre, ces programmes ont montré que, lorsque les grosses particules d'alumine étaient fortement chargées et donc susceptibles de ne pas s'agglomérer, leur agglomération est rendue possible par l'intermédiaire des petites particules de silice qui se placent entre elles. Les agglomérats résultant de cette agglomération sont très allongés voire linéaires. Ces résultats sont en adéquation avec les tests de sédimentation, qui montrent des sédiments peu compacts. Des simulations de minimisation ont également mis en évidence que ces agglomérats étaient métastables et susceptibles de se réorganiser sous des formes plus compactes.

En conclusion, les simulations effectuées pour les deux systèmes considérés ont donné des résultats cohérents avec les observations expérimentales, ce qui laisse penser que le modèle théorique choisi est suffisant pour expliquer les phénomènes d'hétéroagglomération au sein des suspensions mixtes de particules d'oxyde.

---

## Sintesi

In questa tesi è stata studiata l'eteroagglomerazione di due tipi di sospensioni ceramiche miste diluite di allumina-silice :

- allumina AKP30 ( $d_1 = 400$  nm) e silice SP03B ( $d_2 = 250$  nm),
- allumina AKP30 ( $d_1 = 400$  nm) e silice Ludox TM50 ( $d_2 = 25$  nm).

Questi sistemi sono stati scelti perchè sono utilizzati nel laboratorio SPCTS per formare degli oggetti sferici attraverso la granulazione per via liquida [1, 2, 3]. In questo nuovo procedimento di formazione, che è semplice da attuare, intervengono meccanismi fisici complessi. Inoltre, è particolarmente interessante analizzare il comportamento delle sospensioni al fine di ottimizzare il procedimento.

Innanzitutto, le diverse sospensioni miste allumina-silice sono state realizzate e caratterizzate con diverse tecniche sperimentali. Quindi, l'eteroagglomerazione in queste sospensioni ceramiche è stata analizzata per mezzo di simulazioni numeriche. Sono stati sviluppati e utilizzati due tipi complementari di simulazioni : simulazioni di dinamica Browniana, che permettono di spiegare il processo d'agglomerazione delle particelle colloidali in sospensione e simulazioni di minimizzazione globale, che permettono un'analisi della stabilità energetica degli agglomerati. Queste simulazioni sono state applicate alle sospensioni miste a partire da parametri misurati sperimentalmente, quali i potenziali di superficie, la forza ionica etc...

Nel sistema allumina AKP30-silice SP03B, in cui le dimensioni delle particelle differiscono del 60%, le simulazioni hanno mostrato che il fenomeno di eteroagglomerazione avviene per tutte le composizioni studiate. Quest'osservazione è coerente con i risultati sperimentali delle prove di sedimentazione. Inoltre, le simulazioni hanno mostrato una strutturazione peculiare delle particelle negli agglomerati. Questi ultimi sono organizzati in modo che le particelle di natura diversa sono in contatto mentre quelle della stessa natura sono distanti fra loro. Gli agglomerati ottenuti hanno anche una forma piuttosto allungata indipendentemente dalla composizione. Le cause che portano alla formazione di queste strutture sono state analizzate in funzione della cinetica di crescita e di riorganizzazione degli agglomerati. Le diverse osservazioni sperimentali effettuate su questo

---

sistema, ad esempio i test di sedimentazione, le misure di diffusione della luce e le analisi al microscopio elettronico a scansione, sono in accordo con i risultati delle simulazioni. Le strutture dei piccoli aggregati, che si formano nelle fasi iniziali del processo di agglomerazione, sono state studiate con simulazioni di ottimizzazione globale. Le configurazioni ottenute presentano delle simmetrie peculiari, che si possono spiegare con la combinazione delle diverse interazioni attrattive e repulsive fra le particelle.

Anche il sistema allumina AKP30-silice Ludox TM50 è stato analizzato con simulazioni. Tuttavia, la grande differenza tra le dimensioni delle particelle ( $d_1/d_2 = 16$ ) ci ha condotti a modificare gli algoritmi di simulazione. In particolare, è stato sviluppato un diverso tipo di simulazione Browniana. Le simulazioni del sistema allumina AKP30-silice Ludox TM50 hanno permesso l'analisi dell'adsorbimento delle particelle di silice su quelle d'allumina. I valori ottenuti sono coerenti con quelli precedentemente determinati negli esperimenti della tesi di Garcia-Perez [1]. Il piccolo tasso di ricoprimento delle particelle d'allumina da parte di quelle di silice, osservato tanto nei sistemi sperimentali che nelle simulazioni, è stato spiegato a partire dalle interazioni tra particelle. Inoltre, le simulazioni hanno mostrato che, quando le grandi particelle di allumina sono molto cariche elettricamente (quindi non tendenti all'agglomerazione), la loro agglomerazione è possibile a causa delle piccole particelle di silice che vengono coadsorbite su due particelle di allumina e forniscono una interazione attrattiva efficace. Gli agglomerati che ne derivano sono molto allungati o lineari. Questi risultati sembrano coerenti con le prove di sedimentazione, che mostrano dei sedimenti poco compatti. Le simulazioni di ottimizzazione globale hanno messo in evidenza che questi agglomerati sono metastabili e suscettibili di riorganizzarsi sotto forme più compatte.

In conclusione, le simulazioni effettuate per i due sistemi considerati hanno dato risultati in buon accordo con le osservazioni sperimentali, cosa che lascia pensare che il modello teorico scelto è sufficiente per spiegare il fenomeno di eteroagglomerazione nelle sospensioni colloidali di particelle d'ossido.

---

## Liste des principaux symboles utilisés :

$\kappa$  : inverse de la longueur de Debye.

$\delta$  : épaisseur de la couche de Stern.

$e$  : charge électronique élémentaire.

$z$  : valence des ions de l'électrolyte.

$k_B$  : constante de Boltzmann.

$T$  : température.

$I$  : force ionique.

$N_A$  : constante d'Avogadro.

$\varepsilon$  : constante diélectrique du solvant.

$\psi$  : potentiel de surface.

$A_{ij}$  : constante d'Hamaker.

$a_i$  : rayon de la particule  $i$ .

$d_i$  : diamètre de la particule  $i$ .

$r_{ij}$  : distance de séparation entre les centres des particules  $i$  et  $j$ .

$h_{ij}$  : distance de séparation entre les surfaces des particules  $i$  et  $j$ .

$m_i$  : masse de la particule  $i$ .

$v_i$  : vitesse de la particule  $i$ .

$\zeta_i$  : coefficient de friction de la particule  $i$ .

$\eta$  : viscosité du solvant.

$F_{ij}$  : interaction créée par la particule  $j$  sur la particule  $i$ .

$t$  : temps.

$\tau_v$  : temps de relaxation de la vitesse des particules.

$\delta t$  : pas de temps.

$\Phi$  : fraction volumique de solide.

---

$\rho_i$  : masse volumique de la particule  $i$ .

$R$  : pourcentage massique de silice introduite dans les systèmes mixtes alumine-silice

$$[R = m_{SiO_2} / (m_{Al_2O_3} + m_{SiO_2})].$$

$ns$  : rapport du nombre de particules de silice par rapport au nombre de particules d'alumine dans les systèmes mixtes alumine-silice.

$R'$  : pourcentage massique de silice adsorbée dans le système mixte alumine AKP30-silice

$$\text{Ludox TM50 } (R' = m_{\text{silice adsorbée}} / m_{\text{alumine introduite}}).$$

$\tau_D$  : temps de diffusion.

$q$  : norme du vecteur d'onde de diffusion de lumière.

$\lambda$  : longueur d'onde.

$f_i$  : facteur de diffusion de lumière de la particule  $i$ .

$R_g$  : rayon de giration.

$D_f$  : dimension fractale.

$n_i$  : nombre de particules  $i$ .

$N$  : nombre total de particules.

$r_s$  : distance de séparation entre les centres de deux particules définissant la distance où le potentiel d'interaction DLVO est modifié.

$r_{ss}$  : distance de séparation entre les centres de deux particules définissant la distance où un potentiel linéaire répulsif est ajouté.

$E_{aa}$  : valeur du premier puits de potentiel pour l'interaction DLVO entre deux particules d'alumine.

$E_{as}$  : valeur du premier puits de potentiel pour l'interaction DLVO entre une particule d'alumine et une particule de silice.





---

## **Introduction**

---

Dans le domaine des procédés céramiques de mise en forme, la voie liquide est très souvent utilisée. Celle-ci repose sur la mise en suspension de particules céramiques colloïdales dans un solvant généralement aqueux. La réussite de ce procédé est conditionnée par le comportement des suspensions. Il est en effet nécessaire de bien maîtriser leur état de dispersion, qui est crucial pour les propriétés rhéologiques. De plus, lors de la phase de consolidation, il est également intéressant de contrôler l'arrangement des particules, qui est à l'origine des propriétés finales des produits céramiques (porosité, propriétés mécaniques...). L'optimisation de ces procédés de mise en forme demande donc une compréhension accrue du comportement des suspensions. Pour cela, des études expérimentales et théoriques de suspensions céramiques modèles, composées par exemple d'oxydes purs, peuvent être un moyen de mieux appréhender les principaux paramètres agissant sur le comportement des suspensions céramiques.

Récemment, au sein du laboratoire S.P.C.T.S. de Limoges (Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface), des suspensions modèles composées de particules d'alumine et de silice ont été étudiées expérimentalement en milieu dilué. Ces suspensions mixtes ont montré des propriétés d'hétéroagglomération particulières, qui ont permis leur utilisation pour former des objets sphériques [1, 2, 3].

Les études théoriques permettant d'expliquer les phénomènes d'hétéroagglomération dans les suspensions de particules d'oxyde sont encore peu nombreuses. En effet, dans les années 1970, Healy et al. ont analysé expérimentalement des suspensions contenant des particules d'oxyde pour essayer de comprendre leur comportement [4, 5]. Ils se sont alors heurtés au problème de la dissolution des particules qu'ils utilisaient. Depuis, la plupart des études portant sur l'hétéroagglomération ont été réalisées avec des polymères [6]. Cependant, les progrès effectués dans le domaine de la synthèse des poudres céramiques, ainsi que les connaissances actuelles sur les phénomènes de dissolution permettent d'envisager des études théoriques sur l'hétéroagglomération des oxydes.

Le comportement des suspensions composées de plusieurs types de particules est complexe. Sa compréhension nécessite de prendre en compte les combinaisons des différentes interactions qui existent entre particules : les simulations numériques peuvent aider à analyser de tels systèmes. Deux méthodes de simulations sont connues pour décrire l'hétéroagglomération : la dynamique Brownienne et la méthode Monte Carlo. La dynamique

---

Brownienne est souvent utilisée pour l'étude de systèmes où les particules ont des tailles identiques. Elle permet d'analyser la cinétique d'agglomération entre les espèces et la structure interne des agglomérats obtenus [7, 8, 9]. La méthode Monte Carlo est appliquée pour analyser les agglomérats stables dans des systèmes où les particules ont des tailles identiques [10] ou bien où il existe une grande différence de taille entre les particules [11, 12].

Au cours de cette thèse, l'hétéroagglomération a été étudiée dans deux types de suspensions mixtes alumine-silice diluées. Ces systèmes ont été préférentiellement retenus car ils sont utilisés au sein du laboratoire S.P.C.T.S. pour former des objets sphériques par granulation en voie liquide [1, 2, 3]. Les mécanismes intervenant au cours de ce procédé de mise en forme sont complexes et semblent dépendre essentiellement des suspensions utilisées. Aussi, il est particulièrement intéressant d'analyser le comportement des suspensions qui permettent sa mise en œuvre pour essayer de comprendre les paramètres essentiels qui le gèrent.

Dans un premier temps, les différentes suspensions mixtes alumine-silice étudiées, ont été réalisées et caractérisées à l'aide de différentes mesures expérimentales. Puis, l'hétéroagglomération au sein de ces suspensions céramiques a été analysée à l'aide de simulations numériques. Pour cela, des simulations de dynamique Brownienne et de minimisation globale ont été développées en FORTRAN 90 et appliquées aux suspensions étudiées.

Les travaux de recherche effectués au cours de cette thèse sont présentés dans l'ordre suivant. Le premier chapitre est consacré aux fondements théoriques de la mise en suspension des particules colloïdales d'oxyde. La mise en œuvre des simulations nécessitant la connaissance des formulations analytiques des interactions entre particules, une attention particulière sera apportée sur la description des potentiels d'interaction qui sont couramment utilisés dans le domaine des colloïdes.

Le chapitre II décrit ensuite les différentes simulations développées au cours de cette thèse, ainsi que les différentes méthodes d'analyse utilisées pour exploiter les résultats obtenus. Le chapitre III présente les différentes caractérisations expérimentales des deux systèmes mixtes alumine-silice étudiés. Il donne également les paramètres expérimentaux qui seront utilisés dans les simulations.

Les chapitres IV et V sont consacrés respectivement aux résultats des simulations obtenus

---

pour le premier et le deuxième système mixte alumine-silice étudiés. Une attention particulière sera apportée sur l'analyse de la structuration et de la forme des agglomérats pour essayer de mieux comprendre les comportements particuliers observés dans ces systèmes. Tout au long de ces chapitres, les résultats des simulations seront discutés et confrontés aux résultats expérimentaux pour valider le modèle choisi.

CHAPITRE

**1**

---

**Les suspensions colloïdales**

## 1.1 Introduction

Pour pouvoir étudier l'hétéroagglomération de suspensions céramiques par des simulations numériques, il est nécessaire de connaître les principales propriétés et interactions des particules en suspension. Une introduction à la modélisation des suspensions colloïdales d'oxyde est ainsi présentée dans ce chapitre.

Une suspension est dite colloïdale si les particules qui la composent, sont des entités organiques ou inorganiques assez grandes pour avoir une structure propre mais également assez petites pour être soumises au mouvement Brownien. La taille de ces particules est fixée de manière arbitraire entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$  [13]. Il existe de nombreuses suspensions colloïdales dans la vie courante comme par exemple : les peintures à l'eau avec leurs pigments, le lait avec ses molécules de matière grasse, le sang avec ses globules rouges... Les suspensions colloïdales sont également très utilisées dans l'industrie et particulièrement dans l'industrie céramique où elles permettent la mise en forme d'objets par voie liquide. Dans ce cas, elles sont généralement obtenues par la mise en suspension de particules d'oxyde ou de silicate dans un solvant aqueux. Au contact de la solution, ces particules acquièrent une charge électrique superficielle à l'origine d'interactions électrostatiques entre elles. Si ces interactions sont suffisamment répulsives pour éviter l'agglomération des particules, ces dernières restent en suspension et la suspension est dite stable. Par contre, si les interactions répulsives sont faibles, les particules s'agglomèrent puis sédimentent et la suspension est alors dite instable. Pour maîtriser les processus de fabrication des céramiques par voie liquide, il est nécessaire de bien comprendre le comportement des suspensions utilisées. Depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, il est possible de rendre compte de la stabilité de la plupart des suspensions céramiques à partir de différents modèles théoriques telle la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) qui est très couramment utilisée pour décrire le potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales en suspension aqueuse [14, 15].

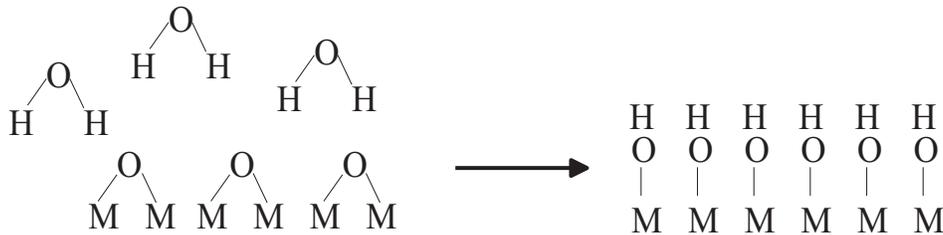
Dans un premier temps, ce chapitre présentera donc les modèles chimiques et physiques permettant de décrire la création des charges de surface pour les oxydes en suspension aqueuse, puis la modélisation de leurs interactions. Pour finir, il s'intéressera au phénomène d'hétéroagglomération dans les suspensions colloïdales, sujet de cette thèse.

## 1.2 La charge de surface des oxydes et le modèle de la double couche

Lors de la mise en suspension des oxydes, la chimie de surface est gouvernée essentiellement par deux phénomènes : une hydratation et l'apparition de charges électriques qui entraînent une réorganisation importante des molécules d'eau et des espèces chargées au voisinage des particules. Ce phénomène est généralement modélisé par la théorie de la double couche.

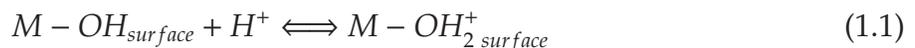
### 1.2.1 L'origine des charges de surface pour les oxydes

En atmosphère humide ou en solution, les atomes de surface des oxydes ont tendance à compléter leur coordinance [16]. La surface est alors complètement recouverte d'une couche de groupements M-OH. Ce phénomène est connu sous le nom d'hydratation de la surface (voir figure 1.1).

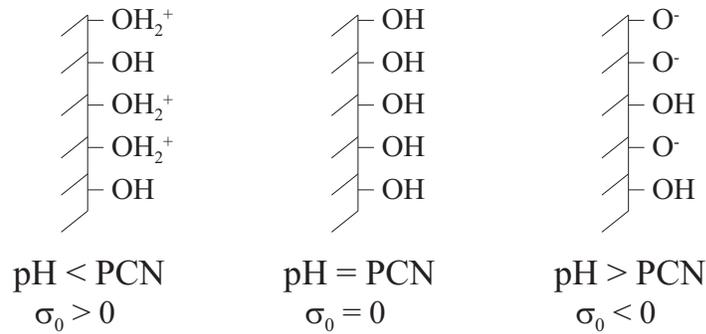


**Fig. 1.1.** Représentation schématique de l'hydratation de la surface d'un oxyde MO.

Les surfaces ainsi hydratées possèdent des propriétés acido-basiques qui sont à l'origine de la création des charges [17]. En présence d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  les groupements M-OH réagissent selon les équilibres suivants :



La charge électrique superficielle,  $\sigma_0$  ainsi créée peut être positive, négative ou nulle selon le pH du milieu. La figure 1.2 présente le schéma de la surface d'un oxyde en fonction du



**Fig. 1.2.** Etat de surface d'un oxyde en fonction du pH du milieu.

pH. La valeur du pH pour laquelle  $\sigma_0$  est nulle est une valeur caractéristique de chaque oxyde, appelée point de charge nulle (PCN). Elle caractérise globalement le caractère acido-basique de la surface. A  $\text{pH} < \text{PCN}$ , les sites de surface se protonent créant des groupements  $M - \text{OH}_{2\text{ surface}}^+$  et la charge est alors positive. A  $\text{pH} > \text{PCN}$ , les sites de surface se déprotonent créant des groupements  $M - \text{O}_{\text{surface}}^-$  et la charge est négative.

### 1.2.2 La théorie de la double couche

La présence de charges de surface crée une perturbation électrique importante autour des particules. La mise en équilibre du système s'effectue par un écrantage de ces charges à l'aide des ions de la suspension.

Un premier écrantage, partiel, est obtenu par des ions situés à l'intérieur d'une première couche de solution au contact du solide. Cette couche, appelée "couche compacte" ou "couche de Stern", est structurée. Son épaisseur, notée  $\delta$ , est généralement considérée comme inférieure à 1 nm. Les espèces chimiques se trouvant dans cette couche sont soumises à des interactions attractives fortes avec la surface et ne peuvent pas migrer facilement même sous l'effet d'un champ électrique externe [18].

La compensation des charges de surface est encore réalisée par des ions se trouvant dans une deuxième couche de solution, plus épaisse et plus éloignée de la surface du solide. Cette seconde couche est dite "couche diffuse" ou "couche de Gouy-Chapman". L'épaisseur de cette dernière est souvent approchée par la longueur de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) qui dépend principalement de la valence et des concentrations des ions de l'électrolyte. L'équation 1.3

---

donne l'expression générale utilisée pour calculer l'inverse de la longueur de Debye :

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \sum_i n_i z_i^2}, \quad (1.3)$$

avec  $e$  la charge électronique élémentaire,  $\varepsilon$  la constante diélectrique du solvant,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $n_i$  la densité volumique de charges  $i$  et  $z_i$  leur valence.

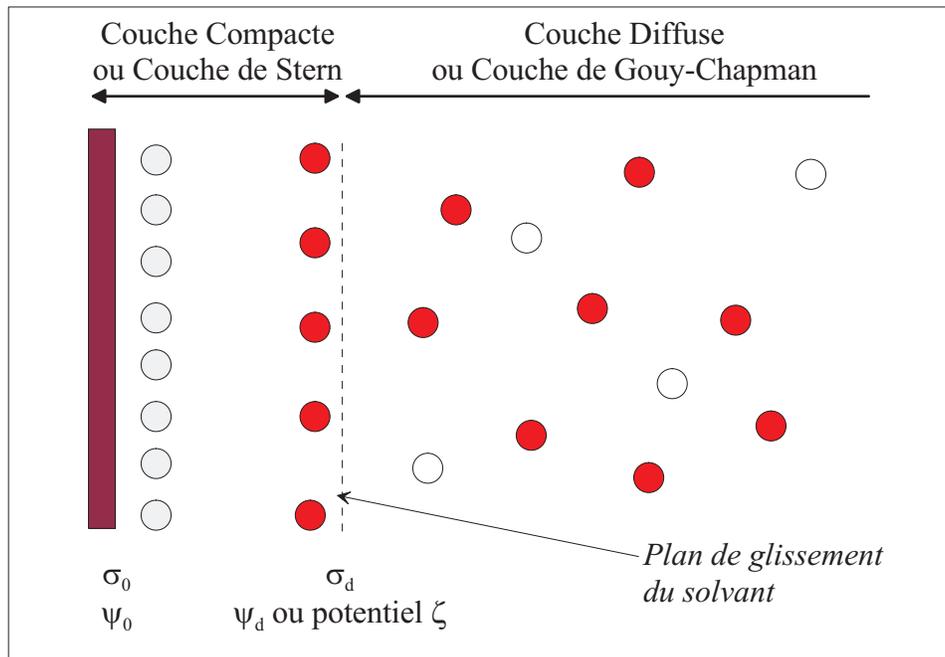
Dans la pratique, il est courant d'exprimer  $\kappa$  en fonction de la force ionique  $I$  (en mol.L<sup>-1</sup>) qui est un paramètre déterminé expérimentalement à partir de mesures de conductivité. Pour le cas d'un électrolyte symétrique  $z-z$  (c'est-à-dire un électrolyte où la charge des cations et des anions est la même en valeur absolue), l'expression 1.3 s'écrit alors sous la forme :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 z^2 N_A I 10^3}{\varepsilon k_B T}}, \quad (1.4)$$

où  $N_A$  est la constante d'Avogadro.

Dans la plupart des modèles physiques utilisés pour décrire le comportement des colloïdes en suspension, les espèces sont situées dans des plans auxquels sont attribués des charges et des potentiels de surface. Ainsi la surface chargée de l'oxyde est souvent assimilée à un plan de densité de charge  $\sigma_0$  et de potentiel électrique  $\psi_0$ . Des ions de charge opposée à celle de la surface sont dans le plan de glissement du solvant, de densité de charge  $\sigma_d$  et de potentiel  $\psi_d$  assimilé au potentiel zêta ( $\zeta$ ) des particules. La figure 1.3 présente un schéma du modèle de la double couche.

Pour comprendre le comportement et les interactions dans de tels systèmes, l'un des enjeux a été de modéliser la distribution des ions dans la suspension. Les approches dues indépendamment à Gouy et à Chapman ont été les premières à donner une expression pour les potentiels électrostatiques dans la suspension en fonction de la distance à la surface du colloïde. Dans ces modèles, la surface est considérée comme idéale et assimilée à un plan. Par la suite, des modèles similaires ont été développés pour des surfaces sphériques [19]. Cependant, suite à des problèmes d'intégration dans le calcul des interactions électrostatiques entre particules, la plupart des modélisations font encore appel aux expressions



**Fig. 1.3.** Représentation schématique de l'interface oxyde-solution aqueuse dans le cadre du modèle de la double couche : les charges de surface sont représentées en gris, les contre-ions en rouge et les co-ions en blanc.

obtenues pour les plans, c'est pourquoi seul le modèle planaire sera décrit dans la suite de ce chapitre.

Les modèles développés par Gouy et Chapman permettent en fait de décrire la distribution des ions dans la couche diffuse. Ils reposent sur les hypothèses suivantes [20] :

- les surfaces sont considérées comme des plans infinis et impénétrables ;
- les ions sont assimilés à des charges ponctuelles ;
- les densités de charge et les potentiels sont uniformes sur toute la surface ;
- le solvant est un milieu continu dont les propriétés sont indépendantes de la distance à la surface, par exemple la permittivité est supposée constante.

Les calculs se fondent sur l'équation de Poisson qui donne la relation entre la densité de charge  $\rho$  et le potentiel  $\psi$  en chaque point [21, 22, 19] :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}. \quad (1.5)$$

En supposant que le système est à l'équilibre, il est possible de lier la concentration locale

en ions au potentiel local grâce à la formule de Boltzmann :

$$n_i(x) = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e\psi(x)}{k_B T}\right), \quad (1.6)$$

avec  $n_i(x)$  la concentration en ions  $i$  à une distance  $x$  où le potentiel est  $\psi(x)$  et  $n_{i0}$  la concentration en ions de l'électrolyte. Dans le cas d'un électrolyte symétrique  $z$ - $z$  ( $n_{i0} \equiv n_0$ ), la densité de charge est donnée par :

$$\rho = ze(n_+ - n_-) = -2zen_0 \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right), \quad (1.7)$$

avec  $n_+$  la concentration des cations et  $n_-$  la concentration des anions. Pour un électrolyte symétrique  $z$ - $z$ , la combinaison des équations précédentes conduit à l'équation 1.8 dite de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2zen_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right). \quad (1.8)$$

Dans le cadre de l'intégration de cette équation pour la modélisation de la couche diffuse, les conditions aux limites sont les suivantes :

- $\psi(x) = \psi_d$  quand  $x = \delta$  (épaisseur de la couche de Stern),
- $\psi(x) = 0$ .

La solution de 1.8 est l'équation de Gouy-Chapman :

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{ze} \ln\left(\frac{1 + B \exp[-\kappa(x - \delta)]}{1 - B \exp[-\kappa(x - \delta)]}\right), \quad (1.9)$$

où  $B$  est défini par :

$$B = \frac{\exp [ze\psi_d/(2k_B T)] - 1}{\exp [ze\psi_d/(2k_B T)] + 1} \quad (1.10)$$

En ce qui concerne la couche de Stern, il est courant de l'assimiler à un condensateur dont la capacité  $C_\delta$  dépend de son épaisseur ( $\delta$ ) et de la constante diélectrique du milieu proche de la surface. La variation du potentiel  $\psi(x)$  en fonction de  $x$  a été reportée sur la figure 1.4.

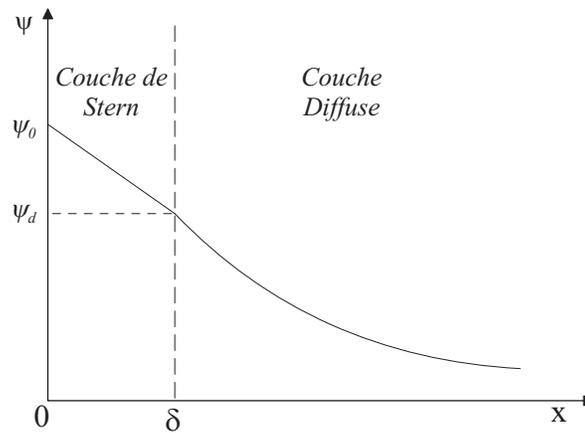


Fig. 1.4. Représentation schématique de l'évolution du potentiel  $\psi$  en fonction de la distance à la surface  $x$ .

### 1.3 La théorie DLVO

La théorie DLVO développée indépendamment par Derjaguin et Landau [23] et par Verwey et Overbeek [24] est fondée sur deux types d'interactions. La première attractive est due aux forces de van der Waals entre les particules et la seconde est due aux interactions électrostatiques entre les couches diffuses des particules. Le potentiel d'interaction ( $V^{DLVO}$ ) issu de ce modèle est un potentiel de paire qui résulte donc de la somme de deux potentiels :

$$V^{DLVO} = V^{vdW} + V^{el}, \quad (1.11)$$

où  $V^{vdW}$  est le potentiel d'interaction dû aux forces de van der Waals et  $V^{el}$  celui des interactions électrostatiques. Les paragraphes suivants détaillent ces différents potentiels.

#### 1.3.1 Le potentiel de van der Waals

Il est connu depuis longtemps que des particules de même nature peuvent s'attirer lorsqu'elles sont mises en suspension. L'une des explications données pour ce phénomène est fondée sur la présence de forces de van der Waals entre les particules [25].

En chimie moléculaire, les forces de van der Waals-London permettent d'expliquer la présence de liaisons entre deux atomes apolaires [26]. En effet, le nuage électronique d'un atome apolaire subit au cours du temps des fluctuations quantiques de densité électronique qui sont à l'origine d'un moment dipolaire induit, transitoire, dont la moyenne temporelle est nulle. Lorsque deux atomes s'approchent l'un de l'autre, ils subissent une interaction

attractive par l'intermédiaire de leurs moments dipolaires induits transitoires. London a montré que l'expression de l'énergie entre deux atomes varie ainsi en  $r^{-6}$ , si  $r$  représente la distance de séparation entre leur centre. En outre, il convient de noter l'existence d'un effet de retard de l'interaction de van der Waals-London puisque les dipôles induits transitoires fluctuent dans le temps. De ce fait le comportement en  $1/r^6$  est remplacé par un comportement en  $1/r^7$  aux très grandes distances (très supérieures à 50 nm) [26].

Dans la théorie dite microscopique développée essentiellement par Hamaker [27], les particules colloïdales en suspension sont assimilées à un assemblage d'atomes apolaires. Le potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales est obtenu par des sommations de forces s'exerçant entre les paires d'atomes. Pour cela, Hamaker utilise l'expression développée précédemment par London. En introduisant une constante  $A_{ij}$  appelée constante d'Hamaker, qui dépend des atomes considérés et de la nature du solvant, il montre que le potentiel d'interaction entre deux particules sphériques de rayon  $a_i$  et  $a_j$  peut s'écrire :

$$V_{ij}^{vdW}(r_{ij}) = -\frac{A_{ij}}{6} \left[ \frac{2a_i a_j}{r_{ij}^2 - (a_i + a_j)^2} + \frac{2a_i a_j}{r_{ij}^2 - (a_i - a_j)^2} + \ln \left( \frac{r_{ij}^2 - (a_i + a_j)^2}{r_{ij}^2 - (a_i - a_j)^2} \right) \right]. \quad (1.12)$$

La démonstration de cette relation a donné lieu à de nombreuses discussions quant à la validité physique des hypothèses. Dans un premier temps, cette méthode revient à négliger l'influence de la collection des autres atomes présents dans une même particule. Est-il réellement possible de faire des sommations de paire d'expressions faisant intervenir la polarisabilité, sans tenir compte de l'ensemble des atomes présents ? En outre, dans sa forme théorique, l'expression de Hamaker ne tient pas compte des effets retards.

Par la suite, Lifshitz a présenté une approche plus rigoureuse dans laquelle chaque particule est considérée comme un tout avec certaines propriétés diélectriques [28, 29, 30]. Ce modèle est appelé modèle macroscopique. Il inclue directement les effets induits par la présence de plusieurs corps. Le modèle de Lifshitz est utilisé pour calculer les constantes d'Hamaker à partir d'analyses spectrales. Dès lors, l'expression du potentiel d'Hamaker est corrigée en utilisant les valeurs des constantes d'Hamaker déduites des analyses spectrales à l'aide de la théorie de Lifshitz. Par exemple, les valeurs de constantes d'Hamaker pour décrire l'interaction entre deux particules d'alumine ( $A_{11}$ ) ou deux particules de silice

( $A_{22}$ ) en suspension dans de l'eau sont respectivement [30, 31] :

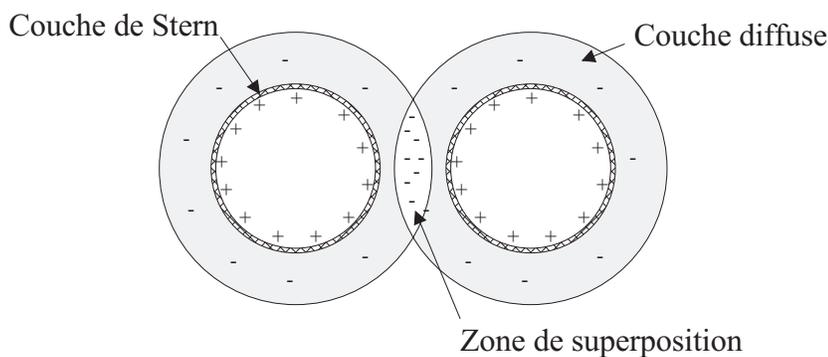
- $A_{11} = 4,76 \times 10^{-20}$  J,
- $A_{22} = 4,6 \times 10^{-21}$  J.

Lorsque les particules en interaction sont de nature différente, la constante d'Hamaker peut être approchée par une moyenne géométrique. Dans le cas d'une interaction entre une particule d'alumine et une particule de silice dans l'eau, la constante d'Hamaker ( $A_{12}$ ) sera :

- $A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}} = 1,48 \times 10^{-20}$  J.

### 1.3.2 Le potentiel électrostatique

Lorsque deux particules colloïdales en suspension s'approchent l'une de l'autre, leurs couches diffuses se superposent créant une augmentation de la concentration en ions dans la région de recouvrement (voir figure 1.5). Il en résulte alors une interaction électrostatique [19].



**Fig. 1.5.** Représentation de la superposition des couches diffuses de deux particules sphériques chargées positivement : origine de l'interaction électrostatique.

L'une des premières interrogations pour modéliser cette interaction est de savoir si elle se passe à potentiel de surface constant ou à charge de surface constante [24].

Supposer les charges de surface constantes, c'est considérer que les interfaces sont isolées, sans possibilité d'échange avec le solvant. C'est le cas, par exemple, de suspensions composées de particules de latex. Aussi certains potentiels d'interaction, développés selon cette hypothèse, peuvent être trouvés dans la littérature [21].

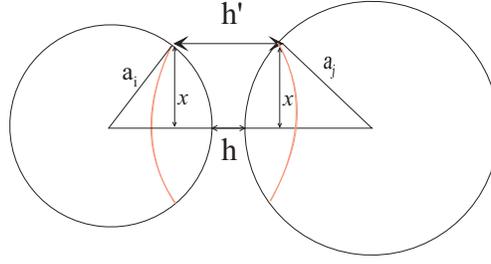
---

Considérer les potentiels de surface constants, c'est supposer l'ajustement des charges sur les interfaces pour chaque distance de séparation. C'est également penser qu'il existe un réservoir de charges, qui peut par exemple, être le solvant. Dans le cas des particules d'oxyde, où l'interface correspond au plan de glissement du solvant dans le modèle simple de la double couche, l'équilibre entre l'interface et le solvant semble facile. Au cours de cette thèse, l'hypothèse du potentiel de surface constant a donc été retenue et les potentiels d'interaction présentés dans la suite de ce paragraphe seront fondés sur cette hypothèse.

Le potentiel HHH (Hogg, Healy et Fuerstenau) est l'un des potentiels de paire le plus utilisé pour modéliser l'interaction électrostatique entre deux particules colloïdales sphériques. C'est une extension du potentiel initialement développé par Verwey et Overbeek [24] qui ne modélise l'interaction qu'entre deux particules identiques. Dans un premier temps, Hogg, Healy et Fuerstenau établissent la relation du potentiel d'interaction par unité de surface entre deux plans parallèles infinis. L'énergie d'interaction est obtenue directement à partir de la différence entre l'énergie libre  $G$  du système composé des deux plans en interaction à une distance de séparation  $d$  et l'énergie libre  $G_\infty$  pour une distance de séparation infinie [32] :

$$V = G(d) - G_\infty. \quad (1.13)$$

Les expressions des énergies libres sont obtenues à partir de l'équation de Gouy-Chapman (équation 1.9) linéarisée, c'est-à-dire pour des potentiels de surface faibles ( $\leq 25$  mV). L'énergie d'interaction entre deux sphères est ensuite obtenue à partir de  $V$  en utilisant l'approximation de Derjaguin [33]. En considérant que l'épaisseur des doubles couches est petite comparée à la taille de la particule ( $\kappa a_i \gg 1$ ) et que la distance minimale d'approche entre les surfaces ( $h$ ) est faible devant les rayons des particules ( $a_i$ ), les interactions entre particules sphériques peuvent être calculées comme étant la somme de contributions d'anneaux parallèles plans infiniment petits. La première hypothèse, selon laquelle  $\kappa a_i \gg 1$ , implique que l'interaction entre deux particules n'est due qu'à des petites régions en regard, séparées d'une distance proche de  $h$  [34]. Et la seconde, selon laquelle  $h \ll a_i$ , permet de considérer que les anneaux sont plans. Le schéma 1.6 présente la construction géométrique utilisée pour calculer le potentiel d'interaction entre deux sphères de rayons  $a_i$  et  $a_j$ .



**Fig. 1.6.** Principe d'intégration suivant l'approximation de Derjaguin.

Le potentiel d'interaction entre deux particules sphériques est donc obtenu en effectuant l'intégration suivante :

$$V^{el} = \int_0^{\infty} 2\pi x V dx, \quad (1.14)$$

où  $x$  est le rayon de l'anneau considéré. Cette intégration est alors réalisée à partir d'expressions géométriques déduites de la figure 1.6 :

$$h' - h = a_i + a_j - \sqrt{a_i^2 - x^2} - \sqrt{a_j^2 - x^2}, \quad (1.15)$$

soit :

$$dh' = \left( \frac{1}{a_i \sqrt{1 - x^2/a_i^2}} + \frac{1}{a_j \sqrt{1 - x^2/a_j^2}} \right) x dx. \quad (1.16)$$

En considérant que  $x \ll a_i$  et  $x \ll a_j$ , puisque  $\kappa a_i \gg 1$  :

$$x dx \approx \left( \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} \right) dh', \quad (1.17)$$

et l'intégration 1.14 peut alors s'écrire :

$$V^{el} = \frac{2\pi a_i a_j}{a_i + a_j} \int_h^{\infty} V(h') dh'. \quad (1.18)$$

L'expression finale du potentiel HHF pour deux particules sphériques de rayons  $a_i$  et  $a_j$  en fonction de leur distance centre à centre  $r_{ij}$  est donnée par la formule 1.19 :

$$V_{ij}^{el} = \pi \varepsilon \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} (\psi_i^2 + \psi_j^2) \left[ \frac{2\psi_i \psi_j}{\psi_i^2 + \psi_j^2} \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa h_{ij}}}{1 - e^{-\kappa h_{ij}}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa h_{ij}}) \right], \quad (1.19)$$

avec  $\psi_i$  et  $\psi_j$  les potentiels de surface des particules et  $h_{ij} = r_{ij} - (a_i + a_j)$  la distance minimale

de séparation entre leur surface.

Le domaine de validité du potentiel HHF est limitant pour son utilisation dans certains systèmes. C'est pourquoi d'autres développements de potentiels d'interactions électrostatiques ont été réalisés. Le tableau 1.1 regroupe les principaux potentiels rencontrés dans la littérature ainsi que leurs hypothèses de validité.

Auteurs	Formules	Validité
Hogg, Healy et Fuerstenau [32]	$\pi\epsilon \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} (\psi_i^2 + \psi_j^2) \left[ \frac{2\psi_i \psi_j}{\psi_i^2 + \psi_j^2} \ln \left( \frac{1+e^{-\kappa h_{ij}}}{1-e^{-\kappa h_{ij}}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa h_{ij}}) \right]$	$\psi_i$ et $\psi_j$ faibles $h_{ij} \ll a_i, a_j$ $\kappa a_i, \kappa a_j \gg 1$
Gregory [35]	$64\pi\epsilon \left( \frac{k_B T}{ze} \right)^2 \gamma_i \gamma_j \frac{a_i a_j}{a_i + a_j} e^{-\kappa h_{ij}}$	$h_{ij} \ll a_i, a_j$ $\kappa a_i, \kappa a_j > 5$
Bell, Levine et McCartney [36]	$64\pi\epsilon \left( \frac{k_B T}{ze} \right)^2 \gamma_i \gamma_j \frac{a_i a_j}{r_{ij}} e^{-\kappa h_{ij}}$	$\kappa r_{ij} \gg 1$ $\kappa a_i, \kappa a_j \geq 10$

**Tab. 1.1.** Principales formules de potentiels d'interaction électrostatique entre deux particules colloïdales sphériques avec leur domaine de validité dans le cas d'un électrolyte symétrique z-z.

Les expressions de Gregory et de Bell et al. font référence à un terme  $\gamma$  qui représente le potentiel de surface réduit. Son expression est donnée par la formule 1.20 [21] :

$$\gamma_i = \tanh \left( \frac{ze\psi_i}{4k_B T} \right). \quad (1.20)$$

Aux grandes distances de séparation entre les particules, les potentiels électrostatiques présentés dans le tableau 1.1 sont peu différents et le potentiel HHF, bien que non valide, semble pouvoir être également utilisé. La différence entre ces potentiels apparaît en fait essentiellement aux faibles distances de séparation.

Comme il a déjà été précisé, le développement du potentiel HHF s'appuie sur l'expression de Gouy-Chapman qui n'est définie que pour les couches diffuses dans le modèle de la double couche. Les potentiels de surface sont donc les potentiels mesurés sur les plans de glissement, c'est-à-dire les potentiels zêta des particules. En toute rigueur, il serait nécessaire que les diamètres des particules tiennent compte de l'épaisseur de la couche

de Stern. Cependant cette dernière est faible comparée aux rayons des particules qui font généralement plusieurs nanomètres, c'est pourquoi l'épaisseur de la couche de Stern est souvent négligée :  $a_i + \delta \simeq a_i$ .

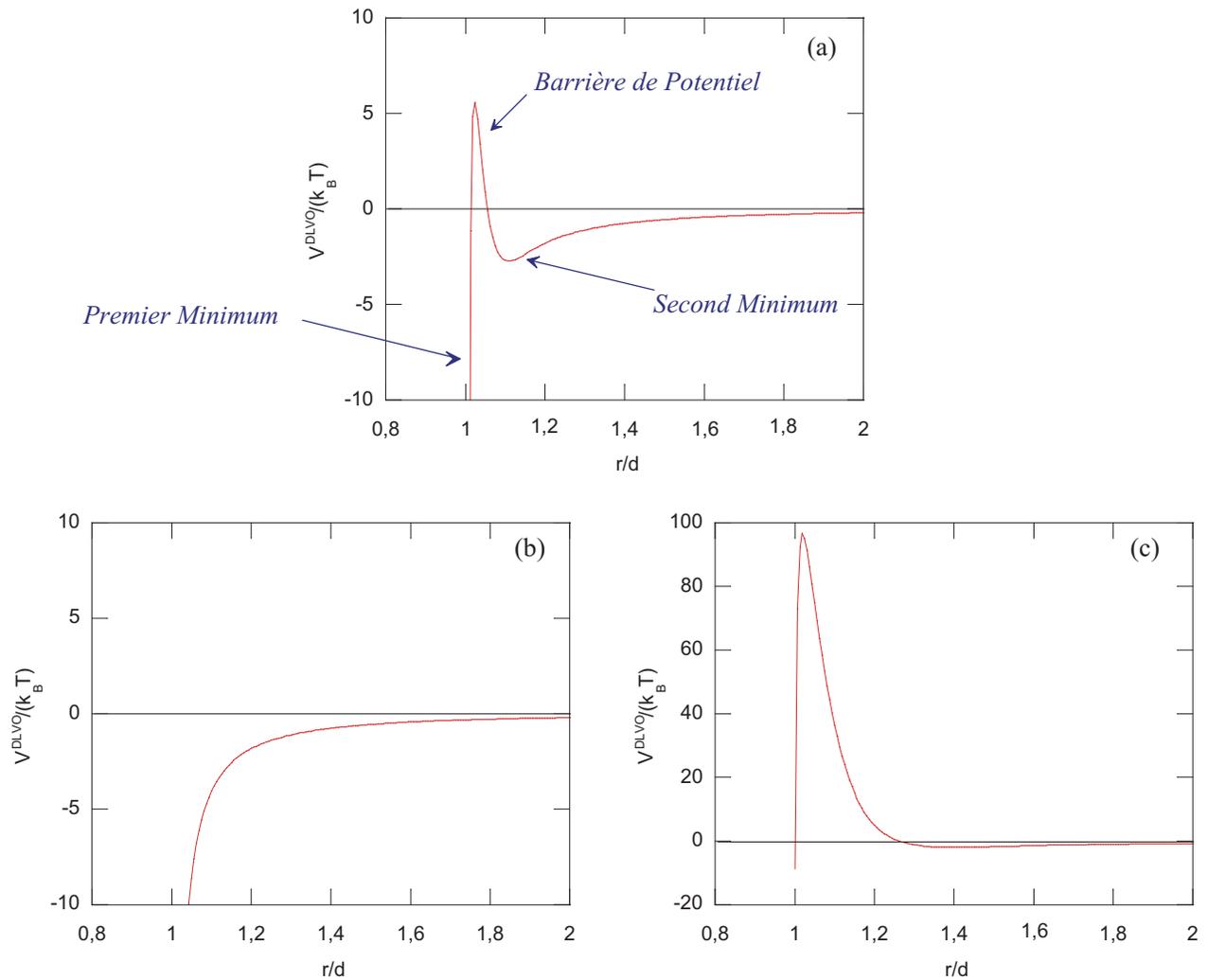
### 1.3.3 Le potentiel DLVO et la stabilité des suspensions

Le potentiel DLVO est obtenu à partir de la relation  $V^{DLVO} = V^{vdW} + V^{el}$ , où  $V^{vdW}$  est donné par l'équation 1.12 et  $V^{el}$  par une des équations du tableau 1.1. Suivant les suspensions et les particules étudiées, le graphe du potentiel DLVO en fonction de la distance de séparation des particules peut montrer différents profils (voir figure 1.7) :

- a) un premier puits de potentiel à faible distance d'approche, appelé premier minimum, puis un maximum ( $< 10k_B T$ ), appelé barrière de potentiel, et un second minimum à plus grande distance de séparation ;
- b) un premier puits de potentiel seulement ;
- c) un premier puits de potentiel à faible distance d'approche puis un maximum ( $> 10k_B T$ ) et un second minimum de très faible valeur ( $< 5k_B T$ ).

Dans le cas de suspensions composées uniquement de particules identiques l'allure de la courbe DLVO est souvent suffisante pour décrire la stabilité du système. Lorsque les courbes présentent un maximum supérieur à  $10k_B T$  (figure 1.7c), il est admis que les collisions entre particules ne permettent pas le franchissement de la barrière et la suspension est stable. La présence d'un second minimum peu profond, peut conduire à une agglomération mais elle est faible et réversible. En revanche lorsque la courbe présente un maximum faible, inférieur à  $10k_B T$  (figure 1.7a) ou bien même aucun maximum (figure 1.7b) la suspension est instable.

Si la stabilité d'une suspension de particules de même nature est facilement expliquée par les courbes de potentiels DLVO, ceci n'est plus le cas dès lors que plusieurs types de particules sont présents. Nous verrons par la suite qu'il existe en fait de nombreuses situations possibles pour ces systèmes.



**Fig. 1.7.** Représentations schématiques du potentiel DLVO en fonction de la distance de séparation des particules exprimée par rapport à leur diamètre ( $r/d$ ).

### 1.3.4 Discussions sur le potentiel DLVO

Le modèle proposé par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek a été l'objet de diverses controverses.

La première porte sur la nature des forces attractives à grandes distances. Dans le modèle DLVO, cette attraction (au niveau du second minimum) est due aux forces de van der Waals. Ce point a été réfuté par différents auteurs [37]. Pour ces derniers, l'attraction doit être due à autre chose. Il est vrai que pour obtenir une concordance avec l'expérience, il

est nécessaire de donner des valeurs empiriques aux constantes d'Hamaker (Cf. issues d'analyses spectrales). Dans les années 1960, Oosawa suggère que la force d'attraction à longue portée est due à la présence des contre-ions [38, 39].

Une autre controverse porte sur l'utilisation d'un potentiel de paire. Selon Sogami, le comportement collectif des particules en suspension ne peut se réduire à un potentiel de paire [40]. Il montre par un raisonnement thermodynamique, qu'il existe, outre le potentiel électrostatique de DLVO, une contribution à longue portée d'origine électrostatique. En introduisant un terme dû aux variations de volume des nuages ioniques autour des particules lorsqu'elles se rapprochent, il obtient un potentiel effectif qui présente un minimum à longue distance sans faire intervenir les forces de van der Waals. Cependant, ce modèle a été vivement critiqué et est considéré comme une erreur de raisonnement thermodynamique [38]. Dans le cas de suspensions bien particulières, extrêmement diluées ( $\phi < 0,005$ ), Tokuyama a également développé un modèle de potentiel effectif basé uniquement sur des interactions coulombiennes [41]. Les hypothèses de ce modèle sont cependant très restrictives et ne permettent pas son utilisation dans les suspensions étudiées au cours de cette thèse.

Un autre point de controverse concerne la description des interactions lorsque les particules sont proches ( $< 3$  nm). Dans un premier temps, l'expression des forces de van der Waals n'est pas définie lorsque les particules sont en contact et les valeurs de ce potentiel tendent vers l'infini, ce qui n'est pas réaliste. En outre, la modélisation très simpliste de l'environnement de la surface est également le sujet de critiques. En effet, à proximité de la surface des particules, il est difficile de considérer que le potentiel soit homogène et que les molécules d'eau (qui sont dipolaires) puissent être assimilées à un milieu continu avec des propriétés diélectriques constantes. Le potentiel DLVO ne prend pas du tout en compte la présence de la couche structurée de Stern. Aussi, un tel modèle ne permet pas par exemple de comprendre les courbes de titration. D'autres expériences ont également montré que le potentiel DLVO n'était pas correct lorsque les particules sont proches [42]. Lorsque les particules arrivent au contact, il est alors courant d'introduire la notion de forces non-DLVO, comme par exemple les forces d'hydratation [25, 43].

Dans la suite de cet exposé, nous utiliserons le potentiel DLVO. A courte distance de séparation, il sera nécessaire de traiter le problème de la divergence pour effectuer les

---

simulations. La validité du choix de ce potentiel et des modifications effectuées seront discutées tout au long de cette thèse. La comparaison avec l'expérience nous permettra de valider le modèle choisi.

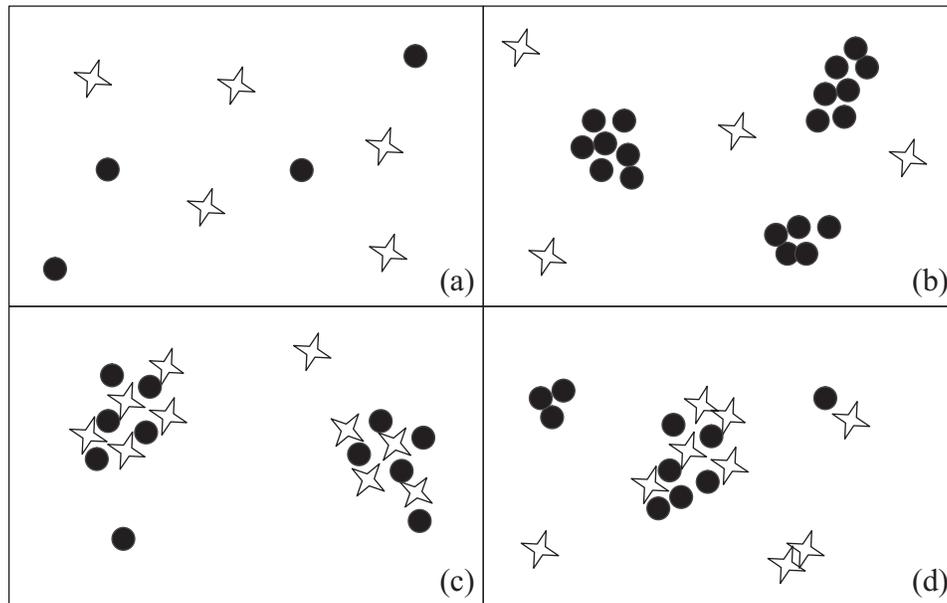
## 1.4 L'hétéroagglomération

Les suspensions colloïdales composées de deux types de particules suscitent de plus en plus d'intérêts. En variant la taille, la charge et la nature des particules, il est en effet possible de contrôler la stabilité et la structure des agglomérats, ce qui offre des possibilités d'application dans de nombreux procédés industriels. Citons, à titre d'exemples, le traitement de l'eau [44], la séparation minérale par flottation [45] ou encore la fabrication de nouveaux matériaux composites [46] ou à porosité contrôlée [47, 48].

L'analyse de tels systèmes reste cependant délicate car l'agglomération des particules peut être très différente suivant les suspensions considérées. Pour décrire les divers comportements possibles, il est d'usage de distinguer d'une part l'agglomération entre deux particules identiques qui est appelée "homoagglomération" et d'autre part celle entre particules de nature différente appelée "hétéroagglomération". Diverses situations sont alors rencontrées [49, 50] :

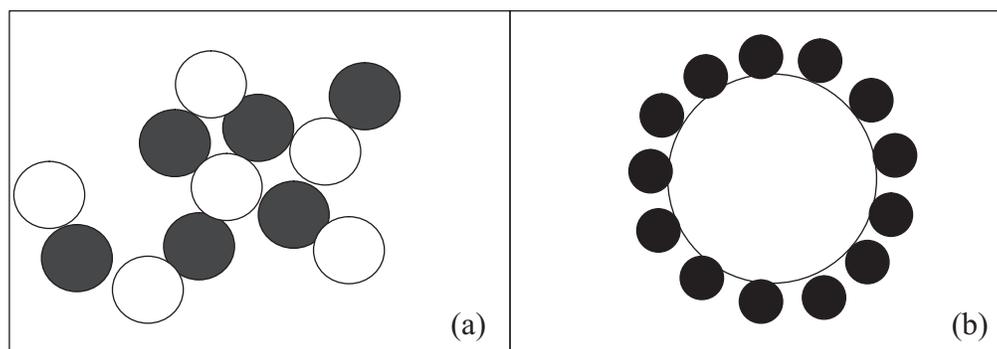
- l'absence d'agglomération (figure 1.8a) ;
- l'homoagglomération pour une espèce, la seconde restant dispersée (figure 1.8b) ;
- l'hétéroagglomération (figure 1.8c) ;
- une combinaison d'homo et d'hétéroagglomération (figure 1.8d).

Suivant les cas, les suspensions peuvent être stables ou instables [6]. Ceci dépend de leur composition et du rapport de taille entre les particules qui les composent. Par exemple, pour ce qui concerne l'effet de la taille, il est d'usage de distinguer deux situations. Si les particules ont des tailles presque identiques, celles-ci s'assemblent et forment des agglomérats de forme plus ou moins irrégulière, qui sont à l'origine de l'instabilité de la suspension (voir figure 1.9a). Par contre lorsque les particules ont des tailles très différentes, les plus petites s'adsorbent à la surface des plus grosses (figure 1.9b). Les propriétés de surface de ces dernières sont alors modifiées et si la quantité de petites particules adsorbées est suffisante, ces hétéroagglomérats peuvent rester en suspension : la suspension est alors



**Fig. 1.8.** Représentations de diverses situations obtenues dans des suspensions mixtes (les étoiles et les cercles représentent des particules de nature différente) : (a) pas d'agglomération, (b) homoagglomération entre un seul type de particule, (c) hétéroagglomération, (d) hétéroagglomération et homoagglomération simultanées.

stable. L'importance de la taille et de la concentration des particules pour ce phénomène a été expérimentalement mise en évidence pour des suspensions composées de particules d'alumine et de silice [51, 52].



**Fig. 1.9.** Représentations schématiques d'hétéroagglomérats : (a) pour des particules de même taille, (b) pour des particules de tailles très différentes.

Le comportement des suspensions où se produit l'hétéroagglomération n'est donc pas simple, car il est nécessaire de comprendre les interactions effectives entre les colloïdes, qui résultent en fait d'une combinaison d'interactions directes et indirectes induites par le solvant et les autres particules. Les simulations numériques peuvent alors être un moyen de mieux appréhender ces systèmes.

---

## 1.5 Conclusion

Ce premier chapitre a montré les fondements théoriques de la mise en suspension des oxydes. Dans un premier temps, lorsque les particules colloïdales sont introduites en solution aqueuse, il y a création de charges de surface, ce qui entraîne une restructuration de l'environnement proche. Ce phénomène est décrit par le modèle de la double couche. Puis une fois chargées, les particules interagissent. Ces interactions sont modélisées par l'intermédiaire du potentiel DLVO. Ce potentiel a été largement utilisé pour décrire la stabilité de suspensions composées d'un seul type de particules. Cependant, dans le cas de suspensions, contenant différentes particules, il est nécessaire de considérer différents potentiels DLVO et la stabilité de ces suspensions ne peut plus être discutée facilement. Dans ce cas, il est utile d'avoir recours aux simulations numériques.

Le chapitre suivant présente les différentes méthodes numériques mises en œuvre au cours de cette thèse.



CHAPITRE

2

---

## Les simulations numériques

## 2.1 Introduction

Au cours de cette thèse, l'hétéroagglomération de suspensions céramiques a été analysée à l'aide de simulations numériques. Deux types de simulations ont été utilisées de façon complémentaire :

- des simulations de dynamique Brownienne, qui permettent de rendre compte de la cinétique des particules colloïdales en suspension ;
- des simulations de minimisation globale, qui permettent d'examiner les configurations des agglomérats les plus stables, c'est-à-dire celles d'énergie minimale.

Ce chapitre présente ces méthodes numériques ainsi que celles permettant l'exploitation des résultats obtenus.

## 2.2 La dynamique Brownienne

### 2.2.1 L'intégration de l'équation de Langevin

Lorsque les particules colloïdales sont mises en suspension, ces dernières sont soumises au mouvement Brownien. Pour analyser la dynamique de tels systèmes et rendre compte des mouvements erratiques de ces particules, des simulations de dynamique Brownienne peuvent être réalisées. Cette technique est basée sur l'équation de Langevin développée au début du XX<sup>e</sup> siècle.

Le modèle de Langevin est en fait un modèle classique qui permet d'analyser l'effet du fluide sur la particule Brownienne. Il repose sur l'équation d'équilibre des forces s'exerçant sur chaque particule de masse  $m_i$ . La présence du fluide est prise en compte par deux forces : une force de frottement visqueux  $\Xi_i(t)$  et une force fluctuante  $\Gamma_i(t)$  qui représente les impacts incessants des molécules du fluide sur la particule. Lorsqu'il existe des interactions entre les différentes particules, cette équation dite également de Langevin, se présente sous la forme :

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \Xi_i(t) + \sum_j \mathbf{F}_{ij}\{r_{ij}(t)\} + \Gamma_i(t), \quad (2.1)$$

où la force de frottement visqueux peut être exprimée par l'équation 2.2 appelée loi de Stokes :

$$\mathbf{\Xi}_i(t) = -\zeta_i \mathbf{v}_i(t), \quad (2.2)$$

avec  $\mathbf{v}_i(t)$  la vitesse de la particule  $i$  à l'instant  $t$  et  $\zeta_i$  le coefficient de friction. Ce dernier dépend de la viscosité du solvant  $\eta$  (pour l'eau  $\eta = 10^{-3}$  Pa.s à 293 K) et du rayon de la particule  $a_i$  selon la relation :  $\zeta_i = 6\pi\eta a_i$ .

La force fluctuante  $\mathbf{\Gamma}_i(t)$ , également appelée force de Langevin, doit répondre à deux conditions :

- 1)  $\langle \mathbf{\Gamma}_i(t) \rangle = 0$ , où  $\langle \rangle$  représente la moyenne statistique sur un ensemble de réalisations. En effet, aucune direction n'est privilégiée et en moyenne cette force doit donc être nulle.
- 2)  $\langle \mathbf{\Gamma}_i(t) \mathbf{\Gamma}_j(t') \rangle = C \delta(t-t') \delta_{ij}$ , où  $\delta(t-t')$  représente la distribution de Dirac,  $\delta_{ij}$  le symbole de Kronecker et  $C$  une constante. Cette relation traduit le fait que le mouvement des particules est décorrélé d'un instant à un autre et d'une particule à une autre. Pour satisfaire le théorème de l'équipartition de l'énergie :

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T, \quad (2.3)$$

la constante  $C$  doit être égale à  $2 \zeta_i k_B T$ .

Dans l'équation 2.1,  $\mathbf{F}_{ij} \{r_{ij}(t)\}$  représente la force exercée par la particule  $j$  sur la particule  $i$ . Cette interaction dépend des distances entre les centres des particules ( $r_{ij}$ ) et est dérivée de l'énergie potentielle d'interaction  $V_{ij}$  entre elles :

$$\mathbf{F}_{ij} \{r_{ij}\} = -\nabla V_{ij}. \quad (2.4)$$

Par la suite, les interactions entre particules seront calculées à partir du potentiel DLVO présenté au chapitre 1.

*Remarques :*

- Le solvant est considéré comme un milieu continu fluide, ce qui implique que les particules doivent subir de nombreuses collisions avec les molécules de solvant. Pour un solvant aqueux, les temps considérés doivent être supérieurs à  $10^{-13}$  s.
- La loi rhéologique considérée est simple : les effets hydrodynamiques ne sont représentés

que par la loi de Stokes et les interactions hydrodynamiques dues à la présence des autres particules sont négligées. Cette approximation est généralement valide pour des suspensions diluées où le fluide n'est pas soumis à un écoulement.

- L'équation de Langevin est une expression qui ne tient pas compte de l'action de la pesanteur.

L'intégration de l'équation de Langevin montre que l'expression de la vitesse va contenir un terme en  $\exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right)$  où  $\tau_v = \frac{m_i}{\zeta_i}$  représente le temps de relaxation de la vitesse des particules Browniennes [53]. En considérant un pas de temps ( $\delta t$ ) tel que  $\delta t \gg \tau_v$ , le terme d'accélération de l'équation de Langevin peut être négligé et finalement l'équation de simulation est obtenue en intégrant l'expression simplifiée de Langevin donnée par l'équation :

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = \frac{1}{\zeta_i} \sum_j F_{ij} \{r_{ij}(t)\} + \frac{1}{\zeta_i} \Gamma_i(t). \quad (2.5)$$

De plus, le pas de temps doit également être suffisamment petit pour éviter un changement significatif de l'interaction entre les particules entre deux instants consécutifs.

L'équation de Langevin simplifiée a été intégrée en utilisant la méthode dite du "schéma d'intégration du bruit blanc" qui s'appuie sur des développements limités de l'équation stochastique considérée. En utilisant les expressions établies par Mannella et al. [54] à l'ordre 1, l'intégration de l'équation 2.5 permet d'obtenir l'évolution des positions des particules au cours du temps suivant l'équation :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta_i}} (\delta t)^{1/2} Y_i + \frac{1}{\zeta_i} \sum_j F_{ij} \{r_{ij}(t)\} \delta t. \quad (2.6)$$

Les variables  $Y_i$  sont des nombres aléatoires non corrélés, distribués selon une gaussienne de moyenne nulle et de variance égale à 1.

Les simulations de dynamique Brownienne basées sur l'équation 2.6 permettent de décrire directement la trajectoire des particules au cours du temps. L'algorithme utilisé a été développé en FORTRAN 90. Les paragraphes suivants décrivent les différentes techniques numériques mises en œuvre dans ces simulations.

---

## 2.2.2 Les nombres aléatoires

La génération de nombres aléatoires est un problème difficile reposant principalement sur la définition de variables aléatoires de loi uniforme sur l'intervalle  $[0,1]$ . Un ordinateur, dont le fonctionnement est déterministe, ne peut pas générer des nombres réellement aléatoires. Les suites générées sont dites pseudo-aléatoires, entièrement définies par les conditions initiales. Elles sont périodiques et l'enjeu est d'obtenir la période la plus longue possible. Différents algorithmes peuvent être trouvés dans la littérature comme par exemple celui de Park et Miller [55], celui de Halton [56] ou encore celui de Antonov et Saleev [57]. Dans les simulations effectuées au cours de cette thèse, les nombres aléatoires ont été générés grâce à l'algorithme développé par Marsaglia et Zaman [58]. La période est de  $2^{144}$ .

Les nombres aléatoires non corrélés, normalement distribués, utilisés dans l'équation 2.6 ont été obtenus par la méthode de Box-Muller [59] à partir des nombres aléatoires générés par l'algorithme de Marsaglia et Zaman. Cette méthode facile à mettre en œuvre, repose sur un changement de variables. Si  $x_1$  et  $x_2$  sont deux nombres aléatoires de loi uniforme dans l'intervalle  $[0,1]$ , le changement de variables suivant :

$$y_1 = \sqrt{-2 \ln x_1} \cos(2\pi x_2),$$

$$y_2 = \sqrt{-2 \ln x_1} \sin(2\pi x_2),$$

qui équivaut à :

$$x_1 = \exp\left[-\frac{1}{2}(y_1^2 + y_2^2)\right],$$

$$x_2 = \frac{1}{2\pi} \tan^{-1} \frac{y_2}{y_1},$$

admet alors pour Jacobien :

$$|J| = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}y_1^2\right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}y_2^2\right].$$

Le Jacobien est un produit de densités de lois normales. En conséquence les variables  $y_1$  et  $y_2$  sont deux variables aléatoires distribuées selon une loi normale et sont non corrélées.

### 2.2.3 Les conditions périodiques

Dans les suspensions étudiées, le nombre de particules est très élevé (plus d'un million de particules dans un millilitre de suspension). En simulation, la prise en compte de l'intégralité de toutes les particules n'est pas possible. En général, seule une partie du système expérimental est reproduite et l'espace considéré est alors appelé "boîte de simulation".

L'évolution des particules en suspension étant examinée dans les trois dimensions de l'espace, la boîte de simulation choisie est un cube dont les dimensions sont fixées par la taille des particules, leur nombre et la fraction volumique de solide considérée ( $\Phi$ ). Pour un système composé de  $n_1$  particules de rayon  $a_1$  et  $n_2$  particules de rayon  $a_2$ , la taille  $L$  de la boîte de simulation est donnée par :

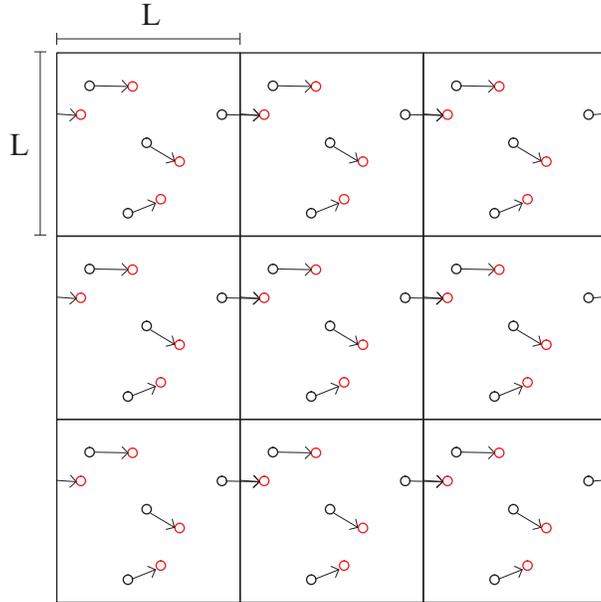
$$L = \sqrt[3]{\frac{4\pi(n_1 a_1^3 + n_2 a_2^3)}{3\Phi}}.$$

Cette boîte est supposée être reproduite à l'identique dans les trois directions de l'espace autour d'elle : c'est ce que l'on appelle les conditions périodiques (Cf. figure 2.1). Ceci intervient dans le calcul des déplacements des particules car si l'une d'elles sort des limites de la boîte, elle doit revenir par la face opposée. Ces conditions sont également prises en compte dans le calcul des distances entre particules puisque deux particules situées à proximité de deux faces opposées sont en fait très proches l'une de l'autre.

### 2.2.4 La liste de Verlet

En dynamique Brownienne, les forces exercées sur chacune des particules par toutes les autres doivent être recalculées à chaque itération. Ce calcul est l'étape limitante des simulations, surtout lorsque le système contient beaucoup de particules. En effet, si  $N$  est le nombre total de particules, le temps correspondant à cette étape est proportionnel à  $N^2$ . L'augmentation du nombre de particules entraîne donc un ralentissement important des temps de calculs.

Une première accélération peut être obtenue en remarquant que lorsque la distance interparticulaire est grande, la force devient négligeable. Il est alors possible d'introduire un rayon de coupure  $R_c$  caractérisant la distance au-delà de laquelle les interactions seront



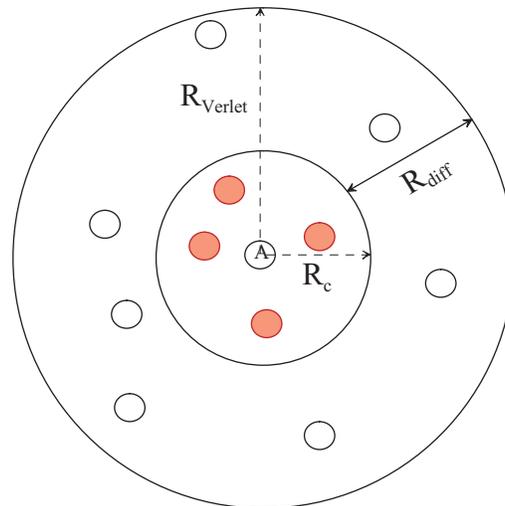
**Fig. 2.1.** Schématisation des conditions périodiques.

supposées nulles. Cependant, il est encore nécessaire de calculer toutes les distances interparticules et le temps correspondant à cette étape est encore proportionnel à  $N^2$ .

Il existe alors différentes techniques pour accroître la vitesse des simulations. L'une d'entre elles est la liste de Verlet [60]. Cette méthode repose sur le fait que les déplacements des particules ne sont pas importants lors des itérations successives. Pendant plusieurs itérations, les interactions subies par une particule peuvent alors être calculées en ne considérant que les particules situées dans un environnement local. La technique de la liste de Verlet consiste donc à créer pour chaque particule une liste de particules voisines situées à une distance inférieure à  $R_{Verlet}$  qui permettra de calculer les interactions pendant un certain laps de temps. Cette distance  $R_{Verlet}$  est choisie de telle sorte qu'elle soit supérieure au rayon de coupure des interactions ( $R_{Verlet} > R_c$ ). La figure 2.2 illustre cette construction.

Les deux plus grands déplacements, évalués à chaque itération, sont comparés à l'épaisseur de la coquille  $R_{diff} = R_{Verlet} - R_c$  (voir figure 2.2). Dans le cas où ces déplacements sont supérieurs à  $R_{diff}$ , la liste de Verlet est remise à jour.

$R_{diff}$  est le paramètre qui conditionne l'efficacité de la méthode. Si  $R_{diff}$  est trop grand, la reconstruction de la liste de voisins est peu fréquente mais le nombre des particules retenues est important et la méthode d'accélération perd de son intérêt. Par contre, si  $R_{diff}$  est trop petit, la liste est réactualisée trop souvent et le temps de calcul augmente.



**Fig. 2.2.** Définition des paramètres de la liste de Verlet (en rouge sont représentées les particules utilisées pour le calcul des interactions avec la particule A).

## 2.2.5 Les forces à courte distance

Il a déjà été mentionné au chapitre 1 que l'attraction de van der Waals n'est pas définie pour des particules en contact. En outre, l'attraction aux faibles distances de séparation provoque l'interpénétration des particules au cours de la simulation. Or, les particules sont considérées comme rigides. Des solutions doivent être trouvées pour résoudre les dysfonctionnements qui en résultent.

Le problème de l'interpénétration des particules est bien connu dans le domaine des simulations impliquant des sphères dures. Dans ces dernières, il est d'usage d'effectuer des chocs élastiques entre les particules entrant en contact [61, 62]. Connaissant la vitesse des particules, les chocs sont alors simulés de manière à conserver l'énergie cinétique. Dans le cas de simulations de dynamique Brownienne, les vitesses des particules ne sont pas explicitement connues et cette méthode ne peut pas être mise en œuvre.

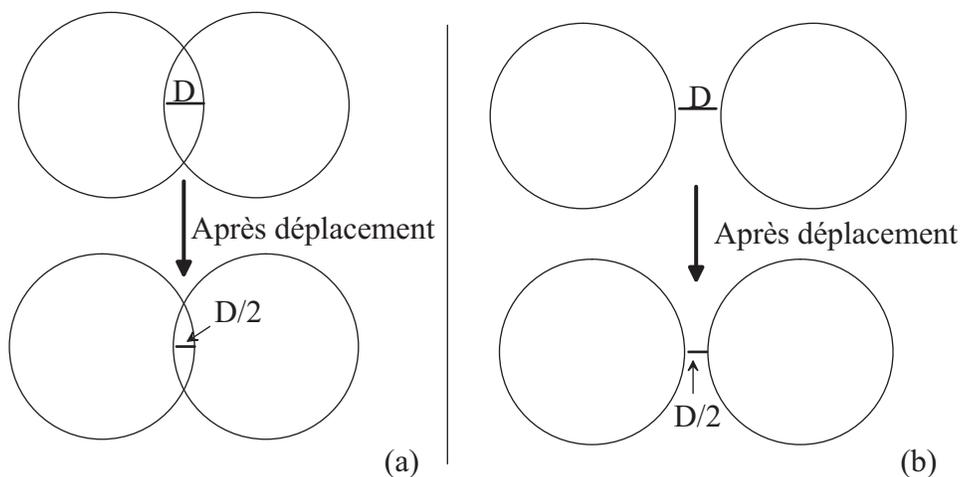
Pour résoudre à la fois le problème du contact et de l'interpénétration, d'autres méthodes sont décrites dans la littérature :

1) *Création de contraintes rigides* [63, 64] : Lorsque les particules arrivent au contact une liaison rigide est créée en imposant la contrainte  $r_{ij} = a_i + a_j$ . Cette modification entraîne une diminution du nombre de degrés de liberté des particules. Les particules liées se déplacent alors comme un tout par translation et rotation dans toutes les directions de

l'espace. Plus le système est aggloméré, plus les équations du mouvement sont modifiées. Cet algorithme nécessite de longs temps de calculs et s'avère non applicable à des systèmes contenant plus de 1000 particules.

2) *Méthode de déplacement individuel* [63, 31] : Cette méthode est une autre possibilité pour créer des liaisons entre les particules. Elle consiste à déplacer les particules en contact de façon symétrique de telle sorte que la distance entre les surfaces en regard soit réduite d'un facteur 2.

En pratique, à la place de l'interaction DLVO, une interaction permettant un déplacement d'une distance de  $[r_{ij} - (a_i + a_j)]\Delta$  avec  $\Delta = 0,5$  est introduite. Lorsque les particules sont éloignées cette force les rapproche de la moitié de la distance qui les sépare ou les repousse si elles sont interpénétrées. Le schéma 2.3 illustre cette méthode.



**FIG. 2.3.** Principe de la méthode de déplacement individuel : (a) dans le cas où les particules s'interpénètrent, (b) dans les cas où elles sont éloignées.

L'application de cette méthode, aux systèmes étudiés au cours de cette thèse, en particulier ceux composés de particules de tailles très différentes, pose des problèmes liés au grand nombre de liaisons entre particules (une grande particule peut être entourée de petites particules). Aussi, au cours de cette thèse, nous avons mis en œuvre une troisième méthode présentée ci-dessous.

3) *Introduction d'interactions répulsives* : L'interpénétration des particules peut être évitée par l'introduction d'un potentiel répulsif au niveau du contact. Plusieurs formes de potentiels

sont utilisées. Celles-ci contiennent en général des paramètres ajustables qui permettent de régler la force de la répulsion. Les plus souvent mises en œuvre dans les simulations dérivent du potentiel de Lennard-Jones (répulsion en  $1/r^{12}$ ), par exemple [9] :

$$V = \frac{A}{[r_{ij} - (a_i + a_j) c]^{12}}, \quad (2.7)$$

avec  $A$  et  $c$  des constantes ajustables. D'autres expressions sont aussi utilisées, par exemple  $V = A [r_{ij} - (a_i + a_j)]^{5/2}$ , dérivée du potentiel de Hertz, décrivant l'énergie de collision entre deux sphères [65] ou encore  $V = \frac{A}{2}[r_{ij} - (a_i + a_j)]^2$ , potentiel introduisant une force élastique entre les particules [63].

Dans les simulations effectuées, une procédure plus simple a été utilisée. Le potentiel DLVO a été modifié tel que :

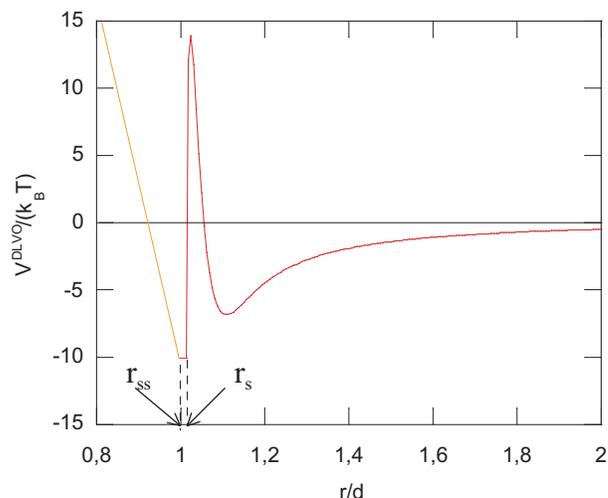
$$\begin{aligned} V_{ij}(r_{ij}) &= V_{ij}^{\text{DLVO}}(r_{ij}) && \text{pour } r_{ij} \geq r_s, \\ V_{ij}(r_{ij}) &= V_{ij}^{\text{DLVO}}(r_s) && \text{pour } r_{ss} \leq r_{ij} < r_s, \\ V_{ij}(r_{ij}) &= \text{Potentiel linéaire répulsif} && \text{pour } r_{ij} < r_{ss}, \end{aligned}$$

avec  $r_s$  et  $r_{ss}$  des valeurs ajustables. La figure 2.4 schématise la modification effectuée sur le potentiel DLVO. Cette solution a été retenue car d'une part, elle est simple à mettre en œuvre et d'autre part, elle n'entraîne pas une grande augmentation du temps de calcul.

## 2.3 L'analyse des résultats de dynamique Brownienne

### 2.3.1 La visualisation moléculaire

Au cours des simulations, les coordonnées des particules sont stockées dans des fichiers au format normalisé XYZ. Ces fichiers sont généralement utilisés pour représenter l'arrangement des atomes au sein d'une molécule. Ils contiennent le nom des atomes qui compose la molécule étudiée et leurs coordonnées dans un repère orthonormé. Dans le cas des simulations effectuées, les fichiers XYZ sont écrits en assimilant le système à une molécule et les particules aux atomes.



**Fig. 2.4.** *Modification du potentiel DLVO aux faibles distances d'approche, utilisée dans les simulations.*

Différents logiciels de visualisation moléculaire peuvent lire ces fichiers XYZ et donner une représentation des particules en trois dimensions. Deux d'entre eux ont été utilisés au cours de cette thèse. Le premier RASMOL est un logiciel libre développé par Roger Sayle en 1992. Ce logiciel, simple d'utilisation, a été préféré pour l'observation de systèmes contenant peu de particules. Lorsque les systèmes étaient composés de beaucoup de particules, les observations ont été réalisées grâce au logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics) développé à l'Université de l'Illinois dans les années 1990 [66]. Ce dernier permet de donner du relief aux images en rendant les particules situées en profondeur moins visibles que les particules plus superficielles (option "depth cueing"). L'utilisation de cette méthode sera signalée dans la légende des images.

### 2.3.2 Les fonctions de distribution radiale

La répartition des particules dans l'espace a été analysée à l'aide de fonctions de distribution de paires  $g(r, t)$  qui dépendent de la distance  $r$  et du temps simulé  $t$ . En notant  $Vol$  le volume du système et  $N$  le nombre de particules,  $g(r, t)$  peut s'exprimer à partir de la formule :

$$g(r, t) = \frac{Vol}{N^2} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}(t)) \right\rangle. \quad (2.8)$$

$g(r, t)$  représente simplement la probabilité de trouver une particule distante de  $r$  d'une particule donnée, rapportée à la probabilité de trouver au temps  $t$  une particule à la même distance dans une suspension uniforme. Dans une approche numérique, le calcul de la fonction de distribution radiale nécessite une discrétisation de l'espace. Pratiquement, on crée un histogramme fondé sur des couronnes sphériques de pas  $\Delta r$  et on intègre la relation 2.8 sur la couronne d'indice  $j$  en utilisant la formule approchée suivante :

$$g(\Delta r (j + 0, 5)) = \frac{Vol}{N^2(V_{j+1} - V_j)} 2N_p(r), \quad (2.9)$$

où  $N_p(r)$  est le nombre de paires distinctes dont la distance entre les centres des particules est comprise entre  $j\Delta r$  et  $(j + 1)\Delta r$  et où  $V_j = \frac{4\pi}{3}(j\Delta r)^3$ . Cette formule n'est valide que si la fonction de distribution  $g(r)$  varie peu dans l'intervalle compris entre  $r$  et  $r + \Delta r$ . Par la suite,  $\Delta r$  a été fixée à 1 nm. Les fonctions de distribution ont été systématiquement utilisées pour vérifier la non interpénétration des particules.

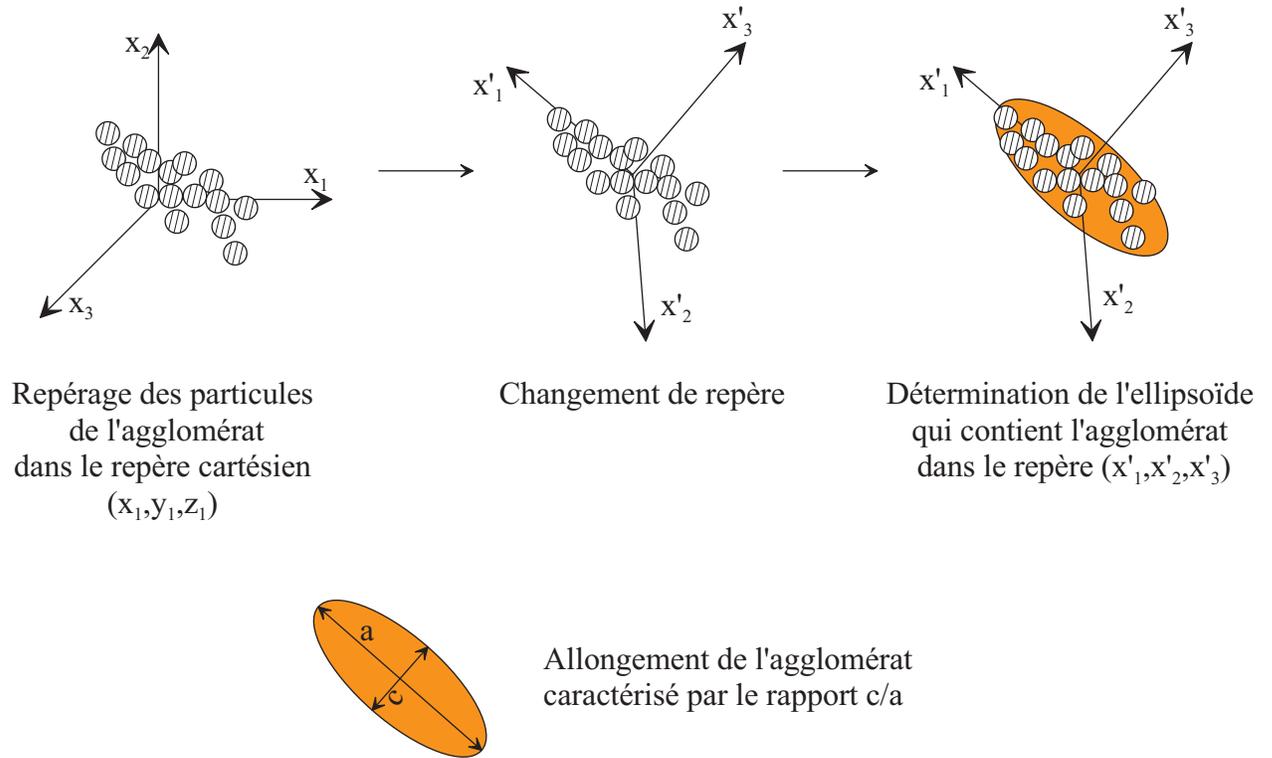
### 2.3.3 L'analyse de l'anisotropie des agglomérats

Les fonctions de distribution radiale donnent des indications sur l'arrangement des particules au sein des agglomérats mais elles ne permettent pas de rendre compte de leur forme. Ainsi pour caractériser l'anisotropie des agglomérats, il a été choisi d'assimiler ces derniers à un ellipsoïde dont les grandeurs caractéristiques sont déterminées grâce à une matrice d'inertie. La figure 2.5 illustre le principe utilisé.

Dans un premier temps, les particules composant l'amas considéré sont identifiées et leurs coordonnées sont utilisées pour calculer la matrice d'inertie  $L$ .

$$L = \begin{bmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{12} & l_{22} & l_{23} \\ l_{13} & l_{23} & l_{33} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Cette matrice symétrique est définie par les relations 2.11 et 2.12 où  $(x_{1g}, x_{2g}, x_{3g})$  sont les



**Fig. 2.5.** Principe de définition de l'anisotropie d'un agglomérat.

coordonnées du centre d'inertie de l'amas et  $N_{pc}$  le nombre de particules le composant :

$$l_{jj} = \frac{1}{N_{pc}} \sum_i^{N_{pc}} (x_j(i) - x_{jg})^2, \quad (2.11)$$

$$l_{jk} = \frac{1}{N_{pc}} \sum_i^{N_{pc}} (x_j(i) - x_{jg})(x_k(i) - x_{kg}). \quad (2.12)$$

La diagonalisation de la matrice  $L$  permet de définir l'orientation des axes de l'ellipsoïde ainsi que ses paramètres  $(a, b, c)$ . Par la suite, on considérera l'ordre suivant :  $a \geq b \geq c$ . La diagonalisation a été faite à l'aide de sous-programmes issus de la base de calcul LAPACK<sup>1</sup>. L'allongement des agglomérats a été caractérisé par le rapport entre les dimensions de l'axe le plus petit et de l'axe le plus grand ( $c/a$ ).

<sup>1</sup>Linear Algebra PACKage : Bibliothèque de programmes écrits en FORTRAN 77 permettant la résolution par exemple de systèmes d'équations linéaires et des problèmes de diagonalisation de matrices. Cette bibliothèque fonctionne avec la bibliothèque BLAS (Basic Linear Algebra Subprograms).

## 2.4 La recherche des agglomérats énergétiquement stables

Les simulations de dynamique Brownienne permettent d'étudier la cinétique et le processus d'agglomération au sein des suspensions. Cependant, les configurations obtenues ne sont pas forcément celles qui ont la plus basse énergie. La recherche de ces dernières a été effectuée par des simulations de minimisation globale. Cette méthode est souvent utilisée dans divers domaines scientifiques car elle permet l'analyse de systèmes complexes. Par exemple, elle est appliquée dans la conception de circuits intégrés, dans la recherche de la structure de protéines ou encore dans la recherche de structure des agrégats [67]. Les simulations de minimisation globale réalisées au cours de cette thèse sont basées sur des algorithmes Monte Carlo utilisant la méthode de "Basin Hopping" [68].

### 2.4.1 La méthode Monte Carlo

Les simulations de type Monte Carlo reposent sur l'attribution d'un poids statistique à chaque configuration analysée. Celui-ci est en général le facteur de Boltzmann  $\exp(-E/k_B T)$ , où  $E$  est l'énergie de la configuration. L'acceptation d'une nouvelle configuration est alors déterminée par comparaison de son poids statistique avec celui de la configuration précédente. La mise en œuvre de cette méthode a été réalisée à l'aide de l'algorithme de Metropolis [69]. Au début de la simulation, les particules sont disposées aléatoirement. Le système a une énergie  $E_0$  et son facteur de Boltzmann est  $\omega_0 = \exp(-E_0/k_B T)$ . Dans le cas où les interactions sont modélisées par le potentiel de paire DLVO, l'énergie du système peut être déterminée en faisant la somme des potentiels d'interaction de chaque paire :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}^{DLVO}.$$

La configuration initiale est ensuite modifiée par des déplacements aléatoires. Le système possède alors une nouvelle énergie  $E_1$  et son poids statistique est  $\omega_1 = \exp(-E_1/k_B T)$ . L'acceptation de ces nouvelles positions est conditionnée par la comparaison entre  $\omega_0$  et  $\omega_1$  :

$$\frac{\omega_1}{\omega_0} = \exp[-(E_1 - E_0)/(k_B T)] = \exp[-\Delta E/(k_B T)]. \quad (2.13)$$

- 
- Si  $\Delta E$  est négatif, la nouvelle configuration est acceptée sans condition.
  - Si  $\Delta E$  est positif, la nouvelle position est acceptée avec la probabilité  $P = \exp(-\Delta E/k_B T)$ . Dans ce cas, un nombre aléatoire  $\xi$  tel que  $0 \leq \xi < 1$  est généré. Puis, si  $\xi \leq P$ , la configuration est acceptée, sinon elle est rejetée et les particules sont remises dans la position initiale d'énergie  $E_0$ .

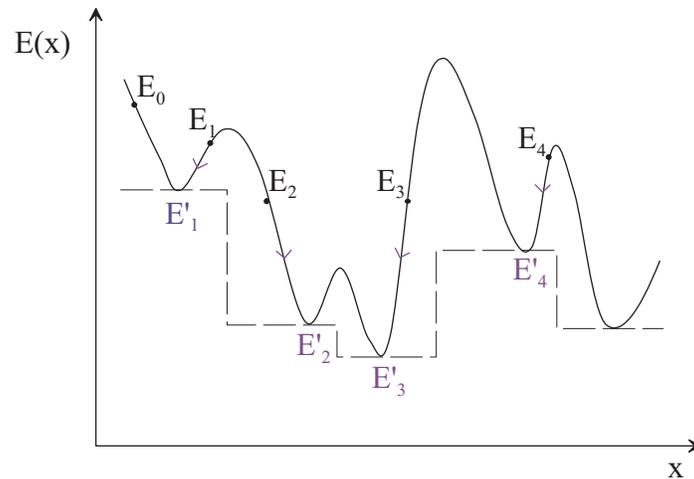
Le nouvel état obtenu pour le système est alors considéré comme un état initial et la procédure est répétée jusqu'à ce que les conditions d'arrêt soient satisfaites.

Les simulations Monte Carlo Métropolis ne sont en général pas suffisantes pour déterminer l'énergie minimale de systèmes complexes. Leurs principales limitations sont le passage de barrières de potentiel élevées et l'analyse précise des régions où se situent les minima. La méthode dite de Basin Hopping permet de réduire ces difficultés en introduisant une procédure de minimisation locale à chaque pas de Monte Carlo.

## 2.4.2 La méthode de Basin Hopping

La première phase de l'algorithme de minimisation globale par Basin Hopping consiste, comme dans les simulations de Métropolis, à déplacer les particules aléatoirement pour faire passer l'énergie du système de  $E_0$  à  $E_1$ . Ensuite, une étape de minimisation locale est effectuée : les particules subissent de petits déplacements jusqu'à trouver la configuration la plus proche, dont l'énergie est minimale. L'énergie correspondant à cette configuration est notée  $E'_1$ .  $\Delta E$  est alors obtenu par la différence  $E'_1 - E_0$  et la nouvelle configuration est acceptée selon les règles de la méthode Métropolis. La figure 2.6 illustre le principe de la méthode de Basin Hopping. La courbe en trait plein représente schématiquement les variations de l'énergie du système pour une direction. La méthode de Basin Hopping remplace cette courbe par une succession de plateaux associés aux minima locaux ("Courbe en bassins").

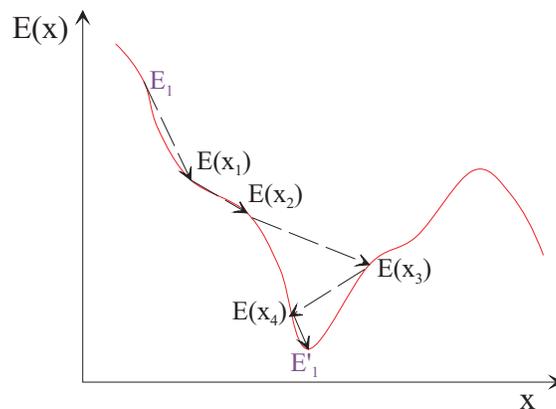
L'efficacité de cette méthode est par exemple illustrée pour les configurations correspondant aux énergies  $E_2$  et  $E_3$  sur la courbe en trait plein. Les énergies  $E_2$  et  $E_3$  sont identiques. Dans un algorithme de Monte Carlo Métropolis classique, les configurations correspondantes seraient donc acceptées selon la même probabilité par rapport à  $E_1$ . Par contre, dans le cadre d'un algorithme de Basin Hopping,  $E_2$  est transformée en  $E'_2$  et  $E_3$  en  $E'_3$ .  $E'_3$  étant inférieure à  $E'_2$ , la probabilité d'acceptation de la configuration correspondant à  $E'_3$  est donc



**Fig. 2.6.** Graphe représentant la variation d'énergie du système pour une direction (trait plein) et graphe obtenu par la méthode de Basin Hopping (trait en pointillés).

plus grande.

Différents algorithmes existent pour déterminer un minimum local sur une courbe. Les plus efficaces sont basés sur une procédure itérative comportant trois grandes étapes : le choix d'un point de départ, la définition de la direction de descente et le calcul d'un pas de déplacement par la technique de "line-search" (voir figure 2.7) [70, 71]. L'un des algorithmes



**Fig. 2.7.** Schéma de principe de la minimisation locale utilisant la méthode dite de "line search" pour la courbe  $E(x)$ .

les plus connus utilisant cette méthode est celui dit de Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno, appelé aussi algorithme BFGS (ou L-BFGS-B s'il s'agit de son extension) [72, 73]. Cependant, cet algorithme s'est montré inefficace dans le cas des systèmes étudiés au cours de cette thèse. Comme il a déjà été précisé au paragraphe 2.2.5, les potentiels DLVO utilisés

dans les simulations ont besoin d'être modifiés aux faibles distances d'approche entre les particules. Ces modifications créent des discontinuités dans les courbes de potentiels qui empêchent la définition de la direction de descente. C'est pourquoi la minimisation locale a été effectuée à partir d'algorithmes basés sur la dynamique moléculaire.

Au cours de l'étape de minimisation locale, la trajectoire des particules est donc décrite par les équations 2.14 et 2.15 :

$$v_i(t + \delta t') = v_i(t) + \frac{\sum_j F_{ij} \{r_{ij}\}}{m_i} \delta t', \quad (2.14)$$

$$r_i(t + \delta t') = r_i(t) + v_i(t) \delta t' + \frac{1}{2} \frac{\sum_j F_{ij} \{r_{ij}\}}{m_i} \delta t'^2, \quad (2.15)$$

où  $\delta t'$  représente un pas de temps. A chaque pas de dynamique moléculaire le produit de la vitesse de la particule  $i$  par la somme des interactions qui s'appliquent sur elle est calculée. Si ce produit est négatif, la vitesse est alors annulée.

$$\text{Si } \sum_j F_{ij}(t) \cdot v_i(t) < 0 \Rightarrow v_i(t) = 0.$$

L'efficacité de cette méthode a été contrôlée en adaptant le nombre de pas de dynamique moléculaire au système étudié.

## 2.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté les différentes méthodes numériques mises en œuvre au cours de cette thèse. Dans un premier temps, la méthode de la dynamique Brownienne sera utilisée pour comprendre le processus d'agglomération au sein des suspensions étudiées. La structure ainsi que la forme des agglomérats obtenus aux différents moments des simulations seront analysées. Les autres simulations effectuées sont basées sur des algorithmes de Monte Carlo utilisant la méthode de Basin Hopping, qui permettent la recherche des configurations stables des agglomérats. Ces simulations ont été appliquées à des suspensions d'hétéroagglomération composées de particules de silice et d'alumine. Les paramètres utilisés sont issus d'expériences présentées dans le chapitre suivant. La validation de ces

simulations sera alors effectuée en comparant les résultats aux observations expérimentales.

CHAPITRE

3

---

**Etudes expérimentales de systèmes mixtes alumine-silice**

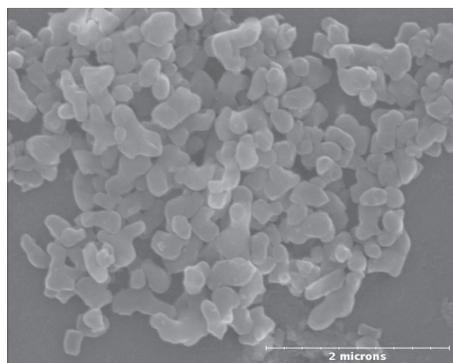
### 3.1 Introduction

Ce chapitre présente les systèmes mixtes alumine-silice utilisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, les différentes matières premières sont caractérisées individuellement. Puis, les suspensions mixtes alumine-silice sont analysées. Les observations effectuées seront discutées pour choisir un modèle chimique décrivant les phénomènes intervenant lors du mélange des particules de nature différente et pour déterminer les paramètres à utiliser dans les simulations.

### 3.2 Les matières premières utilisées

a) *L'alumine* :

L'alumine utilisée, de référence AKP30, est une alumine alpha produite par la société Sumitomo par hydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium. Cette poudre possède une grande pureté (>99,99%). Sa surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) est de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et sa masse volumique déterminée au pycnomètre à Hélium est de  $3,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [1]. Une image obtenue au microscope électronique à balayage de cette poudre est présentée sur la figure 3.1. Le diamètre moyen des particules a été estimé à 400 nm à l'aide d'analyses au granulomètre laser. Ces mesures reposent sur l'hypothèse que les particules sont sphériques, aussi par la suite en première approximation l'alumine AKP30 sera considérée comme sphérique avec un rayon  $a_1 = 200 \text{ nm}$ .



**Fig. 3.1.** Image de la poudre d'alumine AKP30 obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) [1].

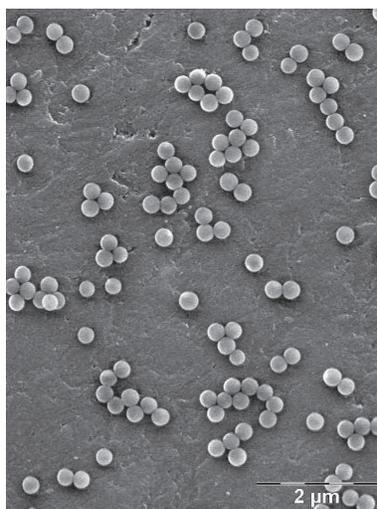
Une suspension réalisée avec cette alumine à teneur de 3% volumique présente un pH de

---

l'ordre de 6,5-7,0 et une conductivité ionique faible de  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

b) *La silice* :

Au cours de cette étude, deux variétés de particules de silice ont été utilisées. La première est la silice de référence SP03B qui est une silice amorphe produite par la compagnie Fuso Chemical Company (Japon). Des images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) montrent que cette poudre présente une distribution monomodale de grains sphériques de diamètre de l'ordre de 250 nm (Cf. figure 3.2). Sa surface spécifique mesurée est de  $12,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  et sa masse volumique de  $2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [1]. Théoriquement, il est possible de calculer la surface spécifique d'une poudre sphérique uniquement à partir de son rayon  $a$  et de sa masse volumique  $\rho$  à l'aide de la formule suivante :  $SS = 3/(\rho a)$ . D'après cette relation, la surface spécifique théorique de la silice SP03B est de  $11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec les mesures. Une suspension préparée dans l'eau osmosée avec une teneur de 3% en volume de cette silice présente un pH de 4,75 et une conductivité ionique de  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cette suspension est stable pendant plusieurs jours.



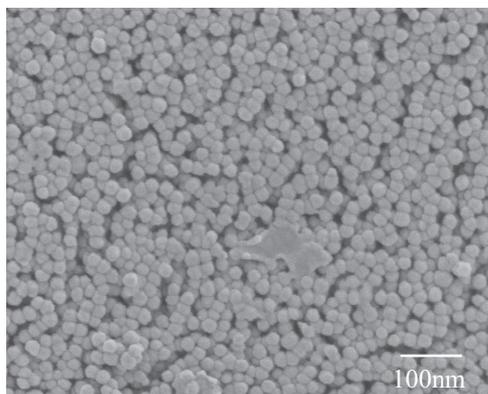
**Fig. 3.2.** Image MEB de la poudre de silice SP03B [1].

La deuxième silice utilisée est la silice Ludox TM50 commercialisée par la société Grace Davison (USA) sous forme de suspension aqueuse de teneur en silice égale à 50% en masse (soit 32% en volume). La suspension commerciale est stabilisée par de l'hydroxyde de sodium. Ces propriétés sont regroupées dans le tableau 3.1. La figure 3.3 montre une

image de la suspension de Ludox observée au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique. Les particules de silice sont sphériques de diamètre 25 nm (soit dix fois plus petit que celui des particules de silice SP03B) et ont une surface spécifique de  $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La masse volumique des grains est de  $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . A partir de ces paramètres, la surface spécifique théorique de la silice Ludox TM50 est de  $109 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur est un peu différente de la valeur mesurée, ce qui peut être dû à des incertitudes expérimentales et à l'état de surface des particules. La surface spécifique des particules de silice Ludox est 20 fois supérieure à celle des particules de silice SP03B. A masse égale de poudre en suspension, on peut donc s'attendre à ce que les phénomènes de surface soient exacerbés dans le système contenant les petites particules de silice.

Contre-ion stabilisant	$\text{Na}^+$
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (en masse)	225
Viscosité à 25°C (mPa.s)	40
Densité à 25°C	1,4

**TAB. 3.1.** Propriétés de la suspension commerciale de silice Ludox TM50 [1].

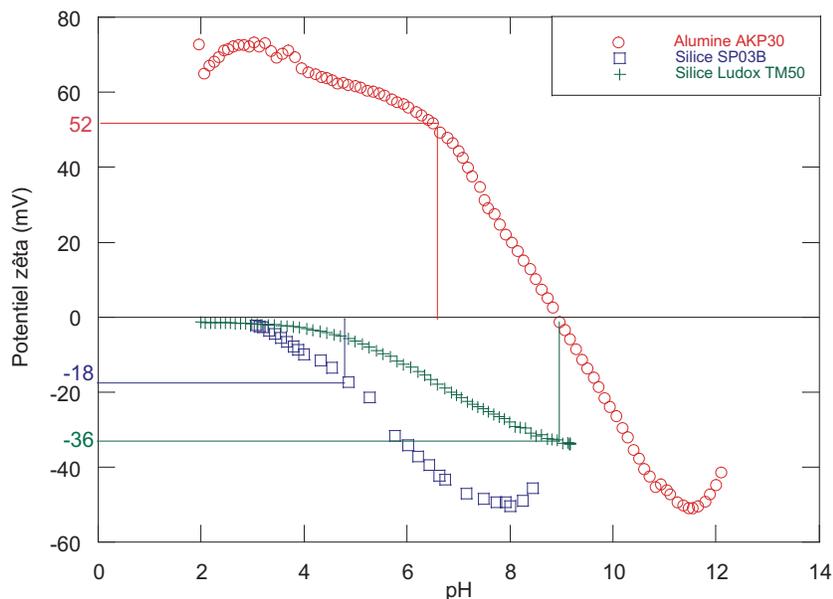


**Fig. 3.3.** Image de la suspension commerciale de Ludox TM50 obtenue au microscope électronique à balayage équipé d'une cellule cryogénique [1].

Par la suite, la suspension commerciale de Ludox TM50 concentrée à 50% en masse a été utilisée après dilution dans de l'eau osmosée. Toutes les suspensions de Ludox utilisées sont concentrées à 10% en volume de solide. Une telle suspension est stable. Elle présente un pH de 9 et une conductivité d'environ  $2200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cette conductivité élevée est essentiellement due à la présence des ions  $\text{Na}^+$ .

### c) Les charges de surface

Des suspensions d'alumine AKP30, de silice SP03B et de silice Ludox TM50 ont été caractérisées à l'aide d'un acoustophoromètre ESA 8000, MATEC, USA. L'acoustophorèse est une technique reposant sur un effet électroacoustique se produisant lorsqu'un champ électrique alternatif de haute fréquence est appliqué entre deux électrodes dans des suspensions de particules chargées [14]. Le champ appliqué entraîne une déformation périodique de la double couche de chaque particule se traduisant par une variation de pression acoustique de même fréquence que celle du champ électrique appliqué. Le signal E.S.A. (Electrokinetic Sonic Amplitude) correspond à l'amplitude de l'onde acoustique, qui est fonction des charges déplacées. Ce signal est alors traduit en potentiel zêta à l'aide de la théorie de O'Brien [74]. La figure 3.4 montre l'évolution des potentiels zêta des suspensions étudiées. Les variations de pH ont été obtenues par ajout de NaOH 1M et HCl 1M.



**Fig. 3.4.** Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les suspensions contenant 3,3% en volume de poudre AKP30 [1], 3% en volume de poudre de silice SP03B et 10% en volume de silice ludox TM50 [1]. Les valeurs de potentiel zêta correspondant aux pH naturels sont reportées sur la figure.

Le pH où le potentiel zêta s'annule est appelé point isoélectrique (PIE), assimilé dans le cadre de cette thèse au PCN. D'après la figure 3.4, l'alumine AKP30 a son PIE à un pH de 9. A cette valeur particulière, les particules sont supposées recouvertes de groupements

hydroxyles. Au dessous du PIE, ces groupements se protonent et le potentiel zêta de l'alumine est positif. Au dessus, ils se déprotonent et le potentiel zêta de l'alumine devient négatif. Pour les suspensions de silice SP03B et Ludox TM50, aucun changement de signe du potentiel zêta n'est observé dans la plage de pH analysée. Lorsque les particules de silice sont mises en suspension, la charge de surface mesurée est négative, ce qui laisse supposer que les particules sont naturellement couvertes de groupements hydroxyles déprotonés. Au fur et à mesure que le pH devient plus acide, la charge de surface diminue, ce qui correspond à une reprotonation progressive des sites de surface.

Ces mesures d'acoustophorèse montrent que dans une large gamme de pH comprise entre 3 et 9, les particules d'alumine et de silice utilisées ont des potentiels zêta de signe opposé et sont susceptibles de s'attirer. Par la suite deux systèmes dilués seront analysés :

- suspensions mixtes d'alumine AKP30 et de silice SP03B ;
- suspensions mixtes d'alumine AKP30 et de silice Ludox TM50.

### **3.3 Les mélanges alumine-silice**

#### **3.3.1 Le système alumine AKP30-silice SP03B**

##### *a) La préparation des suspensions*

Plusieurs suspensions préparées à 3% en volume de solide ont été réalisées avec des concentrations différentes de silice et d'alumine. Les poudres ont été introduites ensemble dans l'eau osmosée puis désagglomérées à l'aide d'une sonotrode 600 W pendant 30 s (pulse on : 3 s, pulse off : 1 s). Pour éviter un échauffement important des suspensions, le becher a été placé dans un cristalliseur rempli de glaçons. Le tableau 3.2 donne les différentes compositions utilisées pour l'étude.  $R$  représente le pourcentage massique de silice calculé à partir de la formule 3.1 où  $m_{SiO_2}$  et  $m_{Al_2O_3}$  sont respectivement les masses de silice et d'alumine utilisées :

$$R = \frac{m_{SiO_2}}{m_{Al_2O_3} + m_{SiO_2}}. \quad (3.1)$$

$ns$  représente le rapport du nombre de particules de silice par rapport au nombre de particules d'alumine. Il a été obtenu à partir de la formule 3.2, où  $\rho_1$  et  $a_1$  sont respectivement la masse volumique et le rayon des particules d'alumine et  $\rho_2$  et  $a_2$  ceux de la silice :

$$ns = \frac{\rho_1 a_1^3}{\rho_2 a_2^3} \cdot \frac{R}{1 - R}. \quad (3.2)$$

R (%)	6	22	50	75	85
$ns$	1/2	2	7	22	42

**Tab. 3.2.** Composition des mélanges alumine AKP30-silice SP03B définis par des fractions massiques  $R$  ou en nombre  $ns$  (voir texte).

b) Mesures de pH et de conductivité

Les pH et les conductivités ioniques ont été mesurés lors de l'étude avec l'acoustophoromètre ESA 8000, MATEC, USA qui inclut aussi un pH-mètre et un conductimètre. Le tableau 3.3 montre l'évolution du pH et de la conductivité des suspensions en fonction de la quantité de silice introduite.

R (%)	0	6	22	50	75	85	100
pH	7,05	7,01	6,94	6,50	5,97	5,97	4,75
Conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) à T=25°C	6	7	6	4	4	4	4

**Tab. 3.3.** Evolution du pH et de la conductivité ionique en fonction de  $R$  pour les suspensions d'alumine AKP30 et silice SP03B à 3% volumique de solide.

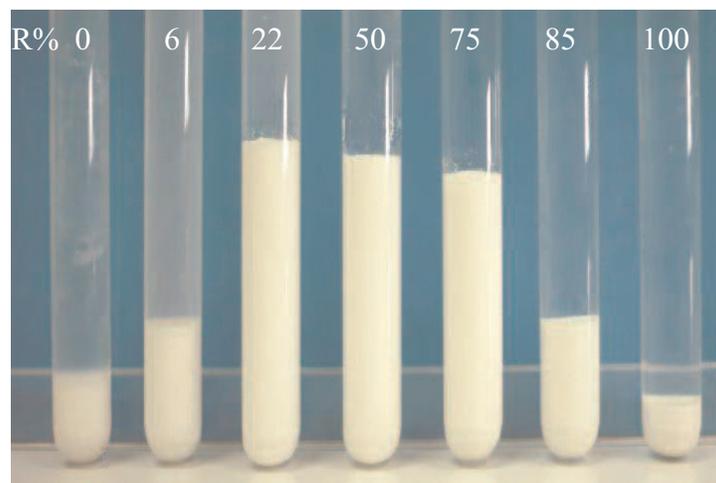
Ces mesures indiquent que le pH des suspensions mixtes dépend de la quantité de silice introduite, ce qui peut s'expliquer par le fait que la silice et l'alumine ont des pH naturels différents (respectivement 4,75 et 7,05). La conductivité reste faible, comprise entre 4 et 7  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

c) Etat d'agglomération

Des tests de sédimentation ont été réalisés pour les différentes compositions  $R$  reportées dans le tableau 3.2. Ces tests, faciles à mettre en œuvre, permettent d'avoir une idée qualitative de l'état d'agglomération des suspensions. Lorsque les suspensions sont stables,

la sédimentation est lente, ce qui conduit en général à une faible hauteur de sédiment car les entités qui sédimentent ont le temps de mieux s'empiler et de former une structure compacte. Par contre, lorsque la suspension est agglomérée, une sédimentation rapide est observée qui conduit à des sédiments de faible compacité et de hauteur élevée.

Les suspensions testées ont été préparées suivant le protocole décrit au paragraphe 3.3.1a avec une teneur en solide de 3% en volume dans 11 mL d'eau osmosée. Des tubes témoins contenant respectivement 100% d'alumine ( $R = 0\%$ ) et 100% de silice ( $R = 100\%$ ) ont également été préparés. Ensuite, toutes les suspensions ont été introduites dans des tubes à essais identiques. Une photographie de ces derniers prise lorsque que toutes les suspensions ont fini de sédimerter est présentée sur la figure 3.5.



**Fig. 3.5.** Tests de sédimentation pour le système alumine AKP30-silice SP03B.

La hauteur des sédiments est reportée dans le tableau 3.4. A titre indicatif, le temps nécessaire pour les obtenir est également reporté.  $\Phi_s$  qui représente la fraction volumique des sédiments a été obtenue par la relation suivante :

$$\Phi_i \cdot V_i = \Phi_s \cdot V_s , \quad (3.3)$$

avec  $\Phi_i$ ,  $V_i$  respectivement la fraction volumique et le volume de suspension et avec  $\Phi_s$ ,  $V_s$  la fraction volumique et le volume du sédiment.

Les hauteurs de sédiments obtenues pour les suspensions contenant de la silice et de l'alumine sont supérieures à celles des tubes témoins. Ces tests suggèrent donc qu'il y a bien hétéroagglomération dès que l'on mélange la silice et l'alumine. En effet, prises

R (%)	0	6	22	50	75	85	100
h(mm)± 1 mm	18	29	63	62	57	28	12
$\Phi_s$ (%)	17,5	10,8	5,00	5,08	5,52	11,25	26,25
t	> 2 mois	2 semaines	1 heure	1 heure	6 heures	2 semaines	>2 mois

**TAB. 3.4.** Hauteur de sédiment ( $h$ ) après sédimentation totale de la suspension, fraction volumique de sédiment ( $\Phi_s$ ) et temps nécessaire pour obtenir ce sédiment ( $t$ ).

individuellement, les suspensions de silice et d'alumine sont stables. Elles ont une vitesse de sédimentation lente, ce qui conduit à des hauteurs de sédiments faibles. Par contre, dès qu'elles sont mélangées, les particules s'agglomèrent. Les agglomérats, plus lourds, sédimentent rapidement et les hauteurs de sédiments sont plus élevées. La comparaison entre ces dernières semble indiquer que les suspensions avec  $R = 22, 50$  et  $75\%$  s'agglomèrent de façon importante, très rapidement, alors que pour  $R = 6$  et  $85\%$ , elles présentent une agglomération moins rapide et/ou moins importante.

### 3.3.2 Le système alumine AKP30-silice Ludox TM50

#### a) La préparation des suspensions

Plusieurs suspensions ont été préparées avec des proportions différentes de silice Ludox TM50 et d'alumine AKP30. Les mélanges ont été effectués en deux étapes : préparation de la suspension d'alumine et ajout de la suspension de silice Ludox TM50 à 10% en volume. Toutes les suspensions d'alumine ont été préparées à 3% en volume de solide dans de l'eau osmosée. Ces suspensions ont ensuite été homogénéisées, puis la suspension de silice a été ajoutée. Les suspensions finales ont ensuite été désagglomérées à l'aide d'une sonotrode 600 W pendant 30 s. Les différents rapports entre silice et alumine analysés au cours de l'étude sont répertoriés dans le tableau 3.5.

R (%)	0,0	0,2	1,1	2,2	2,7	3,2	4,4	5,2
ns	0	15	82	166	205	245	341	406

**TAB. 3.5.** Mélanges utilisés pour le système alumine AKP30 et silice Ludox TM50 définis par des fractions massiques ( $R$ ) ou en nombre ( $ns$ ).

Lors de la préparation des suspensions, le volume de silice ajouté est extrêmement faible

et peut être négligé. Les suspensions sont considérées comme diluées avec une teneur de 3% volumique de solide.

*b) Mesures de pH et de conductivité*

L'influence de l'ajout de la silice Ludox dans la suspension d'alumine a été caractérisée par des mesures de pH lors de la thèse de Garcia-Perez [1]. Ces résultats ont été complétés par des mesures de conductivité ionique. Le tableau 3.6 montre l'évolution du pH et de la conductivité ionique du mélange en fonction de la quantité de silice présente dans la suspension.

<i>R</i> (%)	0,0	0,2	1,1	2,2	2,7	3,2	4,4
pH	6,5	6,9	7,5	7,8	7,9	8,0	8,3
Conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) à T=25°C	7	16	29	40	56	70	89

**Tab. 3.6.** Evolution du pH [1] et de la conductivité pour les suspensions d'alumine AKP30 à 3% volumique en fonction de l'ajout de silice Ludox TM50.

Ces mesures montrent que l'ajout de silice Ludox dans la suspension d'alumine entraîne une augmentation du pH. La suspension de silice Ludox TM50 étant basique (pH 9), l'ajout de celle-ci dans la suspension d'alumine peut expliquer cette évolution. De plus, l'ajout de silice Ludox entraîne une augmentation linéaire de la conductivité ionique. Comme il a déjà été précisé, la suspension de Ludox TM50 est stabilisée par de la soude et a une conductivité ionique de  $2200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Le calcul montre que l'augmentation de conductivité ionique dans les suspensions mixtes peut s'expliquer par l'introduction d'ions  $\text{Na}^+$ . Les volumes de suspension de silice Ludox introduits étant petits, la conductivité des mélanges reste faible, comprise entre 7 et  $89 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

*c) L'état d'agglomération*

Lors des travaux de thèse de Garcia-Perez, des tests de sédimentation ont été réalisés avec des suspensions alumine AKP30-silice Ludox TM50 pour les différentes compositions *R*. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.6 et rassemblés dans le tableau 3.7. Sans ajout de silice, la sédimentation est longue (> 1 mois) et la hauteur de sédiment

$R$ (%)	0,0	0,2	1,1	2,2	3,2	5,2
$h(\text{mm}) \pm 1 \text{ mm}$	26	61	71	70	69	68
$\Phi_s$ (%)	15,5	6,6	5,7	5,7	5,8	5,9

**TAB. 3.7.** Hauteur ( $h$ ) et fraction volumique ( $\Phi_s$ ) des sédiments après un mois de sédimentation de la suspension d'alumine en fonction de la quantité de silice Ludox ajoutée [1].

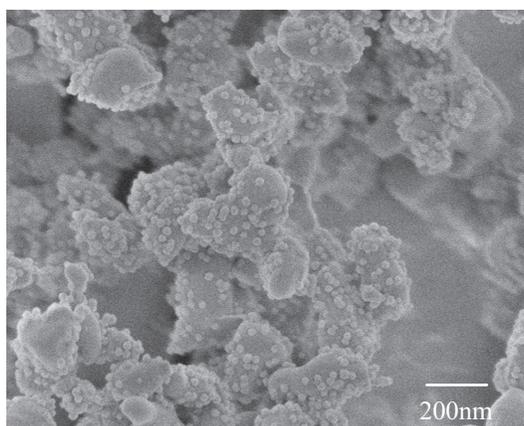


**FIG. 3.6.** Tests de sédimentation pour le système alumine AKP30-silice Ludox TM50 [1].

obtenu à la fin de la sédimentation est faible. En présence de silice, les suspensions ont fini de sédimenter au bout de deux heures. Les sédiments présentent une structure peu compacte et leur hauteur est élevée (70 mm pour  $R = 2,2\%$  contre 26 mm sans ajout de silice). Dans ces tests, où le volume de silice est négligeable et celui d'alumine constant, on peut en déduire que l'ajout de silice dans la suspension d'alumine entraîne une agglomération importante de cette dernière et les agglomérats formés semblent de grande taille.

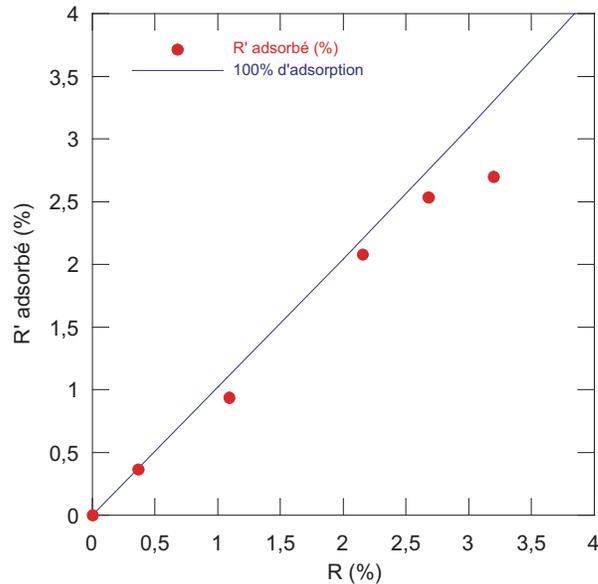
d) Mesure d'adsorption de la silice [1]

Des images au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique ont permis de mettre en évidence l'adsorption de la silice Ludox TM50 sur les particules d'alumine AKP30 (voir figure 3.7).



**Fig. 3.7.** Image au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique de la suspension mixte alumine AKP30-silice Ludox TM50 pour  $R = 3,2\%$  [1].

Les travaux de Garcia-Perez ont permis de déterminer la quantité de silice adsorbée sur l'alumine pour des suspensions avec une teneur en solide de 3% en volume et différents pourcentages de silice. La technique d'analyse est l'I.C.P (Induced Coupled Plasma). La préparation des échantillons s'effectue en deux temps : d'abord une étape de granulation en voie liquide est réalisée, puis les solides obtenus sont mis en solution par attaque acide au Micro-onde. La figure 3.8 présente la quantité de silice adsorbée exprimée en pourcentage massique  $R'$  ( $R' = \text{masse de silice adsorbée} / \text{masse d'alumine}$ ) en fonction des compositions  $R$  étudiées. La droite correspondant à 100% d'adsorption a également été reportée. Pour les rapports  $R < 2,2\%$ , les points expérimentaux sont un peu en deçà de la droite d'adsorption complète. Les erreurs dues au protocole expérimental peuvent expliquer ce faible écart et pour ces valeurs de  $R$ , toute la silice introduite dans le système est considérée comme adsorbée. Pour des rapports  $R > 2,8\%$ , un écart significatif à la loi linéaire est observé : il reste des particules de silice en suspension. Ces résultats seront discutés au chapitre 5.



**Fig. 3.8.** Mesures expérimentales de la quantité de silice adsorbée exprimée en rapport massique ( $R' = m_{SiO_2 \text{ adsorbée}}/m_{Al_2O_3}$ ) en fonction des compositions ( $R = m_{SiO_2}/(m_{Al_2O_3} + m_{SiO_2})$ ) étudiées pour le système alumine AKP30-silice Ludox TM50 [1].

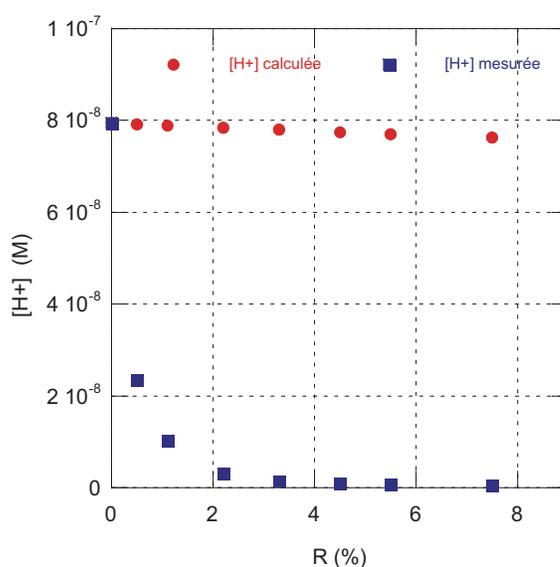
## 3.4 Discussion sur l'hétéroagglomération et paramètres pour le potentiel DLVO

### 3.4.1 Evolution du pH des suspensions

Les tableaux 3.3 et 3.6 montrent que le pH des suspensions dépend des quantités relatives de particules d'alumine et de silice présentes. Dans le cas du mélange alumine AKP30-silice SP03B, plus on ajoute de silice, plus le pH est acide tandis que dans le cas du mélange alumine AKP30-silice Ludox, plus on ajoute de silice, plus le pH est basique. Comme cela a déjà été évoqué, ceci est en partie expliqué par les pH des suspensions de silice. En effet, la suspension de silice SP03B est acide (pH = 4,8) et celle de silice Ludox TM50 est basique (pH = 9,0). Dans les systèmes mixtes réalisés avec la silice Ludox TM50, les quantités utilisées pour l'alumine sont les mêmes quelle que soit la quantité de silice. Dans ce cas, un très faible ajout volumique de suspension de silice (considéré comme négligeable) permet d'augmenter le pH de la suspension d'alumine jusqu'à un pH de l'ordre de 9. Ce système a

été analysé plus en détail, pour mieux comprendre l'évolution du pH dans les suspensions mixtes.

Dans un premier temps la présence des particules solides a été ignorée et les suspensions ont été considérées comme des solutions aqueuses. Ainsi, la suspension de silice Ludox TM50 a été assimilée à une base forte de pH 9 et la suspension d'alumine à une solution de pH 7. A partir des relations acido-basiques en milieux aqueux, il est possible de calculer le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  apportés par les volumes mélangés. La figure 3.9

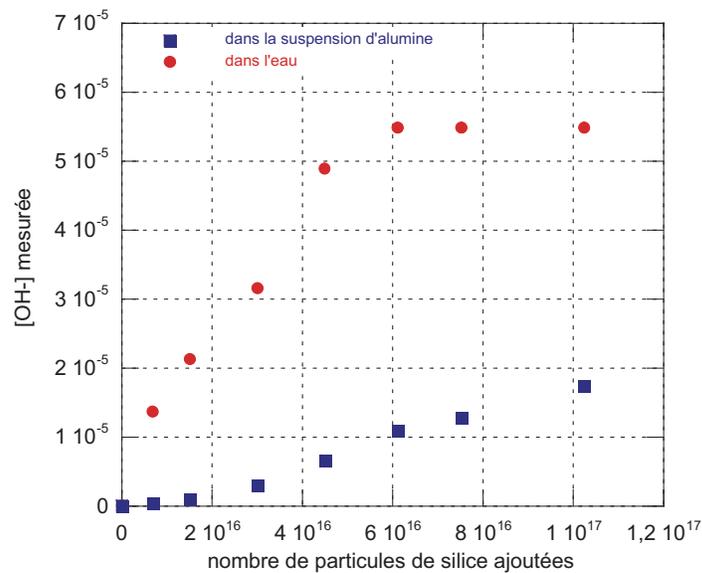


**Fig. 3.9.** Concentrations de  $\text{H}^+$  mesurées dans la suspension mixte alumine AKP30-silice Ludox TM50 et calculées dans le cas d'un mélange acide-base forte.

montre les concentrations de  $\text{H}^+$  calculées selon ces hypothèses après réaction totale pour les différentes compositions étudiées. Les pH mesurés, traduits en concentrations de  $\text{H}^+$ , ont également été reportés. Les concentrations calculées et mesurées sont très différentes : le pH ne résulte pas d'une simple réaction acido-basique entre solutions. Les particules doivent jouer un rôle dans la fixation du pH.

Par la suite, les réactions de surface des particules sont donc prises en compte. Les suspensions étudiées contiennent deux types de particules. Des analyses supplémentaires ont donc été réalisées pour déterminer le rôle de chacune d'elles. En effet, la silice, chargée négativement, possède à sa surface des groupements  $'\text{O}^-'$  qui en présence d'acide se

protonent. Lorsque la silice est ajoutée dans la suspension d'alumine plus acide, elle se protone et relâche des ions  $\text{OH}^-$  dans la suspension. Pour vérifier si ce relargage d'ions  $\text{OH}^-$  suffit à expliquer la variation de pH de la suspension mixte, un essai supplémentaire a été réalisé. La suspension de silice a été progressivement introduite dans de l'eau osmosée selon le même protocole qu'au paragraphe 3.3.2 et le pH de la suspension a été mesuré et retraduit en concentration de  $\text{OH}^-$ . L'eau osmosée ayant un pH proche de celui de la suspension d'alumine, il est possible d'observer directement le pH produit par les réactions de surface de la silice. La figure 3.10 montre la comparaison entre la variation



**Fig. 3.10.** Concentrations de  $\text{OH}^-$  mesurées dans la suspension mixte alumine AKP30-silice Ludox TM50 et dans la suspension aqueuse de silice Ludox TM50.

de concentration de  $\text{OH}^-$  dans la suspension d'alumine et celle dans l'eau osmosée en fonction du nombre de particules de silice ajoutées. La concentration d'ions hydroxyde augmente beaucoup plus rapidement lorsque la silice est ajoutée dans l'eau. La présence des particules d'alumine participent également à la fixation du pH. A pH naturel, l'alumine AKP30, positivement chargée, possède à sa surface en majorité des groupements  $-\text{OH}_2^+$ . Ces derniers en présence d'une base se déprotonent et relâchent des ions  $\text{H}^+$  en solution. Lorsque les suspensions d'alumine et de silice sont mélangées, il doit exister des échanges acido-basiques entre les surfaces des particules.

Les mécanismes envisagés lors de la mise en suspension des particules font donc intervenir des transferts entre les particules. Il est alors nécessaire de connaître les différentes cinétiques mises en jeu. En effet, deux schémas peuvent être envisagés :

- a) Les particules de charge opposée s'agglomèrent en même temps que s'effectuent les échanges ioniques entre les surfaces.
- b) Les échanges entre les surfaces et la solution se produisent dans un premier temps et les particules s'agglomèrent ensuite.

Lors du mélange, les suspensions contiennent des particules de silice et d'alumine ainsi que des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Si l'on considère que les réactions de surface de protonation et déprotonation se font instantanément comme cela est connu pour les cations [17], les phénomènes d'échange et d'interaction sont donc gouvernés par la diffusion des espèces. Les coefficients de diffusion dans l'eau ( $D$ ) ont été calculés pour les particules à partir de la formule 3.4 et pour les ions à partir de la formule 3.5 [18] :

$$D_{\text{particule}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (3.4)$$

$$D_{\text{ion}} = \frac{R.T}{z.F} \mu_{\text{ion}}, \quad (3.5)$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $F$  la constante de Faraday,  $z$  la charge de l'ion et  $\mu_{\text{ion}}$  la mobilité des ions. Les mobilités prises pour les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  sont respectivement  $50.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$ ,  $205.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$  et  $355.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$  [75], [76].

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.8.

Espèces en solution	Particule de $\text{Al}_2\text{O}_3$	Particule de $\text{SiO}_2$	ion $\text{Na}^+$	ion $\text{OH}^-$	ion $\text{H}^+$
$D$ à $T=298 \text{ K}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$1,07.10^{-12}$	$1,72.10^{-11}$	$1,26.10^{-9}$	$5,18.10^{-9}$	$8,98.10^{-9}$

**TAB. 3.8.** Coefficients de diffusion des espèces présentes dans la suspension pour  $T=298 \text{ K}$ .

Les ions ont des coefficients de diffusion beaucoup plus grands que ceux des particules, ils sont donc plus mobiles et doivent réagir en premier. A partir de ces considérations, le mécanisme choisi pour expliquer les différents phénomènes observés dans les suspensions mixtes est celui qui a été noté (b). Il s'articule en trois étapes :

- 1) mise en suspension des particules d'alumine et de silice qui libèrent instantanément

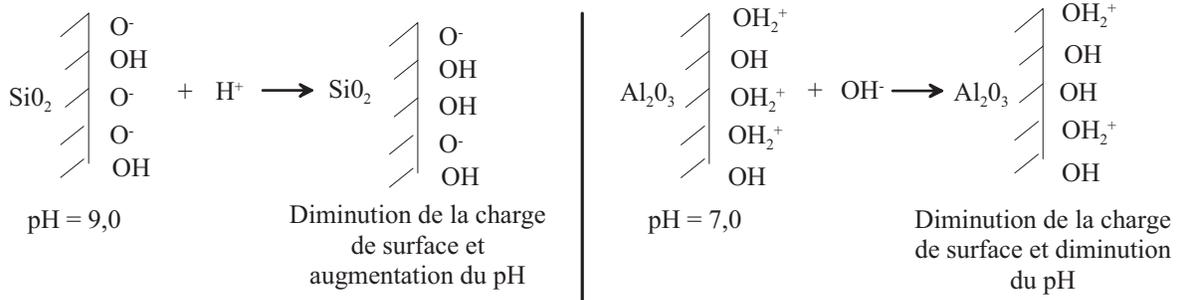
respectivement des ions  $H^+$  et des ions  $OH^-$ ,

2) migration des ions relargués et mise à l'équilibre du pH et des réactions de surface des oxydes,

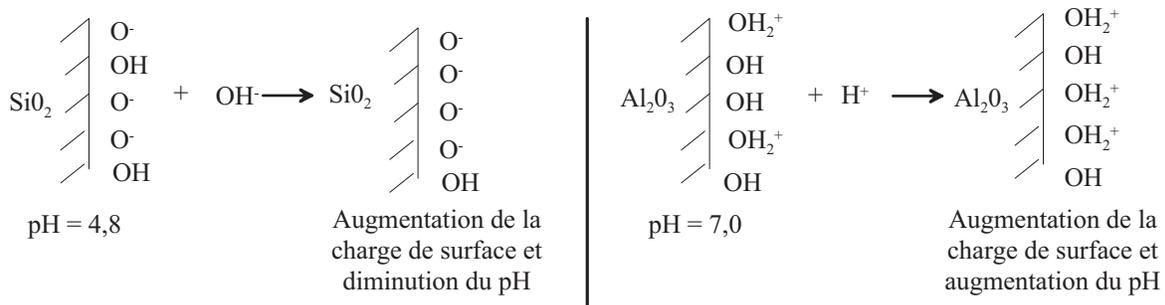
3) interactions des particules chargées.

Par analogie, on supposera que ces phénomènes se produisent également dans le système alumine AKP30 et silice SP03B mais cette fois, l'alumine positive mise en présence d'un milieu plus acide va continuer à se protoner et la silice négative va se déprotoner au contact du milieu plus basique. La figure 3.11 résume les réactions de surface proposées pour les deux systèmes mixtes utilisés dans cette étude.

Mélange alumine AKP30- silice Ludox TM50



Mélange alumine AKP30- silice SP03B



**Fig. 3.11.** Schéma des réactions de surface des particules dans les systèmes mixtes.

### **3.4.2 Discussion sur la dissolution des particules d'oxyde**

Les articles de Healy [4, 5] qui étudient l'hétéroagglomération des oxydes posent le problème de l'effet de la dissolution des particules. Les phénomènes de dissolution des oxydes sont accentués par des températures élevées, une concentration en ions alcalins importante, et des pH très acides ou très basiques. Or, les suspensions étudiées ici sont utilisées à température ambiante et sans sel ajouté. En outre, leurs pH sont compris entre 4,8 et 9,0. Dans ces conditions, la dissolution des particules d'oxyde doit être limitée.

Les paragraphes suivants analysent plus en détail la dissolution des particules d'alumine et de silice.

L'alumine AKP30 est cristallisée et extrêmement pure (99,99%). Il est connu que l'alumine alpha est très peu soluble dans l'eau [75]. Pour des pH autour de 7, la dissolution peut être considérée comme négligeable. En outre, les modèles utilisés au cours de cette thèse ne concernent que les premières minutes après la mise en présence des deux oxydes, il semble alors peu probable que l'alumine AKP30 ait le temps de se dissoudre dans les conditions expérimentales. C'est pourquoi, il sera supposé par la suite que si ce phénomène de dissolution existe, il doit être très limité et sera donc négligé.

La silice amorphe utilisée est en revanche très soluble. Selon les fournisseurs, les particules de silice sont totalement solubles pour des pH supérieurs à 10. Cependant, elle peut se dissoudre partiellement à des pH plus acides, produisant ainsi de l'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [77]. Il est alors nécessaire de s'interroger sur l'influence que peut avoir cette espèce sur le modèle décrit au paragraphe précédent. L'acide silicique a été déjà largement étudié et il est connu que cette espèce s'ionise pour des pH supérieurs à 9 en consommant des ions hydroxydes. Les suspensions mixtes utilisées dans cette étude ayant toutes des pH inférieurs à 9, l'acide silicique sera non chargé et sa présence ne modifiera donc ni le pH ni la conductivité des suspensions mixtes. Il est également possible d'envisager la recondensation de cet acide sur les particules d'alumine. Dans ce cas, le potentiel zêta de l'alumine peut-être modifié. Cependant, selon la littérature, la recondensation de l'acide silicique sur l'alumine alpha n'est pas observée [77].

Pour conclure, même si les phénomènes de dissolution peuvent être observés dans les systèmes étudiés, leurs effets semblent être faibles et seront donc négligés.

### 3.4.3 Mesures expérimentales et paramètres du modèle DLVO

Les tests de sédimentation montrent que les particules présentes dans les suspensions mixtes alumine-silice interagissent. Les interactions entre particules colloïdales seront par la suite modélisées à l'aide du potentiel de paire DLVO présenté au chapitre 1. Certains paramètres nécessaires à son calcul sont directement issus des analyses expérimentales.

Pour calculer la partie électrostatique de DLVO, il est nécessaire de connaître les potentiels de surface des particules. D'après le modèle chimique envisagé, lorsque les particules sont mises ensemble en suspension, la première phase du mécanisme concerne les échanges entre leur surface et la solution jusqu'à la mise à l'équilibre du pH. Les interactions entre les particules colloïdales ont lieu dans un deuxième temps. Aussi, pour les modéliser il a été choisi d'assimiler le potentiel de surface de chaque particule au potentiel zêta qu'elle aurait si elle était seule en suspension au pH de la suspension mixte. Les tableaux 3.9 et 3.10 résument l'ensemble des valeurs utilisées au cours de l'étude respectivement pour le système alumine AKP30-silice SP03B et le système alumine AKP30-silice TM50.

R (%)	6	22	50	75	85
pH	7,01	6,94	6,50	5,97	5,97
$\psi_1$ (mV)	44	46	52	57	57
$\psi_2$ (mV)	-46	-45	-40	-33	-33

**TAB. 3.9.** Potentiels de surface de l'alumine  $\psi_1$  et de la silice  $\psi_2$  utilisés pour modéliser le système alumine-AKP30 et silice SP03B en fonction de R.

R (%)	0,2	1,1	2,2	2,7	3,2	4,4
pH	6,9	7,5	7,8	7,9	8,0	8,3
$\psi_1$ (mV)	45	30	24	22	20	10
$\psi_2$ (mV)	-20	-26	-27	-27	-28	-32

**TAB. 3.10.** Potentiels de surface de l'alumine  $\psi_1$  et de la silice  $\psi_2$  utilisés pour modéliser le système alumine-AKP30 et silice Ludox TM50 en fonction de R.

Le calcul des interactions électrostatiques nécessite également de connaître l'inverse de la longueur de Debye  $\kappa$  qui dépend de la force ionique  $I$  de la suspension (voir équation

tion 1.4). Cette dernière peut être déduite des mesures de conductivité ionique. D'après les mesures effectuées pour le système alumine AKP30-silice SP03B la force ionique est de  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> et  $\kappa$ , l'inverse de la longueur de Debye, est égale à  $7.10^7$  m<sup>-1</sup>.

Les mesures reportées dans le tableau 3.6 montrent que la conductivité des suspensions mixtes alumine AKP30-silice Ludox TM50 dépend de la quantité de silice introduite. Cependant les différentes valeurs de force ionique sont peu différentes de  $I = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Cette valeur a donc été retenue pour l'ensemble des mélanges étudiés. L'inverse de la longueur de Debye correspondante est  $\kappa = 10^8$  m<sup>-1</sup>.

### 3.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté les deux systèmes mixtes alumine-silice étudiés au cours de cette thèse :

- alumine AKP30 ( $d_1 = 400$  nm) et silice SP03B ( $d_2 = 250$  nm) ;
- alumine AKP30 ( $d_1 = 400$  nm) et silice Ludox TM50 ( $d_2 = 25$  nm).

Les matières premières ont été caractérisées individuellement. Puis, les mélanges mixtes alumine-silice ont été analysés à l'aide de mesures de pH et de conductivité ionique et des tests de sédimentation ont été réalisés. Un modèle pour expliquer les phénomènes mis en jeu lors du mélange des particules dans l'eau a été discuté. Ce dernier est composé de trois étapes distinctes :

- 1) mise en suspension des particules d'alumine et de silice,
- 2) mise à l'équilibre du pH par les échanges ioniques entre les surfaces des particules,
- 3) interactions entre particules chargées.

Le comportement de suspensions mixtes alumine-silice a été étudié numériquement à partir des simulations présentées au chapitre 2. Les interactions entre les particules ont été modélisées par le potentiel DLVO. Les paramètres pour le calculer ont été choisis à partir des mesures expérimentales effectuées. Les résultats des simulations sont donnés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE

4

---

**Simulations du système alumine AKP30-silice SP03B**

## 4.1 Introduction

Ce chapitre présente l'analyse de la suspension mixte alumine AKP30-silice SP03B. Après une présentation des potentiels d'interaction, les résultats des simulations de dynamique Brownienne seront analysés. Dans un premier temps, l'étude portera essentiellement sur la structure interne des agglomérats obtenus à 10 s. Le choix d'analyse du système à 10 s repose sur le fait que pour ce temps, les simulations n'évoluent plus beaucoup et l'état obtenu semble suffisant pour être comparé à celui des suspensions expérimentales. La principale question à laquelle nous essaierons de répondre est : Quelle est la nature des particules présentes dans les agglomérats et comment ces particules sont-elles organisées ? Puis, nous reviendrons sur l'évolution des systèmes qui a conduit à ces agglomérats en accordant une attention particulière à la forme de ceux-ci et à la structuration de la suspension qui sont des conséquences directes de la croissance des agglomérats. Pour finir, l'analyse des agglomérats primaires sera effectuée par des simulations de minimisation globale. Tout au long de ce chapitre, les résultats des simulations seront confrontés à des observations expérimentales pour essayer de valider le modèle choisi.

## 4.2 Le potentiel d'interaction

### 4.2.1 Le modèle utilisé

Les propriétés des suspensions composées d'alumine AKP30 et de silice SP03B ont été étudiées numériquement à partir des simulations présentées au chapitre 2. Les différentes compositions utilisées sont celles reportées dans le tableau 3.2. Les interactions entre les particules ont été modélisées par le potentiel DLVO. La partie due aux forces de van der Waals a été obtenue à partir du potentiel de Hamaker (formule 1.12). Les constantes d'Hamaker utilisées sont celles issues de la théorie de Lifshitz, soit respectivement pour les interactions dans l'eau entre deux particules d'alumine ( $A_{11}$ ), deux particules de silice ( $A_{22}$ ) et entre une particule d'alumine et une particule de silice ( $A_{12}$ ) [30, 31] :

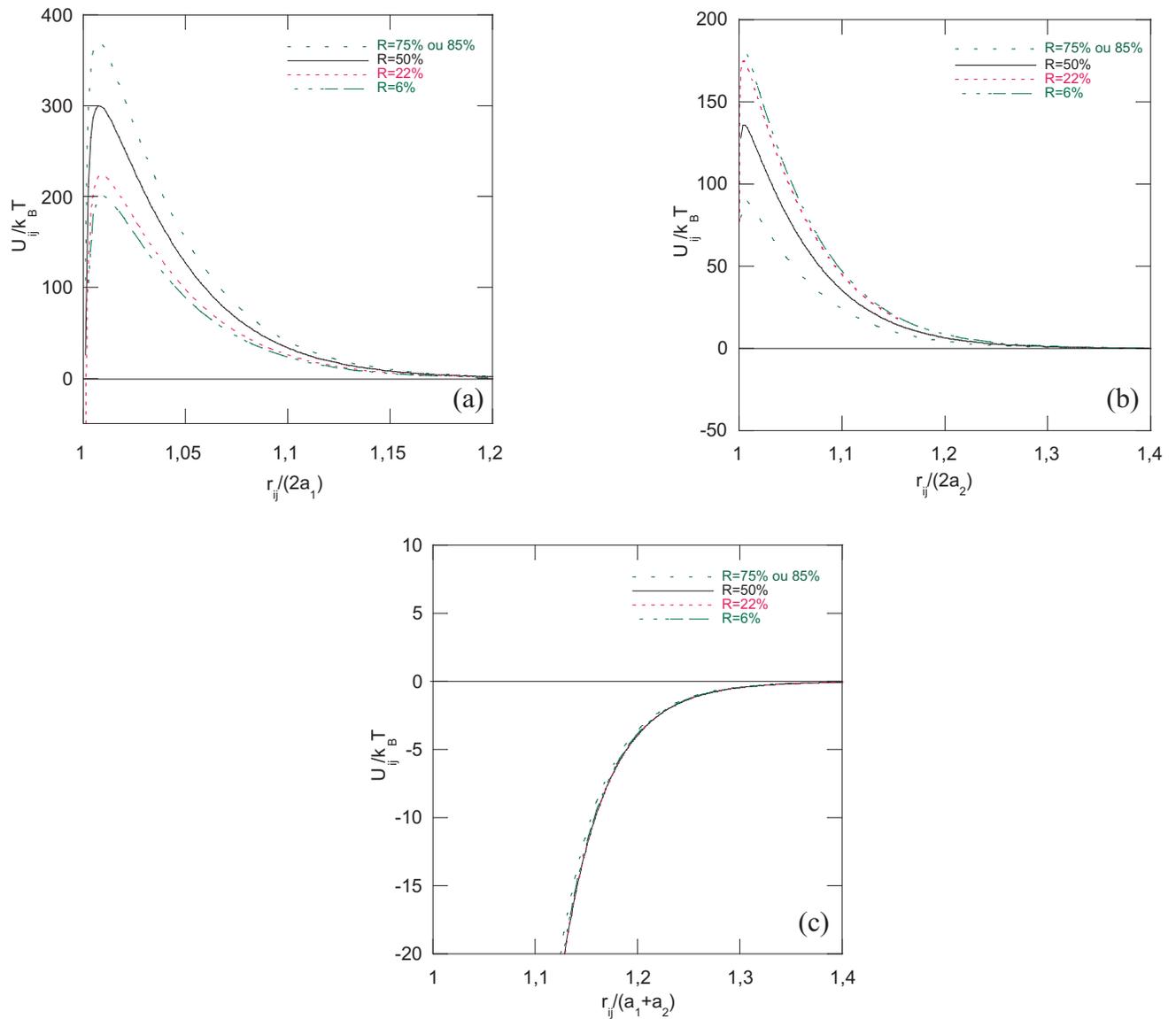
- $A_{11} = 4,76 \times 10^{-20}$  J,
- $A_{22} = 4,6 \times 10^{-21}$  J,
- $A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}} = 1,48 \times 10^{-20}$  J.

---

La partie électrostatique du potentiel DLVO a été calculée à partir de la formule 1.19 du potentiel HHF avec les potentiels de surface et la longueur de Debye déduits des mesures expérimentales (voir chapitre 3). La figure 4.1 présente les potentiels utilisés pour les différentes compositions.

Les courbes 4.1a et 4.1b montrent des barrières de potentiels très élevées ( $> 80k_B T$ ) qui empêchent l'agglomération entre particules de même nature quelle que soit la teneur en silice. Au contraire, la courbe 4.1c ne présente aucune barrière de potentiel et les particules d'alumine et de silice doivent s'attirer et s'agglomérer pour toutes les compositions mixtes étudiées.

Pour éviter l'interpénétration des particules, due à la forte attraction qui existe entre elles lorsqu'elles se rapprochent, les potentiels d'interaction ont été modifiés. La technique utilisée est présentée au chapitre 2. La figure 4.1a montre que l'attraction entre particules d'alumine n'est observée que pour des rapports  $r_{ij}/(2a_1)$  inférieurs à 1,01, c'est-à-dire pour des distances de séparation petites, inférieures à 5 nm entre les surfaces des particules. En outre, pour des rapports  $r_{ij}/(2a_1)$  supérieurs à 1,01, il existe une très forte répulsion entre les particules d'alumine, ce qui empêche ces dernières d'arriver à des distances de séparation où les forces attractives sont actives. Il ne semble pas nécessaire de modifier ces potentiels, mais par précaution une modification a tout de même été introduite : les potentiels d'interaction entre les particules d'alumine ont donc été considérés répulsifs pour toutes les distances de séparation et le potentiel DLVO a été tronqué à sa valeur maximale et remplacé par un potentiel linéaire répulsif aux faibles distances d'approche (ici  $r_s = r_{ss}$ ). De même, le potentiel d'interaction entre les particules de silice a été considéré répulsif pour toutes les distances de séparation et la partie attractive de ce dernier a été remplacée par un potentiel linéaire répulsif. Pour modifier le potentiel d'interaction entre les particules d'alumine et de silice, il a été choisi de définir  $r_s$  sur des critères énergétiques pour introduire la même profondeur de puits de potentiel quelle que soit la composition étudiée. Ainsi, le potentiel d'interaction entre particules d'alumine et de silice a été tronqué à une valeur de puits de potentiel constante  $E_{as}$ . Des essais de simulations de dynamique Brownienne ont été effectués avec des valeurs  $E_{as}$  comprises entre  $-14k_B T$  et  $-30k_B T$ . Les résultats obtenus ne montrent pas de différences significatives sur la composition ou la forme des agglomérats. Par la suite  $E_{as}$  a été fixé à  $-14k_B T$ .



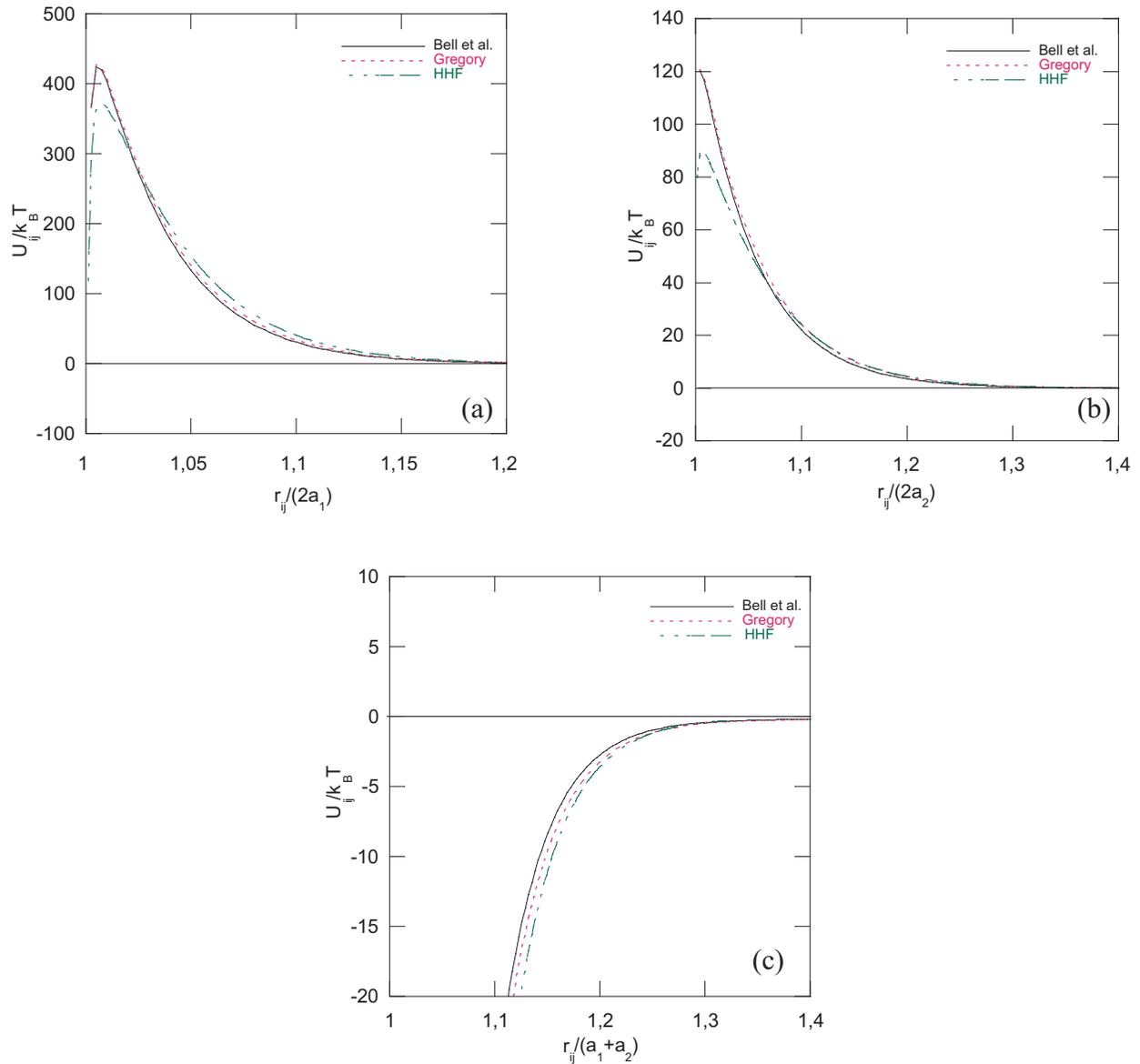
**Fig. 4.1.** Potentiel d'interaction DLVO calculé à partir des formules de Hamaker et de Healy, Hogg et Fuerstenau pour le système alumine AKP30-silice SP03B : (a) interaction alumine-alumine, (b) interaction silice-silice et (c) interaction alumine-silice.

---

## 4.2.2 Discussion

Les potentiels de surface utilisés pour calculer la partie électrostatique du potentiel d'interaction sont tous supérieurs à 25 mV. Théoriquement, la formule HHF n'est donc pas valide et devrait être remplacée par une formule de Gregory ou de Bell et al. (voir tableau 1.1). Les courbes DLVO obtenues à partir des différentes expressions du potentiel électrostatique sont présentées sur la figure 4.2 pour  $R = 85\%$ , système pour lequel la valeur absolue de potentiel de surface est la plus élevée ( $\psi_1 = 57$  mV et  $\psi_2 = -33$  mV).

La différence entre ces courbes apparaît essentiellement aux faibles distances de séparation. Le potentiel HHF minimise les interactions électrostatiques lorsque les particules se rapprochent, surtout lorsque ces dernières sont de même nature (courbes 4.2a et b). Des simulations de dynamique Brownienne effectuées avec les différents potentiels DLVO présentés donnent en fait des résultats identiques. Les répulsions entre particules identiques sont suffisantes pour empêcher ces dernières de s'approcher à une distance où la différence entre les potentiels est significative. Par la suite le potentiel HHF sera donc utilisé.



**Fig. 4.2.** Comparaison entre les potentiels d'interaction DLVO obtenus à partir des formules de potentiels électrostatiques HHF, de Gregory et de Bell et al. (voir tableau 1.1) pour le système alumine AKP30-silice SP03B avec  $R = 85\%$  : (a) interactions alumine-alumine, (b) interactions silice-silice et (c) interactions alumine-silice.

---

## 4.3 Les simulations de dynamique Brownienne

### 4.3.1 Les temps caractéristiques du système

Pour mettre en œuvre l'algorithme de dynamique Brownienne, deux temps caractéristiques doivent être définis. Le premier est le temps de relaxation de la vitesse des particules déjà présenté au chapitre 2. Son expression est rappelée par la formule 4.1 :

$$\tau_v = \frac{m_i}{\zeta_i}. \quad (4.1)$$

Nous avons déjà vu, que le pas de temps utilisé dans les simulations de dynamique Brownienne doit être supérieur à  $\tau_v$ .

Le deuxième temps caractéristique considéré est le temps nécessaire pour qu'une particule diffuse d'une longueur égale à son diamètre  $d_i$ . Ce temps, appelé temps de diffusion, est donné par la formule 4.2 :

$$\tau_D = \frac{d_i^2 m_i}{2dk_B T \tau_v}, \quad (4.2)$$

avec  $d$  la dimension du système étudié (ici  $d = 3$ ). Le temps de diffusion fixe la valeur minimale du temps de simulation. Cette dernière doit être supérieure au temps de diffusion des particules pour observer une évolution significative du système. Si plusieurs types de particules sont présents, ce sont les temps caractéristiques les plus grands qui sont pris en compte.

Les valeurs de  $\tau_v$  et  $\tau_D$  obtenues pour les particules d'alumine AKP30 et silice SP03B sont reportées dans le tableau 4.1.

	alumine AKP30 ( $d_1 = 400 \text{ nm}$ )	silice SP03B ( $d_2 = 250 \text{ nm}$ )
$\tau_v$	$3,53 \cdot 10^{-8} \text{ s}$	$7,63 \cdot 10^{-9} \text{ s}$
$\tau_D$	$0,023 \text{ s}$	$0,007 \text{ s}$

**Tab. 4.1.** Temps caractéristiques du système alumine AKP30-silice SP03B.

On constate que les temps caractéristiques propres à chaque particule sont peu différents. Le pas de temps a été fixé à  $10^{-7} \text{ s}$  et la durée minimale des simulations effectuées sera de  $0,1 \text{ s}$ .

### 4.3.2 La structure interne des agglomérats

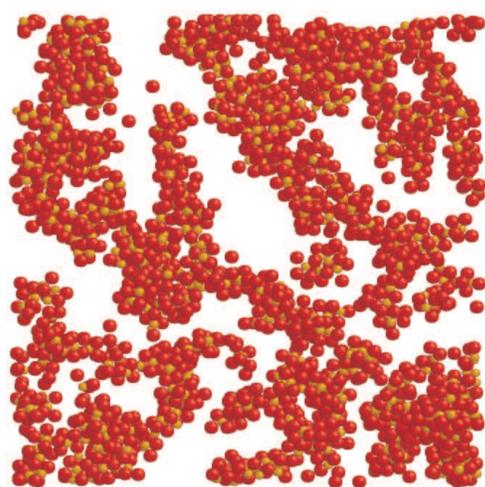
Les simulations de dynamique Brownienne ont été réalisées pour les différentes compositions étudiées expérimentalement, avec un nombre total de particules compris entre 2738 et 2752 (voir tableau 4.2).

R (%)	6	22	50	75	85
$n_1$	1828	857	327	118	64
$n_2$	914	1886	2420	2620	2688

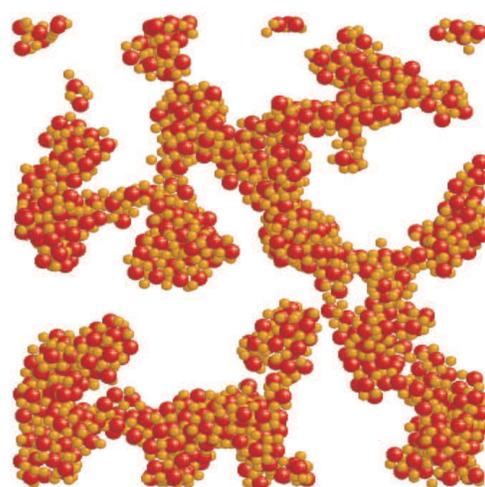
**TAB. 4.2.** Nombre de particules d'alumine  $n_1$  et de silice  $n_2$  utilisées dans les simulations de dynamique Brownienne pour le système alumine AKP30-silice SP03B.

Initialement les particules ont été placées aléatoirement dans la boîte de simulation en évitant toute interpénétration entre elles. Les images des simulations obtenues à 10 s sont reportées sur la figure 4.3.

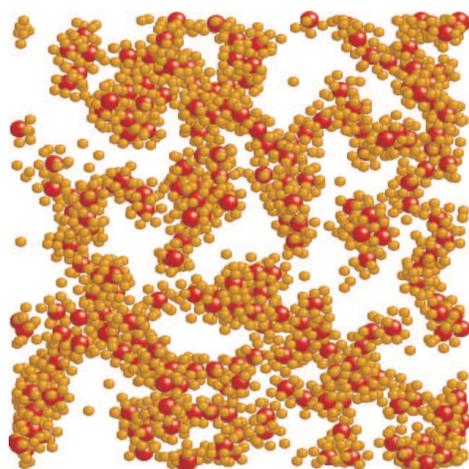
Ces images montrent que l'agglomération entre les particules est obtenue pour toutes les compositions mixtes étudiées, ce qui est cohérent avec les tests de sédimentation présentés au chapitre 3. L'organisation interne du système a été analysée plus précisément à l'aide des fonctions de distribution radiale. Trois distributions ont été prises en compte : celle des particules d'alumine autour des particules d'alumine, celle des particules de silice autour des particules de silice et celle des particules de silice autour des particules d'alumine. Les courbes obtenues à  $t = 10$  s sont reportées sur la figure 4.4 pour les différentes compositions étudiées. L'organisation des particules sous forme d'agglomérats se traduit par la présence de pics sur les courbes de distribution radiale. Les courbes de la figure 4.4a montrent un premier pic à une distance  $r/(2a_1) \approx 1,25$  soit  $r \approx 500$  nm quelle que soit la composition  $R$ . Les particules d'alumine ne sont donc pas au contact et les plus proches voisines sont situées à une distance de l'ordre de 100 nm entre leur surface. De même, les premiers pics de la courbe 4.4b indiquent que les particules de silice ne sont pas en contact. Les plus proches sont à une distance de séparation de l'ordre de  $r/(2a_2) \approx 1,5$  soit  $r \approx 375$  nm pour  $R = 6\%$  et  $r/(2a_2) \approx 1,35$  soit  $r \approx 340$  nm pour  $R > 6\%$ .



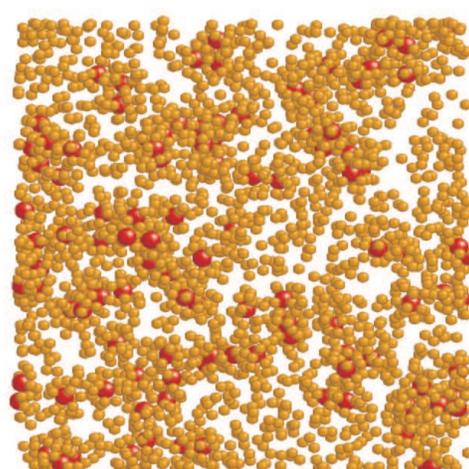
R = 6%



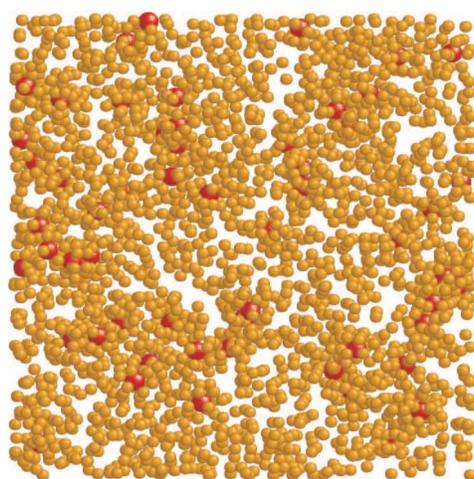
R = 22%



R = 50%

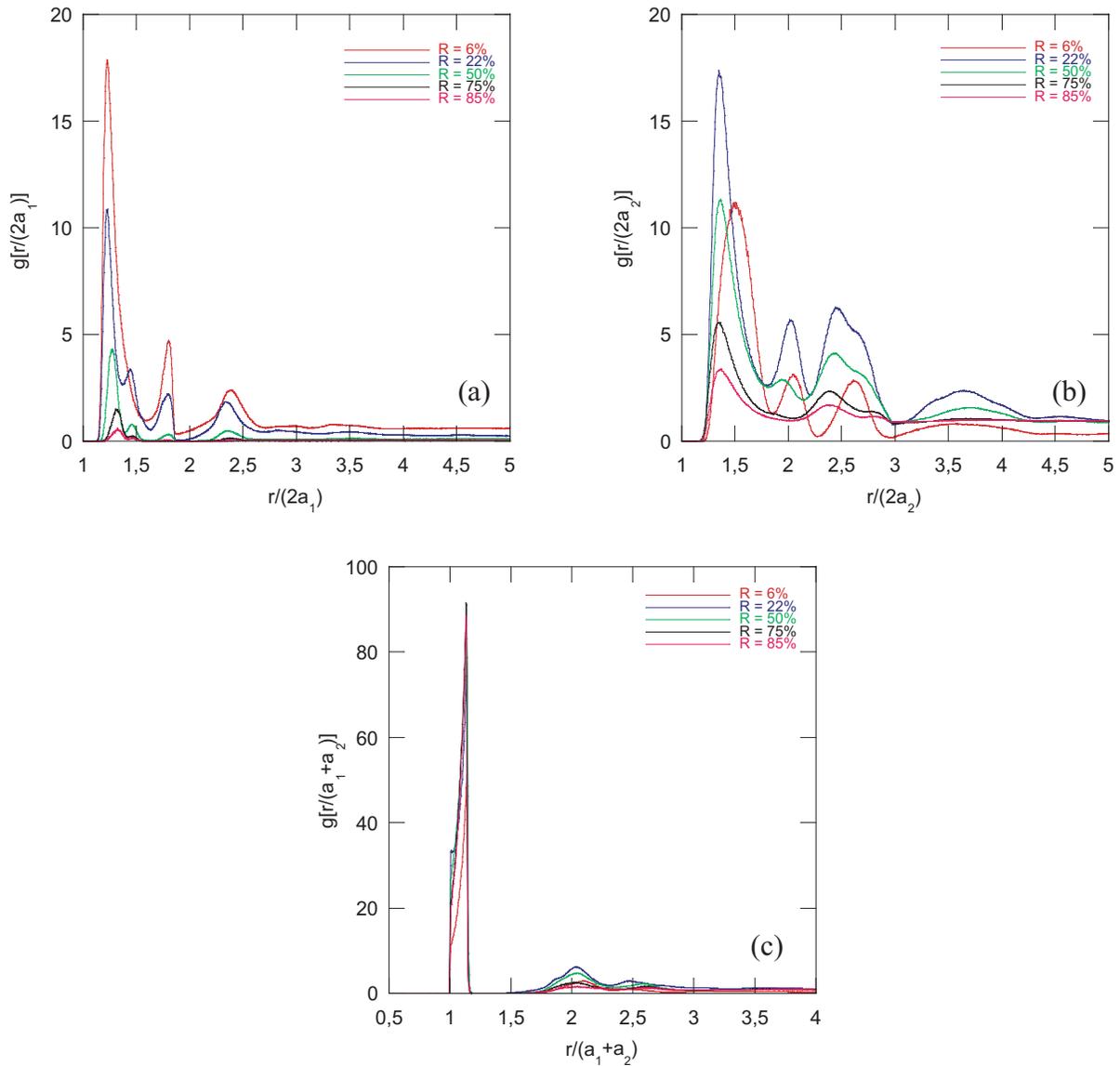


R = 75%



R = 85%

**Fig. 4.3.** Images des simulations de dynamique Brownienne à  $t = 10$  s : les particules d'alumine sont représentées en rouge et celles de silice en orange.



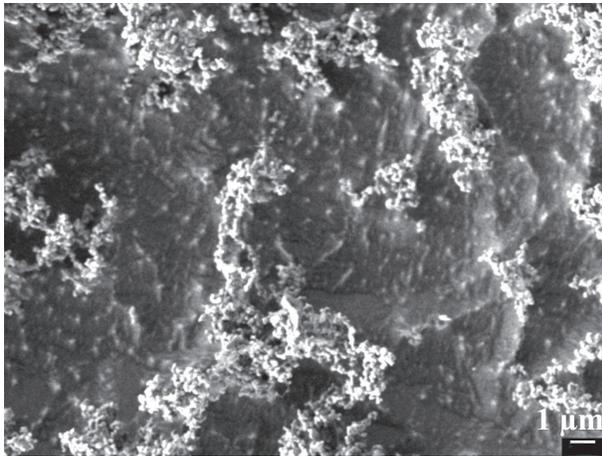
**Fig. 4.4.** Fonctions de distribution radiale à  $t = 10$  s pour les différents pourcentages  $R$  étudiés : (a) alumine-alumine, (b) silice-silice et (c) alumine-silice.

---

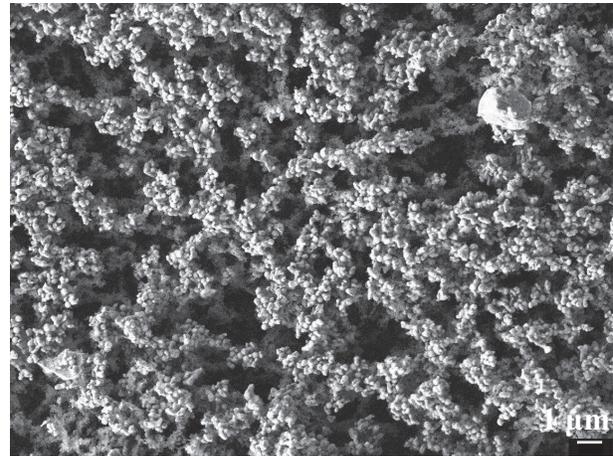
D'après ces courbes, il est possible de définir des rayons effectifs  $a_{ieff}$ , qui correspondent à ceux que devraient avoir les particules de même nature pour être en contact. Pour les particules de silice, ce rayon peut être estimé à  $a_{2eff} \approx 1,5 a_2$  pour  $R = 6\%$  et  $a_{2eff} \approx 1,35 a_2$  pour  $R > 6\%$ . Pour les particules d'alumine,  $a_{1eff}$  est le même que soit la valeur de  $R$  et peut être approximé à  $a_{1eff} \approx 1,25 a_1$ . Ces rayons sont cohérents avec les courbes des potentiels d'interaction. En effet, ces dernières montrent qu'ils correspondent aux distances où la répulsion entre les particules devient faible. Au sein des agglomérats, les particules de même nature s'organisent donc entre elles de telle sorte à minimiser leur interaction. La différence obtenue pour  $a_{2eff}$  à  $R = 6\%$  peut s'expliquer par la faible proportion de particules de silice présentes dans ce système. Dans les agglomérats, les particules de silice étant moins nombreuses, celles-ci peuvent s'organiser plus facilement à des distances plus grandes, qui permettent une meilleure minimisation de leur répulsion. Les courbes de distribution radiale alumine-silice de la figure 4.4c présentent un premier pic pour  $r/(a_1 + a_2) \approx 1$ , ce qui signifie que les particules d'alumine et de silice sont en contact dans les agglomérats. La forme non continue de ce pic est en fait due à la force constante introduite lors de la modification du potentiel d'interaction aux courtes distances de séparation.

L'analyse des différentes distributions montrent donc que les agglomérats, obtenus pour les différentes compositions étudiées, sont formés par des particules d'alumine et de silice en contact disposées de telle sorte que deux particules de même nature soient distantes. Il n'y a pas d'agglomérats formés uniquement par des particules de même nature (Cf. pas de contact entre ces dernières). Par rapport aux différents modèles d'agglomération envisagés au chapitre 1 dans le cas de suspensions mixtes, celui des suspensions du système alumine AKP30-silice SP03B correspond donc à la figure 1.8c. Cette structuration semble cohérente avec les observations expérimentales.

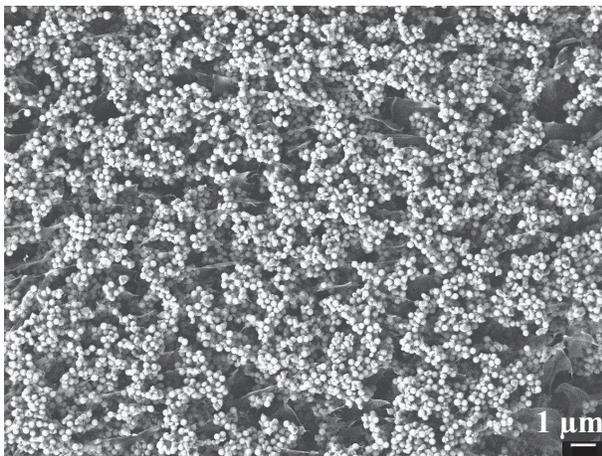
Les figures 4.5 et 4.6-4.10 montrent des images des suspensions expérimentales obtenues aux MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique. Sur ces dernières, les particules de silice sont facilement identifiables car elles sont sphériques alors que les particules d'alumine sont plus allongées. La figure 4.5 présente plus particulièrement l'évolution du système en fonction de la teneur en silice. Cette évolution semble similaire à celle observée dans les simulations (voir figure 4.3). En outre, les différents grossissements utilisés dans les



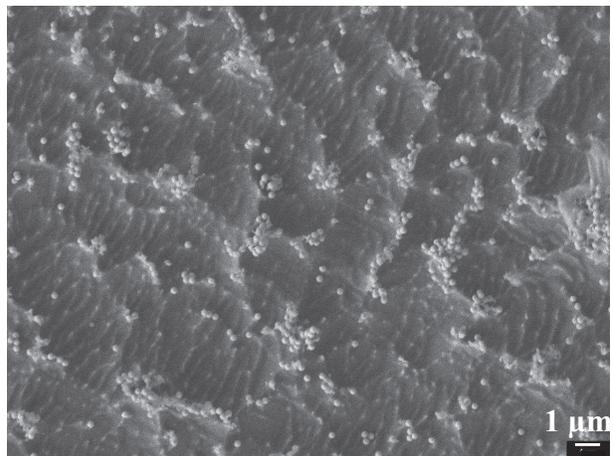
R = 6%



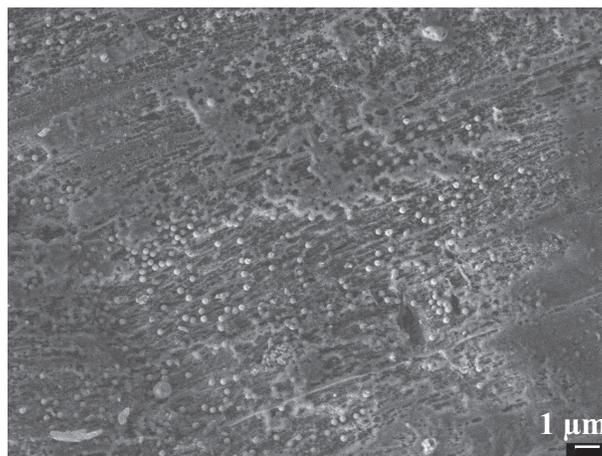
R = 22%



R = 50%

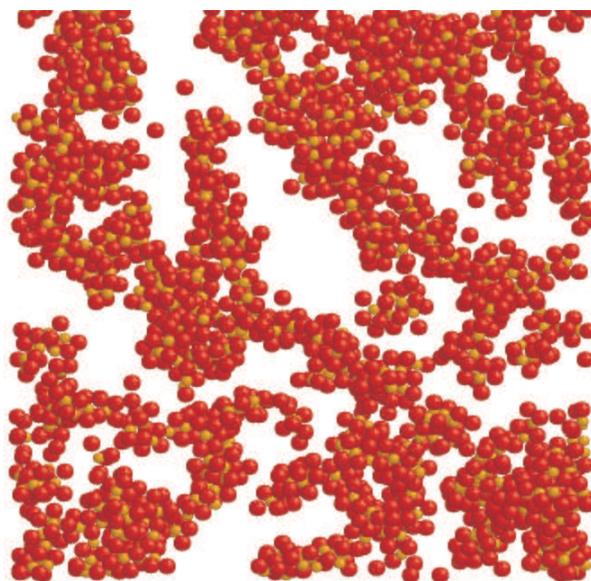
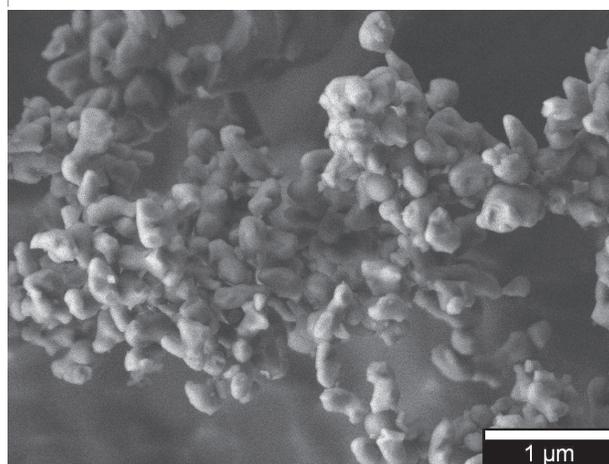
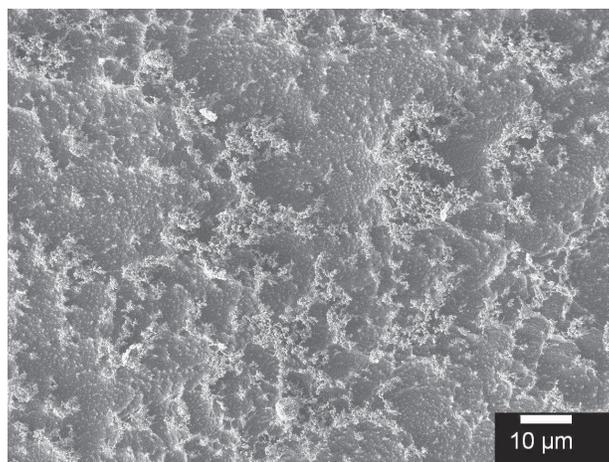


R = 75%

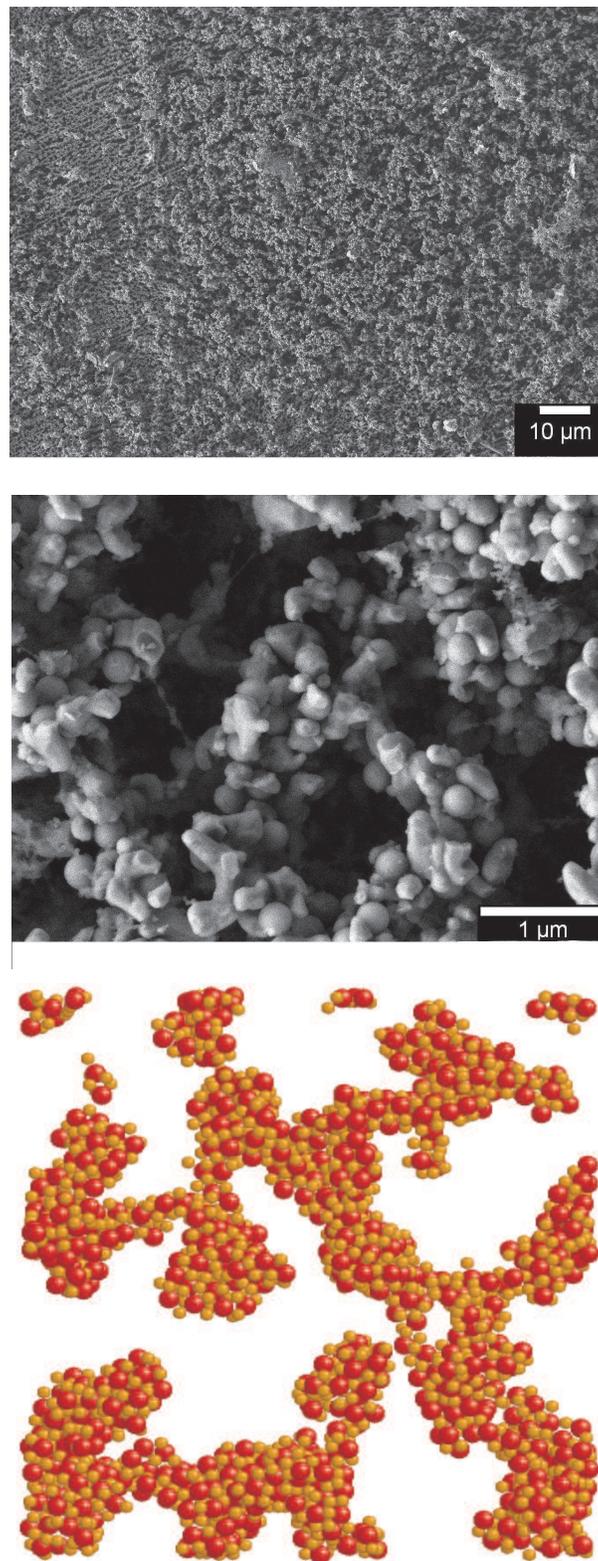


R = 85%

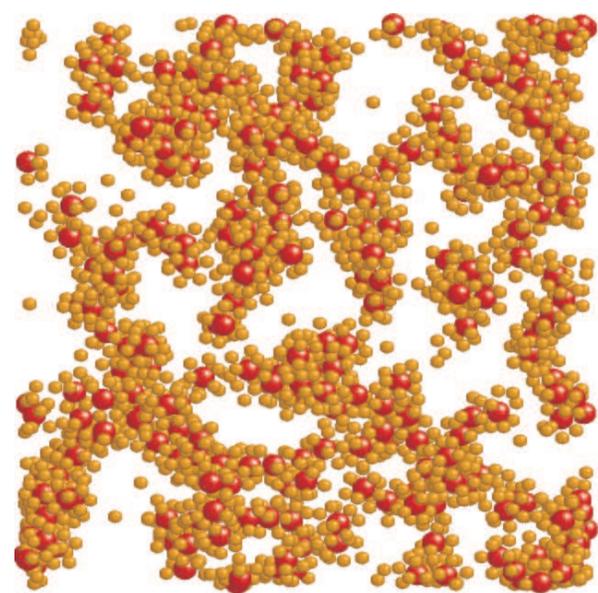
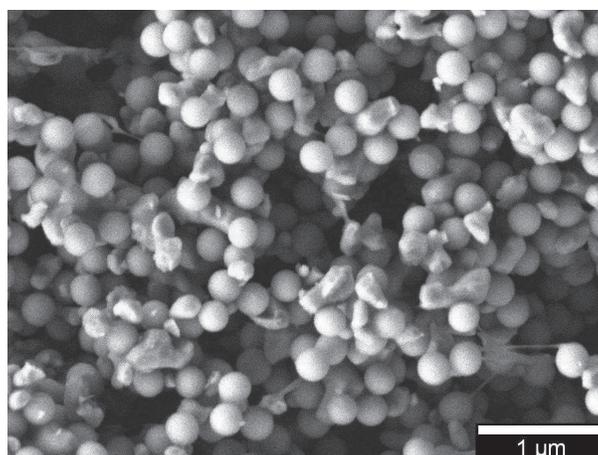
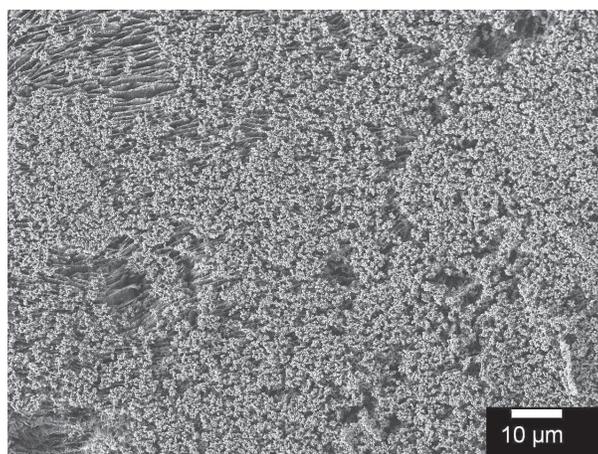
**Fig. 4.5.** Images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique : évolution du système en fonction de la teneur en silice.



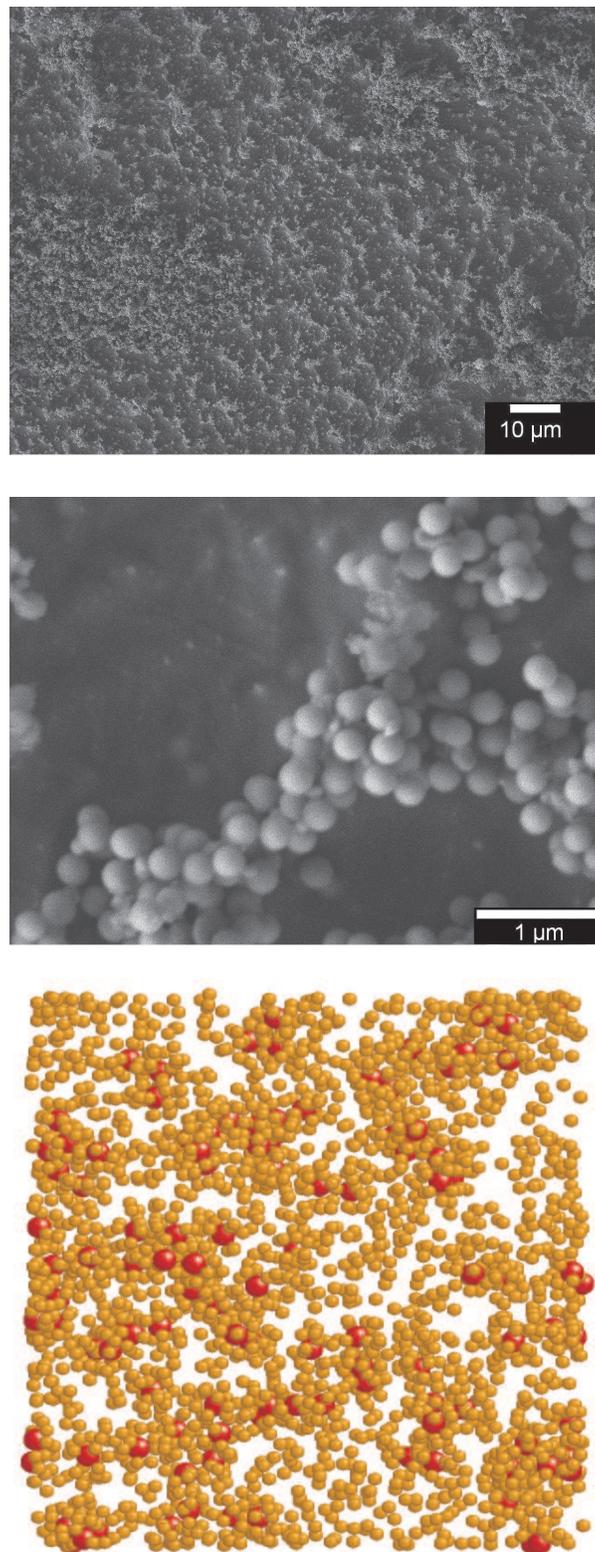
**Fig. 4.6.** Images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique et image de la simulation à  $t = 10$  s pour  $R = 6\%$ .



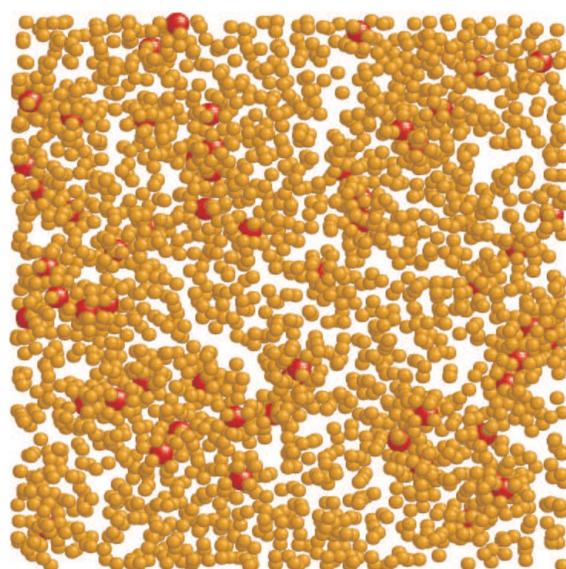
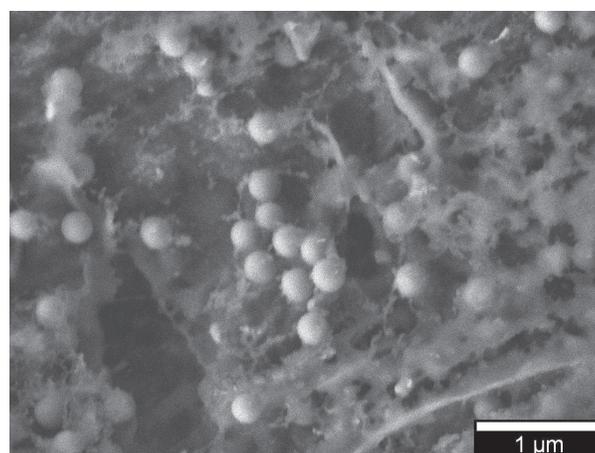
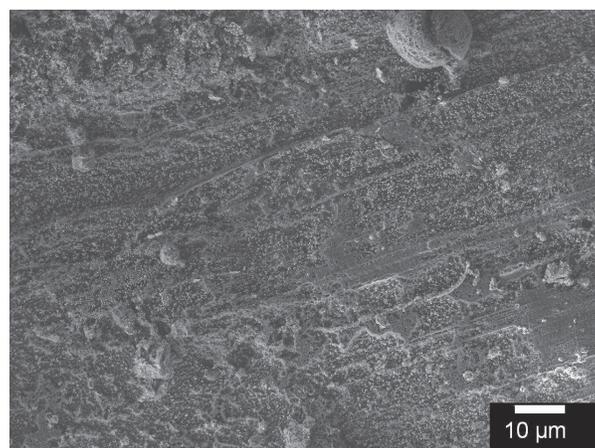
**Fig. 4.7.** Images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique et image de la simulation à  $t = 10$  s pour  $R = 22\%$ .



**Fig. 4.8.** Images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique et image de la simulation à  $t = 10$  s pour  $R = 50\%$ .

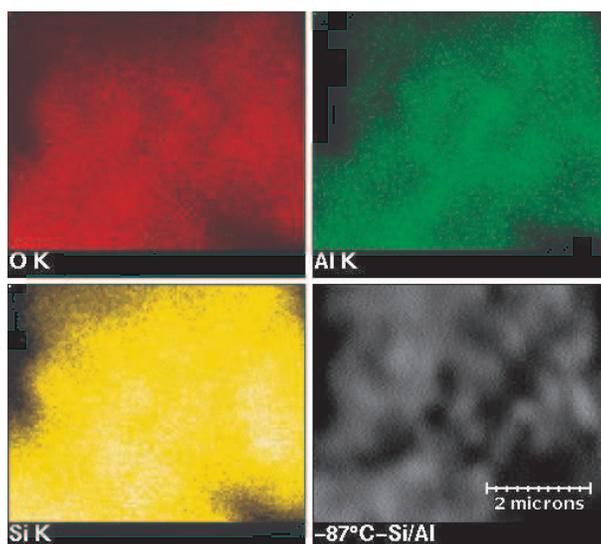


**Fig. 4.9.** Images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique et image de la simulation à  $t = 10$  s pour  $R = 75\%$ .



**Fig. 4.10.** Images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique et image de la simulation à  $t = 10$  s pour  $R = 85\%$ .

observations expérimentales, permettent d'avoir une vue d'ensemble du système (voir figures 4.6-4.10). Pour  $R = 22\%$  et  $R = 50\%$ , les images des simulations semblent en très bonne adéquation avec les observations expérimentales. En effet, les images expérimentales montrent que la porosité apparente est plus importante à  $R = 22\%$  que pour  $R = 50\%$ , ce qui se retrouve aussi sur les images de simulation (voir figures 4.7 et 4.8). De plus, pour les plus grands grossissements, on peut également remarquer que les particules de nature différente sont bien réparties dans les agglomérats et qu'une certaine organisation entre elles peut être observée, ce qui est le cas dans les simulations comme l'a montré l'analyse des courbes de distribution radiale. Cette répartition des particules dans les suspensions a été également confirmée par des microanalyses élémentaires effectuées par la technique EDS (Energy Dispersive Spectrometry) sur un microscope électronique à balayage. Les suspensions ont été préalablement congelées à l'aide d'un bain réfrigérant composé d'acétone et d'azote liquide ( $T = 186\text{ K}$ ) puis lyophilisées [78]. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons secs tout en conservant localement la structure interne des agglomérats. La figure 4.11 montre un exemple de cartographie obtenue avec les éléments O, Al et Si pour une suspension à  $R = 50\%$ .



**Fig. 4.11.** Exemple de cartographie des éléments O, Al et Si obtenue par analyse EDS sur une suspension à  $R = 50\%$  préalablement congelée puis lyophilisée.

Les différentes analyses ont montré que les éléments Si et Al sont répartis de façon quasi-homogène dans l'échantillon, ce qui laisse penser que les particules d'alumine et de silice

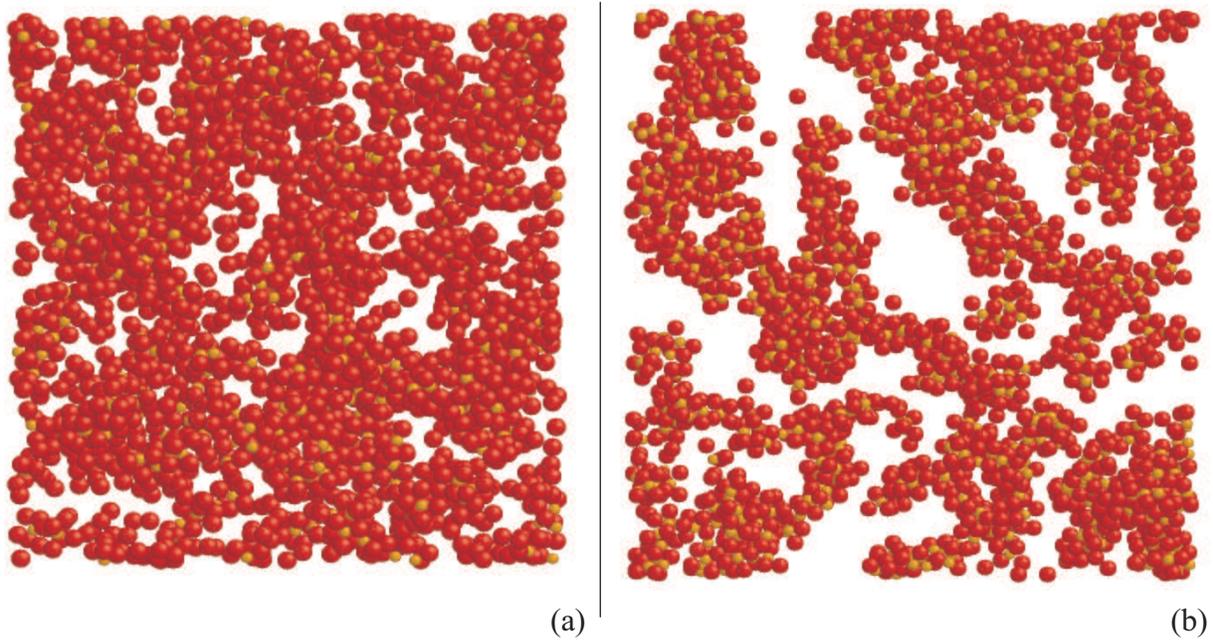
---

sont bien réparties dans les agglomérats. En outre, dans les échantillons analysés, il n'a été trouvée aucune zone ne montrant la présence que d'un seul élément métallique (Si ou Al), ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas d'agglomérats composés uniquement de particules de même nature.

Les résultats des simulations sont donc cohérents d'une part avec les images obtenues au MEB équipé d'une cellule cryogénique et d'autre part avec les analyses EDS.

*Remarque : Comparaison entre les tests de sédimentation et les images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique pour  $R = 6\%$  :*

La comparaison entre les images obtenues au MEB équipé d'une cellule cryogénique et les résultats des tests de sédimentation présentés au chapitre 3 semblent un peu en contradiction dans le cas où  $R = 6\%$ . En effet, les images MEB montrent des gros agglomérats mais le sédiment obtenu dans les tests de sédimentation est petit, proche de celui obtenu à 85%. Ceci peut en fait s'expliquer par des erreurs expérimentales. En effet, lors des tests de sédimentation, le volume de suspension préparé est faible (11 mL) et la masse de silice introduite est de quelques milligrammes. Etant donné le nombre de manipulations nécessaires pour préparer les suspensions, il est possible d'obtenir une erreur non négligeable sur la quantité de silice introduite. Aussi, la teneur en silice n'est peut être pas de 6% mais comprise entre 2 ou 4%. Des simulations effectuées pour  $R = 3\%$  ont montré qu'une telle variation de composition peut en fait entraîner un ralentissement de l'agglomération (voir figure 4.12). Les images des simulations montrent que la suspension est plus structurée pour  $R = 6\%$  que pour  $R = 3\%$ . Les volumes des suspensions préparées pour les analyses microscopiques étant plus grands (45 mL), on peut penser que l'erreur sur la teneur en silice est plus faible et que ces suspensions sont bien représentatives de  $R = 6\%$ .



**Fig. 4.12.** Comparaison des images de simulations à  $t = 10$  s : (a)  $R = 3\%$  et (b)  $R = 6\%$ .

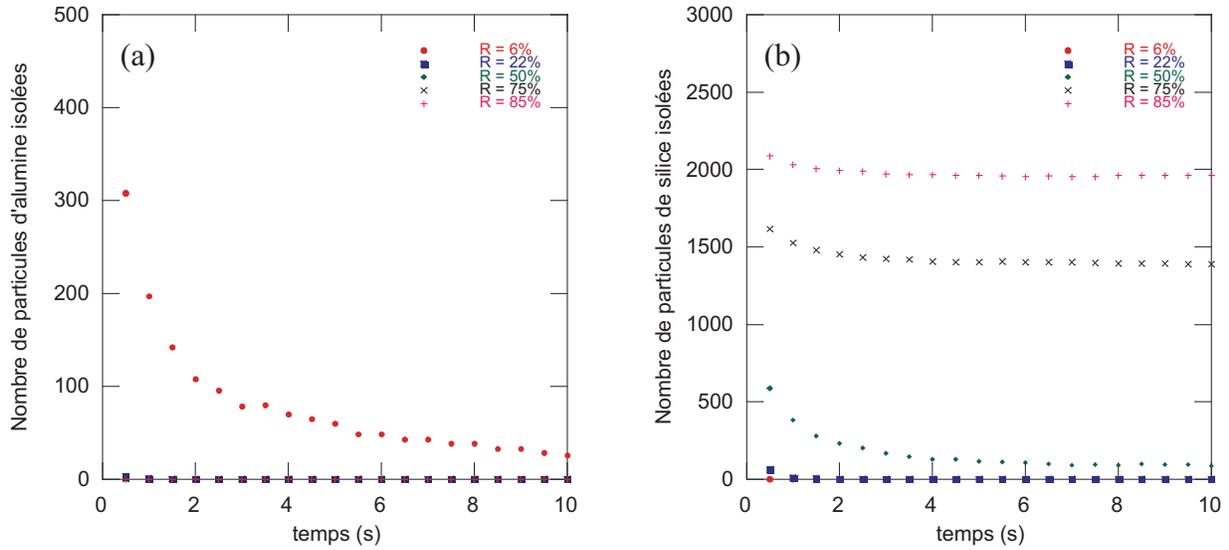
### 4.3.3 La croissance des agglomérats et la structuration de la suspension

#### a) Suivi de l'agglomération au cours du temps

Au cours des simulations de dynamique Brownienne, le nombre de particules restant en suspension a été dénombré. Les figures 4.13 présentent le nombre de particules isolées d'alumine et de silice en fonction du temps pour les différentes compositions étudiées.

Pour  $R > 6\%$ , le nombre de particules d'alumine isolées devient nul en moins de 1 s et pour  $R = 6\%$ , ce dernier devient inférieur à 30 après 10 s (voir courbe 4.13a). Cette quantité de particules restantes est négligeable devant le nombre initial de particules d'alumine introduites ( $n_1 = 1828$ ) et pour tous les systèmes étudiés, toutes les particules d'alumine présentes sont considérées comme agglomérées après 10 s.

En revanche, la courbe 4.13b montre qu'il reste un grand nombre de particules de silice non agglomérées pour  $R = 75$  et  $85\%$  à  $t = 10$  s (voir aussi figure 4.3). En outre, ce nombre n'évolue plus. Pour ces compositions, toutes les particules de silice ne peuvent pas être incorporées dans les agglomérats. Ceci peut en partie s'expliquer par le grand nombre de particules de silice présentes par rapport au nombre de particules d'alumine.



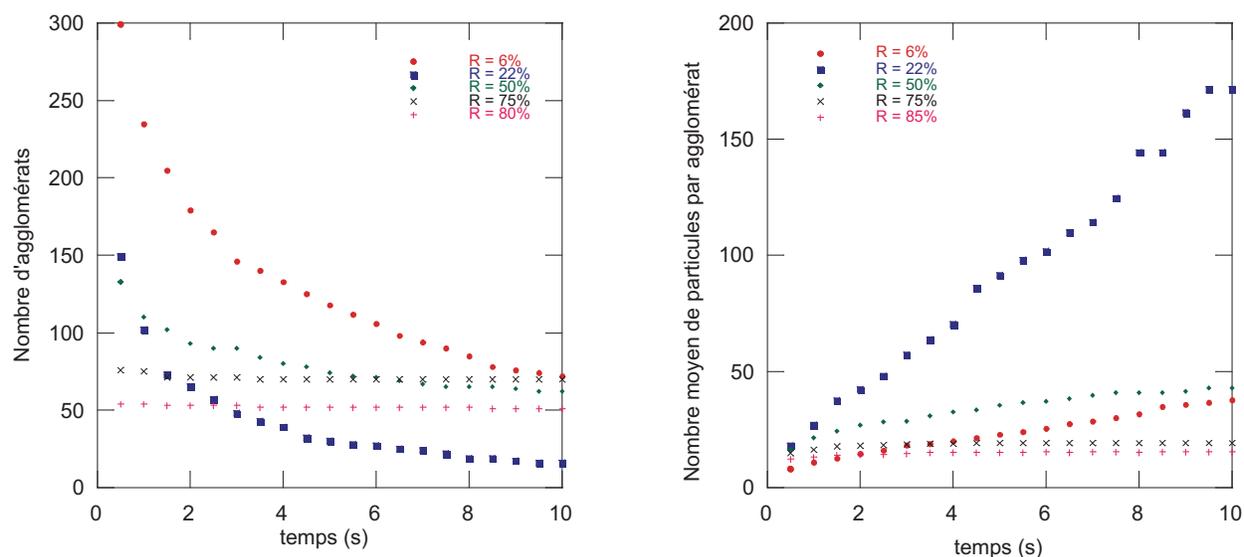
**Fig. 4.13.** Evolution du nombre de particules isolées d'alumine et de silice en fonction du temps pour les différentes compositions étudiées.

En effet, l'agglomération ayant lieu par contacts entre particules de silice et d'alumine, il est possible de déterminer le nombre maximum de contacts possibles en considérant que toutes les particules d'alumine sont recouvertes de silice. Dans le cas, où les particules de silice forment un réseau hexagonal, il est possible d'estimer le nombre maximum de particules de silice  $n_{2h}$  de rayon effectif  $a_{2eff}$  qui peuvent couvrir une particule d'alumine à partir de la formule :

$$\frac{\text{Surface couverte par les particules de silice}}{\text{Surface développée par l'alumine}} = \frac{n_{2h} \pi a_{2eff}^2}{4\pi(a_1 + a_2)^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}. \quad (4.3)$$

D'après cette expression, chaque particule d'alumine s'entoure au maximum de 13 particules de silice. Pour  $R = 75\%$  et  $R = 85\%$ , les fractions en nombre de particules de silice  $n_s$  sont respectivement de 22 et 42. Pour ces compositions, il est évident que même après un recouvrement total des particules d'alumine, il doit rester des particules de silice en suspension. Ce résultat est cohérent avec les observations expérimentales. La présence de particules de silice libres dans la suspension a en effet été observée dans les systèmes expérimentaux pour  $R = 75$  et  $85\%$ , comme le montrent les images expérimentales des figures 4.5, 4.9 et 4.10. Par la suite, un agglomérat sera défini comme un assemblage d'au moins deux particules.

La figure 4.14 montre l'évolution du nombre d'agglomérats au cours du temps ainsi que le nombre moyen de particules qu'ils contiennent pour les différentes compositions étudiées. Pour  $R = 6$  et 22%, le nombre d'agglomérats diminue fortement au cours du temps. De



**Fig. 4.14.** Evolution du nombre d'agglomérats et du nombre moyen de particules qu'ils contiennent en fonction du temps.

$t = 0,5$  s à  $t = 10$  s, ce dernier passe respectivement de 300 à 72 et de 149 à 16. Parallèlement, le nombre de particules, contenues dans les agglomérats, augmente de façon quasi-linéaire, ce qui traduit une forte coalescence de ces derniers. Les agglomérats obtenus au bout de 10 s contiennent un nombre de particules supérieur à 30 pour  $R = 6\%$  et 150 pour  $R = 22\%$ . Ces systèmes, où la proportion relative des particules différentes est de 2 ( $1/ns = 2$  pour  $R = 6\%$  et  $ns = 2$  pour  $R = 22\%$ ), montrent que l'agglomération est facilitée quand le nombre de petites particules est prépondérant. Cette différence semble pouvoir s'expliquer par des effets stériques. Pour  $R = 6\%$ , les petites particules moins nombreuses se trouvent au sein des agglomérats et les grosses particules, fortement chargées, sont plus en surface. Ces grosses particules ont alors peu de liberté d'organisation autour des petites, d'une part à cause de leurs interactions répulsives et d'autre part à cause de leur taille. Ceci conduit à des agglomérats plus petits. Au contraire, à  $R = 22\%$ , les petites particules sont plus en surface. Leur petite taille leur permet de s'organiser plus facilement autour des particules d'alumine, ce qui facilite l'hétéroagglomération et qui conduit à des

---

agglomérats plus grands.

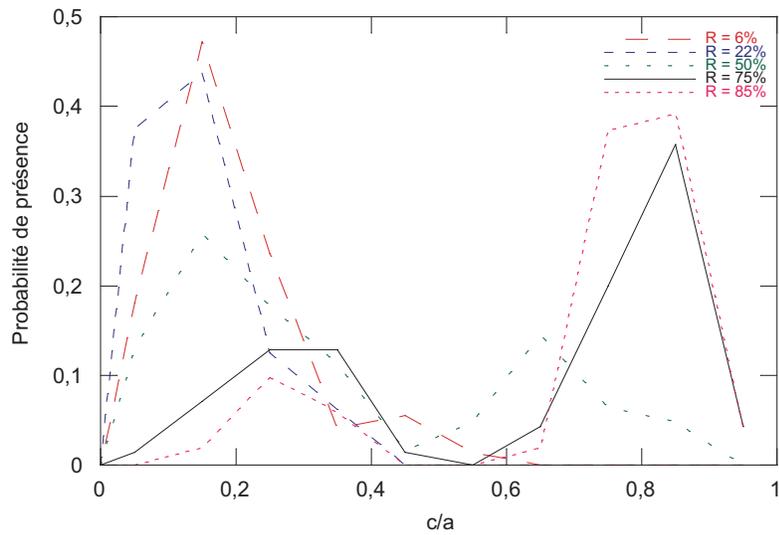
Pour  $R = 50\%$ , la croissance des agglomérats est moins continue. Dans un premier temps, une forte diminution du nombre d'agglomérats ainsi qu'une augmentation du nombre de particules qu'ils contiennent, sont observées. Puis, cette croissance devient moins importante. Au bout de 10 s, les agglomérats ont des tailles similaires à celles obtenues pour  $R = 6\%$ .

Les courbes pour  $R = 75$  et  $85\%$  ne présentent qu'une faible évolution du nombre d'agglomérats au cours du temps. Dans ces systèmes, la coalescence semble plus difficile, ce qui conduit à des agglomérats de taille plus petite.

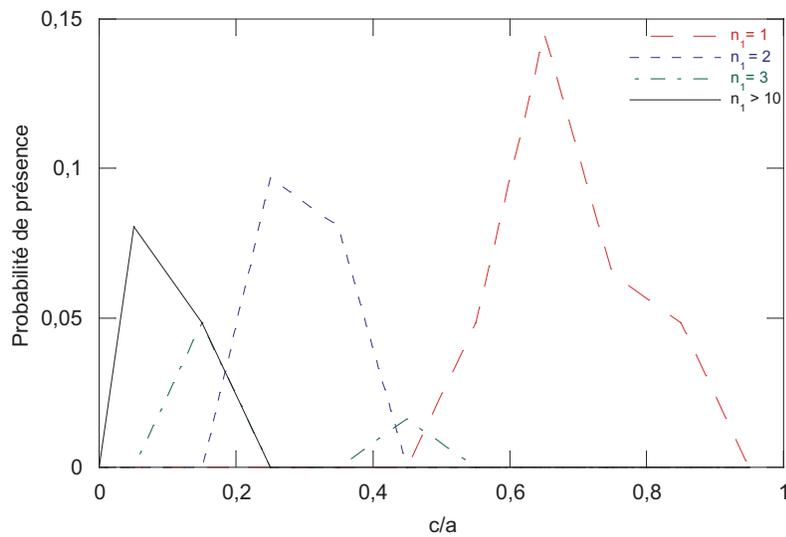
## b) L'allongement des agglomérats

D'après les images de simulations, les agglomérats obtenus ont des formes plutôt allongées. Leur anisotropie a été quantifiée pour tous les systèmes à  $t = 10$  s, en assimilant chaque agglomérat à un ellipsoïde (voir chapitre 2). La figure 4.15 montre la répartition des agglomérats en fonction du rapport  $c/a$  pour les différentes compositions étudiées. Comme il a déjà été mentionné, ce rapport est celui des longueurs des plus petit et plus grand axes de l'ellipsoïde dans lequel est inscrit l'agglomérat. Plus ce rapport est proche de 1, plus l'agglomérat aura une forme sphérique et plus ce rapport tend vers 0, plus l'agglomérat est anisotrope.

Pour  $R = 6$  et  $22\%$ , les courbes présentent une distribution monomodale des agglomérats avec un rapport  $c/a$  inférieur à 0,5. Pour ces compositions, les agglomérats sont tous fortement anisotropes. Par contre, pour les rapports  $R \geq 50\%$ , deux populations sont observées : la première est centrée sur des rapports  $c/a$  compris entre 0,1 et 0,3 et la deuxième sur des rapports compris entre 0,7 et 0,9. Pour comprendre ce phénomène, des analyses supplémentaires ont été faites en distinguant les agglomérats. Les résultats obtenus pour  $R = 50\%$  sont reportés sur la courbe 4.16. Ces analyses mettent en évidence que la deuxième population est en fait due à la présence d'agglomérats composés d'une seule particule d'alumine entourée de particules de silice. Cet arrangement, plutôt sphérique, conduit à des rapports  $c/a$  plus élevés et donc à la présence d'un second pic sur les courbes. L'évolution de ces dernières en fonction du temps montre que la répartition des agglomérats n'évolue pas



**Fig. 4.15.** Répartition des agglomérats en fonction du rapport  $c/a$  pour les différentes compositions.

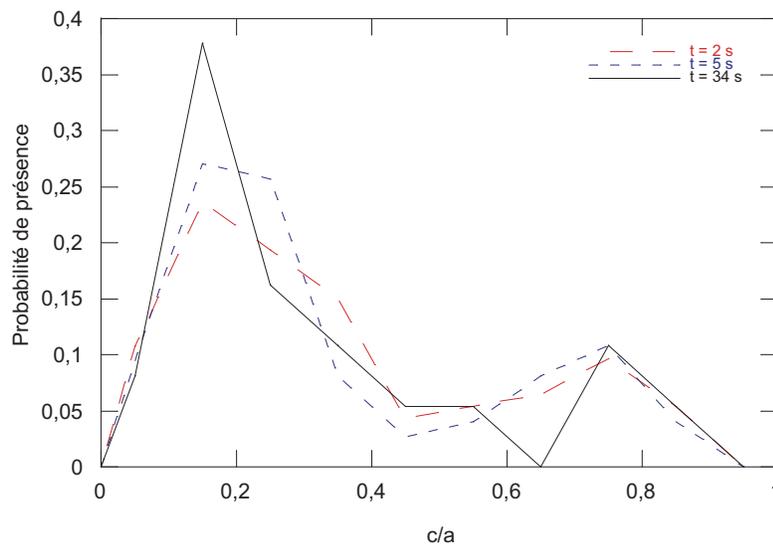


**Fig. 4.16.** Répartition des agglomérats pour  $R = 50\%$  en fonction du rapport  $c/a$ .  $n_1$  représente le nombre de particules d'alumine contenues dans l'agglomérat.

beaucoup et que ce second pic ne disparaît pas, même après 30 s pour  $R = 50\%$  (voir figure 4.17). Des analyses détaillées ont montré que ce pic est encore dû uniquement à la présence d'agglomérats formés d'une particule d'alumine entourée de silice. La figure 4.17 donne la répartition des agglomérats, mais ne donne pas de renseignements sur le nombre des agglomérats présents. Des analyses supplémentaires ont montré que de  $t = 1$  s à  $t = 34$  s, le nombre d'agglomérats formés d'une particule d'alumine entourée de silice diminue de 39 à 8, ce qui signifie que ces entités coalescent lentement.

Pour  $R \geq 50\%$ , les premiers agglomérats formés sont donc composés de quelques (voire une) particules d'alumine entourées de particules de silice, qui coalescent lentement au cours du temps pour former des agglomérats anisotropes.

En conclusion, pour toutes les compositions étudiées, des agglomérats allongés sont observés.



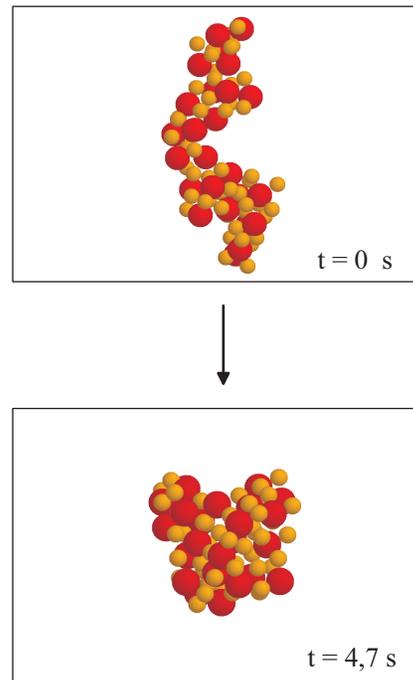
**Fig. 4.17.** Evolution au cours du temps de la répartition des agglomérats pour  $R = 50\%$  en fonction du rapport  $c/a$ .

c) Discussion sur l'origine de l'anisotropie :

La forme des agglomérats obtenue dans les simulations de dynamique Brownienne résulte de la compétition de deux cinétiques. La première est celle du grossissement des agglomérats par coalescence et la seconde est celle de la réorganisation des agglomérats vers des formes plus stables. Pour différencier ces deux phénomènes, des simulations ont été réalisées avec des agglomérats isolés. Les résultats obtenus sont présentés en distinguant les systèmes par rapport à leur teneur en silice.

*Systèmes contenant peu de silice ( $R = 6$  et  $22\%$ ) :*

Les simulations effectuées avec les agglomérats isolés montrent que ces derniers ont la possibilité de se réorganiser sous des formes plus compactes en moins de 10 secondes (voir figure 4.18). Cette réorganisation pourrait donc être observée dans les simulations de dynamique Brownienne. Or, on a vu que dans ces systèmes, la croissance des agglomérats est également rapide. La réorganisation est contrariée par la coalescence des agglomérats et ces derniers sont donc allongés.

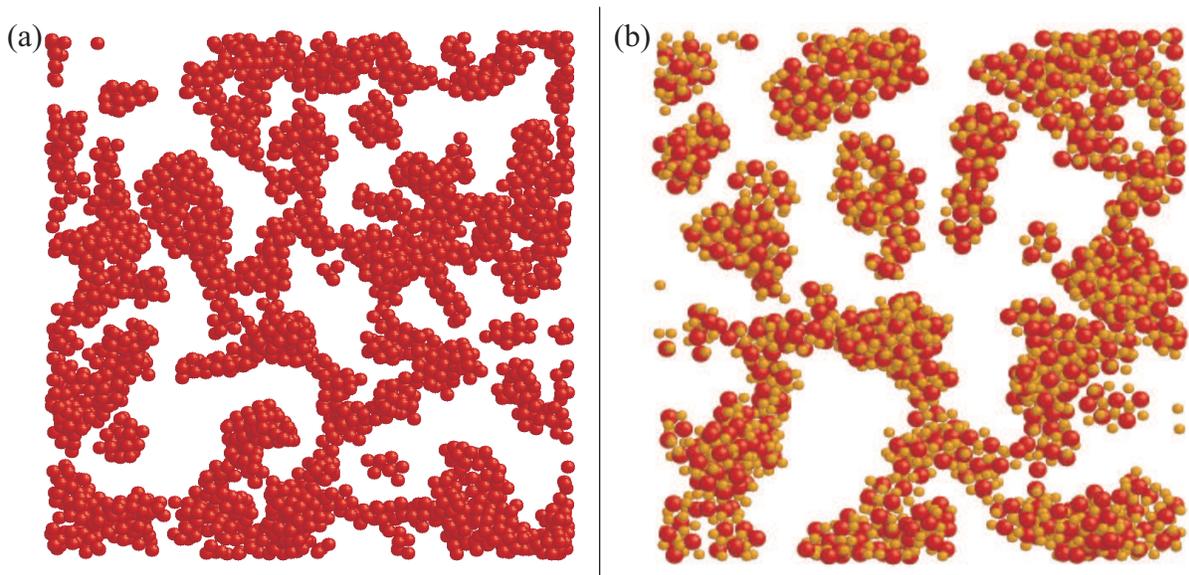


**Fig. 4.18.** Exemple de réorganisation d'un agglomérat isolé pour  $R = 22\%$ .

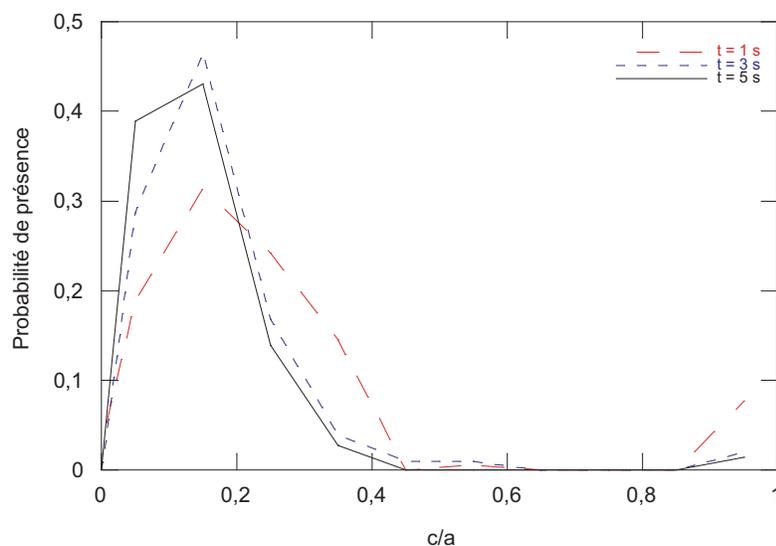
Des simulations effectuées uniquement avec des particules d'alumine non chargées électriquement ont donné des résultats similaires. Dans celles-ci, les interactions entre les particules sont fortement attractives et représentées uniquement par le potentiel de Hamaker. Les agglomérats obtenus au bout de 5 s ont tous des formes allongées similaires à celles obtenues dans les systèmes mixtes alumine-silice pour  $R = 6$  et  $22\%$  (voir figures 4.19

---

et 4.20). Ces résultats laissent penser que la forme des agglomérats obtenus dans les systèmes mixtes alumine-silice pour  $R = 6$  et 22% est essentiellement gouvernée par les forces d'attraction entre particules de nature différente. Cette hypothèse a également été évoquée par Puertas et al. dans le cas de simulations de dynamique Brownienne effectuées avec des suspensions d'hétéroagglomération, où les particules sont de même taille et en même proportion [79]. Rappelons, en effet, que pour  $R = 6\%$  et  $R = 22\%$ , le nombre des particules d'alumine est peu différent de celui des particules de silice ( $ns = 1/2$  à  $R = 6\%$  et  $ns = 2$  à  $R = 22\%$ ). Aussi, aucun type de particules n'est réellement prépondérant et les interactions répulsives entre les particules de même nature ne sont pas nombreuses. Ces dernières ne constituent donc pas une entrave majeure à la réorganisation et à la coalescence des agglomérats. Dans ces systèmes mixtes, la forte attraction entre particules de nature différente entraîne une agglomération rapide qui ne laisse pas le temps aux agglomérats de se réorganiser.



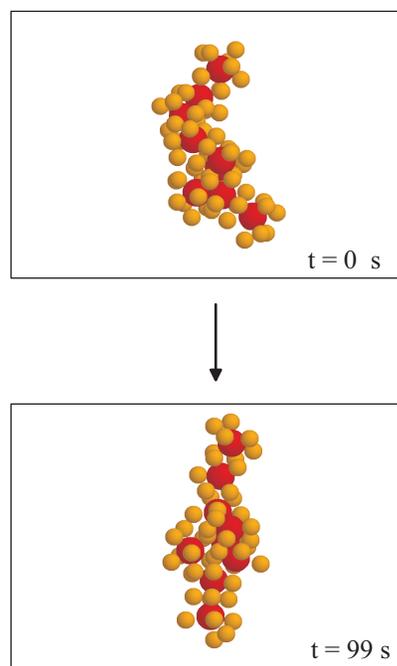
**Fig. 4.19.** Image à  $t = 5$  s des simulations de dynamique Brownienne : (a) pour des particules d'alumine non chargées et (b) pour le système mixte à  $R = 22\%$ .



**Fig. 4.20.** Evolution au cours du temps de la répartition des agglomérats en fonction du rapport  $c/a$  dans le système composé de particules d'alumine non chargées.

*Systèmes riches en silice ( $R \geq 50\%$ ) :*

Pour les systèmes riches en silice, les simulations de dynamique Brownienne réalisées sur des agglomérats isolés ont montré que la réorganisation de ceux-ci est extrêmement lente (voir figure 4.21). Dans ces systèmes, nous avons également remarqué que la coalescence est lente (voir figure 4.14). Cette cinétique peut s'expliquer par le nombre important de particules de silice présent dans les agglomérats. En effet, la réorganisation ou la coalescence des agglomérats nécessite des mouvements collectifs importants des particules. Les fortes répulsions entre les particules de silice freinent ces mouvements et ralentissent l'évolution du système. Le résultat de cette évolution est l'obtention d'agglomérats allongés.



**Fig. 4.21.** Exemple de réorganisation d'un agglomérat isolé pour  $R = 50\%$ .

---

Quelle que soit la teneur en silice, les cinétiques d'évolution observées conduisent à l'obtention d'amas allongés métastables.

d) Analyse par diffusion de lumière : comparaison entre simulations et expériences

La lumière est une onde électromagnétique susceptible de se propager dans le vide. Lorsque de la matière est présente, le champ électrique constitutif de l'onde interagit avec les charges que sont les électrons et les noyaux, constituants élémentaires de la matière. Ceux-ci se comportent comme des sources secondaires, réémettant des ondes électromagnétiques dans toutes les directions de l'espace. La lumière diffusée est la combinaison vectorielle des ondes émises par l'ensemble des particules.

L'interprétation est considérablement facilitée si la diffusion est simple [80], c'est à dire lorsque le champ électrique de l'onde incidente sur une particule est le même pour toutes les particules et égal au champ électrique de l'onde émise par la source (approximation dite de Born). Cette approximation peut être faite si la suspension est suffisamment diluée, ce que nous avons réalisé dans nos expériences. L'amplitude du champ diffusé s'écrit :

$$A = A_0 \sum_i \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i) f_i(\theta, \phi), \quad (4.4)$$

où  $\vec{r}_i$  repère la position de la  $i$ ème particule,  $q$  est la norme du vecteur d'onde de diffusion :

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin(\theta/2), \quad (4.5)$$

$n_0$ , l'indice optique du milieu,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\theta$  l'angle entre l'onde incidente et l'onde diffusée et  $\phi$  l'angle azimutal.  $f_i(\theta, \phi)$  est le facteur de diffusion de la  $i$ ème particule. Si les particules sont sphériques, il est donné par :

$$f_i(\theta) = 3 \frac{\sin(qa_i) - qa_i \cos(qa_i)}{(qa_i)^3}. \quad (4.6)$$

L'intensité, seule grandeur mesurable, diffusée par un agglomérat est alors obtenue à partir

de l'équation suivante :

$$I(q) = |A|^2 . \tag{4.7}$$

Dans les simulations de dynamique Brownienne, les agglomérats ont été isolés et l'intensité diffusée par chacun d'eux a été calculée à partir des équations 4.4-4.7. Dans une expérience, les agglomérats peuvent prendre toutes les directions possibles dans l'espace. Pour recréer cet effet, les agglomérats ont subi 200 rotations aléatoires et l'intensité calculée pour un agglomérat est l'intensité moyenne obtenue sur l'ensemble des positions. L'intensité diffusée totale est la somme des intensités diffusées par les différents agglomérats. Il est alors possible de comparer prédictions et résultats des expériences.

Des mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées avec un granulomètre laser Mastersizer 2000 commercialisé par la société Malvern Instruments. La source est un laser émettant une lumière cohérente, non polarisée, de longueur d'onde 633 nm. 32 détecteurs permettent d'analyser la dispersion angulaire dans l'intervalle (0, 30°).

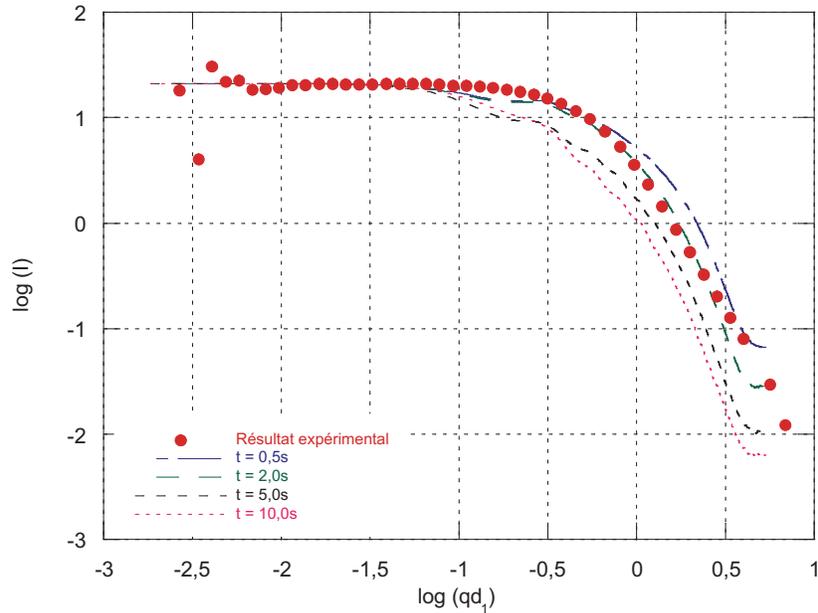
A titre d'exemple considérons la composition  $R = 22\%$ . Le calcul de l'intensité diffusée a été fait pour différentes durées de simulation et comparé aux résultats expérimentaux (voir figure 4.22). L'accord est satisfaisant.

Durée de la simulation	0,5 s	2,0 s	5,0 s	10,0 s
$R_g$ ( $\mu\text{m}$ )	3,03	3,21	3,80	3,61

**Tab. 4.3.** Rayons de giration calculés aux différents temps de simulation pour le système alumine AKP30-silice SP03B avec  $R = 22\%$ .

L'intensité diffusée est maximale pour  $q = 0$ . La courbure au voisinage du maximum, région dite de Guinier, est reliée au rayon de giration moyen des amas,  $R_g$ . On constate, voir tableau 4.3 que le rayon de giration augmente avec la durée de la simulation pendant les cinq premières secondes. Ceci est la conséquence du grossissement des amas par coalescence. La diminution observée à  $t = 10$  s peut s'expliquer par une réorganisation partielle des agglomérats.

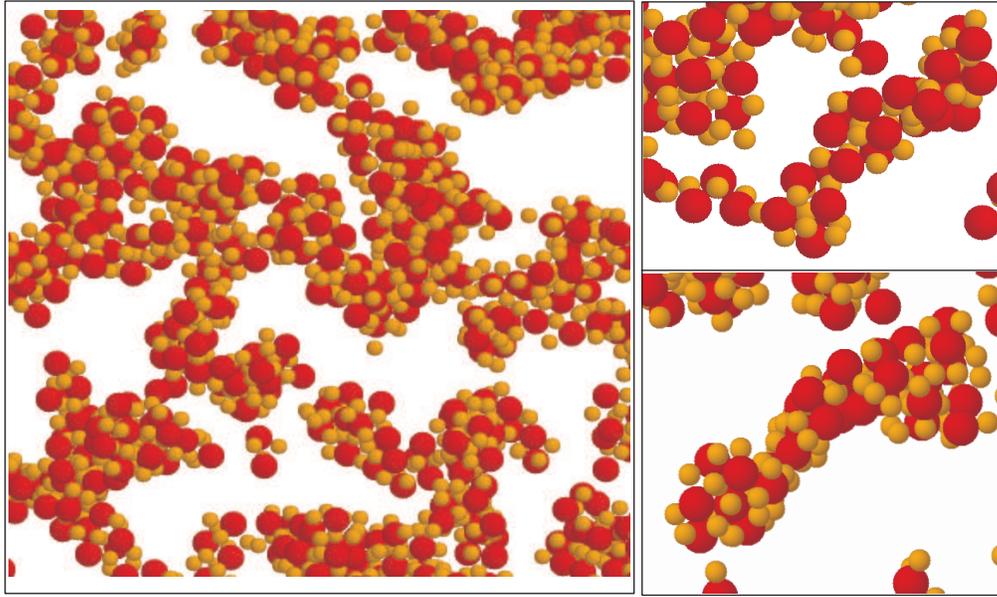
La figure 4.22 montre que la courbe calculée pour  $t = 2$  s coïncide avec la courbe ex-



**Fig. 4.22.** Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  normalisé à  $1/d_1$  avec  $d_1$  le diamètre des particules d'alumine : résultats obtenus pour le système alumine AKP30-silice SP03B à  $R = 22\%$ .

périmentale. La "taille" des agglomérats obtenus pour ce temps correspond à celle des agglomérats analysés dans le granulomètre laser. Des images de la simulation à  $t = 2$  s sont présentées sur la figure 4.23. Les agglomérats présents sont assez petits (42 particules en moyenne). Pour les durées de simulation les plus longues, la taille des amas prédite par les simulations est plus grande que la taille des amas dans la suspension. Il faut clairement incriminer l'écoulement présent dans la cellule du granulomètre qui a pour effet une destruction partielle des amas. Les agglomérats analysés au granulomètre laser ne sont pas les agglomérats des suspensions mixtes au repos mais sont des agrégats primaires résultant de leur destruction.

Pour des valeurs de  $q$  supérieures à  $1/Rg$ , on constate une variation quasi linéaire de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(q)$ . Une telle loi est souvent interprétée comme une preuve du caractère fractal des objets diffusants. La caractéristique d'une telle microstructure est l'invariance par dilatation. Autrement dit, l'agrégat est semblable à lui-même quelle que soit l'échelle d'observation. Cela a pour conséquence que le nombre de particules élémentaires,



**Fig. 4.23.** Images extraites de la simulation de dynamique Brownienne pour  $R = 22\%$  à  $t = 2$  s.

identiques, de dimension  $d_1$  dans un agrégat de rayon de giration  $Rg$  est de la forme :

$$N = C \left( \frac{Rg}{d_1} \right)^{D_f}, \quad (4.8)$$

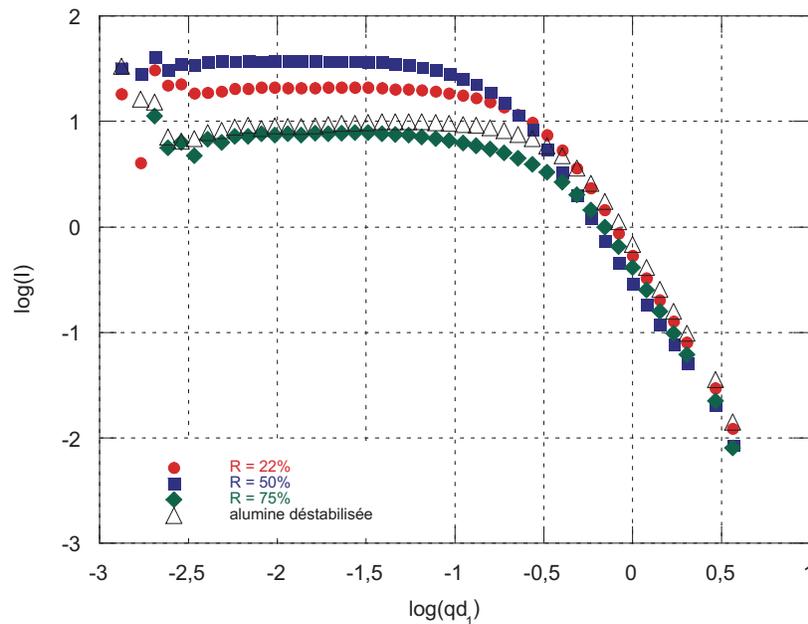
où  $D_f$  est la dimension fractale de l'agrégat. Elle est susceptible de prendre des valeurs comprises entre 1 et 3. En conséquence,  $\log(I)$  en fonction de  $\log q$  est une droite de pente  $-D_f$ . Dans l'exemple de la figure 4.22,  $D_f$  est égal à 2,5 ( $\pm 0,1$ ). Cette valeur est alors à comparer aux prédictions des modèles. Par exemple, une telle interprétation est donnée par Kim et al. [81] pour des suspensions d'hétéroagglomération, composées de particules de silice chargées négativement et de particules de silice couvertes d'alumine chargées positivement ayant des tailles similaires. Il est remarquable que dans ces systèmes, la valeur de  $D_f$  est identique.

En réalité, la structure autosimilaire ne peut exister à toute échelle. La plus petite dimension est la taille de la particule élémentaire,  $d_1$ , et la plus grande le rayon de giration,  $Rg$ . La loi en puissance n'est donc observée que dans un intervalle limité de nombre d'onde  $q$  :

$$\frac{1}{Rg} \leq q \leq \frac{1}{d_1}.$$

Pour parler de régime fractal, il est nécessaire que cet intervalle couvre au moins un ordre de grandeur, ce qui est tout juste le cas dans l'exemple choisi. Dans ces conditions, il est bien difficile de qualifier la structure d'autosimilaire. Remarquons qu'une loi de même type est obtenue pour la diffusion par des objets anisotropes, par exemple des aiguilles ( $D_f = -1$ ) ou des disques ( $D_f = -2$ ) sans faire intervenir le caractère fractal. De ce point de vue, nos amas sont relativement peu anisotropes (voir figure 4.23).

La figure 4.24 présente les résultats expérimentaux obtenus pour différentes compositions.



**Fig. 4.24.** *Système alumine AKP30-silice SP03B avec R=22, 50 et 75% et système alumine seule déstabilisée avec NaCl. Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  normalisé à  $1/d_1$ ,  $d_1$  étant le diamètre des particules d'alumine.*

On constate que le rayon de giration diminue lorsque la teneur en silice augmente. Ceci est en accord avec les résultats des simulations qui montrent un ralentissement des cinétiques de croissance et de réorganisation.

En outre, sur la figure 4.24 est également reportée une courbe expérimentale obtenue pour une suspension d'alumine déstabilisée par du chlorure de sodium. Dans cette suspension, la force ionique est grande et les interactions électrostatiques sont très faibles. Le comportement de cette suspension est alors gouvernée par les attractions de van der Waals et peut être assimilé au comportement de suspensions de particules d'alumine non chargées. La courbe expérimentale obtenue pour une telle suspension est similaire aux courbes du

système mixte, ce qui est conforme aux résultats des simulations effectuées au paragraphe précédent.

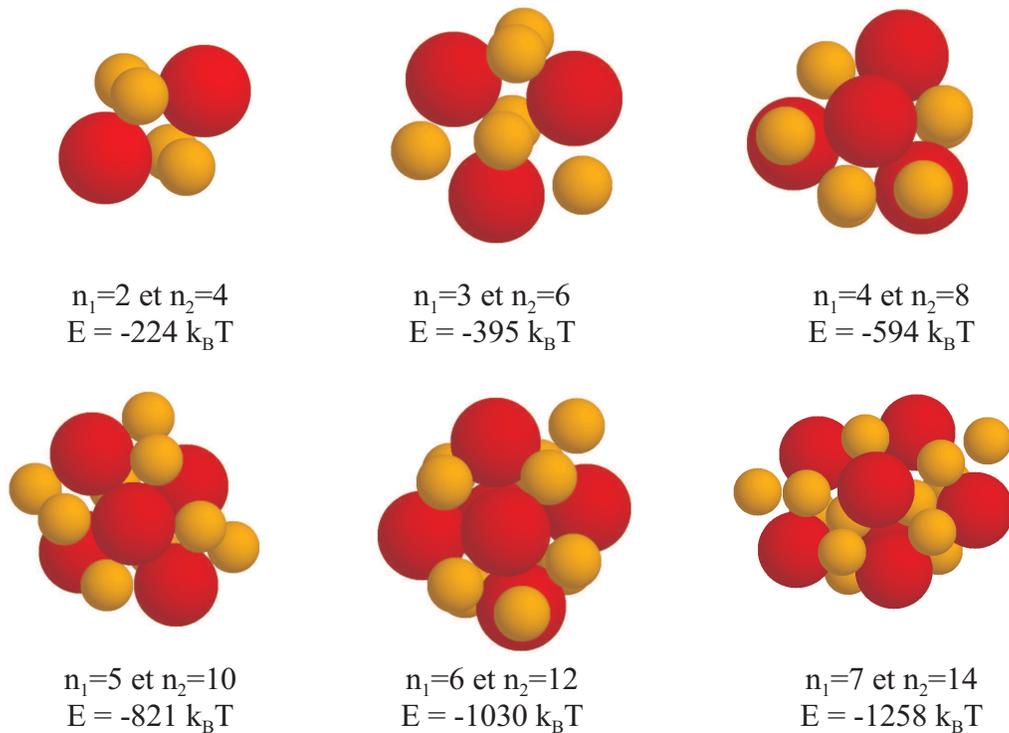
## 4.4 Analyse des agglomérats primaires et systèmes d'énergie minimale

Les premiers agglomérats obtenus résultent de l'organisation de quelques particules entre elles. Ces agglomérats primaires doivent se structurer de façon à minimiser leur énergie pour être stables. Leurs configurations ont été recherchées à l'aide de simulations de minimisation globale utilisant la méthode de Basin Hopping présentée au chapitre 2. Les différentes configurations étudiées ont été obtenues en faisant évoluer le système par un algorithme de dynamique Brownienne pour des températures très élevées ( $T > 1000$  K). Ces températures sont bien évidemment irréalistes, mais elles permettent de créer des déplacements suffisants pour avoir une évolution significative de l'énergie du système. Le nombre de pas de dynamique Brownienne a été fixé en fonction des systèmes étudiés. Les simulations ont été réalisées plus particulièrement avec les potentiels d'interaction correspondants à  $R = 22\%$  et  $R = 50\%$ .

### a) Simulations de minimisation globale pour $R = 22\%$

Les simulations ont été réalisées pour des amas composés de 6 à 21 particules. Ceux-ci contiennent tous un nombre de particules de silice égal au double de celui d'alumine, ce qui est la proportion utilisée dans les simulations de dynamique Brownienne. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 4.25.

Les agglomérats stables ont des formes plutôt symétriques et toutes les configurations montrent que le contact entre deux particules d'alumine est réalisé par au maximum quatre particules de silice. Les agglomérats sont structurés de telle sorte que les particules de nature différente se trouvent dans le puits de potentiel DLVO de  $-14k_B T$  et celles de même nature à des distances de séparation où il n'y a plus d'interaction répulsive entre elles, c'est-à-dire environ 515 nm pour les particules d'alumine et 375 nm pour les particules de silice. Ces distances sont un peu supérieures à celles trouvées sur les courbes de



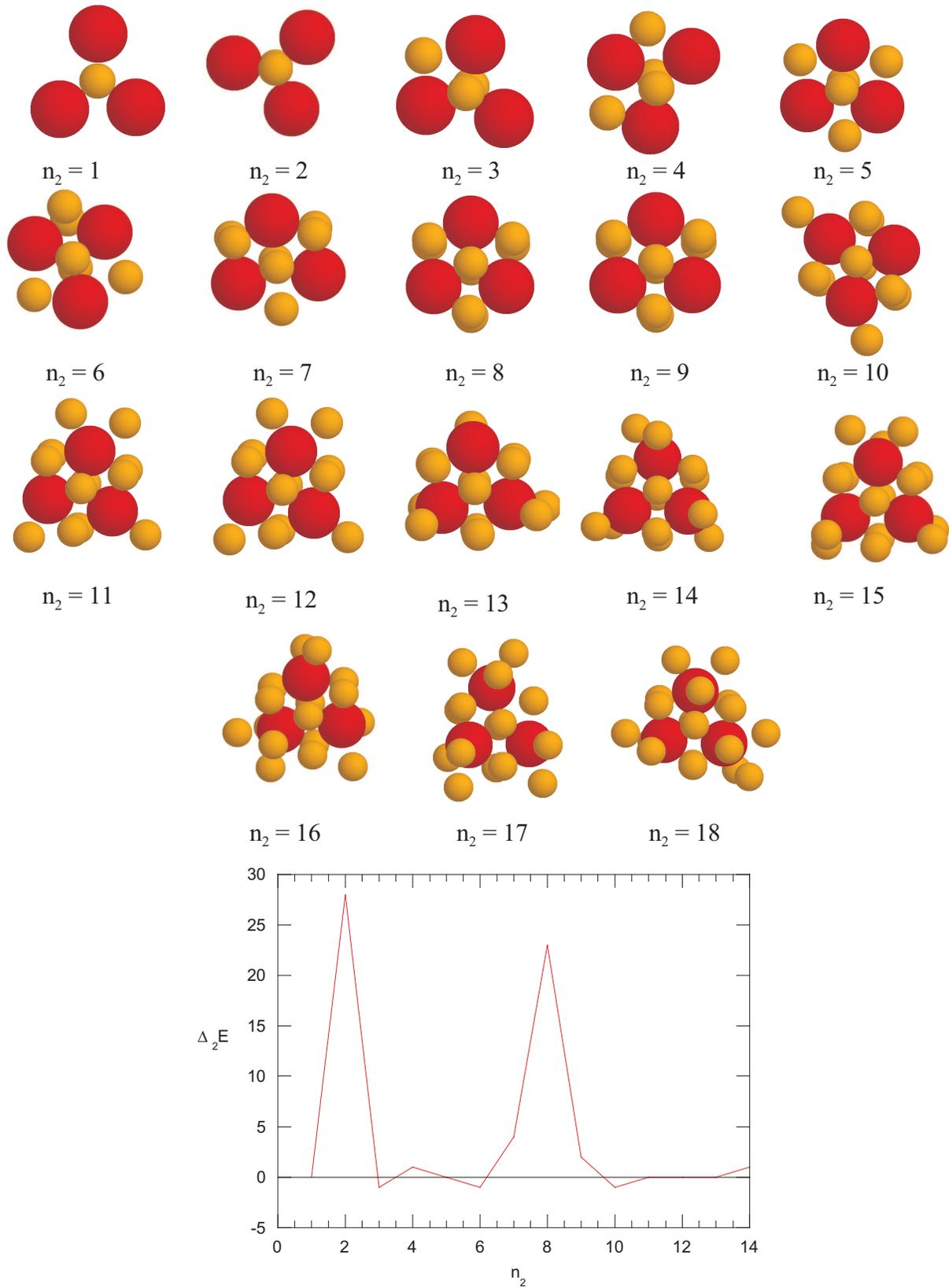
**Fig. 4.25.** Résultats des simulations de minimisation globale pour  $R = 22\%$ .

distribution radiale en dynamique Brownienne. Dans ces dernières, il existe des interactions répulsives faibles entre les particules de même nature.

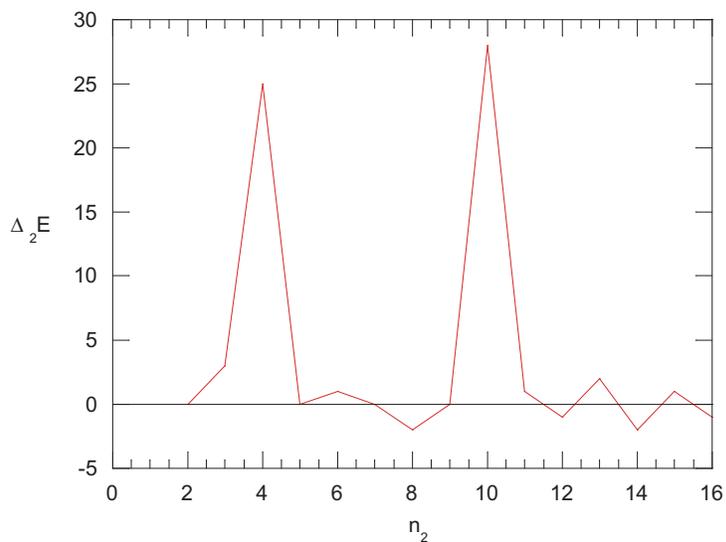
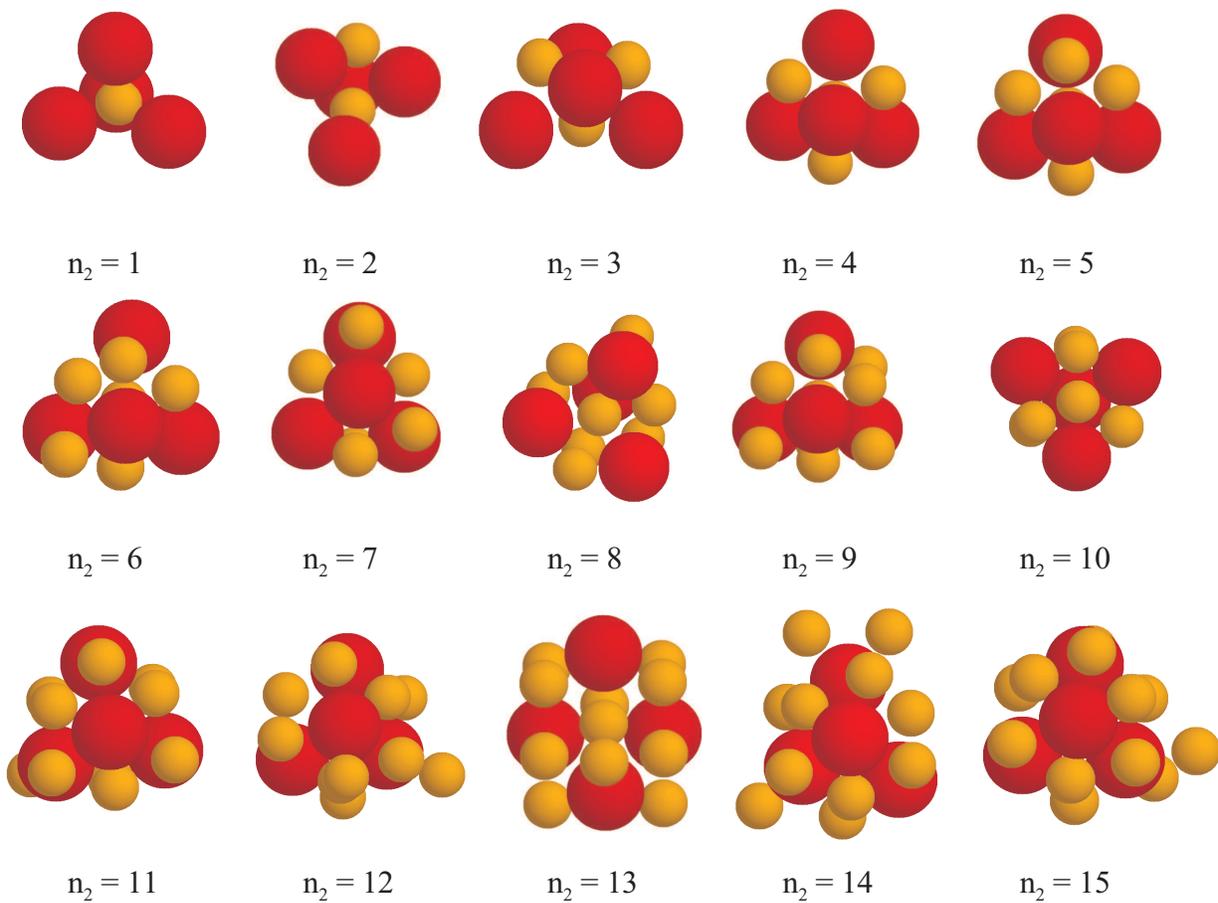
#### b) Simulations de minimisation globale pour $R = 50\%$

A  $R = 50\%$ , le nombre de particules de silice est 7 fois supérieur à celui de l'alumine et au début du processus d'agglomération, toutes les particules de silice ne sont pas agglomérées. Leur nombre dans les agglomérats primaires peut varier. La recherche de ces derniers a donc été réalisée avec un nombre fixe de particules d'alumine ( $n_1$ ) et un nombre croissant de particules de silice ( $n_2$ ). Les configurations obtenues pour  $n_1 = 3, 4$  et  $8$  sont représentées respectivement sur les figures 4.26, 4.27 et 4.28.

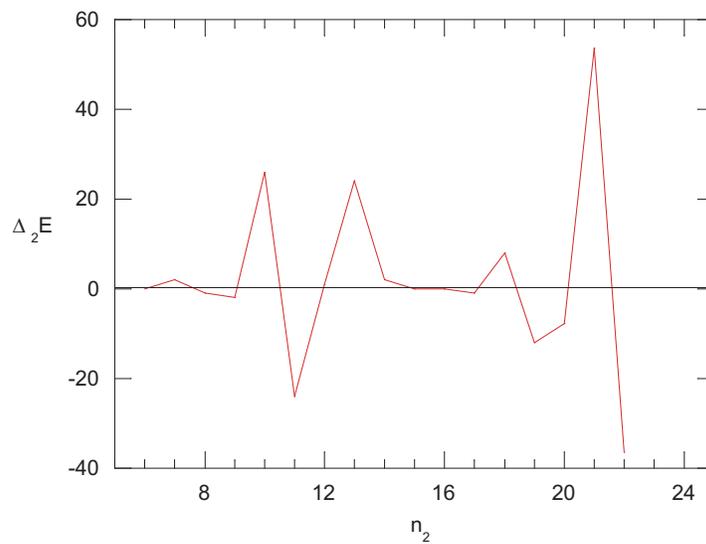
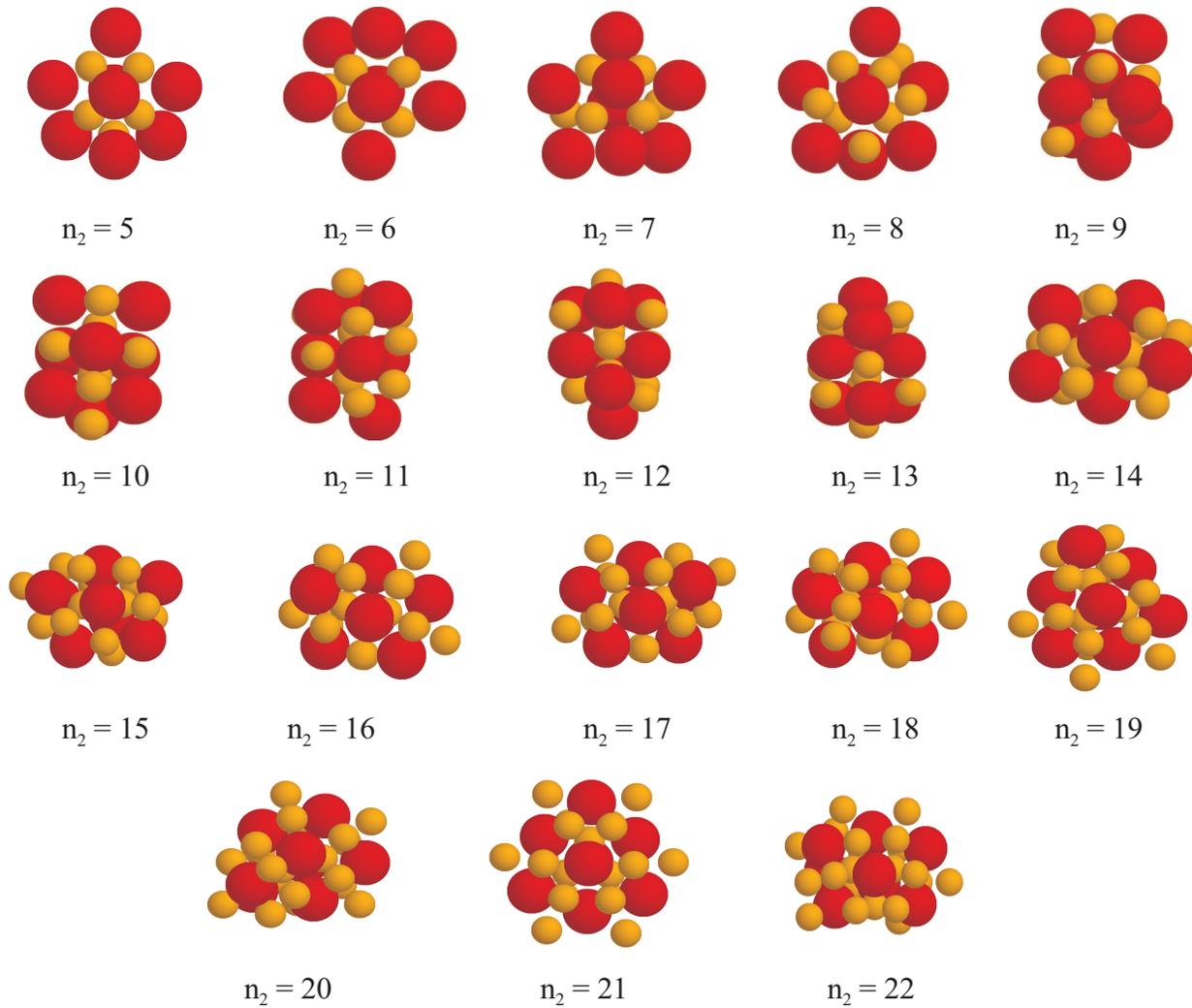
Par analogie avec la physique des amas métalliques, les agglomérats les plus stables parmi ces configurations ont été recherchés. Ceux-ci correspondent aux agglomérats qu'il est le plus probable d'obtenir à l'équilibre à basse température. La méthode utilisée repose sur l'analyse de la dérivée seconde de l'énergie  $\Delta_2 E$  en fonction de la taille des amas  $N$  [82].



**Fig. 4.26.** Résultats des simulations de minimisation globale pour  $R = 50\%$  : configurations obtenues pour 3 particules d'alumine avec un nombre croissant de particules de silice et courbe montrant l'évolution de la dérivée seconde de l'énergie en fonction du nombre de particules de silice.



**Fig. 4.27.** Résultats des simulations de minimisation globale pour  $R = 50\%$  : configurations obtenues pour 4 particules d'alumine avec un nombre croissant de particules de silice et courbe montrant l'évolution de la dérivée seconde de l'énergie en fonction du nombre de particules de silice.



**Fig. 4.28.** Résultats des simulations de minimisation globale pour  $R = 50\%$  : configurations obtenues pour 8 particules d'alumine avec un nombre croissant de particules de silice et courbe montrant l'évolution de la dérivée seconde de l'énergie en fonction du nombre de particules de silice.

---

En notant  $E_N$  l'énergie minimale d'un agrégat de  $N$  particules,  $\Delta_2 E$ , appelée également fonction de stabilité, peut être calculée à partir de la formule approchée suivante :

$$\Delta_2 E = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N. \quad (4.9)$$

Les maxima de la courbe  $\Delta_2 E = f(N)$  correspondent aux compositions des agglomérats les plus stables, appelés clusters magiques et les minima à celles les moins stables. Dans le cas des hétéroagglomérats étudiés, la variation de l'énergie seconde a été calculée en fonction du nombre de particules de silice ajoutées pour un nombre de particules d'alumine fixe. Les courbes obtenues sont reportées sur les figures 4.26, 4.27 et 4.28.

Pour trois particules d'alumine, deux maxima apparaissent sur la courbe  $\Delta_2 E = f(n_2)$  respectivement pour  $n_2 = 2$  et 8. Dans les configurations correspondantes, les particules d'alumine sont disposées en triangle et sont reliées par les particules de silice. Ces configurations appartiennent au groupe  $D3h$ , groupe de symétrie auquel appartient, par exemple, la molécule  $PCl_5$  (4 plans miroir et un axe de rotation ternaire). Pour  $n_1 = 4$ , deux maxima sont observés ( $n_2 = 4$  et 10). Les particules d'alumine forment alors un réseau tétraédrique dans lequel les particules de silice s'organisent. Les géométries obtenues appartiennent au groupe  $C3v$ , groupe de symétrie auquel appartient la molécule d'ammoniac (3 plans miroir et 1 axe de rotation ternaire). Pour  $n_1 = 8$ , trois maxima sont observés. Les deux premiers, plus faibles, sont obtenus pour  $n_2 = 10$  et 13, et le troisième, plus grand, pour  $n_2 = 21$ . La configuration correspondante à ce dernier, très symétrique appartient au groupe  $D3h$ .

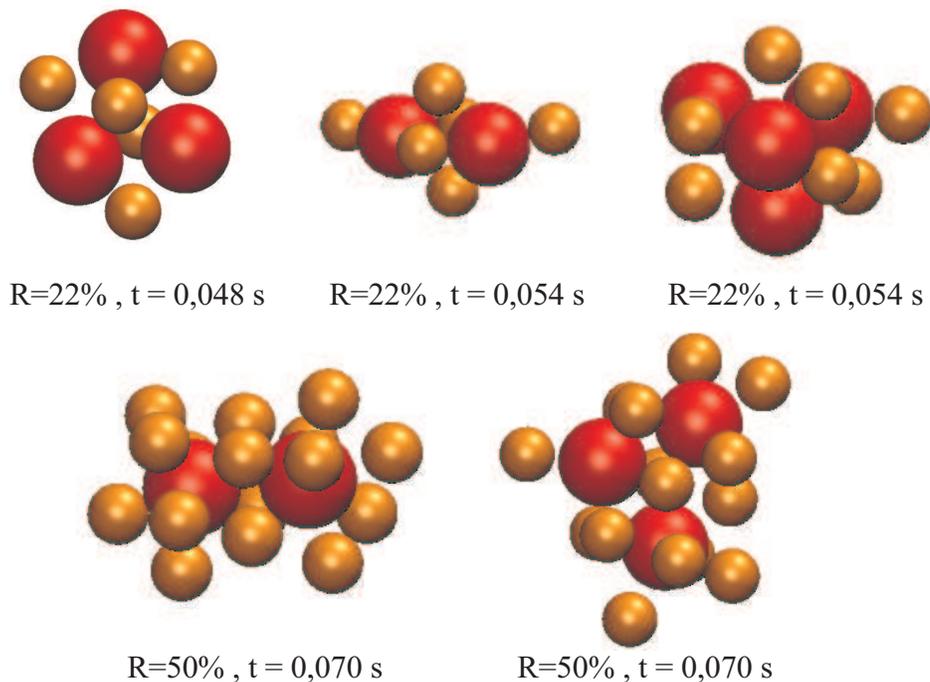
Les symétries observées dans ces amas semblent être propres au système colloïdal mixte considéré. Par exemple, la structure des petits amas métalliques ( $N < 50$ ) composés d'éléments de transitions ou de métaux nobles présentent généralement un motif structural isocaédrique [83]. Quant aux amas mixtes, en particulier ceux composés d'atomes ayant une large différence de taille (par exemple  $AgCu$ ,  $AgNi$ ,  $AgCo$ ,  $AuCu$ ), le motif structural le plus stable est poly-isocaédrique [84]. Selon les tailles et les compositions, les configurations stables appartiennent à des groupes de grande symétrie (par exemple  $D5h$ ) ou à des groupes de plus faible symétrie, ou encore il peuvent présenter un arrangement un peu désordonné. Cependant, dans tous les cas, pour ces amas métalliques de petites tailles, les symétries d'ordre 5 sont favorisées. Les systèmes mixtes alumine AKP30-silice SP03B ne montrent pas cet ordre de symétrie mais plutôt des symétries d'ordre 3. Les configurations

particulières observées dans les systèmes d'hétéroagglomération peuvent s'expliquer par la présence de forces répulsives entre particules de même nature, qui n'existent pas dans les amas métalliques.

De plus, comme en dynamique Brownienne, les configurations stables font apparaître que les agglomérats se forment par contact entre particules de nature différente disposées de telle sorte que le nombre de contacts alumine-silice soit maximal. Les particules de même nature s'organisent alors de façon à minimiser leur répulsion, c'est-à-dire en maximisant leur distance de séparation.

### c) Discussion par rapport aux résultats de dynamique Brownienne

En dynamique Brownienne, les premiers agglomérats formés ont été analysés pour des temps inférieurs à  $t = 0,1$  s (voir figure 4.29).

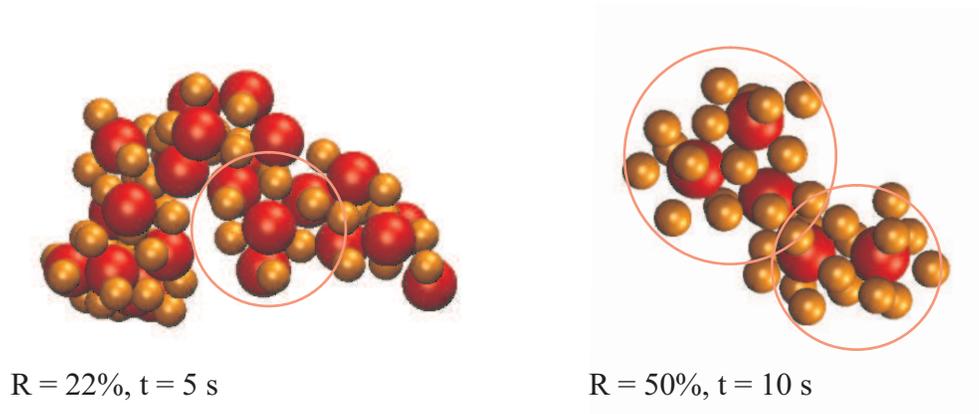


**Fig. 4.29.** Exemples d'agglomérats primaires extraits des simulations de dynamique Brownienne.

Ces agglomérats sont composés en majorité de quelques particules d'alumine associées à un nombre variable de particules de silice. La plupart des configurations observées sont en fait proches de celles obtenues en simulation de minimisation globale. Le processus

---

d'agglomération en dynamique Brownienne résulte donc de la formation de petits agglomérats, qui s'organisent sous des formes assez stables et qui coalescent pour former des agglomérats beaucoup plus grands. En outre, dans les agglomérats obtenus pour des temps supérieurs à  $t = 5$  s, il est possible de retrouver localement une structuration correspondant à celle des agglomérats stables (voir figure 4.30). En dynamique Brownienne, les agglomérats s'organisent localement pour minimiser leur énergie.



**Fig. 4.30.** Exemples d'agglomérats extraits des simulations de dynamique Brownienne : les cercles montrent l'organisation locale semblable à celle des agglomérats primaires.

## 4.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'hétéroagglomération entre particules d'alumine AKP30 et silice SP03B a été étudiée à l'aide de simulations numériques de dynamique Brownienne. Au début de celles-ci, les particules de nature différente s'associent sous la forme de petits agglomérats généralement stables, qui coalescent pour former des agglomérats de taille plus importante. L'analyse de la structure interne de ces agglomérats montre que les particules de nature différente sont en contact alors que celles de même nature sont éloignées. Les résultats obtenus au bout de 10 s ont également montré que les agglomérats étaient plutôt allongés. L'origine de ces formes a été discutée en fonction des compositions étudiées en comparant les cinétiques d'agglomération et de réorganisation des agglomérats.

Les résultats des simulations ont été confrontés à différentes observations expérimentales. Ces dernières réalisées à l'aide essentiellement de tests de sédimentation, de mesures de diffusion de lumière et d'analyses d'images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule

cryogénique se sont révélées cohérentes entre elles. Les suspensions mixtes présentent une structuration particulière, qui se retrouve également dans les simulations. Pour les suspensions alumine AKP30-silice SP03B, le modèle utilisé permet d'avoir une bonne description du système expérimental.

Des simulations de minimisation globale ont également été réalisées pour étudier les configurations stables de petits agglomérats ( $N \leq 30$ ). Ces dernières ont montré des formes particulières, qui favorisent les symétries  $C_{3v}$  et  $D_{3h}$ .

CHAPITRE

5

---

**Simulations du système alumine AKP30-silice Ludox  
TM50**

## 5.1 Introduction

Ce chapitre présente l'analyse de la suspension mixte alumine AKP30-silice Ludox TM50. Etant donnée la grande différence de taille entre les particules, l'analyse numérique du système alumine AKP30-silice Ludox a nécessité le développement de nouveaux algorithmes de simulation de dynamique Brownienne. Ces derniers seront présentés dans une première partie. Puis, les potentiels utilisés ainsi que les résultats des simulations de dynamique Brownienne seront analysés. Ces derniers porteront essentiellement sur l'adsorption de la silice et le principe d'agglomération des particules. Ces simulations seront complétées par des simulations de minimisation globale. Les résultats des simulations seront confrontés aux observations expérimentales pour valider le modèle choisi.

## 5.2 Le programme de dynamique Brownienne

### 5.2.1 Les temps caractéristiques du système

Dans le système alumine AKP30-silice Ludox TM50, les particules ont des tailles très différentes ( $a_1/a_2 = 16$ ). Les temps de relaxation de la vitesse et le temps de diffusion pour chacune des espèces sont donc très différents (voir tableau 5.1).

	alumine ( $d_1 = 400nm$ )	silice ( $d_2 = 25 nm$ )
$\tau_v$	$3,53 \cdot 10^{-8} s$	$7,63 \cdot 10^{-11} s$
$\tau_D$	$0,023 s$	$6,03 \cdot 10^{-6} s$

**Tab. 5.1.** Temps caractéristiques du système alumine AKP30-silice Ludox TM50 avec  $\tau_v$  le temps de relaxation de la vitesse des particules et  $\tau_D$  leur temps de diffusion (voir chapitre 4).

Etant donnée leur petite taille, les particules de silice diffusent beaucoup plus rapidement que celles d'alumine. Dans le cadre des programmes de dynamique Brownienne présentés au chapitre 2, pour respecter les conditions d'intégration de l'équation de Langevin simplifiée, il faudrait prendre un pas de temps très supérieur au temps de relaxation de la vitesse de la silice mais également de l'alumine. Avec un tel pas de temps, un changement significatif des interactions impliquant les particules de silice est observé entre deux instants

consécutifs et l'agglomération entre les différentes particules ne peut pas être modélisée correctement par l'algorithme présenté au chapitre 2. Pour étudier le système alumine AKP30-silice Ludox TM50, d'autres programmes de dynamique Brownienne ont donc été développés. Dans un premier temps, il a été envisagé d'utiliser un algorithme similaire à celui du chapitre 2, mais avec des pas de temps différents pour les particules de silice et d'alumine [85]. La trajectoire des particules de silice était décrite à l'aide d'un pas de temps de  $1,5 \cdot 10^{-9}$  s et toutes les 256 itérations les particules d'alumine étaient déplacées avec un pas de temps de  $3,84 \cdot 10^{-7}$  s. Cet algorithme revient en fait à suivre l'évolution des particules d'alumine toutes les  $3,84 \cdot 10^{-7}$  s en supposant que pendant ce temps, les particules de silice se réorganisent pour atteindre un équilibre énergétique. Cette cinétique est peu réaliste et ne permet pas de décrire précisément les mouvements des particules les unes vis à vis des autres entre deux pas de temps consécutifs pour l'alumine. C'est pourquoi, une solution utilisant un pas de temps unique pour décrire la cinétique des particules a été préférée. Il a donc été choisi de prendre un pas de temps permettant d'intégrer l'équation simplifiée de Langevin pour les petites particules et l'équation complète de Langevin pour les plus grosses.

## 5.2.2 Développement d'un nouvel algorithme

Pour développer un programme qui n'utilise qu'un seul pas de temps, il a d'abord fallu résoudre l'équation de Langevin pour un pas de temps inférieur au temps de relaxation de la vitesse des particules. En effet, dans le cas où  $\delta t \ll \tau_v$ , l'équation de Langevin ne peut pas être simplifiée. Elle est donc intégrée directement à partir "du schéma d'intégration du bruit blanc", méthode déjà citée au chapitre 2. En utilisant les expressions établies par Mannella et al. [54] et Hershkovitz [86], l'intégration de l'équation de Langevin à l'ordre 1, permet de calculer l'évolution de la vitesse des particules aux différents instants successifs :

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + \frac{\sqrt{2k_B T \zeta_1}}{m_1} (\delta t)^{1/2} Y_i + \frac{1}{m_1} \left( -\zeta_1 v_i(t) + \sum_j F_{ij} \{r_{ij}(t)\} \right) \delta t. \quad (5.1)$$

Dans cette équation les variables  $Y_i$  sont comme précédemment des nombres aléatoires non corrélés, distribués selon une gaussienne de moyenne nulle et de variance égale à 1. Connaissant la variation de vitesse des particules en fonction du temps, l'évolution des

positions des particules est alors calculée par l'équation du premier ordre :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t)\delta t . \quad (5.2)$$

Dans le programme de dynamique Brownienne pour le système alumine AKP30-silice Ludox TM50, le système d'équations 5.1 et 5.2 permet de décrire la trajectoire des particules d'alumine. Celle des particules de silice est décrite à partir de l'équation simplifiée de Langevin, d'où :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \sqrt{\frac{2k_B T}{\zeta_2}} (\delta t)^{1/2} Y_i + \frac{1}{\zeta_2} \sum_j F_{ij} \{r_{ij}(t)\} \delta t . \quad (5.3)$$

Pour utiliser cet algorithme, il est donc nécessaire de prendre un pas de temps tel que  $\tau_{vSiO_2} \ll \delta t \ll \tau_{vAl_2O_3}$ . D'après les valeurs données dans le tableau 5.1, le pas de temps devra être compris entre  $10^{-10}$  s et  $10^{-9}$  s. Il apparaît ici une première limitation de cette simulation : en effet, ces faibles valeurs de pas de temps ne permettent pas d'envisager des simulations pour des périodes plus grandes que 0,1 s.

Dans les simulations effectuées, les particules de silice ont été placées initialement sur un réseau cubique et celles d'alumine ont été introduites aléatoirement au sein de ce dernier, de telle sorte qu'il n'y ait aucune interpénétration entre les particules. Cette condition est nécessaire pour éviter toute divergence. Au début de chaque simulation, le vecteur vitesse des particules d'alumine sera initialisé avec une norme égale à la vitesse thermique moyenne calculée à 293 K ( $v_D = \sqrt{(3k_B T)/m_1}$ ) et dirigé dans une direction aléatoire.

### 5.2.3 Vérification de l'algorithme

Avant de mettre en œuvre ce programme avec un grand nombre de particules, des tests ont été effectués pour vérifier la validité de celui-ci.

a) Contrôle de la température : influence de l'ordre du développement et du pas de temps

Le programme faisant intervenir des calculs de vitesse de particules, il est facile de vérifier que l'énergie cinétique engendrée par le déplacement de ces dernières ne dérive pas

au cours du temps. Dans les tests, comme dans les simulations effectuées, celle-ci a été contrôlée uniquement pour les particules d'alumine car ce sont les seules pour lesquelles la vitesse est explicitement connue. Si  $n_1$  représente le nombre de ces dernières, l'énergie cinétique peut alors être exprimée à partir de la relation :

$$\frac{m_1}{2} \sum_{i=1}^{n_1} v_i^2 = \frac{3}{2} n_1 k_B T. \quad (5.4)$$

La température engendrée par leurs déplacements est alors calculée à l'aide de l'expression :

$$T(t) = \frac{m_1}{3n_1 k_B} \sum_{i=1}^{n_1} v_i^2. \quad (5.5)$$

Un suivi de la température moyenne engendrée tous les  $M$  pas de temps a alors été réalisé au cours de la simulation pour observer d'éventuelles dérives.

$$\bar{T} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M T(t) \quad (5.6)$$

Cette méthode de vérification a d'abord été utilisée pour analyser l'influence de l'ordre de développement de l'équation de Langevin et celle du pas de temps. La température moyenne engendrée par le déplacement de la particule a été calculée dans chaque cas sur un million d'itérations.

### **Effet de l'ordre de développement :**

Des simulations ont été effectuées sur des systèmes composés d'une seule particule d'alumine avec l'équation de Langevin intégrée à l'aide de développements à différents ordres. Dans ce cas, aucune force interparticulaire n'est prise en compte. Les développements ont donc été réalisés sans les termes contenant les composantes de ces forces à partir des formules données dans les publications de Mannella et al. [54] et Hershkovitz [86]. Le pas de temps utilisé est de  $\delta t = 10^{-9}$  s. Les températures moyennes obtenues au bout de 0,1 s sont reportées dans le tableau 5.2.

Dans le cas des ordres 1 et 3/2, l'écart à la température imposée (293 K) est d'environ 4 K, alors que pour les ordres 2 et 5/2, celui-ci est nul. Le fait d'augmenter l'ordre dans le développement des formules de Langevin diminue l'écart entre la température calculée et 293 K.

Ordre	Température moyenne (en K)	Ecart à 293 K (en K)
1	297	+ 4
3/2	289	- 4
2	293	0
5/2	293	0

**TAB. 5.2.** *Températures moyennes calculées en fonction du dernier ordre considéré dans le développement de l'équation de Langevin.*

**Influence du pas de temps :**

Des simulations avec une seule particule d'alumine ont également été effectuées pour différents pas de temps en utilisant l'équation de Langevin intégrée à l'ordre 1. Le tableau 5.3 regroupe les températures moyennes calculées à partir du déplacement de la particule d'alumine. Plus le pas de temps est petit, plus le résultat est proche de 293 K.

Pas de temps	Température moyenne (en K)	Ecart à 293 K (en K)
$10^{-9}$ s	297	+ 4
$10^{-10}$ s	293	0
$10^{-11}$ s	293	0

**TAB. 5.3.** *Températures moyennes calculées en fonction du pas de temps.*

**Solution retenue :**

La précision des résultats semble pouvoir être améliorée en augmentant l'ordre avec lequel est intégrée l'équation de Langevin. Cependant, l'introduction d'ordres supérieurs à 1 nécessite le calcul des dérivées des forces d'interaction. Un autre moyen plus simple d'augmenter cette précision consiste à utiliser un pas de temps plus petit tout en conservant un développement à l'ordre 1. La difficulté est de prendre un pas de temps qui n'est pas trop petit pour conserver la validité du modèle choisi en veillant également à ne pas trop accroître le temps de calcul. La solution retenue est de prendre un modèle développé à l'ordre 1 et un pas de temps de  $5 \cdot 10^{-10}$  s.

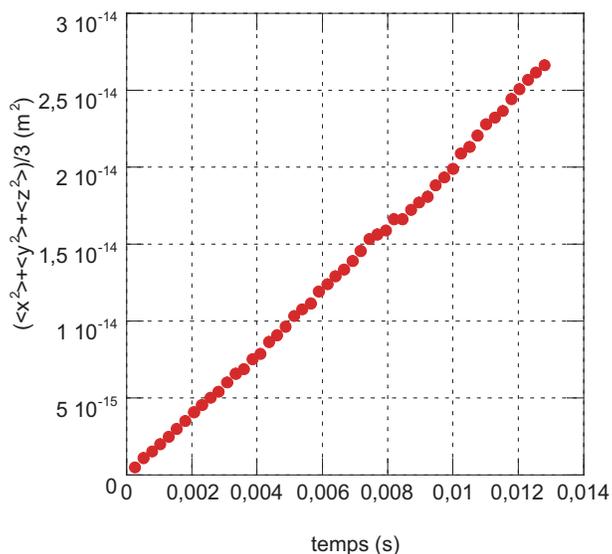
---

## b) Contrôle de l'équation de diffusion

Des simulations ont été effectuées avec une seule particule d'alumine pour vérifier si l'algorithme proposé vérifiait la relation de diffusion d'Einstein donnée par la relation :

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (5.7)$$

où  $x$  représente le déplacement de la particule selon la direction  $\vec{x}$ ,  $D$  le coefficient de diffusion de la particule considérée et  $t$  le temps d'analyse. La figure 5.1 montre l'évolution de  $(\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle)/3$  en fonction du temps pour 1000 simulations effectuées avec un pas de temps de  $\delta t = 5.10^{-10}$  s. La courbe obtenue est linéaire, ce qui est cohérent



**Fig. 5.1.** Evolution de  $(\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle)/3$  en fonction du temps.

avec la relation d'Einstein. En outre, le coefficient de diffusion obtenu à partir de la pente de cette droite est de  $D = 1,06.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . La valeur théorique donnée par la relation  $D_0 = k_B T / (6\pi\eta a_1)$  est de  $D_0 = 1,07.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . L'adéquation entre ces deux valeurs permet de prouver que l'algorithme présenté respecte la loi de diffusion pour une particule d'alumine isolée.

### c) Conclusion

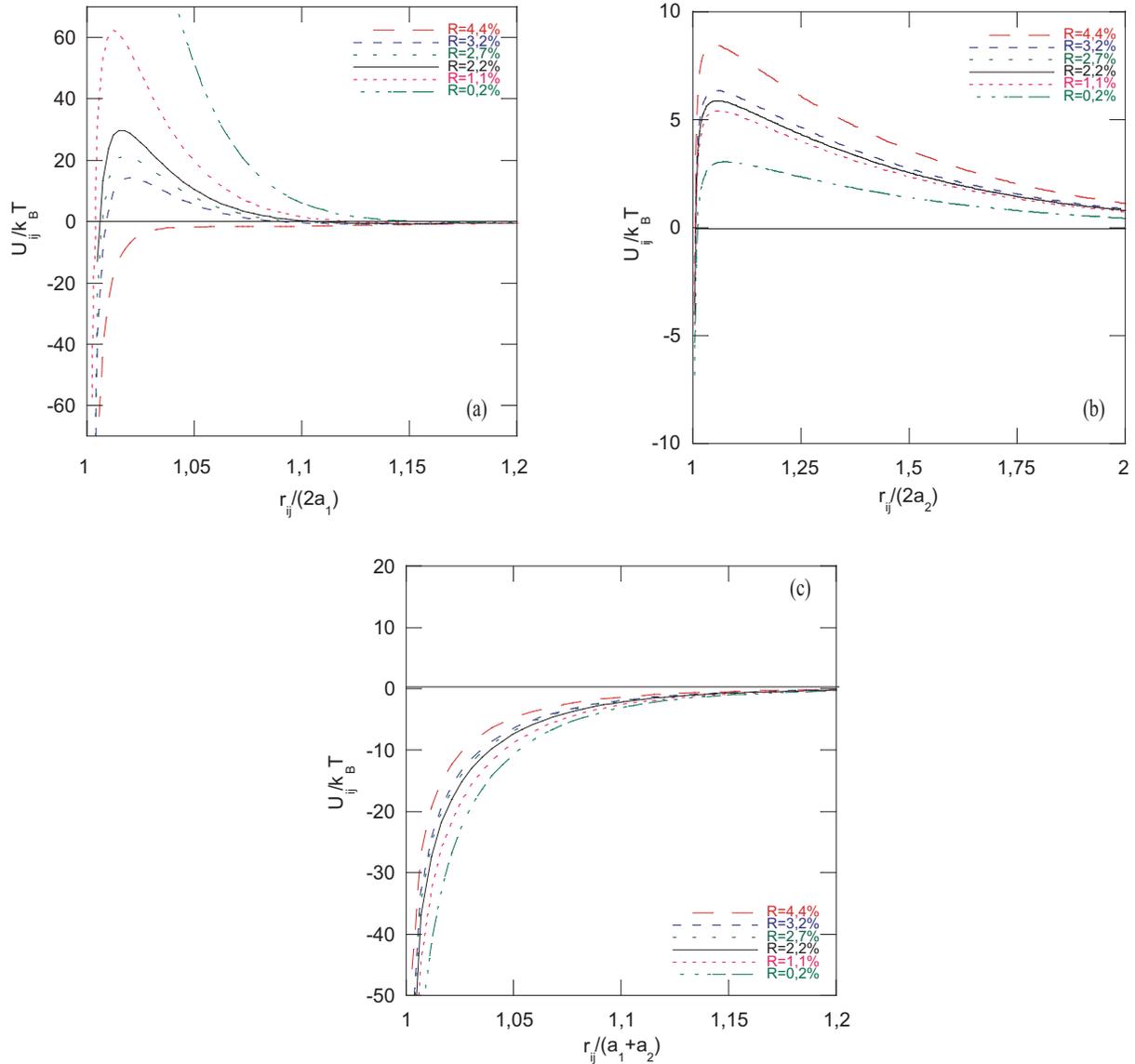
Les différents tests ont montré que les équations 5.1 et 5.2 permettent de décrire la trajectoire et la diffusion d'une particule d'alumine isolée. Cependant, le pas de temps utilisé est faible ( $\delta t = 5 \cdot 10^{-10}$  s), ce qui ne permet pas de simuler le système sur de longues durées. Le temps de diffusion des particules d'alumine étant de 0,023 s, les simulations seront effectuées pour un temps minimum de 0,05 s pour permettre le déplacement de ces particules sur une distance supérieure à leur diamètre.

## 5.3 Les potentiels d'interaction

Le potentiel utilisé pour modéliser les interactions entre les particules est l'extension du potentiel DLVO calculée à partir des expressions de Hamaker et de Healy, Hogg et Fuerstenau (voir chapitre 1). Les différentes compositions utilisées sont celles reportées dans le tableau 3.5. Les valeurs de potentiels de surface utilisées sont les potentiels zêta mesurés par la technique d'acoustophorèse (voir tableau 3.10). La figure 5.2 montre les potentiels utilisés pour les différentes compositions.

Les courbes de potentiels d'interaction sur la figure 5.2c montrent que les particules d'alumine et de silice s'attirent et doivent s'agglomérer quelle que soit la composition utilisée. Au contraire, les courbes de la figure 5.2b présentent une barrière de potentiel pour toutes les compositions. Lorsque les particules de silice se rapprochent, celles-ci subissent des interactions répulsives qui freinent leur agglomération. Cependant, cette barrière n'est pas très élevée ( $< 10k_B T$ ). En ce qui concerne les interactions entre particules d'alumine, deux situations différentes existent selon les valeurs de  $R$  étudiées. Pour  $R$  compris entre 0,2% et 3,2%, les courbes de potentiels alumine-alumine montrent une barrière de potentiel élevée : les particules d'alumine se repoussent entre elles. Quand  $R$  atteint 4,4%, l'alumine est très peu chargée et la courbe ne montre pas de barrière de potentiel (voir figure 5.2c). Les particules d'alumine pour ce pourcentage ont la possibilité de s'agglomérer.

L'interaction DLVO n'étant pas définie au contact des particules, celle-ci a été modifiée



**Fig. 5.2.** Potentiel d'interaction DLVO calculé à partir des formules de Hamaker et de Healy, Hogg et Fuerstenau pour le système alumine AKP30-silice Ludox TM50 : (a) interaction alumine-alumine, (b) interaction silice-silice et (c) interaction alumine-silice.

selon le principe présenté au chapitre 3. Le potentiel DLVO a été tronqué à une distance  $r_{ij} = r_s$  qui dépend de la nature des particules. Les choix correspondants aux différentes interactions sont détaillés plus précisément dans le paragraphe suivant.

La figure 5.2b montre que les interactions silice-silice sont répulsives jusqu'à des distances d'approche très faibles (quelques nanomètres de séparation entre les surfaces des particules). A ces distances, le potentiel DLVO n'est plus valide et il est connu dans la littérature que ce dernier ne permet pas de décrire correctement le comportement des

particules de silice en suspension. La plupart des articles mentionnent en effet qu'il est nécessaire de prendre en compte des forces d'hydratation [87]. Des mesures d'interactions entre particules de silice ont en effet révélé qu'il existait une interaction répulsive entre ces dernières à très faible distance d'approche ( $< 2$  nm). C'est pourquoi dans le système alumine AKP30-silice Ludox TM50, les interactions entre les particules de silice ont été considérées comme répulsives pour toutes les distances de séparation. Le potentiel DLVO a été coupé à sa valeur maximale et remplacé par un potentiel linéaire répulsif aux faibles distances d'approche (ici  $r_s = r_{ss}$ ).

Pour les interactions alumine-alumine et alumine-silice, le potentiel a été tronqué à une valeur de puits de potentiel constante, respectivement  $E_{aa} = -12k_B T$  et  $E_{as} = -14k_B T$ . Pour empêcher la pénétration des particules d'alumine entre elles et d'autre part celle des particules de silice et d'alumine, une force répulsive constante a été introduite pour des distances inférieures respectivement à  $r_{ss} = 1.003(a_i + a_j)$  et à  $r_{sa} = 1.000(a_i + a_j)$ . Le tableau 5.4 reprend les valeurs de coupures des différentes interactions, qui seront utilisées dans les simulations. L'influence des valeurs de  $E_{as}$  et  $E_{aa}$  sera discutée par la suite.

R (%)	Interaction alumine-alumine		Interaction alumine-silice		Interaction silice-silice	
	$r_s/(2a_1)$	$r_{ss}/(2a_1)$	$r_s/(a_1 + a_2)$	$r_{ss}/(a_1 + a_2)$	$r_s/(2a_2)$	$r_{ss}/(2a_2)$
0,2	1,0015	1	1,0405	1,003	1,0752	1,0752
1,1	1,0033	1	1,0338	1,003	1,0590	1,0590
2,2	1,0050	1	1,0282	1,003	1,0564	1,0564
2,7	1,0059	1	1,0258	1,003	1,0564	1,0564
3,2	1,0069	1	1,0245	1,003	1,0550	1,0550
4,4	1,0185	1	1,0156	1,003	1,0480	1,0480

**TAB. 5.4.** Distances de coupure des potentiels d'interaction alumine-alumine, alumine-silice et silice-silice.

## 5.4 Résultats des simulations de dynamique Brownienne

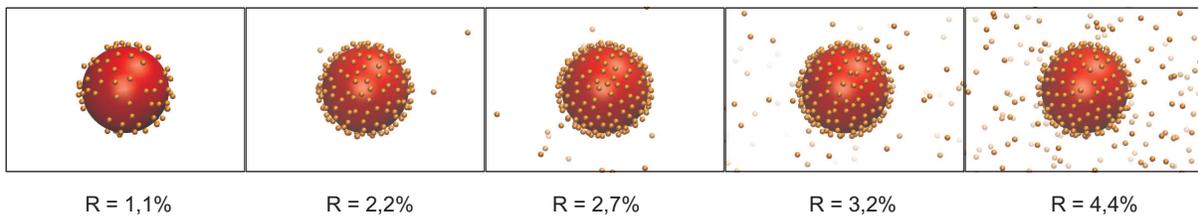
### 5.4.1 Mesures de l'adsorption des particules de silice

#### a) Résultats des simulations

Les résultats expérimentaux sur l'adsorption de la silice ont montré que l'alumine est saturée pour  $R' = 2,75\%$  (voir chapitre 3). En considérant que toutes les particules sont

sphériques, le rapport massique de silice utile pour couvrir toute la surface de l'alumine en formant un réseau hexagonal est  $R' = 14,2\%$ . Aussi, la valeur de  $R'$  obtenue dans les expériences est bien plus faible que celle nécessaire pour recouvrir complètement l'alumine. Les simulations de dynamique Brownienne peuvent alors aider à comprendre ce faible taux de recouvrement.

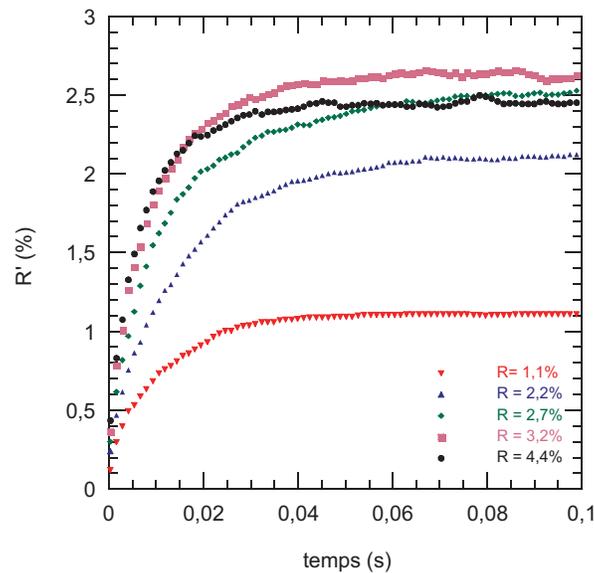
Dans les simulations de dynamique Brownienne, la quantité de particules de silice adsorbées a été déterminée pour les rapports  $R = 0,2 ; 1,1 ; 2,7 ; 3,2$  et  $4,4\%$ . Ces simulations ont toutes été effectuées avec 4 particules d'alumine et respectivement 59, 326, 652, 815, 978 et 1363 particules de silice. La figure 5.3 montre des images extraites de ces simulations pour une particule d'alumine entourée par les particules de silice à  $t = 0,1$  s.



**Fig. 5.3.** Résultats des simulations de dynamique Brownienne effectuées avec 4 particules d'alumine à  $t = 0,1$  s (images obtenues avec VMD [66]).

Pour les valeurs de  $R$  inférieures à  $1,1\%$ , toutes les particules de silice sont adsorbées à la surface de la particule d'alumine. Quand  $R = 2,2\%$ , il reste quelques particules de silice libres dans la suspension. Puis quand  $R \geq 2,7\%$ , on observe qu'il reste de plus en plus de particules de silice dans la suspension. Ces résultats démontrent que la surface des particules d'alumine est saturée lorsque la teneur en silice devient importante.

A partir des résultats des simulations, il est facile de quantifier le taux de particules adsorbées à la surface de l'alumine. La figure 5.4 présente le taux de silice adsorbé ( $R' = m_{SiO_2 \text{ adsorbée}} / m_{Al_2O_3 \text{ introduite}}$ ) en fonction du temps pour les différentes compositions étudiées. Même si les simulations sont assez courtes, la figure 5.4 montre que la quantité de silice adsorbée atteint un plateau sur la plage de temps considérée ( $t < 0,1$  s). La valeur correspondante est égale à la quantité maximale de silice qui peut être adsorbée par les particules d'alumine. Les valeurs obtenues pour les différentes compositions ainsi que les valeurs expérimentales ont été reportées sur la figure 5.5. A titre d'indication, la droite correspondant à  $100\%$  d'adsorption a également été représentée. Les résultats des simulations concordent bien avec ceux des expériences.

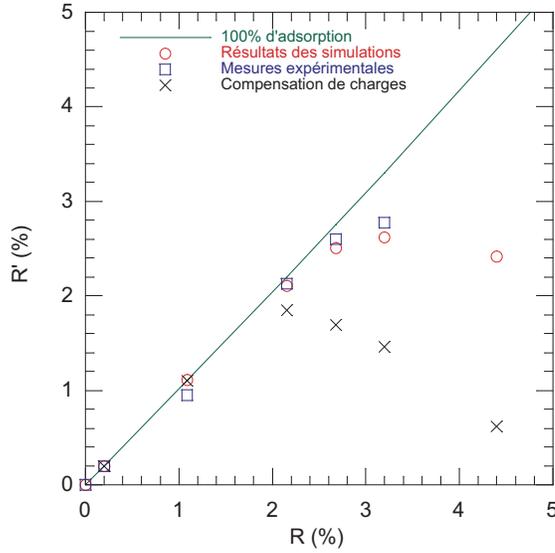


**Fig. 5.4.** Pourcentage de silice adsorbé  $R'$  en fonction du temps pour les différentes compositions étudiées.

#### b) Discussion sur l'adsorption

Les simulations permettent de retrouver les résultats expérimentaux de l'adsorption de la silice Ludox TM50 sur l'alumine AKP30. Dans celles-ci, les particules de silice sont adsorbées à la surface des particules d'alumine en conservant leur potentiel de surface. Ainsi, à la surface des particules d'alumine, les particules de silice continuent à se repousser par interactions électrostatiques. Ce phénomène est à l'origine de la saturation de la surface d'alumine pour des taux de recouvrements faibles. Jusqu'à  $R = 3,2\%$ , plus  $R$  augmente, plus la quantité de silice adsorbée augmente. Ceci peut se comprendre car bien que les interactions répulsives entre les particules de silice augmentent, l'attraction alumine-silice est également plus forte. Par contre, pour  $R = 4,4\%$ , la quantité de silice adsorbée sur l'alumine diminue. Les interactions silice-silice continuent à augmenter, mais parallèlement l'attraction alumine-silice commence à diminuer, provoquant ainsi la diminution du nombre de particules de silice adsorbées.

En traduisant les résultats de l'adsorption en nombre de particules de silice adsorbées sur une particule d'alumine, il est possible de définir le rayon effectif des particules de silice  $a_{2eff}$ . A partir de la figure 5.5, on trouve que la saturation de la surface d'une particule d'alumine est obtenue pour environ 200 particules de silice. En considérant un arrangement



**Fig. 5.5.** Pourcentage de silice adsorbé  $R'$  en fonction de  $R$  : résultats des mesures expérimentales, résultats des simulations, et résultats obtenus avec un raisonnement de compensation de charges.

hexagonal, il est possible de déduire  $a_{2eff}$  à partir de la formule :

$$\frac{\text{Surface couverte par les particules de silice}}{\text{Surface développée par l'alumine}} = \frac{n_{2h} \pi a_{2eff}^2}{4\pi(a_1 + a_2)^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}. \quad (5.8)$$

Le rayon effectif des particules de silice est alors estimé à  $a_{2eff} \approx 29 \text{ nm} \approx 2,3a_2$ . Ce rayon ne change pas significativement selon les compositions, ce qui est cohérent avec la figure 5.2b, qui montre que les interactions silice-silice sont peu différentes pour des distances  $r_{ij}$  correspondantes à  $a_{2eff}$ .

Pour comparaison, on peut citer le système étudié par Gilchrist et al. [88] composé de grandes particules de silice (rayon de 590 nm et de potentiel zêta  $-52 \text{ mV}$ ) et de nanoparticules de polystyrène (rayon de 10 nm et de potentiel zêta  $90 \text{ mV}$ ). La taille de ces nanoparticules est proche de celle des particules de silice Ludox TM50. De même, la longueur de Debye dans leur système est de 9,6 nm, ce qui est comparable à celle des systèmes mixtes alumine AKP30-silice Ludox TM50 ( $\kappa^{-1} = 10 \text{ nm}$ ). Il est intéressant de remarquer que dans le système étudié par Gilchrist et al., le rayon effectif des nanoparticules est de  $a_{2eff} = 2,4a_{nano}$ , ce qui est en bonne adéquation avec les résultats obtenus dans le système alumine-silice étudié ici. Ceci confirme que dans ces systèmes, la saturation doit être due à la répulsion électrostatique entre les petites particules.

Dans le système alumine AKP30-silice Ludox TM50, les particules sont supposées sphériques avec un potentiel de surface constant. Dans le cas d'un électrolyte symétrique, il est alors possible de calculer le nombre de charges ( $Z$ ) portées par chaque particule [15] :

$$Z = 4\pi\epsilon\frac{k_B T}{ze^2}\kappa a^2 \left[ 2 \sinh\left(\frac{1}{2}\frac{ze\psi}{k_B T}\right) + \frac{4}{\kappa a} \tanh\left(\frac{1}{4}\frac{ze\psi}{k_B T}\right) \right]. \quad (5.9)$$

Les résultats obtenus sont recensés dans le tableau 5.5.

R (%)	0,2	1,1	2,2	2,7	3,2	4,4
$Z_1$	12 357	7 708	6 048	5 513	4 987	2 449
$Z_2$	32	43	44	44	46	53

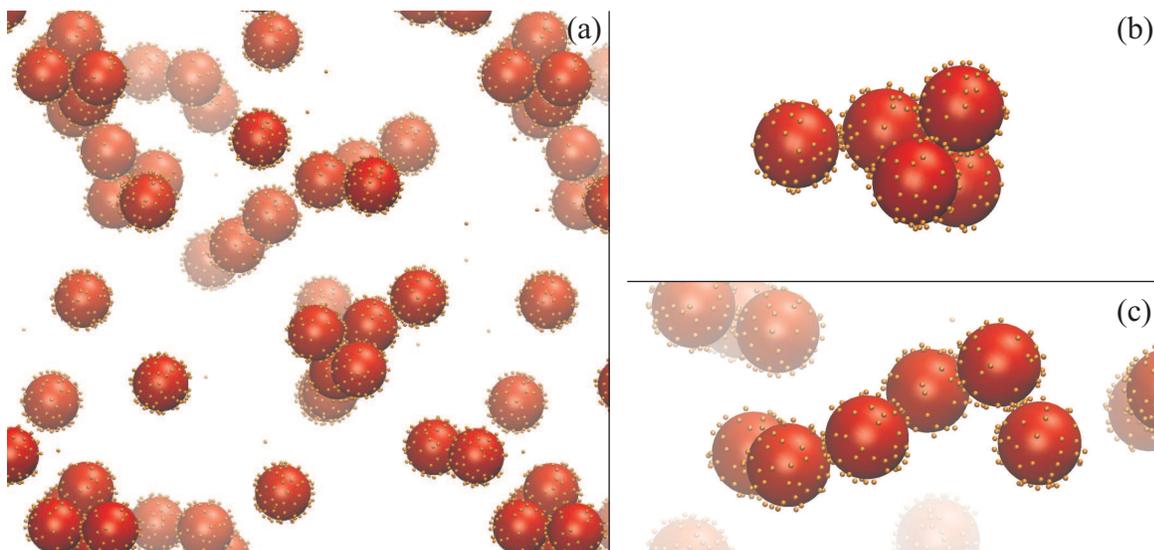
**TAB. 5.5.** Nombre de charges positives portées par une particule d'alumine ( $Z_1$ ) et nombre de charges négatives portées par une particule de silice ( $Z_2$ ).

A partir de ces valeurs, un raisonnement sur la compensation de charges a été effectué pour vérifier si ce dernier pouvait expliquer les résultats d'adsorption. Le nombre de particules de silice adsorbées a été calculé en considérant que les particules de silice peuvent s'adsorber à la surface de l'alumine jusqu'à ce que le nombre de charges négatives ( $Z_2$ ) portées par la silice soit égal à celui des charges positives ( $Z_1$ ) de l'alumine. Ces résultats ont été reportés sur la figure 5.5. Il est clair qu'un tel raisonnement de compensation de charges ne permet pas de retrouver les résultats d'adsorption.

### 5.4.2 Analyse de l'agglomération

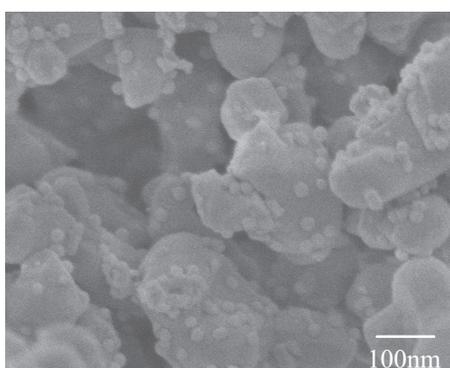
Pour les pourcentages  $R \leq 1,1\%$ , les courbes de potentiels d'interaction entre les particules d'alumine montrent une barrière de potentiel supérieure à  $60k_B T$ . Cette valeur est suffisamment élevée pour éviter l'agglomération de particules d'alumine qui seraient seules en suspension. Au chapitre 3, les tests de sédimentation ont mis en évidence que l'ajout de silice Ludox TM50 provoque l'agglomération de l'alumine AKP30. Le rôle de la silice dans ce phénomène va être analysé par des simulations de dynamique Brownienne.

Une simulation a été réalisée avec  $n_1 = 33$  particules d'alumine et  $n_2 = 2711$  particules de silice. Une image de la simulation à  $t = 0,1$  s est représentée sur la figure 5.6a.



**Fig. 5.6.** (a) Image de la simulation pour  $R = 1, 1\%$ ; (b) et (c) Agglomérats issus de cette simulation (images obtenues avec VMD [66]).

Au cours du temps les particules d'alumine recouvertes de silice se sont agglomérées. Les figures 5.6b et c représentent des agglomérats issus de cette simulation. A titre de comparaison, une image d'une suspension avec  $R = 1, 1\%$  obtenue au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique lors des travaux de Garcia-Perez, a également été reportée sur la figure 5.7. Les images de simulations montrent bien qu'un petit nombre de particules



**Fig. 5.7.** Image de la suspension alumine AKP30-silice Ludox TM50 pour  $R = 1, 1\%$  obtenu au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique.

de silice se trouve entre les particules d'alumine. Ce qui est également le cas sur l'image expérimentale. Bien que les simulations aient été réalisées sur une période de temps assez courte ( $t \leq 0,1$  s), elles permettent de mettre en évidence le début du processus

d'agglomération.

L'agglomération des particules d'alumine au cours du temps se déroule en deux étapes :

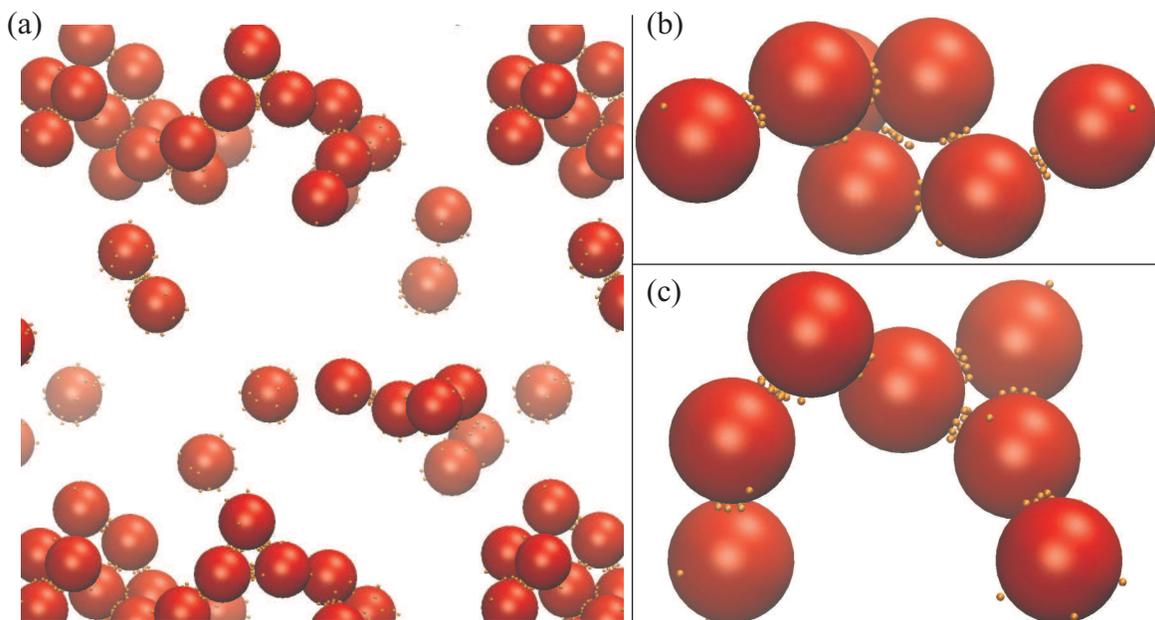
- une première, rapide (finie au bout de 0,02 s), qui correspond à l'adsorption des particules de silice autour des particules d'alumine.
- puis une seconde, plus lente (commençant sur la période observée, c'est-à-dire 0,1 s), qui correspond à la rencontre et l'agglomération des particules d'alumine recouvertes de silice.

Cette deuxième étape est rendue possible par le couplage des interactions répulsives alumine-alumine et attractives alumine-silice. En effet, si deux particules isolées d'alumine se rencontrent, celles-ci ne s'aggloméreront pas car la répulsion qui existe entre elles est trop élevée. Maintenant considérons des particules d'alumine couvertes de particules de silice. Lorsqu'elles se rapprochent, les particules de silice situées entre les deux particules d'alumine subissent une attraction de la part de ces deux dernières, créant ainsi un lien entre elles. Les particules de silice se réorganisent ensuite pour former une "couronne" et si leur nombre est assez élevé, elles permettent l'agglomération des particules d'alumine. Cette agglomération n'est pas due à un effet de déplétion [89]. Cette affirmation est confirmée par les observations expérimentales. Sur la figure 5.7, on peut effectivement voir que les particules de silice co-adsorbées se situent entre les particules d'alumine.

En considérant le scénario d'agglomération décrit ci-dessus, il est alors intéressant de comparer le comportement du système alumine-silice étudié avec celui du système silice-zircone, analysé expérimentalement par Thover et al. [90] et simulé par Liu et Liutjen [12]. Dans le système silice-zircone, les particules les plus larges sont celles de silice et sont non chargées ( $\psi = 0$ ). Les particules de zircone, plus petites (rayon 100 fois plus petit) sont fortement chargées, si bien qu'elles peuvent induire un chargement local de la silice, provoquant l'attraction silice-zircone. Liu et Liutjen modélisent donc ces interactions par le modèle HHF, qui est également celui utilisé pour notre système alumine-silice. Cependant, les paramètres utilisés pour calculer les interactions dans les différents systèmes entraînent des comportements différents. Dans le système étudié par Liu et Liutjen, l'attraction entre la silice et la zircone est active sur une distance de l'ordre de 1 nm, alors que dans le système étudié au cours de cette thèse, l'attraction alumine-silice est active sur des distances de l'ordre de 10 nm. De plus, les particules de silice du système silice-zircone ont un rayon de

300 nm. Ce rayon est beaucoup plus grand que celui des particules d'alumine du système alumine-silice. Aussi, l'attraction silice-zircone est active sur des très petites distances, comparées à la taille de la particule de silice. C'est pourquoi, la coadsorption de particules de zircone entre deux particules de silice est improbable. Dans ce système, le mécanisme d'agglomération observé dans le système mixte alumine-silice est donc impossible.

La question qui se pose alors est celle de la quantité minimale de particules de silice capable de provoquer l'agglomération entre particules d'alumine. Dans les tests de sédimentation, il a été montré que pour  $R = 0,2\%$ , l'agglomération était possible. Pour vérifier, si le modèle utilisé était capable de reproduire ce résultat, des simulations ont également été réalisées pour ce pourcentage avec  $n_1 = 173$  particules d'alumine et  $n_2 = 2571$  particules de silice. La figure 5.8 montre une représentation de la simulation à  $t = 0,1$  s. Comme précédemment, les particules d'alumine sont agglomérées par l'intermédiaire des particules de silice. Il est également remarquable que presque toutes les particules de silice participent à l'agglomération de l'alumine. En effet, la majeure partie de la silice se trouve entre les particules d'alumine.



**Fig. 5.8.** (a) Image de la simulation pour  $R = 0,2\%$  à  $t = 0,1$  s; (b) et (c) Agglomérats issus de cette simulation (images obtenues avec VMD [66]).

Les figures 5.6 et 5.8 montrent en outre des agglomérats qui ont une forme allongée voire en chaîne. Or, les fractions volumiques de sédiment obtenus lors des tests de sédimentation

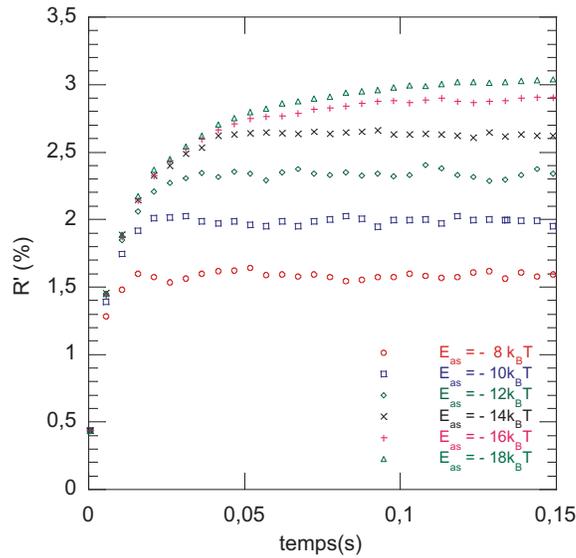
correspondent à un assemblage poreux d'agglomérats. L'empilement d'agglomérats allongés comme ceux observés dans les simulations peuvent expliquer la hauteur et la porosité de tels dépôts. Des structures allongées ont déjà été mentionnées dans la littérature. Par exemple, Kim et al. ont observé aussi bien numériquement qu'expérimentalement la formation d'agglomérats linéaires dans des systèmes composés de deux types de particules sphériques de polystyrène, ayant une taille identique et une charge de surface opposée [9]. Cette configuration a été expliquée par une combinaison d'interactions attractives à courte distance entre particules de charge de signe opposé et répulsives à longue portée entre particules de charge de même signe. Dans le système alumine AKP30 et silice Ludox TM50, où les particules sont de tailles différentes, la formation d'agglomérats allongés sera discutée par la suite.

### 5.4.3 Approximation aux faibles distances d'approche

Pour comprendre les effets des coupures de potentiels sur les résultats des simulations de dynamique Brownienne, des essais ont été effectués avec des valeurs différentes pour  $E_{aa}$  et  $E_{as}$ . Les résultats ont porté sur la mobilité des particules ainsi que sur la quantification de l'adsorption des particules de silice sur celles d'alumine. Pour une même valeur de  $E_{as}$ , quelle que soit la valeur de  $E_{aa}$ , les résultats obtenus étaient semblables. Par la suite, la valeur de  $E_{aa}$  est fixée à  $-12k_B T$ . Les effets de  $E_{as}$  sont détaillés dans les paragraphes suivants.

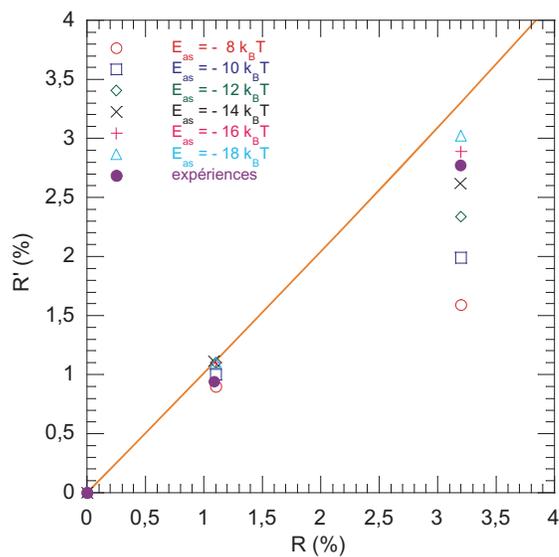
a) Influence de  $E_{as}$  sur l'adsorption de la silice :

Les simulations de dynamique Brownienne ont été réalisées avec 4 particules d'alumine et 326 ou 978 particules d'alumine, ce qui correspond respectivement à  $R = 1,1\%$  et  $R = 3,2\%$  (Cf.  $n_s$  au chapitre 3). Six valeurs de  $E_{as}$  ont été essayées :  $-8k_B T$ ,  $-10k_B T$ ,  $-12k_B T$ ,  $-14k_B T$ ,  $-16k_B T$  et  $-18k_B T$ . Dans toutes ces simulations, des particules de silice sont adsorbées à la surface de celles de l'alumine. Le nombre de particules de silice adsorbées a été dénombré dans les simulations et retraduit en pourcentage massique ( $R'$ =masse de silice adsorbée/masse d'alumine introduite). La figure 5.9 montre l'évolution de ce pourcentage en fonction du temps pour les différentes valeurs de  $E_{as}$  pour  $R = 3,2\%$ .



**Fig. 5.9.** Evolution de la quantité de silice adsorbée  $R'$  en fonction du temps pour différentes valeurs de  $E_{as}$  ( $R=3,2\%$ ).

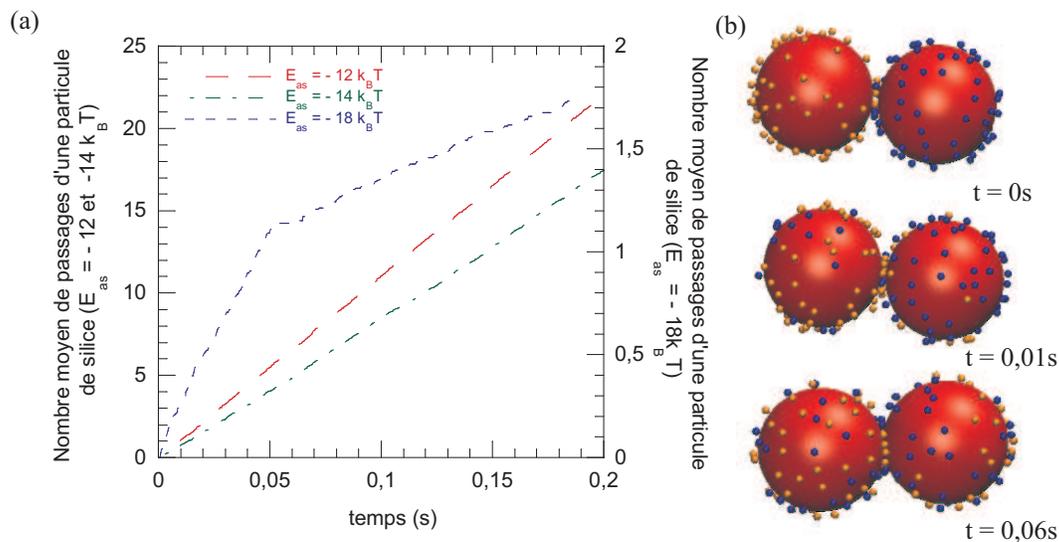
Au bout de 0,1 s, les courbes montrent que la quantité de silice adsorbée a atteint un plateau. Les valeurs correspondantes ont été reportées sur la figure 5.10 pour  $R = 1,1\%$  et  $R = 3,2\%$ , de même que celles trouvées expérimentalement.



**Fig. 5.10.** Quantité de silice adsorbée  $R'$  en fonction du pourcentage de silice introduit  $R$  : comparaison entre les valeurs des simulations et celles expérimentales.

Lorsque  $R = 1,1\%$ , la valeur de  $E_{as}$  n'a pas beaucoup d'influence. Toutes les particules de silice sont adsorbées sur l'alumine, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux. Par contre, quand  $R = 3,2\%$ , la quantité de silice adsorbée dépend de la valeur de  $E_{as}$ . Plus le puits est profond et plus la quantité de silice adsorbée est importante. Des valeurs de  $E_{as}$  comprises entre  $-14k_B T$  et  $-16k_B T$  permettent d'obtenir des résultats cohérents avec les résultats expérimentaux.

b) Influence de  $E_{as}$  sur la mobilité des particules de silice dans les agglomérats :



**Fig. 5.11.** (a) Nombre moyen de passages d'une particule de silice entre les particules d'alumine en fonction du temps pour  $E_{as} = -12k_B T$ ,  $-14k_B T$  et  $-18k_B T$ ; (b) images de la simulation pour  $E_{as} = -18k_B T$ .

Lors de l'agglomération de l'alumine, il a déjà été mentionné qu'une "couronne" de particules de silice se forme entre les particules d'alumine. Au cours du temps, les particules de silice sont mobiles et passent d'une particule d'alumine à une autre par l'intermédiaire de cette couronne. Pour examiner l'effet de  $E_{as}$  sur le nombre de sauts des particules de silice, des simulations ont été effectuées avec un doublet de particules d'alumine couvertes de 82 particules de silice chacune. Les potentiels d'interaction étaient ceux correspondant à  $R = 1,1\%$ . Trois valeurs de  $E_{as}$  ont été testées :  $-12k_B T$ ,  $-14k_B T$  et  $-18k_B T$ .

Au cours des simulations, le nombre de particules de silice qui passent d'une particule d'alumine à une autre a été dénombré. Les résultats sont reportés sur la figure 5.11a. La

---

figure 5.11b illustre le phénomène de mobilité des particules de silice au cours de la simulation pour  $E_{as} = -18k_B T$ . Initialement, les particules de silice appartenant à chaque particule d'alumine ont été différenciées : les unes sont représentées en orange et les autres en bleu. A  $t = 0,06$  s, ces différentes particules de silice sont réparties sur les deux particules d'alumine, ce qui prouve qu'elles sont bien mobiles entre les particules d'alumine. Quand  $E_{as} = -12k_B T$ , chaque particule de silice passe environ 22 fois d'une particule d'alumine à l'autre en 0,2 s. Par contre quand  $E_{as} = -18k_B T$ , cette valeur est 10 fois plus petite. De plus à  $t \approx 0,05$  s, on observe un changement de pente, qui correspond en fait à la mise en contact direct des particules d'alumine (voir figure 5.11b). Pour  $E_{as} = -14k_B T$ , une mobilité intermédiaire est observée. Plus la valeur absolue de  $E_{as}$  est grande, plus la mobilité des particules de silice est faible et plus le contact entre les particules d'alumine semble facilité.

#### 5.4.4 Bilan

Les simulations de dynamique Brownienne ont permis de reproduire la courbe d'adsorption de la silice sur l'alumine obtenue expérimentalement. Elles ont mis en lumière le processus d'agglomération qui intervient dans les premiers instants de mise en suspension des particules pour des pourcentages inférieurs à  $R = 1,1\%$ . Cependant, ces simulations sont longues puisque le pas de temps est de  $5.10^{-10}$  s. Aussi, elles ne permettent pas de simuler des systèmes contenant un très grand nombre de particules. Pour  $R = 3,2\%$  l'agglomération entre particules d'alumine n'a pas été observée sur le temps simulé. Pour compléter ces résultats, des simulations de minimisation d'énergie ont été réalisées.

## 5.5 Complément d'étude par programmes de minimisation d'énergie

### 5.5.1 Structure du programme

Le programme de minimisation d'énergie est un programme de minimisation globale utilisant la méthode de Basin Hopping (voir chapitre 3). Dans le chapitre précédent concernant le système alumine AKP30-silice SP03B, les mouvements étaient obtenus par de la dyna-

mique Brownienne avec une forte température. Ici, étant donné la différence de taille des particules, ces mouvements sont difficiles à mettre en œuvre. En effet, si l'on choisit une température forte ( $>700$  K) et un pas de temps important ( $10^{-7}$  s), pour que les particules d'alumine aient des mouvements significatifs, les particules de silice ont des mouvements très importants. L'agglomérat est complètement éclaté et la phase de minimisation par quenching est longue. En revanche, si on utilise des pas de temps et des températures plus faibles pour limiter les déplacements des particules de silice, les particules d'alumine sont quasiment immobiles. Suite à cette analyse, pour limiter le temps de calcul, les mouvements des particules ont été choisis en fonction des études en cours et seront détaillés directement dans les paragraphes correspondants.

### 5.5.2 Vérification de l'agglomération pour $R = 3,2\%$

Lors des simulations de dynamique Brownienne, l'agglomération des particules d'alumine par l'intermédiaire de celles de silice a été obtenue pour  $R = 1,1\%$ . Par contre, pour  $R = 3,2\%$ , celle-ci n'a pas été observée dans les simulations présentées au paragraphe précédent. De plus, pour ce pourcentage, des simulations de dynamique Brownienne effectuées avec seulement deux particules d'alumine recouvertes du nombre de particules de silice qu'elles peuvent adsorber, n'ont pas non plus montré cette agglomération. Pour comprendre si la non-agglomération des particules d'alumine a une origine énergétique, des simulations de minimisation globale ont été réalisées.

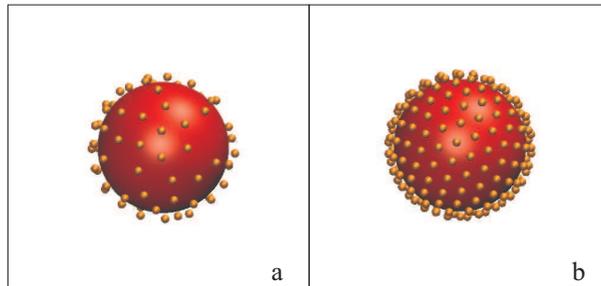
a) Simulations de minimisation pour une particule d'alumine entourée de particules de silice

Les simulations ont été réalisées avec une particule d'alumine recouverte de 83 ou 195 particules de silice respectivement pour  $R = 1,1\%$  et  $R = 3,2\%$ . Ces quantités de silice correspondent au nombre moyen de particules adsorbées dans les simulations de dynamique Brownienne. Initialement les particules de silice ont été placées aléatoirement autour de l'alumine. Durant la phase de mouvement de l'algorithme de minimisation globale, les particules de silice se déplacent à la surface de la particule d'alumine d'une distance ne pouvant pas excéder 5 nm selon une direction aléatoire. Pour cela, deux angles aléatoires

---

sont choisis et la trajectoire des particules de silice est obtenue dans un système de coordonnées sphériques ayant pour origine le centre de la particule d'alumine.

Après 100 pas de minimisation par Basin Hopping, dans le cas  $R = 1,1\%$ , l'énergie globale du système est  $E = -1162k_B T$  et les particules de silice ne présentent pas d'organisation particulière (voir figure 5.12a). L'énergie globale du système est uniquement due aux interactions alumine-silice : les particules de silice se placent autour de l'alumine à une distance qui correspond au puits de potentiel d'interaction alumine-silice (fixé à  $-14k_B T$ ) et  $E = 83.E_{as}$ . Pour  $R = 3,2\%$ , l'énergie globale du système est  $E' = -2516k_B T$  et les particules de silice présentent une organisation quasi-hexagonale à la surface de la particule d'alumine (voir figure 5.12b). L'énergie globale ne peut plus être expliquée uniquement avec les interactions alumine-silice (Cf.  $E' \neq 195 \cdot E_{as}$ ), il est nécessaire de tenir compte des interactions entre particules de silice.

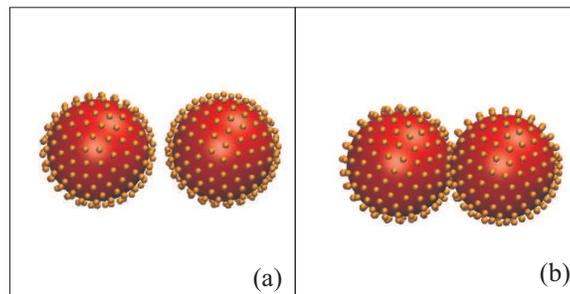


**FIG. 5.12.** Résultats des simulations de minimisation globale pour 1 alumine entourée de particules de silice : (a)  $R = 1,1\%$  : 83 particules de silice ; (b)  $R = 3,2\%$  : 195 particules de silice.

b) Simulations de minimisation pour deux particules d'alumine entourées de particules de silice

Pour  $R = 3,2\%$ , des simulations de minimisation globale ont également été réalisées avec 2 particules d'alumine couvertes de 195 particules de silice chacune. Initialement les particules d'alumine sont placées à une distance suffisante pour éviter leur contact et les particules de silice ont été disposées aléatoirement autour d'elles. Une première phase de "quenching" a été faite (figure 5.13a). Les particules d'alumine ne sont pas en interaction et l'énergie globale du système est de  $E'' = -5005k_B T$  (Cf.  $E'' \approx 2 \cdot E'$ ). Pendant la phase de mouvement, les particules de silice se déplacent autour de la particule d'alumine d'un vecteur ne pouvant excéder 5 nm dans une direction aléatoire et une fois toutes les dix ité-

rations, une particule de silice passe d'une particule d'alumine à une autre pour recréer la mobilité des particules de silice observée dans les simulations de dynamique Brownienne (voir paragraphe 5.4.3). La configuration la moins énergétique trouvée est représentée sur la figure 5.13b. Son énergie est de  $-5137k_B T$ . Les particules d'alumine sont en contact et des particules de silice forment une couronne entre elles. Conformément à ce résultat, l'agglomération à  $R = 3,2\%$  est attendue dans les simulations de dynamique Brownienne.



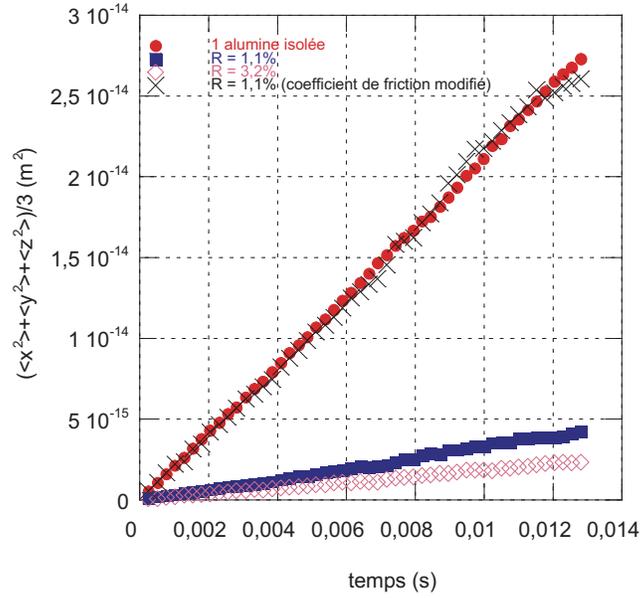
**Fig. 5.13.** Résultats des simulations pour deux particules d'alumine entourées de 195 particules de silice pour  $R = 3,2\%$  : (a) après une étape de quenching ( $E = -5005k_B T$ ) ; (b) après simulation de minimisation globale ( $E = -5137k_B T$ ).

### c) Bilan et discussion

Les simulations de minimisation d'énergie montrent que l'agglomération des particules d'alumine par l'intermédiaire des particules de silice est favorisée pour  $R = 3,2\%$ , ce qui est cohérent avec les tests de sédimentation. En effet, pour ce pourcentage, la hauteur du sédiment obtenu est aussi élevée que pour  $R = 1,1\%$ , ce qui est le signe d'une agglomération des particules. Pourtant, celle-ci est difficile à observer en dynamique Brownienne. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette difficulté.

Les simulations de minimisation d'énergie ont montré que contrairement au cas  $R = 1,1\%$ , pour  $R = 3,2\%$  les particules de silice interagissent entre elles à la surface de l'alumine. Elles ont donc peu de liberté de mouvements, ce qui est un frein à l'agglomération des particules d'alumine.

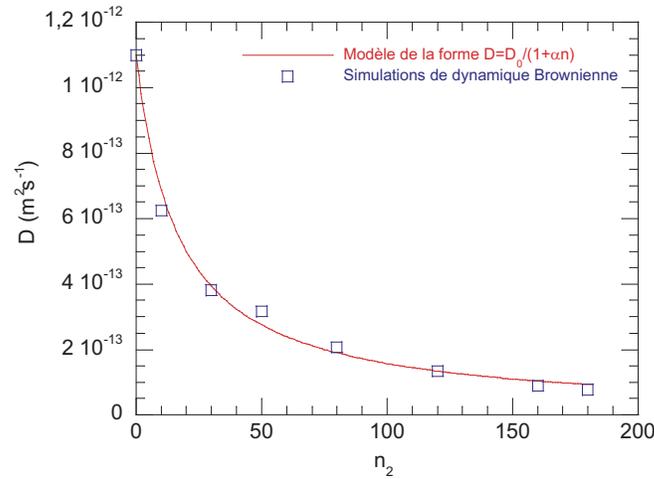
En outre, il a été remarqué en dynamique Brownienne que les particules d'alumine diffusent moins à  $R = 3,2\%$ . La figure 5.14 montre la diffusion d'une particule d'alumine entourée de 83 particules de silice à  $R = 1,1\%$  et 195 particules de silice à  $R = 3,2\%$  calculée à partir de 100 simulations. A partir de la relation  $\langle r^2 \rangle = 2Dt$ , on trouve que



**Fig. 5.14.** Evolution de  $\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle / 3$  en fonction du temps pour 1 particule d'alumine isolée et entourée de 83 particules de silice ( $R = 1,1\%$ ) ou de 195 particules de silice ( $R = 3,2\%$ ), puis pour un système composé d'une particule d'alumine entourée de 83 particules de silice où le coefficient de friction des particules de silice a été divisé par 100.

le coefficient de diffusion de l'alumine couverte de silice est  $D = 1,66 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $R = 1,1\%$  (83 particules de silice) et  $D = 7,85 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $R = 3,2\%$  (195 particules de silice). Dans le cas  $R = 3,2\%$ , l'alumine diffuse donc moins et pour un même temps simulé, il est donc plus difficile pour les particules d'alumine de se rencontrer dans ces simulations.

De plus, les coefficients de diffusion trouvés à  $R = 1,1\%$  et  $3,2\%$  sont bien inférieurs à celui d'une particule d'alumine isolée ( $D_0 = 1,07 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ce phénomène peut s'expliquer en partie par le fait que pour le pas de temps considéré ( $dt = 5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ ), la particule d'alumine se déplace sur de très petites distances, et ses mouvements sont alors affectés par les particules de silice qui créent "un effet de cage" autour d'elle. Plus le nombre de petites particules est grand, plus la diffusion des particules d'alumine semble ralentit. Ceci a été confirmé par des simulations effectuées avec une particule d'alumine et un nombre croissant de particules de silice pour  $R = 1,1\%$ . La courbe 5.15 montre l'évolution du coefficient de diffusion de l'alumine en fonction du nombre de particules de silice adsorbées. Cette courbe montre que l'évolution du coefficient de diffusion en fonction du nombre de



**Fig. 5.15.** Evolution du coefficient de diffusion d'une particule d'alumine ( $D$ ) en fonction du nombre de particules de silice qui l'entourent ( $n_2$ ) pour  $R = 3,2\%$  : résultats obtenus par simulations et à partir de la relation  $D = D_0/(1 + \alpha n_2)$  avec  $\alpha = 0,06$ .

particules de silice suit une loi de la forme :

$$D = \frac{D_0}{1 + \alpha n_2}, \quad (5.10)$$

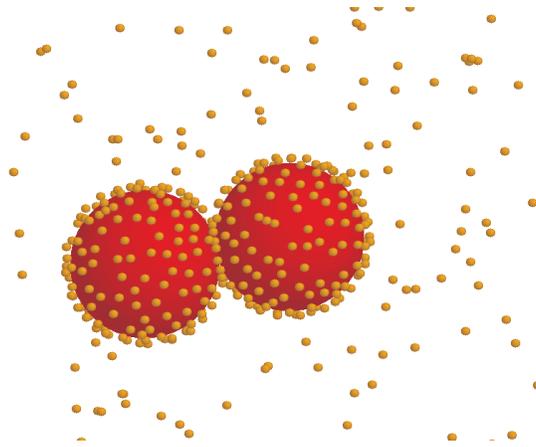
avec  $\alpha$  un paramètre ajustable. Des résultats similaires ont été obtenus par Tokuyama [91] dans le cas de macromolécules entourées par des petits ions. A partir de l'équation de Langevin, cet auteur développe un modèle théorique, qui montre que le coefficient de diffusion des macromolécules diminue quand le rapport entre la charge de la macromolécule et celle des ions ( $Z/q$ ) augmente. Dans ce modèle, les seuls ions présents sont ceux dissociés des macromolécules et le rapport  $Z/q$  représente alors leur nombre. Les résultats trouvés dans les simulations du système mixte alumine-silice sont cohérents avec ce modèle, qui prédit une décroissance du coefficient de diffusion suivant une relation :  $D = D_0/(1 + \alpha Z/q)$ . En outre, ce modèle prévoit une diminution du coefficient de diffusion de la macromolécule lorsque le rapport entre le coefficient de diffusion théorique d'une macromolécule et celui d'un ion augmente. Ceci est également vérifié dans le système alumine-silice. Des calculs de diffusion ont été réalisés pour  $R = 1,1\%$  avec une particule d'alumine entourée de 83 particules de silice en diminuant le coefficient de friction des particules de silice par un facteur 100. Le résultat obtenu, moyenné sur 100 simulations, est reporté sur la figure 5.14.

---

La particule d'alumine a alors un coefficient plus grand :  $D = 1,06 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . On peut alors se demander si la diminution du coefficient de diffusion des grandes particules lorsque le nombre de petites augmente, est un effet réel. On peut en effet penser, que les particules d'alumine peuvent se déplacer en entraînant avec elles, le fluide environnant et les particules de silice. Ce modèle implique des effets hydrodynamiques qui ne sont pas pris en compte dans les simulations effectuées.

En conclusion, le fait de ne pas observer l'agglomération de l'alumine par l'intermédiaire de la silice dans les simulations de dynamique Brownienne à  $R = 3,2\%$ , contrairement à ce qui est attendu d'après les tests de sédimentation, pourrait s'expliquer par une sous-estimation du coefficient de diffusion de l'alumine ou une surestimation du coefficient de diffusion de la silice dans nos simulations. En effet, en dynamique Brownienne, lorsque les particules d'alumine sont totalement recouvertes de silice, les interactions répulsives entre les particules de silice freinent l'agglomération de l'alumine. Pour observer l'agglomération de deux particules d'alumine dans nos simulations, il semble en fait nécessaire qu'elles se rencontrent avant que leurs surfaces ne soient saturées par la silice. Pour vérifier cette hypothèse, une simulation de dynamique Brownienne a été effectuée avec seulement deux particules d'alumine et 490 particules de silice. Initialement, les particules de silice ont été disposées sur un réseau et les particules d'alumine ont été placées à une distance de  $r_{ij} = 1,3d_1$ . Cette distance, faible, doit permettre de limiter les problèmes de diffusion et les particules d'alumine doivent avoir le temps de se rencontrer avant que leurs surfaces ne soient saturées par la silice. L'image de la simulation à  $t = 0,1 \text{ s}$  est reportée sur la figure 5.16. Les particules d'alumine se sont agglomérées et comme dans la simulation de minimisation globale, une couronne de silice s'est formée entre elles.

Les résultats croisés de dynamique Brownienne et de minimisation d'énergie mettent en évidence que les particules d'alumine peuvent s'agglomérer à  $R = 3,2\%$ , ce qui est conforme aux expériences.



**Fig. 5.16.** Image de la simulation de dynamique Brownienne effectuée avec deux particules d'alumine et 490 particules de silice à  $t = 0,1$  s pour  $R = 3,2\%$ .

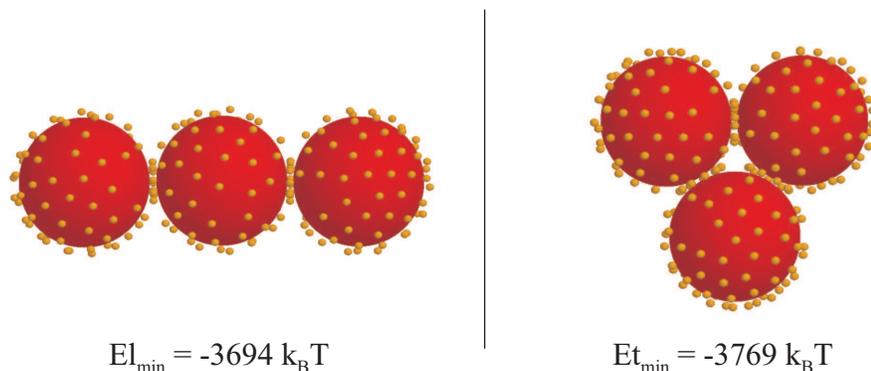
### 5.5.3 Stabilité des chaînes observées en dynamique Brownienne

Lors des simulations de dynamique Brownienne avec  $R = 0,2\%$  et  $1,1\%$ , il a été remarqué que les agglomérats avaient une forme plutôt allongée (voir paragraphe 5.4.2). Pour savoir si ces agglomérats étaient énergétiquement stables, des simulations de minimisation d'énergie ont été réalisées avec 3 particules d'alumine disposées à une distance initiale de  $r_{ij} = 1,2d_1$  l'une de l'autre dans une configuration soit linéaire soit triangulaire. Les particules de silice ont été placées aléatoirement autour de l'alumine. Différents nombres de particules de silice ont été essayés. Pendant la phase de mouvement du programme de minimisation, les particules de silice bougent d'une distance inférieure à 5 nm dans une direction aléatoire à la surface des particules d'alumine qui sont immobiles. Une fois toutes les dix itérations, une particule de silice passe d'une particule d'alumine à une autre. L'alumine ne peut se mouvoir ici que lors de la phase de minimisation locale. Les plus faibles énergies obtenues sont répertoriées dans le tableau 5.6. Les systèmes obtenus avec respectivement 3 particules d'alumine en ligne et en triangle recouvertes chacune de 83 particules de silice sont représentées sur la figure 5.17. Les particules d'alumine s'agglomèrent deux à deux par l'intermédiaire d'une dizaine de particules de silice, qui forment une couronne entre elles.

Les énergies des configurations triangulaires sont toujours plus basses que celles linéaires. Pour un nombre de particules d'alumine donné, plus il y a de contacts alumine-silice, plus l'énergie de l'agglomérat est faible. Les agglomérats linéaires observés en dynamique

N <sub>si</sub> /N <sub>al</sub>	$E_{l_{min}} (k_B T)$	$E_{t_{min}} (k_B T)$
10	-615	-668
30	-1 462	-1 526
83	-3 694	-3 769

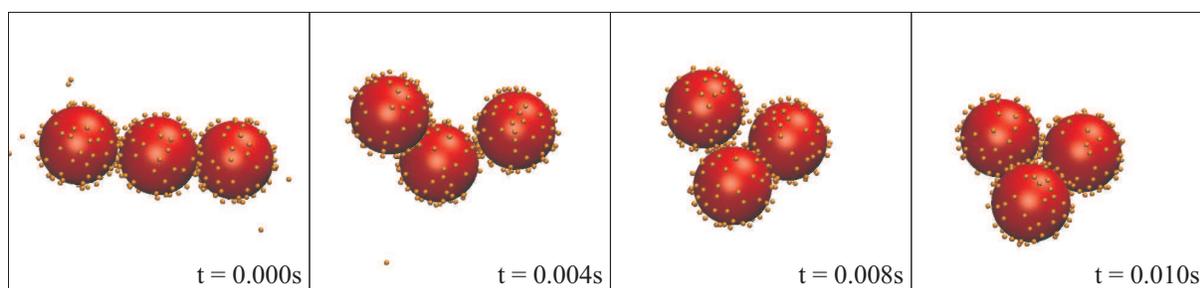
**TAB. 5.6.** Plus faibles énergies obtenues dans les simulations de minimisation d'énergie pour la configuration linéaire ( $E_{l_{min}}$ ) et triangulaire ( $E_{t_{min}}$ ) en fonction du nombre de particules de silice par particule d'alumine ( $N_{si}/N_{al}$ ).



**Fig. 5.17.** Images des configurations d'énergie minimale obtenues avec 3 particules d'alumine recouvertes chacune de 83 particules de silice et placées en configuration linéaire et triangulaire.

Brownienne devraient se refermer pour augmenter les contacts alumine-silice et minimiser l'énergie du système. Pour vérifier cette hypothèse, des simulations de dynamique Brownienne ont été effectuées avec une chaîne isolée de 3 particules d'alumine recouvertes chacune de 83 particules de silice (nombre qui correspond à la quantité de silice adsorbée par une alumine à  $R = 1,1\%$ ). La figure 5.18 montre l'évolution de cette chaîne au cours du temps. Après 0,01 s, les particules ont adopté une configuration triangulaire.

L'analyse croisée des résultats de dynamique Brownienne et de minimisation d'énergie



**Fig. 5.18.** Réorganisation d'une chaîne de 3 particules d'alumine en dynamique Brownienne pour  $R = 1,1\%$

peut permettre de penser que les premiers agglomérats formés dans ce système sont allongés. Lors des tests de sédimentation, ces agglomérats soumis aux forces de gravité sédimentent en formant des dépôts peu compacts. Cependant, ces forces ne sont pas présentes dans les modèles numériques utilisés. Aussi, les simulations montrent que des formes plus compactes sont plus stables. Dans les expériences, il doit être possible d'obtenir ces configurations plus compactes en maintenant sous agitation les suspensions pour éviter l'effet de la gravité. Il a en effet été observé lors de la thèse de Pascual Garcia-Perez qu'une agitation des suspensions pendant plus de 2 heures après le passage à la sonotrode permet d'obtenir des hauteurs de sédiments plus petits que dans le cas de suspensions sans agitation [1].

## 5.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, le système alumine AKP30-silice Ludox TM50 a été analysé à l'aide de simulations numériques. Etant donné le grand rapport de taille entre les particules de nature différente, un nouveau programme de dynamique Brownienne a dû être développé. Les simulations effectuées à partir de ce dernier ont permis de reproduire les courbes expérimentales d'adsorption de la silice. Le phénomène de saturation des particules d'alumine a alors pu être expliqué à l'aide de la combinaison des interactions entre particules. En outre, ces simulations ont montré que les particules d'alumine pouvaient s'agglomérer par l'intermédiaire des particules de silice lorsque le taux de silice est faible. Les agglomérats obtenus se présentent alors sous formes de chaînes. Des simulations de minimisation globale ont montré que ces chaînes ne sont pas stables et doivent se refermer sous des formes plus compactes. Pour ces compositions, les résultats des simulations sont en accord avec les tests de sédimentation. Lorsque le taux de silice devient important ( $R \geq 3,2\%$ ), les simulations de dynamique Brownienne ne montrent pas facilement l'agglomération entre les particules d'alumine, ce qui est en contradiction avec les résultats des tests de sédimentation. Ceci peut s'expliquer par une description trop simple des cinétiques des particules par la dynamique Brownienne. Cependant, en prenant en compte certaines observations, il a été possible d'observer l'agglomération des particules d'alumine par l'intermédiaire de la silice pour  $R = 3,2\%$  par simulation de dynamique

---

Brownienne.

En conclusion, le modèle utilisé pour décrire l'hétéroagglomération a donné des résultats cohérents avec les observations expérimentales : le modèle DLVO semble suffisant pour comprendre le comportement des suspensions étudiées.





---

## **Conclusion et perspectives**

Les travaux de recherche effectués au cours de cette thèse ont consisté à étudier l'hétéroagglomération de suspensions céramiques à l'aide de simulations numériques.

Dans un premier temps, les différents modèles théoriques sur la mise en suspension des oxydes ont été analysés. La théorie de la double couche ainsi que celle du potentiel de paire DLVO ont été retenues pour modéliser les interactions entre les particules en suspension. Ce potentiel est déjà largement utilisé pour expliquer la stabilité de suspensions céramiques composées d'un seul type d'oxyde. Mais l'interprétation de la stabilité de suspensions colloïdales mixtes uniquement à partir de la courbe de ce dernier n'est pas si aisée et il est utile d'avoir recours aux simulations numériques.

Au cours de cette thèse, deux simulations ont donc été développées et utilisées de façon complémentaire pour analyser l'hétéroagglomération. La première est un programme de dynamique Brownienne, qui permet de décrire la cinétique des particules en suspension et la deuxième un programme de minimisation globale, qui permet de rechercher les configurations des agglomérats les plus stables. Ces simulations ont alors été appliquées à des suspensions mixtes alumine-silice analysées expérimentalement. Deux systèmes ont particulièrement été étudiés :

- alumine AKP30 ( $d_1 = 400$  nm) et silice SP03B ( $d_2 = 250$  nm),
- alumine AKP30 ( $d_1 = 400$  nm) et silice Ludox TM50 ( $d_2 = 25$  nm).

Ces derniers ont été considérés comme modèles d'une part pour la pureté et d'autre part pour la sphéricité des particules utilisées. De plus, ils permettent de rendre compte des comportements qu'il est possible d'obtenir lorsque les rapports de taille entre les différentes particules sont peu différents ou au contraire, très élevés.

L'analyse expérimentale de ces systèmes mixtes a permis de modéliser les phénomènes mis en jeu lors du mélange des particules dans l'eau. Ce dernier est composé de trois étapes distinctes :

- 1) mise en suspension des particules d'alumine et de silice,
- 2) mise à l'équilibre du pH par les échanges ioniques entre les surfaces des particules,
- 3) interactions des particules chargées.

Selon ce modèle, les paramètres expérimentaux nécessaires aux calculs des potentiels d'interaction des particules ont été déterminés. Puis, le comportement de suspensions mixtes

---

alumine-silice a été étudié numériquement à partir des différentes simulations citées ci-dessus.

L'analyse numérique effectuée sur le système alumine AKP30-silice SP03B, a permis de mettre en lumière le principe d'agglomération des particules : les particules de nature différentes s'associent sous la forme de petits agglomérats généralement stables, qui coalescent pour former des agglomérats de taille plus importante. Les agglomérats obtenus sont plutôt allongés et métastables. Ces derniers peuvent en effet se réorganiser sous des formes plus compactes. Les résultats des simulations sont cohérents avec les différentes observations expérimentales effectuées sur ce système (tests de sédimentation, mesures de diffusion de lumière et analyses d'images obtenues au MEB-FEG équipé d'une cellule cryogénique). Le modèle choisi pour décrire l'hétéroagglomération permet d'avoir une bonne description du système expérimental dans le cas des suspensions alumine AKP30-silice SP03B. Les simulations de minimisation globale effectuées sur de petits agglomérats ( $n \leq 30$ ) ont également mis en évidence des configurations stables caractéristiques.

Etant donnée la grande différence de taille entre les particules, l'analyse numérique du système alumine AKP30-silice Ludox a nécessité le développement de nouveaux algorithmes de simulation. Ceux de dynamique Brownienne ont permis de reproduire les courbes expérimentales d'adsorption de la silice. De plus, ils ont permis de mettre en lumière le principe d'agglomération entre les particules. Les agglomérats obtenus se présentent sous forme de chaînes. Des simulations de minimisation globale ont montré que ces chaînes ne sont pas stables et doivent se refermer sous des formes plus compactes. Les tests de sédimentation effectués avec ce système sont en adéquation avec ces résultats.

En conclusion, les résultats obtenus dans les simulations pour les deux systèmes mixtes alumine-silice, étudiés au cours de cette thèse, sont cohérents avec les expériences : le modèle choisi est suffisant pour comprendre le comportement des suspensions d'oxydes, où se produit l'hétéroagglomération. En effet, les résultats numériques et expérimentaux ont montré qu'il n'était pas nécessaire d'introduire la notion de dissolution des particules d'oxyde pour comprendre le comportement des suspensions étudiées. En outre, le potentiel DLVO et sa modification aux faibles distances de séparation se sont révélés suffisants pour décrire les interactions entre particules, ce qui peut s'expliquer par le fait que ce sont les forces électrostatiques qui régissent les suspensions d'hétéroagglomération et le

potentiel van der Waals, le plus souvent problématique, n'a alors que peu d'effets.

Les résultats de cette thèse ouvrent également des perspectives de compréhension des procédés de mise en forme utilisant les suspensions d'hétéroagglomération. En effet, ils peuvent permettre d'émettre des hypothèses supplémentaires à celles proposées par Garcia-Perez et al. pour expliquer le principe de formation d'objets sphériques par granulation en voie liquide [1, 2, 3]. Ce procédé simple semble en effet, dépendre essentiellement des suspensions utilisées. Il a déjà été mentionné que les deux systèmes mixtes alumine-silice, étudiés au cours de cette thèse, permettent la mise en œuvre de ce procédé particulier.

Ce procédé de granulation par voie liquide repose sur la préparation de suspensions mixtes selon le protocole présenté au chapitre 3. Les suspensions sont ensuite immédiatement mises en rotation horizontalement sur un agitateur de type "rock'n roll". Après un certain temps, on peut observer la présence de poudre sur les parois des flacons. Si l'on continue la rotation, la poudre se détache et des objets sphériques se forment dans le solvant. On peut alors se demander quels sont les paramètres essentiels qui gèrent un tel procédé.

Les simulations effectuées au cours de cette thèse ont montré qu'il se formait des agglomérats allongés métastables aussi bien dans la suspension alumine AKP30-silice SP03B que dans la suspension alumine AKP30-Ludox TM50. Ceci semble être une condition nécessaire pour mettre en œuvre ce procédé de granulation. On peut effectivement penser, qu'il est nécessaire d'avoir des agglomérats qui peuvent croître rapidement par coalescence pour former la couche de poudre sur les parois et que la formation de billes nécessite une réorganisation importante des poudres agglomérées. Cependant, la présence d'agglomérats allongés métastables ne semble pas suffisante pour obtenir la granulation. En effet, au chapitre 4, les simulations de dynamiques Brownienne ont montré que des suspensions de particules d'alumine fortement attractives (par exemple déstabilisées par NaCl) peuvent présenter également des agglomérats allongés métastables. Or, lorsque ces suspensions sont mises en rotation, la poudre ne se colle pas aux parois des flacons et la formation d'objets sphériques n'est pas observée. Pour expliquer la granulation, il semble en fait nécessaire de comprendre pourquoi les suspensions mixtes s'attachent aux parois. L'une

---

des différences essentielle entre les suspensions d'alumine destabilisées et les suspensions mixtes, est la force ionique. En effet, dans le cas des suspensions mixtes, la force ionique est très faible ( $I \leq 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les charges de surface des particules d'oxyde sont donc peu écrantées et les interactions électrostatiques sont actives sur d'assez grandes distances. On peut alors se demander si ces forces ne sont pas à l'origine d'une interaction électrostatique avec la paroi des flacons, qui permet ainsi la fixation des agglomérats. Dans le cas des suspensions d'alumine destabilisées, les interactions électrostatiques, très faibles, ne seraient donc pas assez fortes pour permettre la fixation des agglomérats sur les parois du flacon.

Suivant ces considérations, le procédé de granulation en voie liquide à partir de suspensions mixtes pourrait être expliqué à partir du modèle suivant :

- 1) préparation d'une suspension mixte : obtention rapide d'hétéroagglomérats allongés métastables ;
- 2) mise en rotation continue : fixation des hétéroagglomérats sur les parois du flacon due aux interactions électrostatiques entre les hétéroagglomérats et la paroi ;
- 3) croissance des agglomérats : les agglomérats coalescent dans la suspension et sur la paroi du flacon car ils ne sont pas stables ;
- 4) détachement de la poudre de la paroi : sous l'effet des forces de la pesanteur, lorsque le poids des agglomérats présents sur les parois devient trop important, ceux-ci se détachent. Les mouvements créés par l'agitation rock'n roll entraîne alors un "enroulement" des agglomérats sur les parois. Les agglomérats s'organisent ainsi sous des formes sphériques.

Ce modèle, faisant intervenir des mécanismes assez complexes, nécessiterait d'être confirmé par d'autres mesures expérimentales.

Les simulations effectuées au cours de cette ont donc finalement permis d'étudier de façon théorique l'hétéroagglomération de particules d'oxydes et de proposer des hypothèses sur le mécanisme permettant l'obtention d'objets sphériques par granulation en voie aqueuse.





---

## Bibliographie

- [1] P. Garcia-Perez. *Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux. Etude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration de sphères en suspension*. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2007.
- [2] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, A. Pringuet, A. Videcoq, and J.-F. Baumard. Agglomeration of alumina submicronparticles by silica nanoparticles : Application to processing spheres by colloidal route. *J. Colloid Interface Sci.*, 313 :527–536, 2007.
- [3] P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, F. Rossignol, and J.-F. Baumard. Heterocoagulation between  $\text{SiO}_2$  nanoparticles and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  submicronparticles ; influence of the background electrolyte. *Colloids Surf. A*, 281 :58–66, 2006.
- [4] T.W Healy, G.R. Wiese, D.E. Yates, and B.V. Kavanagh. Heterocoagulation in mixed oxide colloidal dispersions. *J. Colloid Interface Sci.*, 42 :647–649, 1973.
- [5] G.R. Wiese and T.W. Healy. Solubility effects in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  colloidal dispersions. *J. Colloid Interface Sci.*, 52 :452–457, 1975.

- 
- [6] A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, and M.J. Snowden. Heteroaggregation in colloidal dispersions. *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 62 :109–136, 1995.
- [7] A.M. Puertas, A. Fernández-Barbero, and F.J. de las Nieves. Structure factor scaling in colloidal charge heteroaggregation. *Eur. Phys. J. E*, 18 :335–341, 2005.
- [8] J. M. López-López, A. Moncho-Jordá, A. Schmitt, and R. Hidalgo-Álvarez. Formation and structure of stable aggregates in binary diffusion-limited cluster-cluster aggregation processes. *Phys. Rev.*, 72 :031401, 2005.
- [9] A.Y. Kim, K.D. Hauch, J.C. Berg, J.E. Martin, and R.A. Anderson. Linear chains and chain-like fractals from electrostatic heteroaggregation. *J. Colloid Interface Sci.*, 260 :149–159, 2003.
- [10] J.B. Caballero, A.M. Puertas, A. Fernández-Barbero, and F.J. de las Nieves. Formation of clusters in a mixture of spherical colloidal particles oppositely charged. *Colloids and Surfaces A*, 270-271 :285–290, 2005.
- [11] J. Ryden, M. Ullner, and P. Linse. Monte Carlo simulations of oppositely charged macroions in solution. *J. Chem. Phys.*, 123 :034909, 2005.
- [12] J. Liu and E. Luijten. Colloidal stabilization via nanoparticle halo formation. *Phys. Rev. E*, 72 :061401–10, 2005.
- [13] L. Citeau. *Etudes des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires des sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)*. Thèse de doctorat de l’Institut National d’Agronomie Paris-Grignon, 2004.
- [14] P. Boch. *Matériaux et processus céramiques*. Hermes Science, Paris, 2001.
- [15] W.B. Russel, D.A. Saville, and W.R. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1989.
- [16] R.O. James. Characterisation of colloids in aqueous systems. *Advances in Ceramics*, 21 :349–410, 1987.
- [17] J.-P. Jolivet. *De la solution à l’oxyde : condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes*. Savoirs actuel InterEdition/CNRS Editions, Paris, 1994.
- [18] P. Gareil and G. Peltre. Electrophorèse. *Sciences et Techniques de l’Ingénieur*, page P1815, 1995.

- 
- [19] H. Ohshima. *Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena*. Elsevier, Interface Science and Technology, 2006.
- [20] R.J. Hunter. *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, London, 1981.
- [21] M. Elimelech, X. Jia, J. Gregory, and R.A. Williams. *Particle Deposition & Aggregation : Measurement, Modelling and Simulation*. Butterworth-Heinemann, 1998.
- [22] J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II/Solid-Liquids Interfaces*. Academic Press, 1995.
- [23] B.V. Derjaguin and L. Landau. *Acta Physicochim. URSS*, 14 :633–662, 1941.
- [24] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [25] Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces (Second Edition)*. Academic Press, London, 1992.
- [26] E. Bertrand. *Transitions de mouillage des alcanes sur l'eau : rôle des interactions entre interfaces*. Thèse de doctorat de l'Université PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI Spécialité : Physique des liquides, 2000.
- [27] H.C. Hamaker. The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4 :1058–1072, 1937.
- [28] E.M. Lifshitz. The theory of molecular attractive forces between solid bodies. *Exp. Theor. Phys. USSR*, 29 :94–110, 1955.
- [29] E.M. Lifshitz. The theory of molecular attractive forces between solids. *Soviet Physics JETP*, 2 :73–83, 1956.
- [30] L. Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 70 :125–169, 1997.
- [31] M. Hütter. Local structure evolution in particle network formation studied by Brownian dynamics simulation. *J. Colloid Interface Sci.*, 231 :337–350, 2000.
- [32] R. Hogg, T.W. Healy, and D.W. Fuerstenau. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans. Faraday Soc.*, 62 :1638–1651, 1966.
- [33] B.V. Derjaguin. Friction and adhesion IV : The theory of adhesion of small particles. *Kolloid Z.*, 69 :155–164, 1934.

- 
- [34] S. Bhattacharjee, M. Elimelech, and M. Borkovec. DLVO interaction between colloidal particles : Beyond Derjaguin's approximation. *Croat. chem. acta*, 71 :883–903, 1998.
- [35] J. Gregory. Interaction of unequable double layers at constant charge. *J. Colloid Interface Sci.*, 51 :44–51, 1975.
- [36] G.M. Bell, S. Levine, and L.N. Mc Cartney. Approximate methods of determining the double-layer free energy of interaction between two charged colloidal spheres. *J. Colloid Interface Sci.*, 33 :335–359, 1970.
- [37] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek. Long distance forces acting between colloidal particles. *Trans. Fraday Soc.*, 42 :117–123, 1946.
- [38] L. Belloni. Colloidal interaction. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12 :549–587, 2000.
- [39] F. Oosawa. Interaction between parallel rodlike macroions. *Biopolymers*, 6 :1633–1647, 1968.
- [40] I. Sogami. Effective potential between charged spherical particles in dilute suspension. *Physics Letters A*, 96(4) :199–203, 1983.
- [41] M. Tokuyama. Effective forces between macroions in highly charged colloidal suspensions. *Phys. Rev. E*, 59 :R2550–R2553, 1999.
- [42] S.H. Behrens, D.I. Christl, R. Emmerzael, P. Schurtenberger, and M. Borkovec. Charging and aggregation properties of carboxyl latex particles : Experiments versus DLVO theory. *Langmuir*, 16 :2566–2575, 2000.
- [43] J.J. Valle-Delgado, J.A. Molina-Bolivar, F. Galisteo-Gonzales, M.J. Galvez-Ruiz, A. Feiler, and M.W. Rutland. Existence of hydration forces in the interaction between apoferritin molecules adsorbed on silica surfaces. *Langmuir*, 21 :9544–9554, 2005.
- [44] A.D Findlay, D.W. Thompson, and E. Tipping. The aggregation of silica and haematite particles dispersed in natural water samples. *Colloids Surf. A*, 118 :97–105, 1996.
- [45] P. Bandini, C.A. Prestidge, and J. Ralston. Colloidal iron oxide slime coatings and galena particle flotation. *Minerals Engineering*, 14 :487–497, 2001.
- [46] C. Galindo-González, J. de Vicente, M.M. Ramos-Tejada, M.T. López-López, F. González-Caballero, and J.D.G Durán. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles. *Langmuir*, 21 :4410–4419, 2005.

- 
- [47] D.R.E. Snoswell, T.J. Rogers, A.M. Howe, and B. Vincent. Controlling porosity within colloidal heteroaggregates. *Langmuir*, 21 :11439–11445, 2005.
- [48] F. Tang, H. Fudouzi, and Y. Sakka. Fabrication of macroporous alumina with tailored porosity. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 :2050–2054, 2003.
- [49] A. DiFeo, J.A. Finch, and Z. Xu. Sphalerite-silica interactions : effect of pH and calcium ions. *Int. J. Miner. Process.*, 61 :57–71, 2001.
- [50] K. Furusawa and C. Anzai. Heterocoagulation behaviour of polymer latices with spherical silica. *Colloids Surf.*, 63 :103–111, 1992.
- [51] P.D. Yates, G.V Franks, S. Biggs, and G.J. Jameson. Heteroaggregation with nanoparticles : effect of particle size ratio on optimum particle dose. *Colloids Surf. A*, 255 :85–90, 2005.
- [52] M.L. Fisher, M. Colic, M.P. Rao, and F.F. Lange. Effect of silica nanoparticle size on the stability of Alumina/Silica suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 :713–718, 2001.
- [53] A. Videcoq, M. Han, P. Abélard, C. Pagnoux, F. Rossignol, and R. Ferrando. Influence of the potential range on the aggregation of colloidal particles. *Physica A*, 374 :507–516, 2007.
- [54] R. Mannella and V. Palleschi. Fast and precise algorithm for computer simulation of stochastic differential equations. *Phys. Rev. A*, 40 :3381–3386, 1989.
- [55] S.K Park and K.W. Miller. Random number generators : Good ones are hard to find. *Communications of the ACM*, 31 :1192–1201, 1988.
- [56] J.H. Halton. On the efficiency of certain quasi-random sequences of points in evaluating multi-dimensional integrals. *Numerische Mathematik*, 2 :84–90, 1960.
- [57] I. Antonov and V. Saleev. An economic method of computing  $LP\tau$ -sequences. *USSR Comput. Math. Math. Phys.*, 19 :252–256, 1979.
- [58] G. Marsaglia and A. Zaman. Toward a universal random number generator. *Report : FSU-SCRI-87-50*, 1987.
- [59] H.P. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Reciepes in Fortran 77 : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992.
- [60] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1987.

- 
- [61] P. Starting. Brownian Dynamics simulation of a hard sphere suspension. *Phys. Rev. E*, 59 :2175–2187, 1999.
- [62] Y. Terada and M. Tokuyama. Brownian Dynamics simulation on hard-sphere suspensions without hydrodynamic interactions. *J. Korean Phys. Soc.*, 5 :512–515, 2001.
- [63] M. Hütter. *Brownian Dynamics Simulation of Stable and of Coagulating Colloids in Aqueous Suspension*. Thèse de doctorat, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 1999.
- [64] H.C. Öttinger. *Stochastic processes in polymeric fluids*. Springer, Berlin, 1996.
- [65] M. Hecht, J. Harting, T. Ihle, and H.J. Herrmann. Simulation of claylike colloids. *Phys. Rev. E*, 72 :1–16, 2005.
- [66] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. Vmd : visual molecular dynamics. *J. Molecular Graphics*, 14 :33–38, 1996.
- [67] L. Zhan. *Fast Stochastic Global Optimization Methods and Their Applications to Cluster Crystallization and Protein Folding*. Thèse de doctoorat de l’Université de Waterloo, 2005.
- [68] D.J. Wales and J.P.K. Doye. Global optimization Basin-Hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *J.Phys. Chem. A*, 101 :5111–5116, 1997.
- [69] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21 :1087–1092, 1953.
- [70] J.J Moré and D.J. Thuente. Line search algorithms with guaranteed sufficient decrease. *ACM Trans. Math. Soft.*, 20 :286–307, 1994.
- [71] H. Naceur. *Contribution à l’optimisation de forme de structures minces en présence de non linéarités géométriques et matérielles*. Thèse de doctorat de l’Université de Technologie de Compiègne, 1998.
- [72] D.C. Liu and J. Nocedal. On the limited memory method for large scale optimization. *Mathematical Programming*, 45 :503–528, 1989.
- [73] C. Zhu, R.H. Byrd, P. Lu, and J. Nocedal. Algorithm 778 : L-BFGS-B : Fortran subroutines for large-scale bound-constrained optimization. *ACM Trans. Math. Soft.*, 23 :550–560, 1997.

- 
- [74] O'Brien. Electroacoustic effects in a dilute suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.*, 190 :161, 1988.
- [75] P. Pascal. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Masson et Cie, 1961.
- [76] N. Cortial. *Sciences Physiques en BTS : quelques notions de conductimétrie*.
- [77] R.K. Iler. *The chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and surface Properties*. Wiley, 1979.
- [78] A. Havez. *Caractérisation de l'agglomération dans le système alumine-silice*. Rapport de Projet de Fin d'Etude de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 2008.
- [79] A.M. Puertas, A. Fernández-Barbero, and F.J. de las Nieves. Internal structure of clusters from charge heteroggregation. *J. Colloid Interface Sci.*, 274 :346–348, 2004.
- [80] Malvern Instruments. *Guide pratique de la granulométrie laser : deuxième édition*. 1996.
- [81] A. Kim and J.C. Berg. Fractal heteroaggregation of oppositely charged colloids. *J. Colloid Interface Sci.*, 229 :607–614, 2000.
- [82] M. Boyukata. Molecular-dynamics study of possible packing sequence of medium size gold clusters : Au<sub>2</sub>-Au<sub>43</sub>. *Physica E*, 33 :182–190, 2006.
- [83] F. Baletto and R. Ferrando. Structural properties of nanoclusters : Energetic, thermodynamic and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, 77 :371–423, 2005.
- [84] A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B.C. Curley, L.D. Lloyd, G.M. Tarbuck, and R.L. Johnston. Global optimization of bimetallic cluster structures. I. size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems. *J. Chem. Phys.*, 122 :194308, 2005.
- [85] S. Nowak. *Simulation de la structuration de suspensions colloïdales, effet de la dispersion en taille des particules*. Rapport de Master Recherche de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 2006.
- [86] E. Hershkovitz. A fourth-order numerical integrator for stochastic Langevin equations. *J. Chem. Phys.*, 108 :9253–9258, 1998.
- [87] J.J. Valle-Delgado, J.A. Molina-Bolívar, F. Galisteo-González, M.J. Gálvez-Ruiz, A. Feiler, and M.W. Rutland. *J. Chem. Phys.*, 123 :034708, 2005.

- [88] J.F. Gilchrist, A.T. Chan, E.R. Weeks, and J.A. Lewis. Phase behavior and 3D structure of strongly attractive microsphere-nanoparticle mixtures. *Langmuir*, 21 :11040–11047, 2005.
- [89] S. Asakura and F. Oosawa. On the interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. *J. Chem. Phys.*, 22 :1255–1256, 1954.
- [90] V. Tohver, J.E. Smay, A. Braem, P.V. Braun, and J.A. Lewis. Nanoparticle halos : A new colloid stabilization mechanism. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 98 :8950–8954, 2001.
- [91] M. Tokuyama. Statistical-mechanical theory of short-time self-diffusion in dilute suspensions of highly charged colloids. *Physica A*, 352 :252–264, 2005.



## **Résumé :**

L'hétéroagglomération a été étudiée dans des suspensions céramiques mixtes alumine-silice diluées, par deux types de simulations numériques : dynamique Brownienne et minimisation globale. Les simulations ont été appliquées à un premier système, où les particules d'alumine et de silice sont de tailles peu différentes. Elles ont permis d'analyser la composition et la structure des agglomérats obtenus. Elles ont ensuite été adaptées à un deuxième système, où les particules de silice sont seize fois plus petites que celles d'alumine. Dans ce cas, elles ont montré que les particules de silice s'adsorbent sur l'alumine et que l'agglomération des particules d'alumine, fortement chargées, est possible, par l'intermédiaire de la silice qui se place entre elles. Les agglomérats obtenus sont très allongés bien que les formes d'équilibre soient plus compactes. Les observations expérimentales effectuées sur les deux systèmes sont en accord avec les résultats de ces simulations.

## **Mots clés :**

Hétéroagglomération ; Simulations ; Dynamique Brownienne ; Minimisation globale ; Suspensions colloïdales diluées ; Structuration des suspensions.

## **Abstract :**

Heteroagglomeration in ceramic dilute suspensions composed of alumina and silica has been studied by means of two simulation methods : Brownian dynamics and global minimization. First, simulations were applied to a system, in which alumina and silica particles have similar sizes. They allowed to analyze the composition and the structure of the agglomerates. Then, simulations were adapted to a second system, where the silica particles are sixteen times smaller than those of alumina. In this case, simulations showed that the silica particles adsorb on alumina and that the strongly charged alumina particles agglomerate via the silica which is placed between them. These agglomerates are very elongated although their equilibrium shapes are more compact. The experimental observations obtained in both systems are in agreement with the simulation results.

## **Keywords :**

Heteroaggregation ; Simulations ; Brownian dynamics ; Global minimization ; Dilute colloidal suspensions ; Structure of suspensions.